

Von Jeffrey Schwartz und Jay A. Labinger^[*]

Die „Hydrozirconierung“ ist in jüngster Zeit als ein Verfahren zur Funktionalisierung von Alkenen, Alkinen sowie 1,3-Dienen über Organozirconium(IV)-Zwischenstufen entwickelt worden. Diese Zwischenprodukte setzen sich mit einer Vielfalt elektrophiler Reaktionspartner in hohen Ausbeuten zu organischen Produkten um. Mechanismen für die Reaktionsabläufe werden diskutiert.

1. Einführung

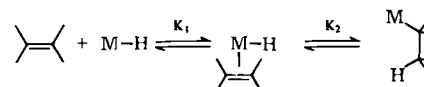
Die breite Palette von Reaktionen in der Übergangsmetallorganischen Chemie hat die Entwicklung von Übergangsmetallkomplexen als Reagentien für organische Synthesen zu einem Interessenschwerpunkt gemacht. So werden unter diesem Aspekt zur Zeit Übergangsmetallhydride untersucht, da durch selektive Hydrometallierung leicht zugängliche Ausgangsverbindungen wie Olefine oder Acetylene spezifisch in reaktive σ -gebundene Organometall-Zwischenprodukte umgewandelt werden können – zumindest theoretisch; diese ergäben bei C–M-Spaltung das gewünschte organische Produkt. Hydride von Hauptgruppenelementen (z. B. Bor^[1], Aluminium^[2] oder Zinn^[3]) werden schon alltäglich in stöchiometrischen Reaktionen für derartige Synthesen benutzt, und Übergangsmetallhydride finden Verwendung als Katalysatoren für die Hydrierung, Hydroformylierung, Hydrosilylierung oder Isomerisierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe^[4].

Um Übergangsmetallhydride zu Reagentien mit allgemeiner Anwendbarkeit zu entwickeln, muß man Komplexe finden, die mit „nichtaktivierten“^[*] Alkenen oder Alkinen in guter Ausbeute Alkyl- bzw. Alkenyl-Metallderivate bilden. Die Anwesenheit elektronenziehender Substituenten am ungesättigten organischen System scheint diese Reaktion zu begünstigen. Wohl besonders deshalb hat sich das Studium der Bildung von Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindungen durch β -Hydrid-Addition an ungesättigte organische Moleküle bisher auf Umsetzungen von Übergangsmetallhydriden mit Olefinen oder Acetylenen mit elektronenziehenden Substituenten wie Tetrafluorethylen^[5, 6], Hexafluor-2-buten^[7], Acetylendicarbonylsäureäthylester^[8], Acrylnitril^[7, 9] und Fumarsäurenitril^[7] konzentriert. Zwar erhält man mit solchen Substraten wichtige mechanistische Informationen, doch sind sie nicht gerade günstige Vorläufer für begehrte organische Produkte.

Die Umwandlung eines nichtaktivierten Alkens oder Alkins in eine Alkyl- oder Alkenyl-Übergangsmetallverbindung vollzieht sich in zwei Schritten (Schema 1):

- 1. Koordination des Olefins oder Acetylens an das Übergangsmetallatom;
- 2. „ β -M-H-Addition“ an das koordinierte ungesättigte Molekül.

Schema 1.



Die Gleichgewichtskonstante K_1 hängt für eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen von der Zahl und der Größe der Alkylgruppen an der Doppelbindung ab^[10]; bei deren Zunahme verringert sich K_1 beträchtlich. Die β -Hydrid-Addition oder -Eliminierung bei Übergangsmetallverbindungen (K_2) ist an vielen Beispielen untersucht worden^[6, 11–14], und Hoffmann hat kürzlich darauf hingewiesen^[15], daß die Lage dieses Gleichgewichts (K_2) von der zur Stabilisierung des Alken-Komplexes verfügbaren Metallelektronendichte abhängen sollte; ihre Zunahme begünstigt die Hydrido-Alken-Spezies. Ähnliche Argumente gelten für die Alkin-Chemie.

Die Reaktion von Ethylen mit katalytisch aktiven Metallhydriden kann zur Bildung eines isolierbaren Ethylderivats führen^[6, 16–20]. Obschon bei der Reaktion höherer Alkene mit Übergangsmetallhydriden, die als Homogenkatalysatoren benutzt werden, in der Regel keine Alkylmetallderivate beobachtet werden, gibt es doch Hinweise für ihre Bildung als Zwischenstufen^[6, 19]. In Fällen, wo die Konzentration einer auf diese Weise entstehenden Alkyl-Übergangsmetall-Verbindung zu klein ist, um direkt nachweisbar zu sein, kennt man katalytische Zyklen, bei denen solche Zwischenstufen auftreten müssen. So wird z. B. der Metallhydrid-Katalysator bei katalytischen Hydrierungen trotz ungünstiger Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 durch das Reagens, welches schließlich die C–M-Bindungsspaltung der intermediären Alkylmetall-Spezies bewirkt (nämlich H_2), nicht zerstört; er kann vielmehr reversibel mit H_2 zum Metalltrihydrid reagieren^[4, 21]. Anders als bei H_2 ist die Situation natürlich, wenn das Spaltungsreagens irreversibel mit dem Metallhydrid reagiert; hier kann der Verbrauch der Komponente M–H niedrige Ausbeuten am gewünschten Endprodukt zur Folge haben, es sei denn – a) das Gleichgewicht (Schema 1) benachteiligt die Alkylverbindung gegenüber den Hydriden, während das Spaltungsreagens sie bevorzugt angreift; – b) die β -Hydrid-Addition wird durch Angriff des Spaltungsreagens auf eine Metallhydrid-Spezies gefördert; – c) die Alkylverbindung ist im Gleichgewicht (Schema 1) gegenüber beiden Hydriden begünstigt, und das Spaltungsreagens vermag mit jedem dieser Komplexe ähnlich leicht zu reagieren.

