

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)(η^3 -trimethylenemethan)zirconium: ein neuer Bindungsmodus des Trimethylenmethan-Liganden

Gerhard E. Herberich*, Carsten Kreuder und Ulli Englert

Trimethylenmethan (tmm) bildet eine Vielzahl von η^4 -Komplexen mit Übergangsmetallen^[1]. Als Komplexe früher Übergangsmetalle sind bisher nur $[\text{Cp}^*\text{TaMe}_2(\text{tmm})]$ ^[2a] ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) und jüngst $[\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{tmm})(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{tmmeda})]$ ^[2b] (tmmeda = N,N,N',N' -Tetramethylethyldiamin) beschrieben worden.

$[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]$ reagiert mit $\text{Li}_2[\text{tmm}(\text{tmmeda})]$ ^[3] zu **1**, welches in tiefroten Kristallen erhalten wird (45% Ausbeute). Im Kristall zeigt **1** die Struktur eines gewinkelten Metallocens mit einer

$[\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{tmm})]$ **1**

seitlich gebundenen tmm-Einheit (Abb. 1)^[4]. Der Winkel zwischen den Ebenen C1,Zr,C2 und C1,C3,C2 beträgt nur $33.0(9)^\circ$; die terminale CH_2 -Gruppe weist eine entgegengesetzte Abknickung von $7.8(5)^\circ$ (relativ zur Ebene C1,C3,C2) auf.

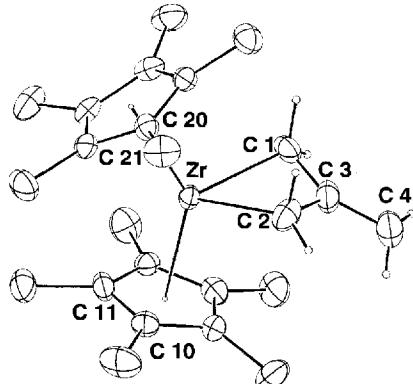
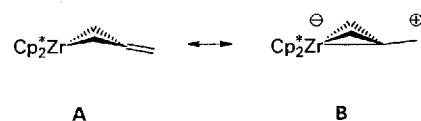


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Metallocen-Winkelung $136.9(4)^\circ$; Zr-C(10 … 14) 254.1, Zr-C(20 … 24) 256.3 pm (Mittel); Zr-C1 227.7(6), Zr-C2 225.8(7), Zr-C3 263.7(7), C1-C3 149(1), C2-C3 151(1), C3-C4 137.6(9) pm; C1-Zr-C2 66.7(3)°, Zr-C1-C3 86.1(4), Zr-C2-C3 86.4(4), C1-C3-C2 112.2(6), C1-C3-C4 123.4(9), C2-C3-C4 123.7(9)°.

Die Bindung des tmm-Liganden an das Zr-Atom ist ungewöhnlich. Die Abstände vom Metallatom zu C1 und C2 (227.7 bzw. 225.8 pm) sind denen in Zr-Alkyl-Komplexen ($[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$: 228^[7a], $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2]$: 224 pm^[7b]) sehr ähnlich. Der Abstand zum zentralen C-Atom C3 liegt mit 263.7 pm in einem für schwache Wechselwirkungen typischen Bereich (vgl. z.B. 259.7 pm für C-2/3 im Butadien-Komplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(2,3\text{-Me}_2\text{C}_4\text{H}_4)]$ ^[8] und 263.3–269.2 pm im η^3 -Fluorenyl-Derivat $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{Cl}]$ ^[9]); zwischen C4 und dem Zirconium-Zentrum besteht keine direkte Wechselwirkung (Abstand Zr-C4 = 388 pm). Es liegt also insgesamt eine η^3 -Koordination vor. Die lange Bindung C3-C4 (137.6(9) pm) zeigt schließlich, daß die Delokalisierung der π -Elektronen des tmm-Liganzen im Komplex zum Teil noch erhalten ist.

Das Zirconocen-Fragment von **1** hat drei Valenzorbitale mit zwei Valenzelektronen^[10]. Es vermag daher wie in Dialkyl-Derivaten $[\text{Cp}_2\text{ZrR}_2]$ mit C1 und C2 des tmm-Liganden zwei

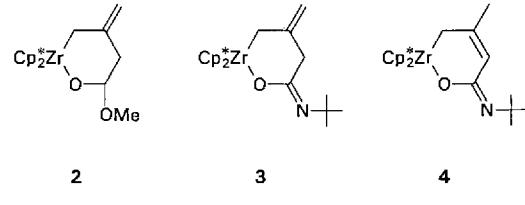
starke σ -Bindungen auszubilden. Wenn der tmm-Ligand nicht abgewinkelt ist, kann das Acceptororbital des $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}]$ -Fragments nicht mit dem π -Elektronenpaar des tmm-Liganzen überlappen. Erst durch die beobachtete Abwinkelung wird eine σ -Wechselwirkung mit C3 möglich. Diese Situation ist schon vor längerem für Endithiolato-Komplexe ($[\text{Cp}_2\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)]$ mit M = Ti, Mo, W)^[10] diskutiert worden und tritt analog auch bei Zirconocenen mit Butadien^[18] und Endiolato-Liganzen^[11] auf. Im VB-Formalismus lassen sich die Bindungsverhältnisse in **1** durch die Grenzformeln **A** und **B** wiedergeben (Schema 1).



