

Fig. 1. Struktur von **5a** im Kristall. Wichtigste Bindungslängen: Zr—C1 246(1), Zr—C2 248(1), Zr—C3 264(1), Zr—C6 241(1), Zr—C<sub>cp</sub> (Mittelwert) 251(3) pm.

Eingegangen am 19. Juli,  
in veränderter Fassung am 14. September 1982 [Z 97]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1974–1983

- [1] b) S. J. McLain, C. D. Wood, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4558; S. J. McLain, J. Sancho, R. R. Schrock, *ibid.* 102 (1980) 5610.  
[2] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6344.  
[5] a) J. X. McDermott, M. E. Wilson, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6529; b) U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Angew. Chem.* 94 (1982) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 12.  
[6] Zur Regioselektivität der Fünfringbildung siehe: A. Stockis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2952.  
[8] A. C. L. Su, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 269.

## Katalysatordesaktivierung am Beispiel der Zirconocen- und Hafnocen-induzierten Ethylen-Dimerisierung\*\*

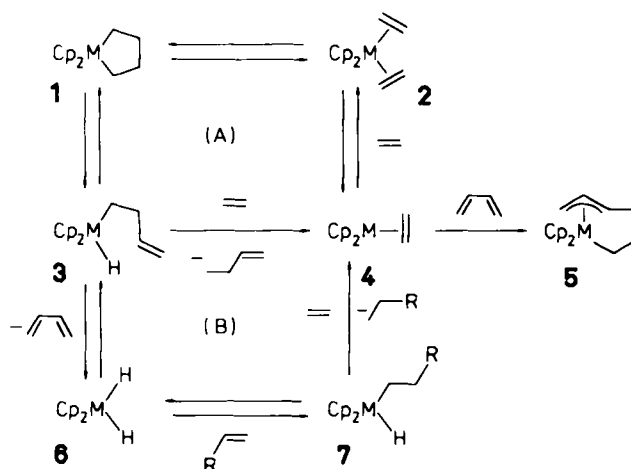
Von Ulrich Dorf, Klaus Engel und Gerhard Erker\*

Kenntnis von den Faktoren zu erhalten, die zum Abbruch katalytischer Reaktionscyclen führen, ist wegen des geringen Anteils des aktiven Katalysators im allgemeinen sehr schwierig. Mit der durch Zirconocen und Hafnocen induzierten Ethylen-Dimerisierung haben wir ein System gefunden, das es wegen ähnlicher Geschwindigkeit von Kettenfortpflanzung und -abbruch ermöglicht, den Weg des stöchiometrischen Verbrauchs des Katalysators zu verfolgen.

Erwärmt man das Zirconacyclopentan **1b** in einer Ethylen-gesättigten Toluollösung auf 60 °C, so wird das Olefin langsam verbraucht ( $\approx 1$  Äquiv./Zr in 3 h). Als organische Produkte entstehen zu Beginn 1-Buten und Ethan, später wird zunehmend *n*-Butan gebildet. Nach 24 h bei 60 °C resultiert ein Gemisch von *n*-Butan (0.94 Äquiv./Zr), 1-But-

ten (0.66) und Ethan (0.06). In dieser Zeitspanne kommt die Metall-induzierte Ethylen-Umwandlung zum Erliegen. Der Metallacyclus **1b** ist quantitativ in das katalytisch inaktive (1-3 : 6- $\eta$ -Hexenyl)zirconocen **5b**<sup>[3]</sup> umgewandelt worden. Ein ähnliches Gemisch wird durch Umsetzung des oligomeren Hydrids (Cp<sub>2</sub>ZrH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> mit Ethylen erhalten.

**5b**, das als Produkt der Verknüpfung von Ethylen mit Butadien an der Zirconocen-Einheit aufgefaßt werden kann, entsteht unter milden Bedingungen aus (*s-trans*- $\eta^4$ -Butadien)zirconocen und Ethylen<sup>[3]</sup>, aber auch aus dem Zirconacyclopentan **1b** oder (Cp<sub>2</sub>ZrH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> und Butadien in guten Ausbeuten.



a, M = Ti; b, M = Zr; c, M = Hf; Cp =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>

Die durch Metallacyclopentane **1** induzierte Dimerisierung von Ethylen zu 1-Buten läßt sich durch  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung zu **3** gefolgt von reduktiver Eliminierung zu **4** erklären. **4** kann mit weiterem Ethylen über **2** das Edukt **1** zurückbilden (Katalysekreislauf (A)).