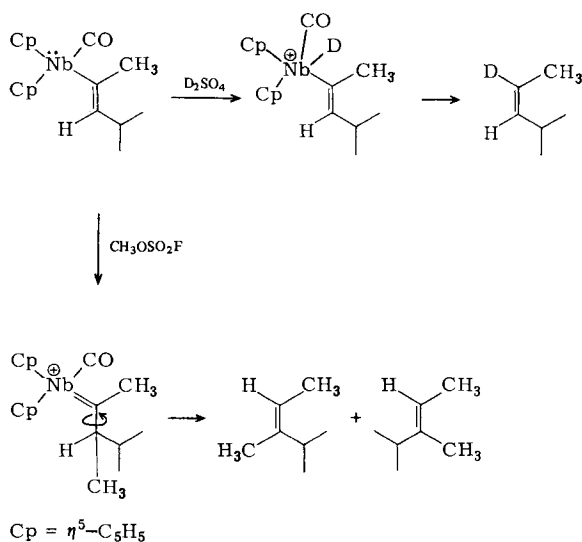
Die Hydrozirconierung ist das Ergebnis der Suche nach einem Verfahren, das selektiv und mit hoher Ausbeute die Umwandlung nichtaktivierter Alkene sowie Alkine in organische Produkte wählbaren Typs über isolierbare, σ -gebundene

[*] Prof. Dr. J. Schwartz und Dr. J. A. Labinger
Department of Chemistry, Princeton University
Princeton, New Jersey 08540 (USA)

[*] „Nichtaktiviert“ bedeutet hier unsubstituiert, i. e. ungesättigte, unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe mit einer Doppel- oder Dreifachbindung.

kann protoniert oder eventuell auch alkyliert werden^[32, 33]. Die Bildung eines *cis*-Olefins bei der Protonierung von (4)^[25] kann als derartige Niob(III)-Protonierung angesehen werden, der eine reduktive Eliminierung des Olefins vom kationischen Niob(V)-Zwischenprodukt folgt (vgl. Schema 5). Markierungsversuche mit D₂SO₄ stützen den vorgeschlagenen Mechanismus für die Protonierung: Im Olefin ersetzt Deuterium das Niob. Parallel dazu wurde deshalb die Synthese von trialkylsubstituierten Olefinen aus (4) angestrebt. Bei der Behandlung von (4) mit CH₃OSO₂F entsteht zwar ein Trialkyl-Olefin, das Reaktionsprodukt^[25] ist jedoch nicht das aufgrund dieses Mechanismus vorhergesagte; vielmehr wird ein Gemisch isomerer Olefine gebildet. Wahrscheinlich wird zunächst das β -Kohlenstoffatom des Alkenyl-Liganden alkyliert und nach einer Protonwanderung (vgl. Schema 5) das Olefin reduktiv eliminiert. Der intermediäre kationische Carben-Komplex enthält eine C—C-Einfachbindung; Rotation um diese Bindung vor dem Protonentransfer führt dann zum beobachteten *cis*/*trans*-Produktgemisch. Ein analoger Reaktionsweg wurde schon von Casey et al. beschrieben^[34]: Die Deprotonierung eines Übergangsmetall-Alkylcarben-Komplexes vollzieht sich am β -Kohlenstoffatom und ergibt eine Spezies, die am besten als Alkenyl-Komplex bezeichnet wird; dessen Protonierung oder Alkylierung erfolgt wiederum am β -Kohlenstoff unter Rückbildung eines Carben-Komplexes.

Schema 5.



4. Organozirconium(IV)-Chemie

Die im Abschnitt 3 aufgeführten Befunde mit Niob(III) und Tantal(III) hatten gezeigt, daß mit dem System Cp₂MHX unsymmetrisch substituierte Acetylene zwar selektiv funktionalisiert werden können, die Spaltungsreaktion der organometallischen Zwischenprodukte bei diesen d²-Metallen jedoch unspezifisch ist. Bei Verwendung eines d⁰-Metalls in Cp₂MHX (z. B. M = Zr^{IV}) sollte sowohl die spezifische C—M-Spaltung als auch die spezifische Aktivierung eines Olefins oder Acetylens möglich sein. Auch sollte, wie bereits erörtert, bei einem formalen d⁰-Metall der Alkyl-Komplex gegenüber der Hydrido-Alken-Spezies im Gleichgewicht (K₂ in Schema 1) begünstigt sein.

4.1. Frühere Arbeiten

Stabile Alkylzirconium(IV)-Derivate sind aus ZrCl₄ durch konventionelle Alkylierung mittels Grignard-, Lithium- oder Aluminium-Reagentien zugänglich^[35]. Einige solcher Verbindungen sind thermisch bemerkenswert beständig, so Tetraeopentyl-^[36], Tetranorbornyl-^[37] oder Tetrakis(trimethylsilylmethyl)zirconium(IV)^[38]. Auch Tetrabenzylzirconium(IV)^[39] ist bekannt und wurde in einigen Fällen als Hydrierungskatalysator verwendet. Keine dieser Organozirconiumverbindungen ist jedoch in nennenswertem Maße für organische Synthesen herangezogen worden. Alkyl-chlorobis(cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Derivate wurden aus Cp₂ZrCl₂ mit Lithium-^[40] oder Grignard-Reagentien^[41] synthetisiert. Sie wurden auch kurz im Hinblick auf NO- und SO₂-Einschiebung^[40] in die C—Zr-Bindung^[41, 42] untersucht; ihre Hydrolyseempfindlichkeit ist ebenfalls bekannt^[40].

Es ist nun gelungen, Alkylzirconiumverbindungen durch Reaktion von Cp₂Zr(H)Cl mit ungesättigten organischen Molekülen zu erhalten. Diese „Hydrozirconierung“ genannte Reaktion wird im folgenden detailliert beschrieben.

4.2. Hydrozirconierung

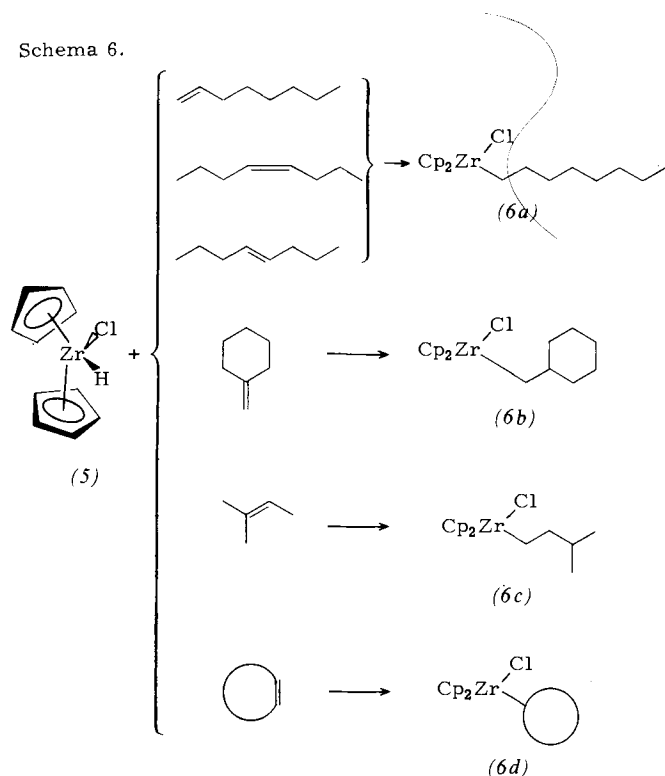
Das Zirconiumhydrid Cp₂Zr(H)Cl (5) wurde zuerst von Wailes et al.^[42] aus Cp₂ZrCl₂ und LiAlH₄ erhalten. Es ist leicht auch durch Umsetzung des Dichlorids in Tetrahydrofuran mit der stöchiometrischen Menge NaAlH₂(OR)₂ darstellbar. Auf beiden Wegen bekommt man (5) in hohen Ausbeuten^[43].