Schema 1.

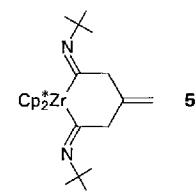
Im NMR-Spektrum sind die Cp^* -Ringe von **1** äquivalent, auch bei tiefen Temperaturen ($^1\text{H-NMR}$: -90°C , 500 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$: -90°C , 125.7 MHz). Die Energiebarriere für die Inversion der [Zr(tmm)]-Gruppierung kann in Lösung also nur klein sein ($0 \leq \Delta G^\ddagger < \text{ca. } 30 \text{ kJ mol}^{-1}$). Es gibt keine Indizien für Bewegungen großer Amplitude oder Fehlordnung des tmm-Liganzen im Festkörper; die Abstände der terminalen Methylengruppe zu Nachbarmolekülen sind lang^[12].

Beim Erhitzen zerstellt sich **1** unter Abspaltung von Isobuten. Protolyse mit Methanol und Phenol liefert $[\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OR})_2]$ (R = Me^[13] bzw. Ph^[14]) und Isobuten; dabei ist NMR-spektroskopisch keine Zwischenstufe nachweisbar. Mit 2-Butin und 2,3-Dimethylbutadien reagiert **1** nicht. Positiv verliefen dagegen Insertionen in polare Doppelbindungen. So reagieren Methylformiat und *tert*-Butylisocyanat mit **1** bei 0°C unter Bildung der Sechsring-Komplexe **2** bzw. **3**; ähnlich verhalten sich Butadien-Komplexe^[15]. Beim Erwärmen lagert der Azaenolato-Komplex **3** mit nichtkonjugiertem π -Elektronensystem quantitativ in das konjugierte Isomer **4** um.



2 3 4

Mit *tert*-Butylisonitril reagiert **1** bei 0°C unter zweifacher Insertion zum symmetrischen Diiminoacyl-Komplex **5**. Eine ähnliche Reaktion ist vom Cyclobuten-Komplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)]$ bekannt^[16], während das 1-Sila-3-zirconacyclobutan $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2]$ zwei Einschubreaktionen unter C-C-Verknüpfung zwier *tBuNC*-Moleküle eingeht^[17].



Experimentelles

1: $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]$ (32.4 g, 0.75 mmol), suspendiert in THF (0.6 L) und Hexan (0.6 L), wird bei -80°C portionsweise mit $\text{Li}_2[\text{tmm}(\text{tmmeda})]$ (13.8 g, 75 mmol)^[3] versetzt. Man läßt langsam (18 h) auf 20°C erwärmen, zieht dann alles Flüchtige im Vakuum ab und extrahiert den Rückstand portionsweise mit Hexan (ca. 0.3 L), bis die Extrakte farblos bleiben. Man bringt erneut zur Trockne (zuletzt im Hochvakuum), nimmt mit Hexan (0.15 L) auf und filtriert zur Abtrennung von festem unlöslichem

* Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. C. Kreuder, Dr. U. Englert
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße, D-52056 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888-288

durch Seesand. Kristallisation bei -30°C gibt **1** (14.1 g, 45%) als dunkelrote Stäbchen [18]; Schmp. 105°C (Zers.); MS: m/z (%): 414 (32, M^+), 359 (100, $\text{Cp}_2^*\text{Zr} - \text{H}$); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5.24$ (quin, $\text{CH}_2=$), 1.60 (t, 2ZrCH_2), $^4J = 1.5$ Hz, 1.76 (s, 2Cp^*); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 136.9$ (s, CC_3), 107.0 (quin, 154, 6.5 Hz, $\text{CH}_2=$), 56.0 (tm, 133 Hz, ZrCH_2), Cp^* : 117.5 (s), 10.9 (q, 126 Hz).

