

Zwitterionische Diallylzirconiumkomplexe: Synthese, Struktur, Polymerisationsaktivität und Desaktivierungsreaktionen**

Gerardo Jiménez Pindado, Mark Thornton-Pett, Marco Bouwkamp, Auke Meetsma, Bart Hessen* und Manfred Bochmann*

Metallocenkomplexe von Metallen der 4. Nebengruppe gewinnen zunehmend an Bedeutung als „Single-site“-Katalysatoren für die Polymerisation von α -Olefinen,^[1] wie sich an der rasch wachsenden Zahl von auf Cp-Komplexen basierenden industriellen Prozessen erkennen lässt.^[2] Die katalytisch aktiven Spezies sind elektronenarme Komplexe des Typs $[Cp_2MR]^+$ ($M = Ti, Zr, Hf$), die generell *in situ* durch Reaktion neutraler Metallalkyle mit Kationen bildenden Agentien wie Methylaluminoxan (MAO) oder, in aluminiumfreien Systemen, $M^+[B(C_6F_5)_4]^-$ ($M = HN(Me)_2Ph, CPh_3$) hergestellt werden; dabei bilden sich Ionenpaare $[Cp_2MR]^+X^-$ [$X = Me\text{-MAO}, B(C_6F_5)_4$].^[1] Zwitterionische Komplexe haben sich als nützliche Katalysatorvorstufen erwiesen, z. B. die Verbindungen $[Cp^*Zr(m-C_6H_3Et)B(C_6H_4Et)_3]$, $[Cp^*Zr(Me)(\mu\text{-Me})B(C_6F_5)_3]$, $[Cp^*TiMe_2(\mu\text{-Me})B(C_6F_5)_3]$, $[Zr(CH_2Ph)_3(\eta^6\text{-Ph})BPh_3]$ und $[Zr(CH_2Ph)_3(\eta^6\text{-Ph}CH_2)B(C_6F_5)_3]$ ($Cp^* = \text{Tetramethylcyclopentadienyl}$).^[3-7] Die aktive Spezies entsteht in diesen Fällen durch Dissoziation in Ionenpaare. Einen anderen Komplextyp, die zwitterionischen Allylkomplexe $[Cp_2M(\eta^3\text{-C}_3H_5CH_2)\text{-}B(C_6F_5)_3]$, konnten Erker et al. kürzlich durch Behandlung von Zirconocen- und Hafnocen-Butadien-Komplexen mit $B(C_6F_5)_3$ herstellen; diese Verbindungen sind elektronisch weniger ungesättigt als die Alkylkomplexe und erreichen eine 18-Elektronenkonfiguration durch schwache Zr-F-Koordination.^[8]

Bisher haben sich katalytische Untersuchungen fast ausschließlich auf die Chemie der hochreaktiven 14-Elektronen-Alkylkomplexe $[Cp_2MMe]^+$ ($M = Ti, Zr, Hf$) konzentriert. Die hierzu isoelektronischen Diallylkomplexe des Typs $[CpM(\eta^3\text{-allyl})_2]^+$ sollten ähnlich reaktiv sein. Wir berichten hier über die Synthese, katalytische Aktivität und Charakterisierung der ersten zwitterionischen Diallylzirconiumkomplexe. Ihre Fähigkeit zu C-H-Aktivierungsreaktionen unter sehr milden Bedingungen verdeutlicht bemerkenswerte Reaktivitätsunterschiede zwischen kationischen Mono-Cp-Komplexen $[CpM(\text{allyl})_2]^+$ und verwandten Metallocen-Kationen $[Cp_2MR]^+$ ($R = \text{Alkyl, Allyl}$).

Bei der Umsetzung von $[Cp^*Zr(\eta^3\text{-C}_3H_5)\{\eta^4\text{-CH}_2C(Me)\text{-}C(Me)CH_2\}]$ **1a** mit $B(C_6F_5)_3$ in Toluol bei -78°C beobachtet man eine Farveränderung von Rot nach Orange ($Cp^* = 1,3\text{-}(SiMe}_3)_2C_5H_3$). Die NMR-spektroskopische Verfolgung dieser Reaktion in CD_2Cl_2 zwischen -70 und 20°C belegt die selektive Bildung eines chiralen Komplexes: Es gibt sieben Signale für allylische Liganden (fünf für den $\eta^3\text{-C}_3H_5$ -Liganden, zwei für die $\eta^3\text{-Dienyleinheit}$) sowie zwei verbreiterte Dubletts bei $\delta = -0.33$ und -1.78 für eine CH_2B -Gruppe (Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. M. Bochmann, Dr. G. Jiménez Pindado, Dr. M. Thornton-Pett
School of Chemistry, University of Leeds
Leeds LS2 9JT (Großbritannien)
Telefax: Int. +113/233-6401
E-mail: M. Bochmann@chem.leeds.ac.uk

Dr. B. Hessen, M. Bouwkamp, Dr. A. Meetsma
Department of Chemistry, University of Groningen
Nijenborgh 4, NL-9747 AG Groningen (Niederlande)
E-mail: hessen@chem.rug.nl

[**] Wir danken für Unterstützung durch den britischen Engineering and Physical Sciences Research Council und für ein Stipendium des spanischen Ministeriums für Erziehung und Wissenschaft (an G.J.P.).

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten.