*n*-Alkane werden vermutlich durch eine konkurrierende Reaktionssequenz beginnend mit einer Butadien-liefernden weiteren  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung aus **3** zu **6** gebildet<sup>[7]</sup>. Nach Hydrierung eines in der Lösung anwesenden Alkens durch den Hydridkomplex **6** wird **4** über **7** erzeugt. Nach unseren Beobachtungen ist es naheliegend anzunehmen, daß der (Olefin)metallocen-Komplex **4** sehr effektiv durch das im Reaktionscyclus (B) entstandene Butadien unter Bildung des katalytisch inaktiven **5** abgefangen wird.

Ein entsprechender Reaktionsverlauf wird beim deutlich weniger reaktiven Hafnocensystem beobachtet. Mit Butadien reagiert **1c** bei 90 °C zu **5c**<sup>[3]</sup> und Ethylen. Bei 110 °C kann eine langsame, durch **1c** induzierte Ethylen-Dimerisierung festgestellt werden. Dabei wird in nennenswertem Maße **5c** gebildet. Auch bei diesem System verbraucht sich demnach der aktive Katalysator durch eine Abfangreaktion mit einem Produkt, das direkt im Reaktionscyclus entsteht<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 19. Juli,  
in veränderter Fassung am 14. September 1982 [Z 98]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1984–1991

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, U. Dorf, K. Engel  
Abteilung für Chemie der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

[3] G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 12.

[7] J. D. Fellmann, R. R. Schrock, G. A. Rupprecht, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5752; J. M. Mayer, J. E. Bercaw, *ibid.* 104 (1982) 2157.

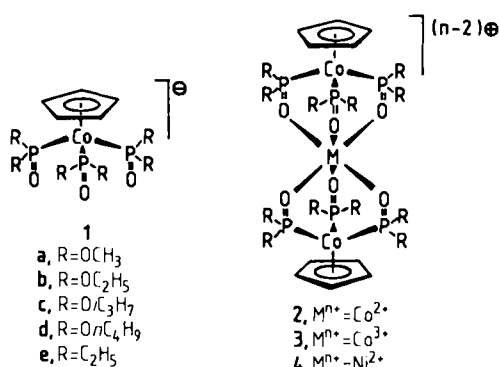
[11] Im Gegensatz zu **1b** und **1c** reagiert das Titanacyclopentan **1a** nicht mit Butadien zu **5a**. Mit Ethylen wird zwar eine langsame, thermisch induzierte Reaktion beobachtet, konkurrierend findet jedoch ein rascher un-

spezifischer Zerfall von **1a** statt (ca. 95% Zersetzung in Ethylen-gesättigter Toluollösung nach 30 min bei 70 °C). Die resultierende C<sub>4</sub>-Fraktion (≈ 1.5 Äquiv./Ti) besteht aus *n*-Butan (7.0%), 1-Buten (15.4%), *cis*- und *trans*-2-Buten (46.0%) sowie Butadien (31.6%); vergleiche: G. P. Pez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 560.

## Sterische und elektronische Steuerung der Ligandenfeldstärke in oktaedrischen Co<sup>3+</sup>-Spin-Crossover-Komplexen\*\*

Von Werner Eberspach, Nabil El Murr und Wolfgang Kläui\*

Ein thermisches Gleichgewicht zwischen der „low spin“- und der „high spin“-Form kann bei oktaedrischen Übergangsmetall-Komplexen mit d<sup>4</sup>-, d<sup>5</sup>-, d<sup>6</sup>- oder d<sup>7</sup>-Elektronenkonfiguration beobachtet werden, wenn die Bedingung Ligandenfeld-Aufspaltung Δ Spinpaarungsenergie erfüllt ist. Alle bis jetzt bekannten Co<sup>3+</sup>-d<sup>6</sup>-Komplexe liegen in der diamagnetischen „low spin“-Form vor – mit Ausnahme des magnetisch normalen CoF<sub>6</sub><sup>3-</sup>. Kürzlich gelang uns die Synthese des Organometall-Sauerstoff-Liganden **1b**, der genügend schwach und ausreichend hart ist<sup>[1]</sup>, um bei Co<sup>3+</sup> ein Spingleichgewicht zu erzeugen<sup>[2]</sup>. Wir haben jetzt gefunden, daß man durch Variation der Substituenten R in Liganden des Typs **1** das Spingleichgewicht so steuern kann, daß bei Raumtemperatur völlig diamagnetische bis weitgehend paramagnetische Co<sup>3+</sup>-Komplexe des Typs **3** erhalten werden. Die Synthese von **3a–e** gelingt