4.2.1. Umsetzung von Alkenen

Schon Wailes et al. beobachteten die Reaktion von (5) mit mehreren Olefinen^[42]; die dabei entstehenden Alkyl-Komplexe wurden aber nicht identifiziert. Wie wir später fanden^[43], bildet das Hydrid (5) unter milden Bedingungen mit einer Vielfalt von Alkenen isolierbare Alkylzirconium(IV)-Komplexe Cp₂Zr(R)Cl (6). Bei der Hydrozirconierung von Alkenen wird die Zirconium-Gruppe an die sterisch günstigste Stelle der gesamten Olefinkette gebracht^[43] (vgl. Schema 6).

Zum einen wird also regiospezifisch Zr—H an eine terminale Doppelbindung addiert, zum anderen folgt der Zr—H-Addition an eine innere Doppelbindung eine rasche Umlagerung unter Zr—H-Eliminierungen und Wiederadditionen, um so in jedem Falle das Metall in der am wenigsten behinderten Position der Alkylkette zu placieren. Im Gegensatz zu (5) katalysieren viele andere Übergangsmetallhydride bekanntlich^[19] die Umwandlung von α -Olefinen in die thermodynamisch begünstigten Isomere mit Doppelbindung im Inneren, bilden aber keine isolierbaren Alkyl-Komplexe. Obwohl dies die erste Beobachtung ist, wonach eine stabile Alkylzirconiumverbindung durch Umlagerung eines weniger beständigen Vorläufers entsteht, ist die Wanderung eines Zr-Substituenten von einem sekundären Kohlenstoffatom zur endständigen Position in einem intern funktionalisierten Ausgangsmolekül nicht ohne Beispiel: So katalysieren Zr^{IV}- und Ti^{IV}-Salze die Isomerisierung von sekundären Grignard-^[44] und Aluminium-Reagentien^[45] zu primären, und diese Isomerisierungsprozesse verlaufen höchstwahrscheinlich über Zr^{IV}- bzw. Ti^{IV}-Alkylderivate, auch hier unter reversibler β -Hydrid-Eliminierung und

Schema 6.



Readdition. Im Falle der aus (5) erzeugten Alkylzirconium-(iv)-Komplexe ist diese Wanderung der Metall-Gruppe bei Raumtemperatur bereits rasch, im Unterschied zu analogen Organobor-^[46] oder -aluminiumverbindungen^[47], die sich erst bei höheren Temperaturen langsam umlagern.

Für die Hydrozirconierung von Alkenen mit (5) bei Raumtemperatur ergibt sich folgende relative Geschwindigkeitsabstufung^[43]:

α -Olefin > *cis*-Olefin \approx *trans*-Olefin > exocyclisches Olefin > cyclisches Olefin;
terminales Olefin > disubstituiertes Olefin > trisubstituiertes Olefin.

Tetrasubstituierte Olefine wie Tetramethylethylen reagieren mit dem Hydrid auch nach vielen Stunden bei Raumtemperatur nicht, ebensowenig trisubstituierte cyclische Olefine wie 1-Methylcyclohexen. Konkurrenzreaktionen zeigen, daß ein α -Olefin (z. B. 1-Octen) etwa siebzigmal schneller reagiert als *cis*- oder *trans*-disubstituierte Olefine (z. B. 2-Octen).

4.2.2. Umsetzung von Alkinen

Wales et al. fanden^[48], daß die Hydrozirconierung terminaler Alkine mit (C=C)-*cis*-Stereochemie verläuft, wobei das Metall am endständigen C-Atom gebunden wird. Die Hydrozirconierung unsymmetrisch disubstituierter Acetylene gelingt leicht unter Bildung der beiden isomeren Alkenylzirconiumverbindungen^[49]; der relative Raumbedarf der Alkylsubstituenten an der C \equiv C-Bindung bestimmt die Vorzugsrichtung der (Zr-H)-*cis*- β -Addition. Ein solches Gemisch von Vinylzirconium-(iv)-Derivaten ändert kaum seine Zusammensetzung als Funktion der Zeit, wenn (5) nicht im Überschuß vorhanden ist. Erhöht man hingegen die Konzentration von (5), so findet bei Raumtemperatur Isomerisierung zur Gleichgewichtsmischung statt (Tabelle 1). Das Mischungsverhältnis weist eine höhere Regioselektivität aus, als sie für die Hydroborierung

unsymmetrischer Acetylene mit sterisch behinderten Boranen beobachtet wird^[50]. Produkte aus Allylumlagerungen konnten in keinem Fall nachgewiesen werden^[51].

Tabelle 1. Hydrozirconierung unsymmetrisch disubstituierter Acetylene.

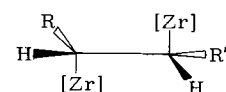
$$\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl} + \text{RC}\equiv\text{CR}' \rightarrow \text{Cp}_2\text{Zr} \begin{matrix} \text{Cl} \\ | \\ \text{R} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \text{R}' \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \xrightleftharpoons{(\beta)} \text{Cp}_2\text{Zr} \begin{matrix} \text{Cl} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{R} \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \text{R}' \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$$

A B

Alkin R	R'	Produktverhältnis (A : B) [a]	
		ursprünglich	nach Zugabe von (5)
H	n-C ₄ H ₉	> 98 : 2	
CH ₃	CH ₃ CH ₂	55 : 45	89 : 11
CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₂	69 : 31	91 : 9
CH ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	55 : 45	> 95 : < 5
CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	84 : 16	> 98 : < 2
CH ₃	(CH ₃) ₃ C	> 98 : 2	

[a] Durch NMR-Analyse bestimmt [49].

Wahrscheinlich verläuft die Isomerisierung über intermediäre, doppelt metallierte Alkylderivate (7a), analog dem bei der Reaktion von (5) mit Diphenylacetylen isolierten Produkt (7b)^[48]. Die (C=C)-Stereochemie bleibt beim Isomerisierungsprozeß erhalten, da sowohl die Metallhydrid-Addition wie auch die -Eliminierung stereospezifisch (*cis*) sind.