2: 1 (1.27 g) in Hexan (50 mL) wird bei 0°C mit HCO_2Me (176 mg) versetzt. Nach 2 h zieht man alles Flüchtige im Vakuum sorgfältig ab. Kristallisation aus Hexan bei -30°C gibt **2** (1.09 g, 78%) als orangefarbene Kristalle [18]; Schmp. 110–120°C; MS: m/z (%): 442 (13, $M - \text{MeOH}$), 287 (100, $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OMe})_2^+$); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5.19$ (dd, $^3J(5\text{a},6) = 8.6$, $^3J(5\text{b},6) = 3.3$ Hz, 6-H), 5.04 (l, $^2J(\text{AB}) = 2.8$ Hz, H_A), 4.66 (dm, $^2J(\text{AB}) = 3.2$ Hz, H_B) (Protonen von 4-CH_2 als H_A und H_B bezeichnet), 3.27 (s, OMe), 2.55 (ddm, $^2J(5\text{a},5\text{b}) = 12.5$, $^3J(5\text{b},6) = 3.3$ Hz, 5-H_a), 2.26 (ddm, $^2J(5\text{a},5\text{b}) = 12.5$, $^3J(5\text{a},6) = 8.6$ Hz, 5-H_b), 2.18 (dm, $^2J(3\text{a},3\text{b}) = 11.0$ Hz, 3-H_a), 1.84 und 1.83 (s, 2Cp^*), 1.09 (dm, $^2J(3\text{a},3\text{b}) = 11.0$ Hz, 3-H_b); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 154.0$ (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 107.0 (t, 153 Hz, $\text{CH}_2=$), 105.1 (d, 164 Hz, OCH), 54.0 (qd, 140, 4 Hz, OMe), 50.0 und 47.8 (t, 124 Hz, CH_2), Cp^* : 119.34 (s), 119.32 (s), 11.52 und 11.47 (q, 126 Hz).

3: 1 (2.60 g) in Hexan (60 mL) wird bei 0°C mit $t\text{BuNCO}$ (616 mg) versetzt. Nach 12 h filtriert man das ausgefallene gelbe Pulver ab, engt ein und kristallisiert bei -30°C weiteres Produkt als orangefarbene Plättchen (Gesamtausbeute 1.95 g, 61%) [18]; Zers. 160–180°C; MS: m/z (%): 513 (67, M^+), 379 (100, $\text{MH} - \text{Cp}^*$); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.99$ und 4.70 (dm, $^2J = 3.1$ Hz, 4- $\text{CH}_2=$), 3.12 (s, $2 \times 5\text{-H}$), 1.76 (s, 2Cp^*), 1.70 (s, $2 \times 3\text{-H}$), 1.54 (s, $t\text{Bu}$); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 158.3$ (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 151.8 (s, $\text{C}=\text{N}$), 107.0 (t, 154 Hz, $\text{CH}_2=$), 53.0 (t, 124 Hz, CH_2), 49.7 (t, 126 Hz, CH_2), $t\text{Bu}$: 52.8 (s, CC_3), 32.1 (q, 125 Hz, CM_3), Cp^* : 120.2 (s), 11.3 (q, 125 Hz).

4: Herstellung von **4** durch Erwärmen von **3** in Toluol auf 60°C für 12 h. Anschließend wird Toluol durch Hexan ersetzt. Die weitere Aufarbeitung – wie für **3** beschrieben – liefert gelbe Plättchen (Gesamtausbeute 60%) [18]; Schmp. 67–75°C; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.21$ (q, $^4J = 1.0$ Hz, 5-H), 2.00 (dm, $^4J = 1.0$ Hz, 4-Me), 1.75 (s, 2Cp^*), 1.58 (s, $t\text{Bu}$), 1.33 (s, $2 \times 3\text{-H}$); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 159.2$ (s, CC_3), 148.8 (s, $\text{C}=\text{N}$), 129.1 (d, 156 Hz, $\text{CH}=$), 51.5 (t, 123 Hz, CH_2), 32.1 (q, 125 Hz, 4-Me), $t\text{Bu}$: 52.7 (s, CC_3), 31.8 (q, 125 Hz, CM_3), Cp^* : 119.7 (s), 11.3 (q, 127 Hz).

5: 1 (0.51 g) in Hexan (30 mL) wird bei 0°C mit $t\text{BuNC}$ (200 mg) versetzt. Nach 2 h wird durch Seesand filtriert. Einengen des Filtrats auf ca. 10 mL und Kühlen auf -30°C gibt **5** (240 mg, 35%) als ockerfarbenes Pulver; langsame Zersetzung bei Raumtemperatur; MS: m/z (%): 497 ($M^+ - t\text{BuNC}$), 360 (100, Cp_2^*Zr^+); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.88$ (s, 4- $\text{CH}_2=$), 3.36 (s, 3-/5- CH_2), 1.80 (s, 2Cp^*), 1.48 (s, $2t\text{Bu}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 230.3$ ($\text{Zr}-\text{C}=\text{N}$), 148.3 (CC_3), 109.0 ($\text{CH}_2=$), 58.7 (CH_2), $t\text{Bu}$: 47.5, 32.1, Cp^* : 115.9, 12.7.