2a: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , -40°C ; Numerierung der C-Atome wie in Abb. 1): $\delta = -1.78, -0.33$ (br. s, je 1H; H_2CB), 0.19, 0.36 (s, je 9H; SiMe), 1.41, 2.52 (d, $J = 8.3$ Hz, je 1H; CCH_2), 1.68, 1.76 (s, je 3H; Dien-Me), 1.96 (m, 2H), 2.66 (br. d, 1H), 3.19 (d, $J = 15.3$ Hz, 1H; 14- oder 16- CH_2), 5.96 (m, 1H; 15-CH), 6.51, 6.96 (m, 1H; 4,5- C_5H_3), 6.44 (m, 1H; 2- C_5H_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CD_2Cl_2 , -40°C): $\delta = -0.55, -0.23$ (q, $J = 119.1, 119.6$ Hz; SiMe), 16.93, 23.77 (q, $J = 129.5, 127.8$ Hz; Dien-Me) 31.09 (br. t; CH_2B), 59.64 (t, $J = 150.1$ Hz; CCH_2), 67.12, 71.03 (t, $J = 155.9, 158.6$ Hz; CH_2 von C_3H_5), 112.91 (m; 8-C), 117.53 (d, $J = 170.5$ Hz; 2- C_5H_3), 124.0, 131.45 (d, $J = 169.8, 172.0$ Hz; 4,5- C_5H_3), 125.28, 129.26 (m; 1,3- C_5H_3), 138.06 (m; 7-C), 140.77 (d, $J = 153.2$ Hz; 11-CH). $^{11}\text{B-NMR}$ (96.2 MHz, CD_6Cl_2 , -40°C): $\delta = -11.99$; $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -50°C): $\delta = -129.6, -132.2, -130.0, -132.6, -134.0, -134.7$ (d, $^3J_{\text{FF}} = 19.6$ Hz, je 1F; o-F), $-159.9, -160.1, -160.6$ (t, $^3J_{\text{FF}} = 19.7$ Hz, je 1F; p-F), $-164.2, -165.1, -165.6, -167.0$ (m, 2F, 1F, 2F, 1F; m-F)

2b: $^1\text{H-NMR}$ ($[D_8]\text{Toluol}$, 300 MHz, -30°C): $\delta = -1.68$ (br. s, 1H; BCH_2), -1.58 (d, $J = 14.4$ Hz, 1H; $B-CH_2$), $-0.22, 0.09$ (s, je 9H; Si-Me), 0.92 (d, $J = 5.61$ Hz, 3H; Me), 2.21, 1.98 (m, 1H; Dien- CH_2), 1.65, 2.00 (dd, $J = 13.4, 3$ Hz, 1H; CH_2 von C_4H_7), 1.71 (m, 1H; $CHMe$ von C_4H_7), 4.58 (dd, $J = 14.0, 9.9$ Hz, 1H; Dien-CH), 5.01 (m, 1H; CH von C_4H_7), 5.17 (m, 1H; Dien-CH), 5.87, 5.93, 6.63 (m, je 1H; C_5H_3); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[D_8]\text{Toluol}$, -50°C): $\delta = -0.91, -0.71$ (Si-Me), 18.49 (Me), 28.0 (br.; $B-CH_2$), 57.58 (Dien- CH_2), 61.18 (CH_2 von C_4H_7), 83.45 (Dien- $CHMe$), 106.45 (Dien-CH), 118.56, 124.43, 125.61 (2,4,5- C_5H_3), 126.35 (br.; 1,3- C_5H_3), 133.09 (Dien-CH), 137.37 (CH von C_4H_7), 137.23 ($J_{\text{CF}} = 242.25$ Hz; m-C, C_6F_5), 139.42 ($J_{\text{CF}} = 235.0$ Hz; p-C, C_6F_5), 148.23 ($J_{\text{CF}} = 238.47$ Hz; o-C, C_6F_5); $^{11}\text{B}^{[1]\text{H}}\text{-NMR}$ ($[D_8]\text{Toluol}$, -60°C): $\delta = -12.58$; $^{19}\text{F-NMR}$ ($[D_8]\text{Toluol}$, -60°C): $\delta = -131.2, -132.9, -135.1$ (br. s, 1F, 4F und 1F; o-F), -158.9 (br. s, 3F; p-F), -164.3 (br. s, 6F; m-F)

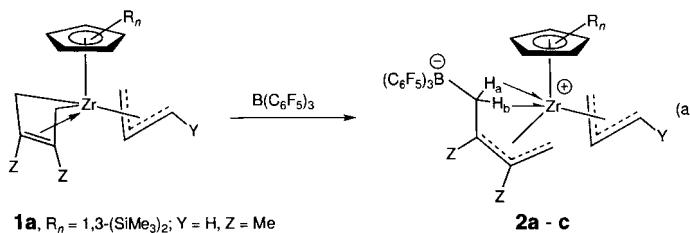
3a: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, -20°C): $\delta = -1.87$ (br. s, 1H; $B-CH_2$), 0.12, 0.23 (s, je 9H; Si-Me), 1.29 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H; $=CH_2$, Dien), 1.49 (br. s, 1H; $B-CH_2$), 1.67 (s, 9H; CMe_3), 1.80, 2.05 (m, je 3H; Dien-Me), 2.06 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H; CH_2 von C_3H_5), 2.18 (m, 1H; CH_2 von C_3H_5), 2.28 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H; $=CH_2$, Dien), 3.66, 3.97 (m, je 1H; CH_2 von C_3H_5), 5.00, 5.01, 5.33 (m, je 1H; C_5H_3), 5.15 (m, 1H; CH von C_3H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -20°C): $\delta = -0.27, -0.03$ (q, $J = 119.3$ Hz; SiMe), 21.83, 24.93 (q, $J = 125.0, 126.3$ Hz; Dien-Me), 26.72 (br. s; $B-CH_2$), 29.64 (q, $J = 129.5$ Hz; $C(CH_3)_3$), 47.1 (t, $J = 151.0$ Hz; Dien- CH_2), 60.09 (s; CMe_3), 61.05, 68.25 (t, $J = 158.8, 161.0$ Hz; CH_2 von C_3H_5), 109.1 (d, $J = 170.0$ Hz; 2- C_5H_3), 117.71 (d, $J = 172.8$ Hz; 4,5- C_5H_3), 118.03, 118.81 (s, je CMe), 120.20 (m, 1,3- C_5H_3), 120.89 (t, $J = 150.1$ Hz, CH von C_3H_5), 124.6 (ipso-C, BC_6F_5), 136.54 ($J_{\text{CF}} = 255.8$ Hz; m-C, C_6F_5), 138.24 ($J_{\text{CF}} = 249.7$ Hz; p-C, C_6F_5), 147.97 ($J_{\text{CF}} = 247.5$ Hz; o-C, C_6F_5), 159.06 (s, CN); $^{11}\text{B}^{[1]\text{H}}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -20°C): $\delta = -14.02$; $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 10°C): $\delta = -131.5$ (br. t, 6F; o-F), -163.1 (t, $^3J_{\text{FF}} = 19.8$ Hz, 3F; p-F), -167.1 (br. t, 6F; m-F)