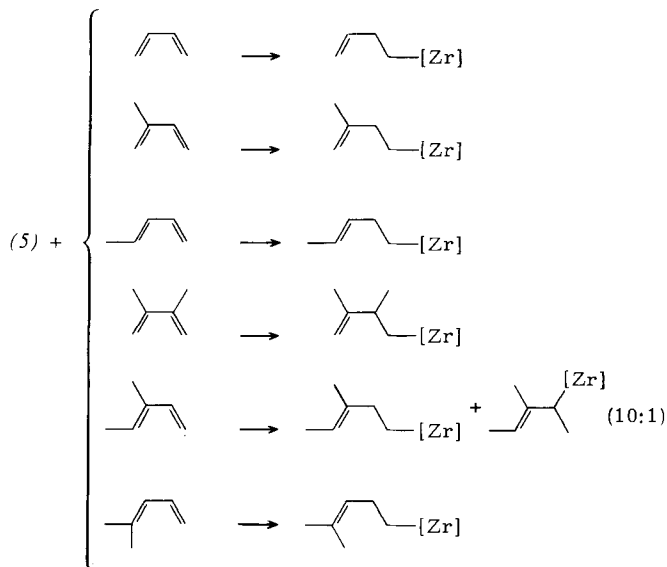
(7a), R, R' = Alkyl

(7b), R = R' = Phenyl

4.2.3. Umsetzung von 1,3-Dienen

Entspricht die Addition von (5) an Alkene oder Alkine im wesentlichen den von anderen Hauptgruppen- und Übergangsmetallhydriden bekannten Reaktionen, so treten

Schema 7.



[Zr] = (η^5 -C₅H₅)₂ZrCl

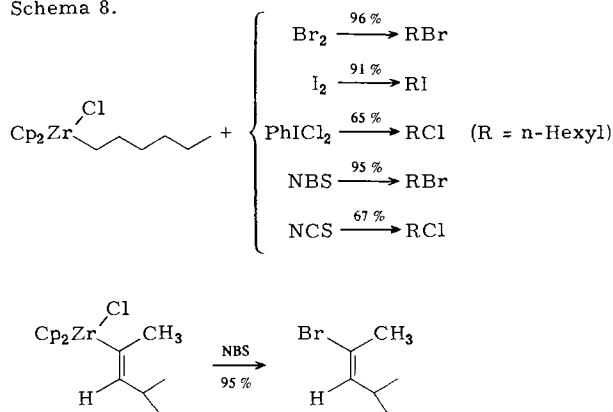
bei der Addition von (5) an 1,3-Diene signifikante Unterschiede hervor. Im Gegensatz zu $\text{Bor-}^{[52]}$ oder Aluminiumhydriden^[53], die oft Produktgemische einschließlich doppelt metallierter Spezies ergeben, aber auch im Gegensatz zu den meisten Übergangsmetallhydriden, die 1,4- oder 1,2-Additionen zu Allyl-Komplexen eingehen^[54], reagiert (5) mit 1,3-Dienen unter 1,2-Addition an die Doppelbindung mit geringerer sterischer Hinderung und bildet so γ,δ -ungesättigte Alkyl-Komplexe in guten Ausbeuten (vgl. Schema 7)^[55]. 2,4-Diene verhalten sich allerdings anders. Sie reagieren mit drei Äquivalenten (5) (wie durch [D]-Markierung bestätigt wurde) zu gesättigten Alkylzirconiumverbindungen^[61]. Der Mechanismus dieser ungewöhnlichen Umsetzung ist noch nicht geklärt.

4.3. Spaltung der Kohlenstoff-Zirconium-Bindung

4.3.1. Alkyl- und Alkenylhalogenide

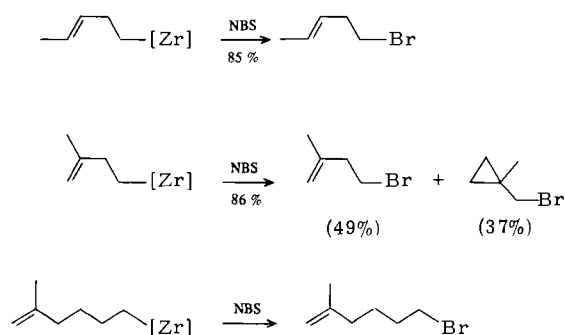
Elektrophile Halogenierungsmittel (z. B. Br_2 , I_2 , *N*-Brom- sowie *N*-Chlorsuccinimid und Iodbenzoldichlorid) geben mit Alkyl-^[43, 55] oder Alkenylzirconium(IV)-Komplexen^[49] die entsprechenden Organylhalogenide (Schema 8). Im Gegensatz zum elektrophilen Angriff auf Alkenylniob(III)-Komplexe^[25] (vgl. Abschnitt 3) spiegelt die Isomerenzusammensetzung des Vinylhalogenid-Produkts weitgehend die ihrer Alkenylzirconium-Vorstufe wider, und man beobachtet am Vinylhalogenid keine *cis/trans*-Isomerisierung.

Schema 8.



Für γ,δ -ungesättigte Alkylzirconium(IV)-Komplexe^[55] ist noch eine andere Art der C—M-Bindungsspaltung möglich. Befindet sich eine Methylgruppe in 3-Stellung des ursprünglichen 1,3-Diens, kann der elektrophile Angriff auch an der übrig gebliebenen Doppelbindung einsetzen und so zur Bildung von (1-Methylcyclopropyl)methylhalogeniden führen

Schema 9.

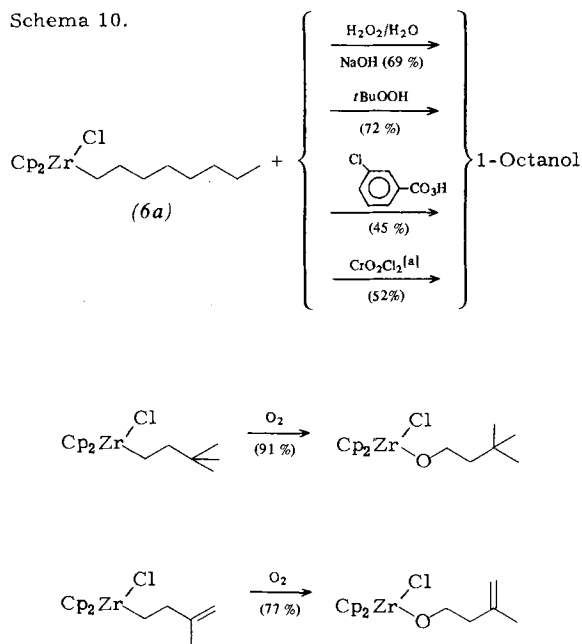


(Schema 9). Diese Cyclisierungsreaktion steht nur in geeigneter Weise alkylsubstituierten γ,δ -ungesättigten Alkylzirconium-Vorstufen frei; das Alkylderivat aus 2-Methyl-1,5-hexadien reagiert mit NBS ausschließlich zum offenkettigen 6-Brom-2-methylhexen.