Eingegangen am 9. Juni 1994 [Z 7022]

torrechnung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401223 angefordert werden.

- [5] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, 24, 351–359.
- [6] B. A. Frenz, *The ENRAF-Nonius CAD4-SDP – a Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination (Computing in Crystallography)* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi), Universität Delft, **1978**; SDP-PLUS, Version 1.1, **1984**, und VAXSDP, Version 2.2, **1985**.
- [7] a) W. E. Hunter, D. C. Hrcicir, R. V. Bynum, R. A. Pentilla, J. L. Atwood, *Organometallics* **1983**, 2, 750–755; b) W. R. Tikkannen, J. W. Egan, Jr., J. L. Peterson, *ibid* **1984**, 3, 1646–1650.
- [8] a) G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6344–6346; b) G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 1–39; c) H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 745–764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 723–742.
- [9] G. M. Diamond, M. L. H. Green, P. Mountford, N. A. Popham, A. N. Chernega, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 103–105.
- [10] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729–1742.
- [11] P. Hofmann, M. Frede, P. Stauffert, W. Lasser, U. Thewalt, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 693–694; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 712–713.
- [12] Kürzester Kontakt der terminalen Methylengruppe zum nächsten Nachbarn ca. 270 pm. Eine Inversion ist bei der gegebenen Packung der Moleküle unmöglich, da sich der Abstand zwischen der terminalen Methylengruppe und dem nächsten Nachbarn bei der Einebnung des $[\text{Zr}(\text{tmm})]$ -Ringes auf <170 pm verringern müßte.
- [13] J. M. Atkinson, P. B. Brindley, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 131–137.
- [14] L. E. Shock, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7701–7715.
- [15] a) H. Yasuda, T. Okamoto, Y. Matsuoka, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kaneshisa, N. Kasai, *Organometallics* **1989**, 8, 1139–1152; b) A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 35–48, zit. Lit.
- [16] R. A. Fisher, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1990**, 9, 871–873.
- [17] F. J. Berg, J. L. Peterson, *Organometallics* **1991**, 10, 1599–1607.
- [18] Passende C,H-Analysen liegen vor.

Berichtigung

In der Zuschrift „Spektroskopische Untersuchungen von Anhydroretinol, einem endogenen retro-Retinoid aus Säugetieren und Insekten“ von F. Derguini, K. Nakanishi, J. Buck, U. Hämerling und F. Grün (*Angew. Chem.* **1994**, 106, 1954–1956) wurde auf S. 1955 bei den Erläuterungen zum UV/VIS-Spektrum des all-trans-Anhydroretinols **4** fälschlicherweise von einer schwachen Absorptionsbande ($\lambda = 262$ nm) für cis-Doppelbindungen gesprochen. Die Bande wird jedoch durch eine Verbiegung des konjugierten π -Elektronensystems infolge sterischer Wechselwirkungen hervorgerufen und als „cis-Bande“ bezeichnet, da eine solche Verbiegung dann besonders ausgeprägt und damit auch die Intensität der Bande sehr groß ist, wenn eine der Doppelbindungen cis-konfiguriert ist. Eine cis-Doppelbindung wird also durch das Auftreten dieser Bande nicht notwendig impliziert.

- [1] a) M. D. Jones, R. D. W. Kemmitt, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 27, 279–309; b) B. Trost, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1–22; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1–20; c) G. E. Herberich, T. P. Spaniol, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2471–2476, zit. Lit.
- [2] a) J. M. Mayer, C. J. Curtis, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2651–2660; b) G. C. Bazan, G. Rodriguez, B. P. Cleary, *ibid* **1994**, 116, 2177–2178.
- [3] J. Klein, A. Medlik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 275–276. Die isolierten Feststoffe haben in etwa die Formel $\text{Li}_2[\text{tmm}(\text{tmeda})]$.
- [4] Kristallstrukturanalyse: ENRAF-Nonius-CAD4-Diffraktometer; MoK_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator; empirische Absorptionskorrektur (PSI [5]); Intensitätsdaten mit ω -Scan bei 253 K gesammelt; dunkelrotes Parallelipiped, 0.3 × 0.3 × 0.2 mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 1093.7(8)$, $b = 961.0(4)$, $c = 2060(1)$ pm, $\beta = 92.4(6)^{\circ}$, $V = 2.164(4)$ nm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.28$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 5.02$ cm $^{-1}$, $F(000) = 880$; 6879 Reflexe mit $3 < \theta < 24^{\circ}$ auf der halben Ewald-Kugel, 1862 symmetrieeinabhängige mit $I > 3\sigma(I)$ in Strukturlösung und Verfeinerung [6] für 232 Parameter; $R = 0.041$, $R_{\text{w}} = 0.047$, $w^{-1} = \sigma^2(F_0)$, $GOF = 1.19$; H-Atome in Strukturfak-