4b: $^1\text{H-NMR}$ ($[D_8]\text{Toluol}$, 300 MHz, 25°C): $\delta = -0.14, 0.05$ (s, je 9H; Si-Me), 0.59, 2.19 (br. t, $J = 8.9$ Hz, je 1H; CH_2), 2.21 (d, $J = 12.6$ Hz, 1H; $B-CH$), 5.99 (br. t, 1H; $CH=CB$), 6.23 (q, $J = 9.2$ Hz, 1H; $CH_2=CH$), 6.48 (t, $J = 2.2$ Hz, 1H; 2- C_5H_3), 6.65, 7.59 (br. s, je 1H; 4,5- C_5H_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -20°C): $\delta = -0.95, -0.73$ (q, $J = 119.5$ Hz; Si-Me), 67.62 (t, $J = 150.0$ Hz; CH_2), 93.64 (d, $J = 136.56$ Hz; $B-CH$), 120.54, 129.53 (d, $J = 170.55, 160.74$ Hz; 4,5- C_5H_3), 124.65 (d, $J = 167.53$ Hz; $CH=CB$), 127.22 (d, $J = 169.04$ Hz; 2- C_5H_3), 135.64 (d, $J = 166.02$ Hz; $H_2C=CH$), 127.40, 143.56 (m; 1,3- C_5H_3); $^{11}\text{B}^{[1]\text{H}}\text{-NMR}$ ($[D_8]\text{Toluol}$, 15°C): $\delta = 43$ (br. s); $^{19}\text{F-NMR}$ ($[D_8]\text{Toluol}$, -40°C): o-F: $\delta = -114.1$ (br. s, 2F), -130.1 (d, $J_{\text{FF}} = 19.7$ Hz, 2F), -130.6 (br. s, 1F), -169.9 (br. s, 1F); p-F: $\delta = -149.3$ (br. s, 1F), -150.7 (t, $J_{\text{FF}} = 21.1$ Hz, 1F), -153.6 (t, $J_{\text{FF}} = 19.7$ Hz, 1F); m-F: $\delta = -156.2, -156.5$ (br. s, je 1F, überlappt mit dem m-F-Signal von **4b**), -161.2 (m, je 2F)

4b': $^1\text{H-NMR}$ ($[D_8]\text{Toluol}$, 300 MHz, 25°C): $\delta = -0.15, 0.03$ (s, 9H; Si-Me), 1.44 (m, 1H), 3.42 (dd, $J = 7.6, 6.6$ Hz, 1H; CH_2), 5.10 (m, 1H; $H_2C=CH$), 5.34 (d, $J = 12.0$ Hz; $B-CH$), 5.82 (m, 1H; $CH=CB$), 5.97, 7.01 (m, je 1H; 4,5- C_5H_3), 7.71 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H; 2- C_5H_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -20°C): $\delta = -1.39, -0.47$ (q, $J = 119.6$ Hz; Si-Me), 82.31 (t, $J = 152.82$ Hz; CH_2), 97.17 (d, $J = 136.2$ Hz; $B-CH$), 123.96, 134.05 (m; 1,3- C_5H_3), 125.68 ($CH=CB$), 125.9, 128.13 (4,5- C_5H_3), 129.68 (d, $J = 165.0$ Hz); $H_2C=CH$), 135.11 (d, $J = 172.06$ Hz; 2- C_5H_3), $^{11}\text{B}^{[1]\text{H}}\text{-NMR}$ ($[D_8]\text{Toluol}$, 15°C): $\delta = 43$ (br. s); $^{19}\text{F-NMR}$ ($[D_8]\text{Toluol}$, -40°C): o-F: $\delta = -118.7$ (d, $J_{\text{FF}} = 25.4$ Hz, 2F), -129.4 (br. s, 1F), -131.4 (d, $J_{\text{FF}} = 16.9$ Hz, 2F), -184.1 (br. s, 1F); p-F: $\delta = -151.6, -155.3$ (t, $J_{\text{FF}} = 19.7$ Hz, je 1F), -152.2 (t, $J_{\text{FF}} = 21.1$ Hz, 1F); m-F: $\delta = -156$ (1F, überlappt mit dem m-F-Signal von **4b**), -157.1 (br. s, 1F), $-160.5, -162.2$ (m, je 2F)

4c: $^1\text{H-NMR}$ ($[D_8]\text{Toluol}$, 500 MHz, -30°C): $\delta = 1.53$ (s, 15H; Cp^*), 2.38 (m, 1H; CH_2H), 2.63 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H; CH_2H), 4.68 (br. m, 1H; $CH=CB$), 5.04 (m, 1H; $CH_2=CH$), 5.85 (d, $J = 12.7$ Hz, 1H; $B-CH$); $^{13}\text{C}^{[1]\text{H}}\text{-NMR}$ ($[D_8]\text{Toluol}$, 125 MHz, -30°C): $\delta = 10.96$ ($Cp^*\text{-Me}$), 77.81 (CH_2), 95.94 ($B-CH$), 124.08 (Cp^* , Ring), 125.95 ($CH=CB$), 126.91 ($H_2C=CH$); $^{19}\text{F-NMR}$ ($C_6D_5\text{Br}$, 282 MHz, -30°C): o-F: $\delta = -120.3$ (1F), -130.5 (br., 1F), -130.55 (d, $J_{\text{FF}} = 15$ Hz, 2F), -136.5 (br., 1F), -180.0 (br., 1F); p-F: $\delta = -153.5$ (t, $J_{\text{FF}} = 21$ Hz, 1F), -154.2 (t, $J_{\text{FF}} = 21$ Hz, 1F), -156.0 (t, $J_{\text{FF}} = 20$ Hz, 1F); m-F: $\delta = -158.4$ (br., 1F), -159.2 (m, 1F), -160.2 (br., 1F), -161.9 (m, 1F), -163.7 (m, 2F)