4.3.2. Alkohole^[56]

Die Oxidation der Alkylkohlenstoff-Zirconium-Bindung kann durch O_2 oder mit anderen elektrophilen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, *tert*-Butylhydroperoxid, *m*-Chlorperbenzoesäure oder Chromylchlorid erreicht werden. Mit protonischen Reagentien erhält man aus den Alkylzirconiumverbindungen direkt die entsprechenden Alkohole. Mit O_2 oder Chromylchlorid wird zunächst ein Alkoxid gebildet, das bei Hydrolyse den Alkohol ergibt. Bei Verwendung von Chromylchlorid erhält man allerdings als Nebenprodukt auch Alkylchlorid. Die Reaktion von Alkylzirconium(IV)-Komplexen mit O_2 ist sehr langsam und erfordert mehrere Stunden bis zur vollständigen Umsetzung. Aus γ,δ -ungesättigten Alkylderivaten lassen sich mit O_2 γ,δ -ungesättigte Alkohole herstellen (Schema 10). Versuchen, Alkenylzirconium(IV)-Komplexe zu Ketonen (nach Hydrolyse) zu oxidieren, war nur wenig Erfolg beschieden: O_2 versagt hierbei vollständig, und auch *tert*-Butylhydroperoxid ergibt nur geringe Ausbeuten an Keton.

Schema 10.



[a] Zusätzlich wird wenig 1-Chloroctan gebildet.

4.3.3. Einschleibungsreaktionen

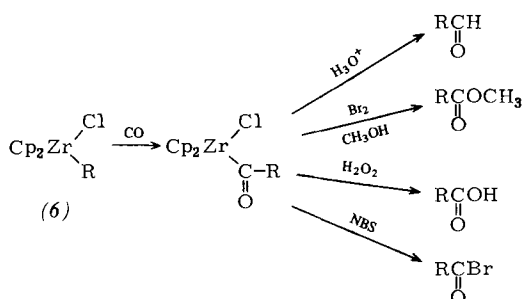
Kohlenmonoxid schiebt sich selbst unter drastischen Reaktionsbedingungen (100°C, 40 atm)^[57] nicht in die Benzyl-Zirconium-Bindung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ein, und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ reagiert mit CO unter Druck (20°C, 40–80 atm) nur zu einem instabilen Acyl-Alkyl-Komplex, der bei 1 atm schnell wieder CO eliminiert^[58]. Hingegen kann sich CO (20°C, 1,5 atm) glatt in die C—Zr-Bindung vieler Alkyl-, Alkenyl- sowie γ,δ -ungesättigter Alkylzirconium(IV)-Komplexe einschleiben, wobei in hoher Ausbeute isolierbare Acylzirconium(IV)-Spezies entstehen, die nicht einmal im Vakuum CO abgeben^[59]. Die relative Geschwindigkeit der CO-Insertion^[60] in

die C—Zr-Bindung hängt von der Natur des organischen Substituenten ab:

Cyclohexyl > n-Alkyl \approx Alkenyl.

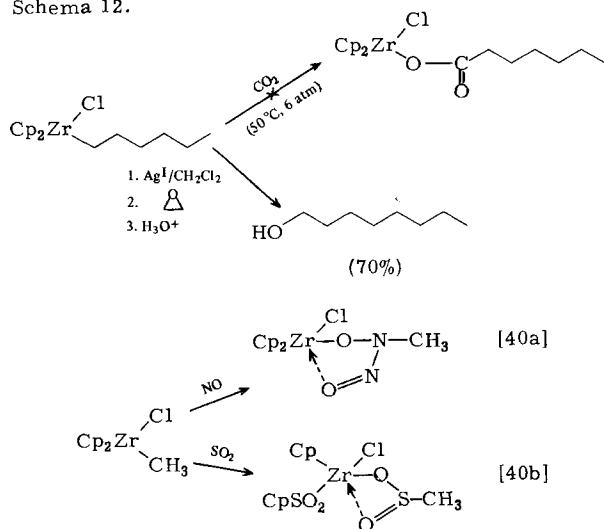
Die so erhaltenen Acylderivate lassen sich weiter wahlweise zu Aldehyden, Carbonsäuren, Estern oder Acylhalogeniden umsetzen (Schema 11). Einen Aldehyd ergibt die Hydrolyse der RC(O)—Zr-Bindung mit verdünnter, wässriger Säure. Die Reaktion mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) führt zum Acylbromid. Andere oxidative Verfahren zur Spaltung der Acyl-Zirkonium-Bindung sind ebenfalls problemlos: Reaktion mit wässrigem H₂O₂ und nachfolgendes Ansäuern ergibt die Carbonsäure, Reaktion mit Br₂ in Methanol den Methylester.

Schema 11.



Eine Reaktion von Alkyl-chlorobis(cyclopentadienyl)zirkonium(IV)-Komplexen mit Kohlendioxid ist bisher noch nicht beobachtet worden^[40, 61], während Tetrabenzylzirkonium(IV)^[62] sich leicht mit CO₂ im Molverhältnis 1:2 umsetzt. Ethylenoxid schiebt sich nur langsam in die C—Zr-Bindung geradkettiger Alkylderivate ein; diese Reaktion wird durch Vorbehandlung der Organometallkomponente mit Ag^I in CH₂Cl₂-Lösung gefördert. Je 2 mol der Elektrophile NO und SO₂ reagieren mit Cp₂Zr(CH₃)Cl unter Bildung von Einschleibungsprodukten^[40].

Schema 12.

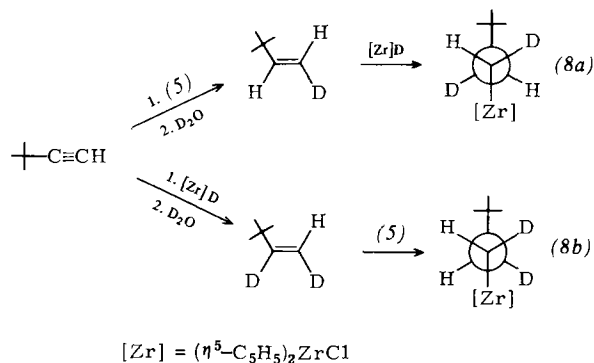


4.3.4. Mechanismus der C—Zr-Bindungsspaltung

Durch Bestimmung der Stereochemie der C—Zr-Bindungsspaltung anhand der von Whitesides et al.^[64] entwickelten NMR-Technik wurde an Hydrozirconierungsprodukten (6)

der Spaltungsmechanismus untersucht^[63]. Wie aus Schema 13 hervorgeht, wurden durch sukzessive Hydrozirconierungsreaktionen die reinen dideutierten, diastereomeren 3,3-Dimethylbutylzirkonium(IV)-Komplexe (8a) und (8b) dargestellt. Die Umsetzung von 3,3-Dimethyl-1-buten mit (5) ergibt das Alkenylderivat, woraus mit verdünntem wässrigem D₂SO₄ das monodeutierte Olefin erhalten wird, für das NMR-spektroskopisch kein D-Platztausch nachweisbar ist. Dieses Olefin reagiert mit Cp₂Zr(D)Cl (aus Cp₂ZrCl₂ und LiAlD₄ in THF) zum *erythro*-Alkylderivat (8a); die Bildung dieses Diastereomers beweist die stereospezifische *cis*-Zr-H-Addition an Olefine.