durch Oxidation der Co<sup>2+</sup>-Komplexe **2a–e** – entweder elektrochemisch<sup>[3]</sup> oder mit dem Tri(*p*-bromphenyl)ammoniumyl-Radikalkation. Die bei Raumtemperatur dunkelgrünen Verbindungen der Kationen **3a–d** (z. B. ClO<sub>4</sub>- oder PF<sub>6</sub>-Salze) färben sich beim Abkühlen reversibel hellgelb. **3e** ist gelb und zeigt keine Thermochromie. Parallel zur Farbänderung nimmt der Paramagnetismus der Co<sup>3+</sup>-Komplexe mit fallender Temperatur ab. Die festkörpermagnetischen Momente von **3a–d** liegen bei 300 K zwischen 1.2 und 5.3 μ<sub>B</sub>, bei 4 K zwischen 0.3 und 0.9 μ<sub>B</sub>. **3e** ist in diesem Temperaturbereich diamagnetisch. Das „low spin“-/„high spin“-Gleichgewicht läßt sich durch <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie in Abhängigkeit von der Temperatur in Lösung untersuchen (Fig. 1). Aus den Meßdaten können optimierte thermodynamische Parameter ΔG<sup>0</sup>, ΔH<sup>0</sup> und

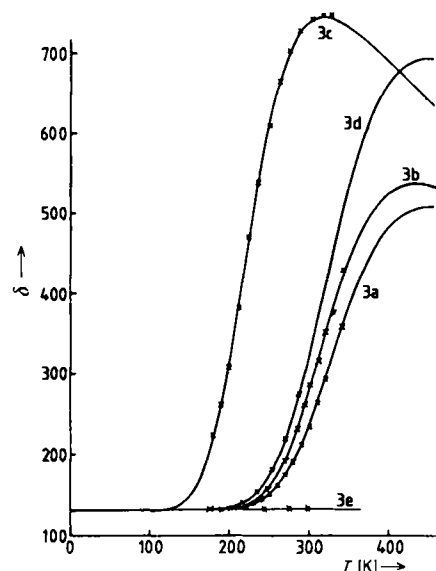


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung von **3a–e**, gemessen (x) und für **3a–d** mit den Parametern aus Tabelle 1 berechnet (Solvens: CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>).

ΔS<sup>0</sup> für den Prozess „low spin“ → „high spin“ bestimmt werden, wenn man folgende Temperaturabhängigkeit von δ annimmt<sup>[4]</sup> (Tabelle 1):

$$\delta = \frac{C}{T(1 + e^{\Delta G^0/RT})} + \delta_{ls}$$

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstanten und thermodynamische Parameter für den Übergang „low spin“ → „high spin“ in **3a–d**.

	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>3d</b>
ΔH <sup>0</sup> [kJ/mol]	25.1	24.8	14.1	23.3
ΔS <sup>0</sup> [J/mol K]	69	73	56	66
ΔG <sup>0</sup> [kJ/mol]	4.4	2.9	-2.7	3.5
K <sub>300</sub> = [hs]/[ls]	0.17	0.31	2.95	0.25
„high spin“-Anteil [%] bei 300 K	15	24	75	20

Der Phosphinito-Komplex **3e** ist offensichtlich im gesamten zugänglichen Temperaturbereich diamagnetisch. Bei den Phosphito-Komplexen **3a–d** tritt hingegen ein temperaturabhängiges Spingleichgewicht <sup>5</sup>T<sub>2</sub>(O<sub>h</sub>) ⇌ <sup>1</sup>A<sub>1</sub>(O<sub>h</sub>) am zentralen Co<sup>3+</sup> auf. Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten ist in den entgegengesetzten induktiven Einflüssen der Substituenten R zu sehen. Wegen des +I-Effektes der Ethyl-Substituenten erzeugen die beiden Tripodliganden **1e** im Co<sup>3+</sup>-Komplex **3e** eine größere Ligandenfeld-Aufspaltung als die Alkoxy-substituierten Liganden **1a–d** in **3a–d**. Bei den Phosphito-Komplexen **3a–d** nimmt bei konstanter Temperatur das „high spin“/„low spin“-Verhältnis in der Reihenfolge R=OMe < OEt ≈ OBu < OiPr stark zu. Dieser Befund ist auf zunehmende sterische Abstoßung der beiden Liganden **1** im Co<sup>3+</sup>-Komplex **3** zurückzuführen, die zu einer von **3a** nach **3e** zunehmenden Aufweitung des Metall-Donoratom-Abstandes führt und dadurch zur Verringerung der Ligandenfeld-Aufspaltung<sup>[5]</sup>. Diese Interpretation wird durch die Elektronenspektren der Co<sup>2+</sup>-Komplexe **2a–d** und der Ni<sup>2+</sup>-Komplexe **4a–d** bestätigt.

Die magnetischen Messungen und die Ligandenfeld-Spektren ergeben ein konsistentes Bild der Tripodliganden

[\*] Prof. Dr. W. Kläui, W. Eberspach  
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
 Templergraben 55, D-5100 Aachen  
 Dr. N. El Murr  
 Laboratoire de Polarographie Organique, Faculté des Sciences  
 F-21 100 Dijon (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.