Offenbar reagiert $B(C_6F_5)_3$ ausschließlich mit einem CH_2 -Terminus des Dienliganden unter Bildung von **2a** [Gl. (a)]. Die ungewöhnlich hochfeldverschobenen 1H -NMR-Signale der CH_2B -Gruppe lassen auf $C-H \cdots Zr$ -Wechselwirkungen schließen.



1a, $R_n = 1,3-(SiMe_3)_2$; $Y = H$, $Z = Me$

1b, $R_n = 1,3-(SiMe_3)_2$; $Y = Me$, $Z = H$

1c, $R_n = Me_5$; $Y = Me$, $Z = H$

Das ^{11}B -NMR-Singulett von **2a** bei $\delta = -12.0$ bestätigt die Bildung eines Triarylborats. Das ^{19}F -NMR-Spektrum enthält sechs Signale für die *ortho*-F-Atome dreier nichtäquivalenter C_6F_5 -Gruppen, deren Rotation um die $B-C_6$ - und $B-CH_2$ -Bindungen stark gehindert ist. Die chemischen Verschiebungen aller sechs *o*-F-Signale liegen im Bereich von $-129 > \delta > -135$ und bleiben nach Abkühlung auf $-85^\circ C$ unverändert. Eine Hochfeldverschiebung eines *o*-F-Signals, wie sie bei einer Metall-Fluor-Koordination zu erwarten ist, tritt nicht ein.^[19]

Das Produkt **2a** lässt sich in hoher Ausbeute in Form orangefarbener Kristalle isolieren, die zwar lufempfindlich, bei Raumtemperatur aber stabil sind. Durch Kühlung einer Toluollösung von **2a** auf $-16^\circ C$ wurden orangegegelbe Kristalle von **2a**·Toluol erhalten, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten.^[10] Die raumerfüllenden Liganden des zwitterionischen Moleküls (Abb. 1) verhindern enge intra- oder intermole-

kulare $M \cdots F$ -Wechselwirkungen. Die $Zr-C$ -Abstände der $[Cp''Zr(allyl)]^+$ -Einheit entsprechen weitgehend denen neutraler Allylkomplexe. Dieses kationische 14-Elektronen-Fragment wird darüber hinaus durch agostische Wechselwirkungen mit den Wasserstoffatomen der BCH_2 -Gruppe ($Zr \cdots H$ 2.29(5) und 2.30(5) Å) stabilisiert.^[11] Die Verbindung **2a** kristallisiert mit einem Molekül Toluol, das im Kristall stark mit einer der Pentaphenylgruppen assoziiert ist, mit kleinen Abständen zwischen den Sechsringebenen des Toluolmoleküls und der C_6F_5 -Gruppe von 3.17–3.45 Å. Diese Art der Solvensbindung erinnert sehr an die 1:1-Stapelphasen von Benzol mit Hexafluorbenzol.^[12]

Gemische von **1a** mit einem Äquivalent $B(C_6F_5)_3$ als Aktivator katalysieren die Polymerisation von Ethen unter milden Bedingungen (Tabelle 2). Während die M_w -Werte im erwarteten Be-

Tabelle 2. Ethenpolymerisationen mit **1a**/ $B(C_6F_5)_3$ [a].

Temperatur [°C]	Zeit [min]	Polymer- ausbeute [g]	Produktivi- tät [b]	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
0	3.5	0.144	98.7	201	3.5
20	5	0.132	63.3	181	4.7
44	10	0.180	43.2	107	5.2
60	10	0.190	45.6	77.3	7.6

[a] Reaktionsbedingungen: 25 µmol **1a**, 25 µmol $B(C_6F_5)_3$, 20 mL Toluol, 1 bar Ethen. [b] In 10^3 g Polyethylen pro mol Zr und h.

reich liegen, verbreitert sich die Polydispersität bei höheren Temperaturen deutlich mehr, als man es für Metallocenkatalysatoren erwarten würde, wahrscheinlich wegen der Bildung unterschiedlich aktiver Spezies. Dies kann günstig sein, wenn die Verarbeitungsbedingungen der Polymere breitere Molekulargewichtsverteilungen erfordern.^[13, 14]

Mit *tert*-Butylisocyanid bildet **2a** bei $0^\circ C$ ein gelbes, mikrokristallines Addukt, **3a**. Erwärmung führt nicht, wie erwartet, zu einer Isocyanid-Insertion, sondern zur quantitativen Rückbildung der Ausgangsverbindung **1a**; daneben fällt das Addukt $tBuNC \cdot B(C_6F_5)_3$ an ($\tilde{\nu}_{C \equiv N} = 2300 \text{ cm}^{-1}$). Dies ist unseres Wissens die erste vollständig reversible $[Rb(C_6F_5)_3]$ -Boratabbildung. Demgegenüber führt die Reaktion von Di-Cp-Allylkomplexen $[Cp''M\{C_3H_4CH_2-B(C_6F_5)_3\}]$ mit Isocyaniden und Nitrilen glatt zu Insertionsprodukten.^[8b]