Schema 13.



Bei der Spaltung einer Alkyl-Übergangsmetall-Bindung mit Brom wurde dann Retention der Konfiguration am Kohlenstoffatom beobachtet^[64], wenn das Metallatom zur oxidativen Addition befähigt ist. Eine entsprechende Bindungsspaltung mit Br₂ unter Inversion am Kohlenstoffatom wurde ebenfalls beobachtet^[64, 65] und interpretiert im Sinne einer primären Oxidation des Metallkomplexes, der ein nucleophiler Angriff von Br⁻ am Kohlenstoffatom (mit Inversion) unter Bildung des Alkylbromids folgt. Bei der Reaktion von Brom mit (8a) oder (8b) zum Alkylbromid bleibt die Konfiguration am Kohlenstoff erhalten. Die Komplexe (8a) und (8b) enthalten formal ein d⁰-Metall; man erwartet daher keine oxidative Addition, und auch eine weitere Oxidation sollte nur sehr schwer möglich sein. Ein Übergangszustand, wie er für die Halogenierung von Organoquecksilberverbindungen vorgeschlagen wurde^[66], kann auch die Konfigurationserhaltung am Kohlenstoff bei diesen elektrophilen C—Zr-Spaltungen gut erklären (vgl. Abb. 1). Im Übergangszustand bildet das Elektrophil als Elektronenpaar-Donor mit einem tiefliegenden, unbesetzten Orbital des Zirkoniums^[67] eine schwache koordinative Wechselwirkung aus, die den Vorderseitenangriff auf die C—Zr-Bindung erleichtert.

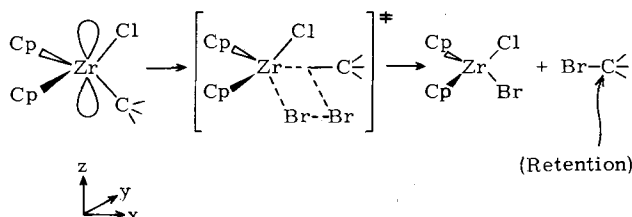
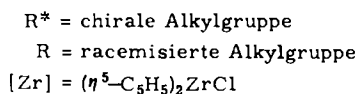
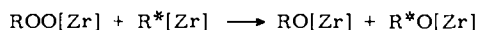
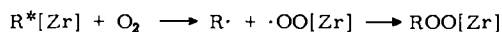


Abb. 1. Vermutlicher Mechanismus der C—Zr-Bindungsspaltung, zum Beispiel mit Br₂.

Die Einschleibung von CO in die C—Zr-Bindung verläuft ebenfalls unter Retention^[63], wie das auch bei allen anderen,

bisher untersuchten Alkyl-Übergangsmetall-Systemen beobachtet wurde^[64]. Auch die SO₂-Insertion bewirkt keine Änderung der Stereochemie^[63]. Für Cp₂Zr(Cl)CH₃ wurde die Aufnahme von zwei Äquivalenten SO₂ unter Bildung eines unlöslichen Produkts beschrieben^[40]. Vorsichtige Zugabe von nur einem Äquivalent SO₂ zu Lösungen von (8a) oder (8b) führt hingegen zu einfachen Einschleibungsprodukten, die sich als Cp₂Zr(Cl)[O₂S—CHD—CHD—C(CH₃)₃] mit Beibehaltung der Stereochemie formulieren lassen. Dieses Resultat steht im Widerspruch zu Befunden an Alkylverbindungen anderer Übergangsmetalle, wo die SO₂-Einschiebung mit Konfigurationsumkehr am Kohlenstoff einhergeht^[64, 68]. Mit Stickstoffmonoxid gelingt gleichfalls eine elektrophile Spaltung der C—Zr-Bindung unter Konfigurationserhalt, wobei das N-Nitrosohydroxylaminderivat entsteht^[40]. Elektrophile Sauerstoffreagentien wie H₂O₂ oder *t*-C₄H₉OOH überführen (8a) sowie (8b) in Alkohole mit Retention am Kohlenstoff. Auch diese Prozesse können mit dem in Abbildung 1 charakterisierten „geschlossenen“ Übergangszustand interpretiert werden. Daß eine nucleophile Wechselwirkung zwischen dem angreifenden elektrophilen Molekül und dem Zirkoniumatom zur nachfolgenden Spaltung der C—Zr-Bindung beiträgt, wird durch die Beobachtung gestützt, daß das wenig elektrophile, jedoch merklich nucleophile CO rasche Einschleibung in die C—Zr-Bindung erfährt, während das stärker elektrophile, aber weniger nucleophile CO₂ auch unter drastischeren Bedingungen nicht mit (6) reagiert.

Schema 14.



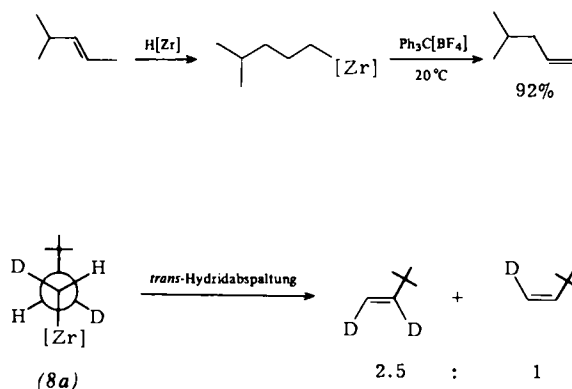
Bei der Umsetzung von (6) mit O₂ wird das entsprechende Zr-Alkoxid gebildet^[56]. Nach stereochemischen Untersuchungen entsteht zur Hälfte ein Produkt mit Konfigurationserhalt am C-Atom, zur anderen Hälfte ein Racemisierungsprodukt. Diese Ergebnisse der O₂-Oxidation vermag der in Schema 14 gezeigte Mechanismus^[56] zu erklären, wie er ähnlich auch für die Autoxidation von Grignard-^[69] und Lithiumreagentien^[70] vorgeschlagen worden ist.