Die Reaktion von $B(C_6F_5)_3$ mit den Butadienkomplexen **1b** und **1c** liefert die Zwitterionen **2b** bzw. **2c**. Die spektroskopischen Daten dieser Verbindungen ähneln denen von **2a**. Beide katalysieren die Polymerisation von Ethen, sind aber thermisch deutlich weniger stabil als **2a** und zersetzen sich in einer sehr glatten C-H-Aktivierungsreaktion (unter Eliminierung von 2-Buten und Wanderung eines C_6F_5 -Substituenten vom Bor zum Zirconiumatom) zu den Boryldienkomplexen **4** [Gl. (b)]. Bei **1b** tritt diese Reaktion schon bei $-60^\circ C$ in Konkurrenz zur Bildung von **2b**.^[15] Die Überführung des tetrakoordinierten

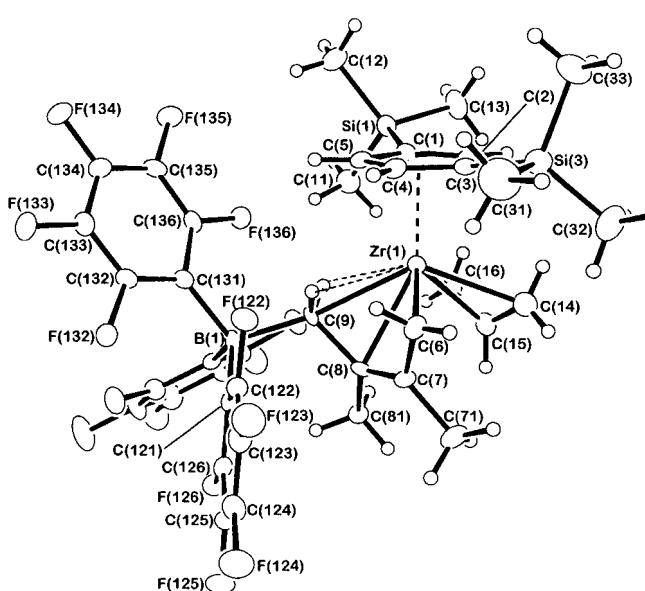
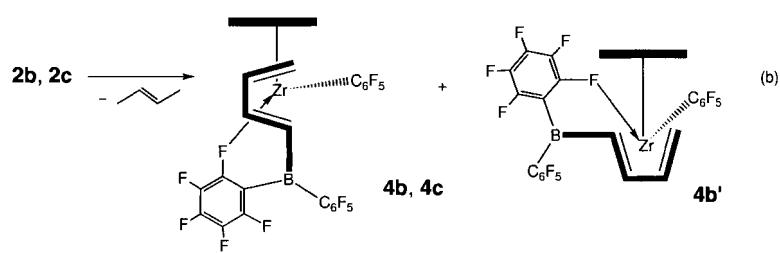


Abb. 1. Struktur von **2a** (ORTEX-Diagramm [22]) im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: $Zr(1)-C(6)$ 2.331(5), $Zr(1)-C(7)$ 2.525(4), $Zr(1)-C(8)$ 2.450(4), $Zr(1)-C(9)$ 2.442(4), $Zr(1)-C(14)$ 2.443(5), $Zr(1)-C(15)$ 2.492(6), $Zr(1)-C(16)$ 2.438(6), $Zr(1)-C(1)$ 2.521(4), $Zr(1)-C(2)$ 2.500(4), $Zr(1)-C(3)$ 2.527(4), $Zr(1)-C(4)$ 2.509(5), $Zr(1)-C(5)$ 2.484(4), $Zr(1)-H(9a)$ 2.30(5), $Zr(1)-H(9b)$ 2.29(5), $C(6)-C(7)$ 1.425(7), $C(7)-C(8)$ 1.388(7), $C(8)-C(9)$ 1.508(6), $C(9)-B(1)$ 1.714(6), $C(14)-C(15)$ 1.393(8), $C(15)-C(16)$ 1.395(8); $C(7)-C(6)-Zr(1)$ 80.6(3), $C(8)-C(9)-B(1)$ 116.9(4), $C(8)-C(9)-Zr(1)$ 72.3(2), $B(1)-C(9)-Zr(1)$ 169.6(3).



Boratrestes von **2b** in die trigonale Borylgruppe von **4b** wird durch die Änderung der chemischen Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals von $\delta = -12$ auf $\delta = +43$ bestätigt. Neben **4b** liegt ein zweites, fluktuierendes Isomer **4b'** vor. Der C_5Me_5 -Komplex **2c** ist stabiler und lagert sich erst bei Raumtemperatur in **4c** um, mit Halbwertszeiten von ca. 20 min in C_6D_6 und 2–3 min in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$.

Die Struktur von **4c** · 0.5 Et₂O im Kristall (Abb. 2)^[17] enthält eine trigonal-planare $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Einheit. Ein *o*-F-Atom ist an das Metallzentrum koordiniert [$\delta(^{19}\text{F}) = -179.8$]. Der

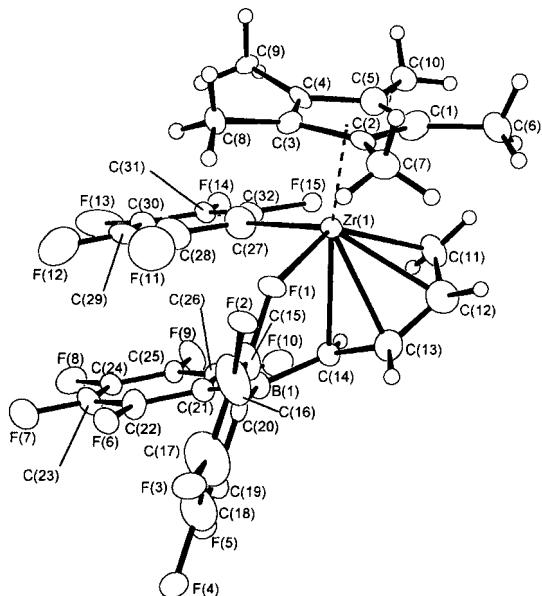
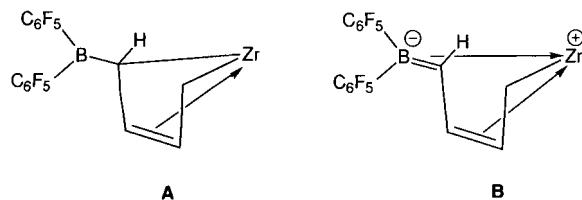


Abb. 2. Struktur von **4c** im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Zr(1)–C(11) 2.313(3), Zr(1)–C(12) 2.451(3), Zr(1)–C(13) 2.458(3), Zr(1)–C(14) 2.481(2), Zr(1)–C(27) 2.315(2), Zr(1)–F(1) 2.4292(15), C(11)–C(12) 1.414(4), C(12)–C(13) 1.375(4), C(13)–C(14) 1.454(3), B(1)–C(14) 1.488(3), B(1)–C(20) 1.582(4), B(1)–C(21) 1.590(3), C(15)–F(1) 1.380(3), C(19)–F(5) 1.351(3); F(1)–Zr(1)–C(27) 100.47(7), B(1)–C(14)–C(13) 126.3(2), C(11)–C(12)–C(13) 121.8(2), C(12)–C(13)–C(14) 120.5(2).

ZrC₄-Kern liegt in der üblichen gefalteten Metallacyclopentenkonformation vor. Überraschenderweise ist die Dieneinheit fast orthogonal zum Cp-Ring orientiert, fällt also nicht in die üblichen „Prone“- oder „Supine“-Kategorien.^[17] Die Bindungslängenverteilung in der ZrC₄B-Einheit, besonders die relativ kurze B–C(H)-Bindung (1.485 \AA), lässt auf eine Dominanz der zwitterionischen Resonanzstruktur **B** über **A** schließen.^[18]



Wie diese Ergebnisse belegen, sind zwitterionische 14-Elektronen-Mono-Cp-Komplexe eine neue Klasse von Polymerisationskatalysatoren, deren Reaktivität sich allerdings deutlich vom Verhalten der besser bekannten Di-Cp-Komplexe unterscheidet.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden mit Schlenk-Technik unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit Bruker-300- und -500-MHz-Instrumenten aufgenommen. Die Synthesen von **1a**–**1c** wurden nach Literaturvorschriften durchgeführt [19].

2a: Zu einer Lösung von **1a** (0.73 g, 1.72 mmol) in 30 mL Toluol wurde bei -78°C $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.89 g, 1.73 mmol) in 20 mL Toluol gegeben, wobei die Farbe von Rot nach Dunkelorange umschlug. Das Gemisch wurde bei dieser Temperatur 30 min gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Durch Einengen auf 20 mL und Kühlung auf -16°C wurden orangefarbene Kristalle von **2a** · Toluol erhalten (1.29 g, 80%). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{BF}_{15}\text{Si}_2\text{Zr} \cdot \text{C}_6\text{H}_8$: C 52.6, H 4.3; gef.: C 51.8, H 4.5.

3a: Eine Lösung von **2a** (0.96 g, 0.93 mmol) in 10 mL Toluol wurde bei 0°C mit iBuNC (0.21 mL, 1.86 mmol) versetzt. Einengen der gelben Produktlösung und Kühlung auf -16°C lieferte **3a** als gelbe Kristalle (0.79 g, 83%). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{BF}_{15}\text{NSi}_2\text{Zr}$: C 50.4, H 4.5, N 1.4; gef.: C 50.6, H 4.7, N 1.3; IR (Nujol): $\nu = 2179 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$).

2b: Diese Verbindung ist thermolabil und wurde daher in Lösung hergestellt und spektroskopisch charakterisiert: Eine Lösung von **1b** (42 mg, 0.1 mmol) in 0.3 mL $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ wurde bei -60°C mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (52 mg, 0.1 mmol) in 0.2 mL $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ versetzt. Die orangefarbene Lösung enthielt **2b** (ca. 60%) sowie **4b** und **4b'**.

4b: Die Verbindung wurde *in situ* aus **1b** und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1 Äquiv.) in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 0°C hergestellt; bei Raumtemperatur tritt in Lösung allmählich Zersetzung ein.

4c: Eine Lösung von **1c** (0.148 g, 0.44 mmol) in 5 mL Benzol wurde bei Raumtemperatur mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.228 g, 0.44 mmol) in 5 mL Benzol vereinigt. Die orangefarbene Mischung wurde 40 min gerührt, wobei die Farbe nach Rot umschlug. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Konzentrieren des Filtrats und Kühlung auf -70°C lieferte **4c** · 0.5 Et₂O in Form roter Kristalle (0.141 g, 46%). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{BF}_{15}\text{Zr} \cdot 0.5 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$: C 48.8, H 3.0, Zr 10.9; gef.: C 48.5, H 3.0, Zr 10.8.

Eingegangen am 14. April 1997 [Z 10339]

Stichwörter: Allylkomplexe · C–H-Aktivierung · Dienkomplexe · Homogene Katalyse · Zirconium