4.3.5. Wiedergewinnung von Olefinen aus (6)

Hydrozirconierung eines Alkens mit innenständiger Doppelbindung durch (5) ergibt den endständig funktionalisierten Alkylkomplex (6); aus diesem kann das terminale Alken erhalten werden. Aus umgelagerten Alkylboranen lassen sich Isomere der ursprünglichen Olefine durch Umsetzung mit einem hochsiedenden, terminalen Olefin und Abdestillation des gewünschten organischen Produkts darstellen^[71]. Für (6) erwies sich diese Methode bisher als erfolglos; das isomerisierte Olefin konnte aus (6) weder durch Reaktion mit Ethylen (auch nicht bei hoher Temperatur und hohem Druck), noch mit Donorliganden wie Pyridin oder Alkylphosphanen abgespalten werden. Aus (6) sind indes isomerisierte Olefine durch β-Hydrid-Abspaltung – ähnlich wie in der Eisen-^[72] und Zinn-

chemie^[73] – erhältlich. Die Behandlung einer Lösung des umgelagerten Alkylzirconiumderivats mit Triethylchlorid oder -tetrafluorborat in Methylenchlorid oder Benzol bei Raumtemperatur liefert das entsprechende terminale Olefin^[74] (Schema 15). Das D-Verteilungsmuster der aus (8a) erhaltenen Olefine zeigt, daß diese Reaktion über eine β-Hydridabspaltung durch (C₆H₅)₃C⁺ mit *trans*-Stereochemie verläuft.

Schema 15.



4.4. Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen

Die Reduktion einiger Typen von funktionellen Gruppen durch das Hydrid (5) kann mit dessen Reaktion mit Olefinen konkurrieren. Doch erwiesen sich mehrere der üblichen und praktischen Schutzgruppen gegenüber dem neuen Übergangsmetall-Reagens (5) als stabil. Eine vorläufige Zusammenfassung der Reaktivität funktioneller Gruppen zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2. Reaktionsverhalten funktioneller Gruppen gegenüber dem Hydrozirconierungsreagens (5); [Zr] = (η⁵-C₅H₅)₂ZrCl.

Edukt	Produkt mit H[Zr]	Schutzgruppe
R—OH	R—O[Zr]	—O—Si(CH ₃) ₃
R—C(O)H	R—CH ₂ OH [a]	
R—C(O)R'	R—CR'HOH [a]	
R—C(O)OH	R—CH ₂ OH [a]	
R—C(O)OR'	R—CH ₂ OH [a]	—
R—C≡N	R—CHO [a]	—

[a] Nach Hydrolyse.

Cp₂ZrH₂ reagiert mit Aceton zu Cp₂Zr[OCH(CH₃)₂]₂^[75]. Auch das Hydrid (5) reduziert freie Carbonylgruppen zu Zr-Alkoxiden und Nitrile zu Zr-Imin-Komplexen, die auch aus entsprechenden Lithiumsalzen zugänglich sind^[76]. Durch Hydrolyse mit verdünnter, wäßriger Säure entstehen aus den Iminverbindungen die entsprechenden Aldehyde^[77].

5. Schlußbemerkungen

Die Entwicklung von (5) als Reagens für organische Synthesen weist nur einen Weg in die Organozirconiumchemie. So reagiert das räumlich anspruchsvolle Hydrid (5) nur langsam

oder gar nicht mit sterisch gehinderten Olefinen; und in (6) wandert die Metallgruppe nur langsam über ein tertiäres Kohlenstoffzentrum hinweg. Daher ist die Erprobung weniger raumbeanspruchender Zirconiumhydride erstrebenswert. Die direkte Alkylierung von (6) gelingt bisher noch nicht und ist gleichfalls ein wichtiges Ziel zukünftiger Forschung. Auch weitere Möglichkeiten elektrophiler Spaltung der C—Zr-Bindung sind natürlich von Interesse, um die Vielseitigkeit dieser metallorganischen Zwischenprodukte zu untermauern.

Die Entwicklung der Hydrozirconierung als eine nützliche Technik ist darüber hinaus unter allgemeinerem Aspekt lehrreich:

1. Unter Berücksichtigung von Reaktionsmechanismen können synthetisch brauchbare metallorganische Reaktionen mit Übergangsmetallen entworfen werden.

2. Auch weiterhin verheißt die Einführung solcher Verfahren eine faszinierende Bereicherung der Synthesemöglichkeiten – denn Organometallkomplexe weisen einen weiten Rahmen und ein großes Maß an Reaktivität auf.

Eingegangen am 19. Januar 1976 [A 112]

Übersetzt von Prof. Dr. Heindirk tom Dieck, Frankfurt am Main

- [1] H. C. Brown: *Organic Syntheses via Boranes*. Wiley-Interscience, New York 1975; G. M. L. Cragg: *Organoboranes in Organic Synthesis*. Marcel Dekker, New York 1973.
- [2] G. Bruno: *The Use of Aluminum Alkyls in Organic Synthesis*. Ethyl Corporation, Baton Rouge.
- [3] H. G. Kuivila, *Adv. Organomet. Chem.* 1, 47 (1964).
- [4] E. L. Muetterties: *Transition Metal Hydrides*. Marcel Dekker, New York 1971.
- [5] M. C. Baird, J. T. Mague, J. A. Osborn u. G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 1967, 1347.
- [6] G. Yagupsky, C. K. Brown u. G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1392.
- [7] A. Nakamura u. S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1886 (1972).
- [8] J. Schwartz, D. W. Hart u. J. L. Holden, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 9269 (1972).
- [9] J. K. P. Ariyaratne u. M. L. H. Green, *J. Chem. Soc.* 1963, 2976.
- [10] F. R. Hartley, *Chem. Rev.* 73, 163 (1973).
- [11] G. M. Whitesides, J. F. Gaasch u. E. R. Stedronsky, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5258 (1972).
- [12] J. X. McDermott, J. F. White u. G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4451 (1973).
- [13] J. Schwartz u. J. B. Cannon, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2276 (1974).
- [14] J. Evans, J. Schwartz u. P. W. Urquhart, *J. Organomet. Chem.* 81, C37 (1974).
- [15] J. W. Lauher u. R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1729 (1976).
- [16] H. C. Clark, C. Jablonski, J. Halpern, A. Mantovani u. T. A. Weil, *Inorg. Chem.* 13, 1541 (1974); zit. Lit.
- [17] D. Rose, J. D. Gilbert, R. P. Richardson u. G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2610.
- [18] G. Yagupsky, C. K. Brown u. G. Wilkinson, *Chem. Commun.* 1969, 1244.
- [19] R. A. Schunn, *Inorg. Chem.* 9, 2567 (1970).
- [20] F. N. Tebbe u. G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3793 (1971).
- [21] G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* 8, 113 (1975); zit. Lit.
- [22] J. Schwartz u. J. B. Cannon, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4721 (1974).
- [23] L. S. Hegedus, S. M. Lo u. D. E. Bloss, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3040 (1973); L. S. Hegedus, P. M. Kendall, S. M. Lo u. J. R. Sheats, *ibid.* 97, 5448 (1975).
- [24] M. F. Semmelhack u. L. Ryono, *Tetrahedron Lett.* 1973, 2967.
- [25] J. A. Labinger u. J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1596 (1975).
- [26] J. A. Labinger, J. Schwartz u. J. M. Townsend, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4009 (1974).
- [27] M. H. Chisholm, *Platinum Met. Rev.* 19, 100 (1975).
- [28] D. P. Tate, J. M. Augl, W. M. Ritchey, B. L. Ross u. J. G. Grasselli, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3261 (1964).
- [29] C. R. Lucas u. M. L. H. Green, *J. C. S. Chem. Commun.* 1972, 1005.
- [30] L. J. Guggenberger, P. Meakin u. F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5420 (1974).
- [31] H. Alt, M. Herberhold, C. G. Kreiter u. H. Strack, *J. Organomet. Chem.* 77, 353 (1974); M. Herberhold, H. Alt u. C. G. Kreiter, *ibid.* 42, 413 (1972).
- [32] D. Strobe u. D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8197 (1973).
- [33] J. L. Peterson, T. E. Nappier u. D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8195 (1973); C. Eaborn, N. Farrell, J. L. Murphy u. A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* 55, C68 (1973).
- [34] C. P. Casey u. R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1230 (1974).
- [35] P. C. Wailes, R. S. P. Coutts u. H. Weigold: *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*. Academic Press, New York 1974.
- [36] W. Mowat u. G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* 38, C35 (1972); *J. Chem. Soc. Dalton* 1973, 1120.
- [37] B. K. Bower u. H. G. Tennent, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2512 (1972).
- [38] M. R. Collier, M. F. Lappert u. P. Pearce, *J. Chem. Soc. Dalton* 1973, 445.
- [39] J. J. Felten u. W. P. Anderson, *J. Organomet. Chem.* 36, 87 (1972); U. Zucchini, U. Giannini, E. Albizzati u. R. D'Angelo, *Chem. Commun.* 1969, 1174.
- [40] a) P. C. Wailes, H. Weigold u. A. P. Bell, *J. Organomet. Chem.* 34, 155 (1972); b) *ibid.* 33, 181 (1971).
- [41] H. Sinn u. G. Oppermann, *Angew. Chem.* 78, 986 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 962 (1966).
- [42] P. C. Wailes u. H. Weigold, *J. Organomet. Chem.* 24, 405 (1970); P. C. Wailes, H. Weigold u. A. P. Bell, *ibid.* 43, C32 (1972).
- [43] D. W. Hart u. J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 8115 (1974).
- [44] G. D. Cooper u. H. L. Finkbeiner, *J. Org. Chem.* 27, 1493 (1962).
- [45] F. Asinger, B. Fell u. R. Janssen, *Chem. Ber.* 97, 2515 (1964).
- [46] H. C. Brown u. G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 561 (1967).
- [47] L. I. Zakharkin u. O. I. Okhlobystin, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* 1958, 1236.
- [48] P. C. Wailes, H. Weigold u. A. P. Bell, *J. Organomet. Chem.* 27, 373 (1971).
- [49] D. W. Hart, T. F. Blackburn u. J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 679 (1975).
- [50] Vgl. z. B. G. Zweifel, G. M. Clark u. N. L. Polston, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3395 (1971).
- [51] J. Schwartz, D. W. Hart u. B. McGiffert, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5613 (1974).
- [52] Vgl. z. B. [1]. Berichtet wurde über 1,2-Addition von Boranen an Cyclopentadien [J. J. Partridge, N. K. Chadha u. M. R. Uskoković, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 532 (1973)].
- [53] Vgl. z. B. L. I. Zakharkin u. L. A. Savina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., Engl. Ed.* 1967, 72; K. Ziegler, *Angew. Chem.* 68, 721 (1956).
- [54] C. K. Brown, W. Mowat, G. Yagupsky u. G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 1971, 850.
- [55] C. A. Bertelo u. J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 262 (1976).
- [56] T. F. Blackburn, J. A. Labinger u. J. Schwartz, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3041.
- [57] G. Fachinetti u. C. Floriani, *J. C. S. Chem. Commun.* 1972, 654.
- [58] P. C. Wailes, H. Weigold u. A. P. Bell, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. [35].
- [59] C. A. Bertelo u. J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 228 (1975).
- [60] M. Kubota u. D. M. Blake, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1368 (1971).
- [61] C. A. Bertelo, Ph. D. Thesis, Princeton University 1975.
- [62] U. Zucchini, E. Albizzati u. U. Giannini, *J. Organomet. Chem.* 26, 357 (1971).
- [63] J. A. Labinger, D. W. Hart, W. E. Seibert III u. J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3851 (1975).
- [64] P. L. Bock, D. J. Boschetto, J. R. Rasmussen, J. P. Demers u. G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2814 (1974); zit. Lit.
- [65] T. C. Flood u. F. J. DiSanti, *J. C. S. Chem. Commun.* 1975, 18.
- [66] F. R. Jensen u. B. Rickborn: *Electrophilic Substitution of Organomercurials*. McGraw-Hill, New York 1968.
- [67] Dieses Orbital wurde für d¹- und d²-Komplexe mit analoger Struktur beschrieben [J. L. Petersen u. L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6416 (1975); zit. Lit.].
- [68] A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.* 12, 31 (1974).
- [69] C. Walling u. A. Cioffari, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6609 (1970).
- [70] E. J. Panek u. G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8768 (1972); zit. Lit.
- [71] H. C. Brown u. M. V. Bhatt, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 2074 (1960).
- [72] D. Slack u. M. C. Baird, *J. C. S. Chem. Commun.* 1974, 701.
- [73] J. M. Jerkunica u. T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6278 (1971).
- [74] D. W. Hart, Ph. D. Thesis, Princeton University 1975.
- [75] P. C. Wailes u. H. Weigold, *J. Organomet. Chem.* 24, 413 (1970).
- [76] M. R. Collier, M. F. Lappert u. J. McMeeking, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7, 689 (1971).
- [77] D. W. Hart u. J. Schwartz, unveröffentlicht.