- [1] M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 255; H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143; M. Aulbach, F. Küber, *Chem. Unserer Zeit* **1994**, 28, 197.
- [2] A. M. Thayer, *Chem. Eng. News* **1995**, Sept. 11, 15; *Chem. Br.* **1995**, 936; H. G. Hauthal, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1995**, 43, 822.
- [3] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2728.
- [4] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623; **1994**, 116, 10015; M. Bochmann, S. J. Lancaster, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Organometallics* **1994**, 13, 2235.
- [5] D. J. Gillis, M. J. Tudoret, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2543.
- [6] M. Bochmann, G. Karger, A. J. Jaggar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1038.
- [7] C. Pellecchia, A. Grassi, A. Immirzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1160; C. Pellecchia, A. Grassi, A. Zambelli, *J. Mol. Catal.* **1993**, 82, 57.
- [8] a) B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1867. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1755; b) B. Temme, J. Karl, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 919. Weitere Beispiele für Fluorarylborat-Koordination finden sich bei: X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, 10, 840; A. D. Horton, A. G. Orpen, *ibid.* **1991**, 10, 3910; A. R. Siedle, R. A. Newmark, W. M. Lamanna, J. C. Huffman, *ibid.* **1993**, 12, 1491; L. Lia, X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *ibid.* **1997**, 16, 842.
- [9] Das Signal des koordinierenden *o*-Atoms in $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$ wird um ca. 80 ppm hochfeldverschoben auf $\delta = -213.2$ [8a].
- [10] Kristallstrukturanalyse von **2a** · Toluol: Ein Prisma mit den Ausmaßen $0.65 \times 0.42 \times 0.25$ mm wurde mit Perfluorpolyether-RS3000-Öl (Riedel De-Haen) überzogen. Kristallstrukturdaten: $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{BF}_{15}\text{Si}_2\text{Zr} \cdot \text{C}_6\text{H}_8$, $M = 1028.01$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $a = 10.4955(12)$, $b = 13.538(2)$, $c = 16.650(2)$ \AA , $\alpha = 77.695(11)$, $\beta = 83.542(10)$, $\gamma = 78.945(14)$ $^\circ$, $Z = 2$, $V = 2262.2(5)$ \AA^3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.509 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.344 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1044$. Die Daten wurden bei 160 K auf einem Stoe-STADI4-Vierkreisdiffraktometer gesammelt (ω - θ -Scans; $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator), 7130 unabhängige Reflexe im Bereich $2.72 \leq \theta \leq 64.54^\circ$ ($-12 \leq h \leq 12$, $-15 \leq k \leq 15$, $0 \leq l \leq 18$). Die Struktur wurde nach der Scheratometmethode gelöst (SHELXS-86 [20]) und mit dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 verfeinert (SHELXL-93 [21]). Alle Nichtwasserstoffatome (einschließlich der des Toluol-Solvatmoleküls) wurden anisotrop verfeinert; Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und unter freier Rotation der Methylgruppen in die Verfeinerung einbezogen. Die R -Werte sind $wR_2 = [\sum w(F_o^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{-1} = 0.1542$ und $R = 0.0530$ für F -Werte von 6699 Reflexen mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$; $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0584 P)^2 + 12.2995 P]^{-1}$, mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $\text{GOF} = 1.069$, 618 Parameter, $\text{max.}/\text{min. Restelektronendichte} = 1.13/ -1.15 \text{ e}^{-3}$ [17b].

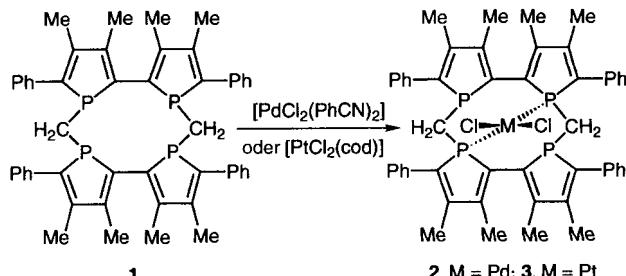
- [11] Ähnliche agostische Bindungen zu zwei der drei Methylwasserstoffatome gibt es in $[(1,2\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrMe}(\mu\text{-Me})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$: $\text{Zr}\cdots\text{H} = 2.25(3)$ und $2.30(3)$ Å; in $[\text{Cp}''\text{ZrMe}(\mu\text{-Me})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ sind diese Wechselwirkungen dagegen deutlich schwächer: $\text{Zr}\cdots\text{H} = 2.44(3)$ und $2.47(3)$ Å [4].
- [12] C. R. Patrick, G. S. Prosser, *Nature* **1966**, *187*, 1021; J. H. Williams, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1666; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1655; J. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 593.
- [13] Die „Constraint-geometry“-Komplexe $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{SiMe}_2\text{NtBu})\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_4\text{R}_2)]$ katalysieren in Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ die Copolymerisation von Ethen mit 1-Octen; D. D. Devore, F. J. Timmers, D. L. Hasha, R. K. Rosen, T. J. Marks, P. A. Deck, C. L. Stern, *Organometallics* **1995**, *14*, 3132. Über die „lebende“ Oligomerisation von Ethen mit aktivatorfreiem $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ZrR}(\text{2,3-Me}_2\text{C}_4\text{H}_4)]$ wurde kürzlich berichtet: B. Hessen, H. van der Heijden, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11670.
- [14] Im Unterschied dazu liefert die Propenpolymerisation mit $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ Polymere mit sehr enger Molekulargewichtsverteilung: J. Saßmannshausen, M. Bochmann, J. Rösch, D. Lilje, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [15] Im Gegensatz zur einfachen Übertragung eines C_6F_5 -Substituenten von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ auf ein Zr-Atom ist $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ gegenüber Elektrophilen wie BBr_3 oder Br_2 inert. Bei höherer Temperatur und langen Reaktionszeiten wurde C_6F_5 -Übertragung festgestellt: R. Gomez, M. L. H. Green, J. L. Haggit, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 939.
- [16] H. Yamamoto, H. Yasuda, K. Tatsumi, K. Lee, A. Nakamura, J. Chen, Y. Kai, N. Kasai, *Organometallics* **1989**, *8*, 105.
- [17] a) Kristallstrukturanalyse von **4c** · 0.5 Et_2O : Ein orangefarbenes Parallelepiped mit den Ausmaßen $0.45 \times 0.17 \times 0.50$ mm wurde aus Diethylether erhalten. Enraf-Nonius-CAD-4F²-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, $\Delta\omega = 0.90 + 0.34\tan\theta$), Meßtemperatur 130 K. Kristalldaten: $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{BF}_{15}\text{Zr} \cdot 0.5 \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, $M = 828.58$ monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 12.903(1)$, $b = 18.430(1)$, $c = 13.389(1)$ Å, $\beta = 96.08(1)$ °, $V = 3166.0(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.738 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 4.64 \text{ cm}^{-1}$, 5128 Reflexe mit $F_0 \geq 4.0 \sigma(F_0)$, 6264 unabhängige Reflexe im Bereich $2.2 \leq 2\theta \leq 56.0^\circ$ ($-15 \leq h \leq 8$, $-1 \leq k \leq 20$, $0 \leq l \leq 17$). Die Struktur wurde nach der Pattersonmethode gelöst und mit dem Kleinstfehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert (SHELXL-93 [21]); das Modell wurde mit Direkten Methoden erweitert (DIRDIF [23]). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert in die Verfeinerung einbezogen. Das Diethylether-Solvatmolekül war um ein Inversionszentrum fehlgeordnet. Die Programme PLATON [24] (geometrische Daten) und PLUTO [25] (Strukturdiagramm) wurden verwendet. Die R -Werte sind $wR_2 = 0.0783$, und $R = 0.0318$ für F -Werte von 5128 Reflexen mit $F^2 > 2\sigma(F^2)$; $w = [\sigma^2(F^2) + (0.0429P)^2 + 1.6097P]^{-1}$, $\text{GOF} = 1.066$, 566 Parameter, max./min. Restelektronendichte $0.54/-0.48 \text{ e Å}^{-3}$. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100329“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [18] Für eine Diskussion von B-C-Bindungslängen siehe: G. Herberich, A. Fischer, *Organometallics* **1996**, *15*, 58, zit. Lit.
- [19] J. B. Blenkers, H. J. de Liefde Meijer, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 383; G. Erker, K. Berg, R. Benn, G. Schröth, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1383; J. Blenkers, B. Hessen, F. van Bolhuis, A. J. Wagner, J. H. Teuben, *Organometallics* **1987**, *6*, 459.
- [20] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, 1993.
- [22] P. McArdle, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 65.
- [23] P. T. Beurskens, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, S. Gracia-Granda, R. O. Gould, R. Israel, J. M. M. Smits, DIRDIF-96, Universität Nijmegen, 1996.
- [24] A. L. Spek, PLATON (Programm für die automatisierte Molekülgemetrieanalyse), Universität Utrecht, 1996.
- [25] A. Meetsma, PLUTO (Programm zur Erstellung von Strukturdiagrammen), Universität Groningen, 1996.

Der Einsatz eines zehngliedrigen Tetraphospholmakrocyclus zur Verlängerung der Lebensdauer von Palladiumkatalysatoren

François Mercier, Frank Laporte, Louis Ricard, François Mathey,* Marc Schröder und Manfred Regitz

Kurzlebige $[\text{PdL}_2]$ -Komplexe (L = Phosphanligand) sind die aktiven Spezies in vielen Reaktionen und Verfahren,^[1] z. B. in der Heck-Reaktion^[2] und der Stille-Kreuzkupplung.^[3] Bei einigen Reaktionen, besonders bei solchen, die wie die Heck-Reaktion bei recht hohen Temperaturen durchgeführt werden, geht der Katalysator aber durch Abscheidung als unlöslicher Niederschlag irreversibel verloren.^[4] Kürzlich berichteten wir über leicht zugängliche Tetraphospholmakrocyclen verschiedener Ringgröße (9–16 Ringglieder).^[5] Sie weisen eine niedrige Inversionsbarriere von ca. 16 kcal mol^{-1} an den Phosphoratomen auf, die durch deren Einbindung in die Phospholringe bedingt ist.^[6] Darum verhält sich ein Gemisch sehr verschiedener Stereoisomere einer der Verbindungen gegenüber einem Übergangsmetallzentrum wie das zur Koordination am besten geeignete Stereoisomer.

Wegen der großen Bedeutung von Palladiumkatalysatoren in der organischen Synthese untersuchten wir die Eigenschaften des Palladiumkomplexes eines der am leichtesten zugänglichen Tetraphosphole, des zehngliedrigen Makrocyclus **1**. Die Umsetzung von **1** mit $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ in Dichlormethan lieferte den roten 1:1-Komplex **2**, der durch eine Röntgenstrukturanalyse



eindeutig charakterisiert wurde (Abb. 1). Das Palladiumatom in **2** ist diagonal chelatisiert, und die Koordinationssphäre am Metallzentrum ist quadratisch-planar bei *cis*-Anordnung der Phosphor- und Chloratome. Der Pd-P1-Abstand ist mit 3.79 Å auffällig kurz. Die Winkel vom freien Elektronenpaar an $\text{P1}(\text{P1}')$ zum Pd-Atom wurden zu 72° berechnet. Es liegt also offensichtlich eine Wechselwirkung zwischen den nichtkoordinierenden Phosphoratomen und dem Palladiumatom durch den Raum vor. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum bestätigt das Vorliegen zweier nichtäquivalenter, stark koppelter P-Atome ($^2J(\text{P,P}) = 79 \text{ Hz}$). Dies ist beim analogen Platinkomplex **3** ähnlich ($^2J(\text{P,P}) = 65 \text{ Hz}$), wobei erwartungsgemäß auch Pt-P-Kopplungen auftreten ($^1J(\text{Pt,P}) = 3149 \text{ Hz}$). Eine Spektrensimulation weist zudem auf eine Kopplung zwischen dem

[*] Prof. Dr. F. Mathey, Dr. F. Mercier, Dr. F. Laporte, Dr. L. Ricard
Laboratoire „Hétéroéléments et Coordination“ URA 1499
DCPH Ecole Polytechnique
F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. +1/6933-3990
E-mail: francoismathey@polytechnique.fr
Dipl.-Chem. M. Schröder, Prof. Dr. M. Regitz
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern