

Die Bildung chiraler Mono(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(II)-Komplexe

Gerhard Erker *^a, Klaus Berg ^a, Reinhard Benn ^{*)b} und Gerhard Schroth ^b

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum^a,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1, und

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 27. März 1984

Die Umsetzung von CpZrCl_3 (**6**) mit Allylmagnesiumchlorid liefert Tris(allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium (**7a**). Durch eine Komproportionierung mit **6** wird daraus $\text{CpZr}(\text{allyl})\text{Cl}_2$ (**9a**) zugänglich, dessen Reaktion mit „Butadien-Magnesium“ das (η^3 -Allyl)(η^4 -butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium (**12a**) in guter Gesamtausbeute ergibt. **12a** zeigt dynamische NMR-Spektren. Es wird daraus eine Aktivierungsbarriere der Automerisierung des Allylliganden von $\Delta G_{105^\circ\text{C}}^\ddagger = 19$ kcal/mol abgeleitet. Die Photolyse von **12a** bei tiefer Temperatur liefert **13a**. Nach den NMR-Spektren, insbesondere den ^1H -NMR-NOE-Differenzspektren, unterscheiden sich die Isomeren **12a** und **13a** durch die relative Anordnung der drei π -Liganden zueinander. Die Struktur beider Verbindungen leitet sich von einer quadratisch-pyramidalen Geometrie ab. In **12a** öffnen sich beide offenkettigen 4π -Liganden zur apikalen Cp-Gruppierung, in **13a** öffnen sie sich zur Basis des pyramidalen Gerüstes. **13a** lagert sich in einer thermisch induzierten Reaktion zu **12a** um ($\Delta G_{10^\circ\text{C}}^\ddagger = 22$ kcal/mol). Zwei chirale Metallkomplex-Systeme analoger Struktur, (η^4 -Butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^3 -1-methylallyl)zirconium (**12b/13b**) und (η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -isopren)zirconium (**12c/13c**), wurden durch analoge Reaktionsfolgen hergestellt. Die Aktivierungsbarrieren der degenerierten Allylumlagerung wie der Isomerisierung sind in der gleichen Größenordnung wie beim Stammsystem **12a/13a**.

Formation of Chiral Mono(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(II) Complexes

Treatment of CpZrCl_3 (**6**) with allylmagnesium chloride yields tris(allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)-zirconium (**7a**). Its comproportionation reaction with **6** makes $\text{CpZr}(\text{allyl})\text{Cl}_2$ (**9a**) available. The reaction of **9a** with “butadiene-magnesium” proceeds to (η^3 -allyl)(η^4 -butadiene)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium (**12a**) in a high overall yield. **12a** exhibits dynamic NMR spectra. From their analysis an activation barrier of $\Delta G_{105^\circ\text{C}}^\ddagger = 19$ kcal/mol is derived for the automerization reaction of the allyl ligand. Photolysis of **12a** at low temperature yields **13a**. According to the NMR spectra, especially the ^1H NMR NOE difference spectra, the isomers **12a** and **13a** are distinguished by the relative arrangement of the three π -ligands. The structure of both compounds is derived from a square-pyramidal geometry. In **12a** both open-chain 4π -ligands open themselves in a direction towards the apical Cp-moiety, in **13a** their open sides point to the basis of the pyramidal skeleton. **13a** rearranges to **12a** in a thermally induced reaction ($\Delta G_{10^\circ\text{C}}^\ddagger = 22$ kcal/mol). Two chiral transition metal complex systems of analogous structures, (η^4 -butadiene)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^3 -1-methylallyl)zirconium (**12b/13b**) and (η^3 -allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -isoprene)-

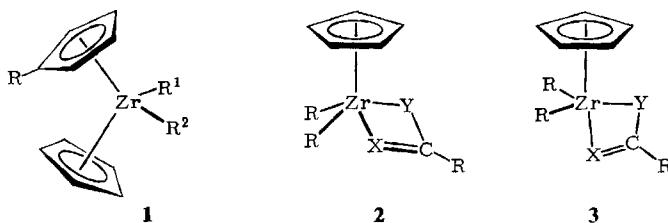
^{*)} NMR-Spektroskopische Untersuchungen.

zirconium (**12c/13c**), have been obtained by similar reaction sequences. The activation barriers of the degenerate allyl rearrangement as well as the isomerization reaction are of the same order of magnitude as found for their parent system **12a/13a**.

Übergangsmetallkomplexe mit chiralen Metallzentren sind als potentielle Katalysatoren bzw. Katalysatorvorläufer für enantioselektive Umwandlungen organischer Substrate von Bedeutung¹⁾. Definierte molekulare Komplexverbindungen von Metallen der linken Seite des Periodensystems, insbesondere des Titans, Zirconiums und Hafniums, mit Metallchiralität sind darüber hinaus wünschenswerte Ausgangsmaterialien zur Entwicklung homogener Ziegler-Katalysatoren zur stereoregulären Olefin-Polymerisation²⁾. Mit Metallkomplexen geeigneter Chiralitäts-eigenschaften könnte sich dabei möglicherweise ein Zugang zu sehr einfachen künstlichen Katalysatoren eröffnen, die wie Enzyme stereospezifisch reagieren. Die synthetische Erschließung neuer Wege zu chiralen Übergangsmetall-Systemen und die Darstellung solcher Substrate neuartiger Zusammensetzung ist daher von allgemeinem Interesse.

Problemstellung

Chirale Metallkomplexe der Elemente der IV. Nebengruppe mit pseudotetraedrischem Strukturgerüst (**1**) sind in großer Zahl bekannt³⁾. Die Nutzung ihrer Chiralitäts-eigenschaften ist jedoch begrenzt, da bei Ablösung der σ -Liganden (R^1, R^2) in **1** ein achirales gewinkeltes Metallocen-Fragment ($Cp(Cp - R)M$) zurückbleibt. Anders ist das bei den Komplexen **2** vom quadratisch-pyramidalen Strukturtyp. Hier bleibt bei beliebiger Nutzung oder Umwandlung der σ -Gruppierungen R die Metallchiralität der $CpM(X = CR - Y -)$ -Einheit erhalten. **Brunner** hat die Gültigkeit dieses Prinzips an zahlreichen Beispielen demonstriert^{1,4)}. Insbesondere die vielen Arbeiten an chiralen Verbindungen **2** der VI-B-Metalle haben wesentlich zur Entwicklung des heutigen Kenntnisstandes der Gesetzmäßigkeiten der chiralen Erkennung beigetragen⁵⁾.



Leider können die Erfahrungen mit Molybdän- und Wolframkomplexen nicht direkt zur Darstellung entsprechender Verbindungen **2**, z. B. des Zirconiums, genutzt werden. Die achiralen Isomeren **3**, deren Struktur sich von einer trigonal-bipyramidalen Geometrie ableitet, scheinen für das Metall der IV. Nebengruppe gegenüber der chiralen Struktur **2** begünstigt zu sein⁶⁾. Dies konnten wir kürzlich am Beispiel der (η -Cyclopentadienyl)(thiobenzamidato)zirconium-Komplexe **3a** ($M = Zr, X = S, R = p$ -Tolyl, $Y = N - CH_2Ph$) und **3b** ($Y = N - CH(CH_3)Ph$) zeigen^{7,8)}.

Formal würde der Austausch des 1,3- η -Heteroallyl-Liganden in **3** durch eine η^3 -Allylgruppierung zu einem chiralen Metallkomplex führen. Allerdings ist nach den

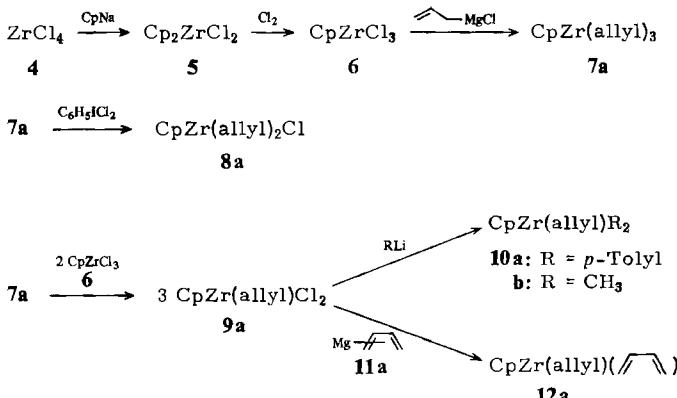
vielen in der Literatur beschriebenen Beispielen anzunehmen, daß für die Kombination eines cyclischen mit offenkettigen π -Liganden auch am „frühen“ Übergangsmetall Zirconium als Zentralatom eher eine Ligandenanordnung mit C_s -Symmetrie bevorzugt ist. Somit ist prinzipiell zu erwarten, daß der Ersatz des σ ,n-gebundenen Thiobenzamidato-Liganden in **3a,b** durch ein offenkettiges konjugiertes 4 π -Ligandsystem (z. B. η^3 -Allyl; η^4 -Dien) zur Bevorzugung des quadratisch-pyramidalen Strukturtyps führt. Chiralität am Metall resultiert dann bei Einführung eines Substituenten an C-1 der Allyleinheit, bzw. C-1, C-2 des Dienliganden.

Ein allgemeiner Zugang zu einem solchen System, dem (η^3 -Allyl)(η^4 -butadien)-(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium (**12a**) wird im folgenden beschrieben. Das Syntheseschema erlaubt die Einführung substituierter Allyl- und Dienliganden. Dies wird am Beispiel der chiralen Metallkomplexe (η^4 -Butadien)(η^3 -1-methylallyl)ZrCp (**12b**) und (η^3 -Allyl)(η^4 -isopren)ZrCp (**12c**) gezeigt.

Syntheseprinzip

Mono(cyclopentadienyl)zirconium-Systeme können prinzipiell durch Anwendung der üblichen nucleophilen Reaktionswege aufgebaut werden. So werden Mono(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)zirconium(IV)-trihalogenide in guter Ausbeute durch die metathetische Reaktion zwischen Zirconiumtetrachlorid und Pentamethylcyclopentadienyllithium erhalten^{9,10}. Das Stammsystem, das unsubstituierte Mono(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium-trichlorid (**6**)¹¹, ist jedoch auf diesem Wege nur nach umständlicher Reinigung und in kleinen Mengen hinreichend sauber als Ausgangsmaterial für weitere Reaktionssequenzen zu erhalten¹². Radikalische Reaktionswege sind zur Darstellung von **6** geeigneter^{13,14}. Wir konnten kürzlich zeigen, daß ein „Umweg“ über das Cp_2ZrCl_2 (**5**) eine einfache und saubere Überführung von ZrCl_4 in CpZrCl_3 (**6**) ermöglicht¹⁴. Die Radikalkettenchlorierung von **5** bei 20–25 °C in CCl_4 führt zu **6** und 1,2,3,4,5-Pentachlorcyclopentan. Das organische Reaktionsprodukt wird von **6**, das in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, durch mehrfaches Waschen mit CCl_4 und Pentan getrennt. Bei sorgfältiger Einhaltung der Reak-

Schema 1



tionstemperatur wird reines **6** in hoher Ausbeute (95%) als farbloser amorpher Feststoff erhalten (Schema 1).

Ausgehend von **6** erfolgt die Einführung der η^3 -Allylgruppe durch Umsetzung mit einem üblichen Allylanion-Äquivalent. Allerdings gelang es uns nicht, selektiv nur einen Allylliganden an das Zirconium-Metallzentrum zu binden. Reaktionen äquimolaler Mengen von **6** und Allylmagnesiumchlorid in Ether führten stets zu Gemischen von **6** mit den drei möglichen Substitutionsprodukten $\text{CpZr}(\text{allyl})_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 1-3$). Zur Synthese der Verbindung $\text{CpZr}(\text{allyl})_2\text{Cl}_2$ (**9a**) war daher wiederum eine erweiterte Reaktionssequenz nötig. Die Umsetzung von **6** mit Allylmagnesiumchlorid im Überschuß (≈ 3.2 Moläquiv.) lieferte $\text{CpZr}(\text{allyl})_3$ (**7a**), eine thermolabile Verbindung (eine unspezifische Zersetzung setzt oberhalb -20°C ein), die nach Umkristallisieren aus Pentan in Form roter Kristalle erhalten wurde (64%).

Prinzipiell kann die selektive Ablösung von Allylgruppierungen in **7a** durch Chlorierungsagentien bei tiefer Temperatur erreicht werden. So reagiert $\text{CpZr}(\text{allyl})_3$ mit 1 Äquiv. Phenyliod-dichlorid in Toluol bei -40°C unter Bildung von $\text{CpZr}(\text{allyl})_2\text{Cl}$ (**8a**). Durch Einsatz stöchiometrischer Mengen an **7a** und PhICl_2 ist so prinzipiell auch **9a** zugänglich. Das so erhaltene **9a** ist jedoch nur schwierig von dem gebildeten Iodbenzol abzutrennen. Eine Reihe von orientierenden Versuchen zeigt zudem, daß so hergestelltes $\text{CpZr}(\text{allyl})_2\text{Cl}_2$ nicht völlig frei von Beimischungen an anderen Verbindungen der Serie $\text{CpZr}(\text{allyl})_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 0-3$) ist. Dies erschwert in beträchtlichem Maße die Reinigung der aus **9a** synthetisierten, z. T. thermolabilen Organometallverbindungen.

Als günstigere Methode zur Darstellung des $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{zirconium-dichlorids}$ (**9a**) hat sich die Komproportionierungsreaktion von $\text{CpZr}(\text{allyl})_3$ mit zwei Äquivalenten CpZrCl_3 (**6**) erwiesen (Schema 1). Die langsame Ligandenaustauschreaktion (-40°C , 72 h Reaktionszeit) verläuft offenbar sehr sauber und vollständig. Sie hat dazu den offensichtlichen Vorteil, daß sich durch Umwandlung von **7a** und **6** praktisch die dreifache Menge an **9a**, bezogen auf das eingesetzte Ausgangsmaterial $\text{Tris}(\eta^3\text{-allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{zirconium}$ (**7a**), erhalten läßt.

Das so gebildete $\text{CpZr}(\text{allyl})\text{Cl}_2$ (**9a**) ist thermolabil, oberhalb -10°C tritt merkliche Zersetzung ein) haben wir nicht isoliert, sondern direkt bei tiefer Temperatur weiter umgesetzt. Die Reaktion mit zwei Äquivalenten *p*-Tolyl- bzw. Methylolithium führt zu **10a, b**. Das wie **7a** recht thermolabile gelbe $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{dimethylzirconium}$ (**10b**) wird aus Pentan (-80°C) kristallin erhalten (59%).

Die Umsetzung einer Suspension von **9a** mit „Butadien-Magnesium“ **11a**¹⁵ in Ether bei -40°C liefert schließlich $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^4\text{-butadien})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{zirconium}$ (**12a**) (Schema 1). **12a** erweist sich als thermisch deutlich beständiger als z. B. **10b**. Rot-violette Kristalle des sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen (Dien)zirconium(II)-Komplexes werden aus Pentan (-80°C) isoliert (70%).

Struktur und Isomerisierung

Die Strukturen der Mono(cyclopentadienyl)zirconium-Komplexe wurden durch IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen bestimmt. Die relative stereochemische Anordnung der Cp-Gruppierung und der offenkettigen π -Liganden ergibt sich aus den ¹H-NMR-Kern-Overhauser(NOE)-Differenzspektren. Die daraus abgeleitete Struktur

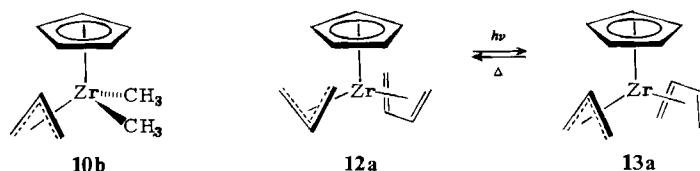
der Verbindung **12a** in Lösung (siehe unten) stimmt mit der durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmten Molekülstruktur überein¹⁶.

Tris(allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium (**7a**), eine Schlüsselsubstanz unserer Synthesesequenz (Schema 1), zeigt in Lösung ein dynamisches ^1H -NMR-Spektrum. Im IR-Spektrum werden dagegen charakteristische Banden für π -Allyl- und σ -Allyleinheiten gefunden. Nach Wilke¹⁷ ist damit der Allylkomplex **7a** als zugehörig zum σ - und π -dynamischen Typ zu rechnen. Bis(allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium-chlorid (**8a**) zeigt entsprechendes Verhalten ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -45°C : $\delta = 3.02$, d, 8H, 5.27 m, 2H, Allyl-dynamisch).

Ein analoges Aufspaltungsmuster des Allylliganden beobachtet man für (η^3 -Allyl)-(η^5 -cyclopentadienyl)bis(*p*-tolyl)zirconium (**10a**) im ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) bei $+35^\circ\text{C}$. Erniedrigung der Meßtemperatur führt hier jedoch im Gegensatz zu **7a** und **8a** sehr rasch zur Verbreiterung der Signale der Allylprotonen. Unterhalb -15°C werden deutlich getrennte Resonanzen *syn*- und *anti*-ständiger Methylenwasserstoffe registriert ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -55°C : $\delta = 5.25$, 1H, 3.85, 2H, 2.73, 2H, AMM'XX', η^3 -Allyl, Kopplungskonstanten: $^3J(3\text{S},4) = 8.5$ Hz, $^3J(3\text{A},4) = 16$ Hz, Bezeichnungsweise entsprechend Abb. 1). Für die Koaleszenztemperatur ergibt sich für die Automerisierung des Allylliganden in **10a** eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger_{-15^\circ\text{C}} = 12.4 \pm 0.3$ kcal/mol¹⁸.

Der Allylligand in $\text{CpZr}(\text{allyl})(\text{CH}_3)_2$ (**10b**) zeigt im ^1H -NMR-Spektrum entsprechendes dynamisches Verhalten ($\Delta G^\ddagger_{0^\circ\text{C}} = 13.2 \pm 0.3$ kcal/mol; „ausgefrorenes“ Spektrum bei -50°C : $\delta = 4.77$, 1H, 3.73, 2H, 2.56, 2H, AMM'XX', η^3 -Allyl, Kopplungskonstanten: $^3J(3\text{S},4) = 8.4$ Hz, $^3J(3\text{A},4) = 16.1$ Hz; 0.22, s, 6H, CH_3). Für Dialkyl(η^3 -allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Verbindungen **10** sind jedoch zwei isomere Strukturen möglich, die sich durch die relative Anordnung der beiden π -Liganden zueinander unterscheiden. ^1H -NMR-NOE-Differenzspektren des (η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylzirconiums bei -50°C belegen die räumliche Nachbarschaft der Cp-Protonen zum *meso*-Wasserstoff (4-H) des π -Allylliganden. Damit kommt dem nach Schema 1 hergestellten $\text{CpZr}(\eta^3\text{-allyl})(\text{CH}_3)_2$ die Struktur **10b** zu (Schema 2)^{19,20}.

Schema 2



Auch das Allyl(butadien)ZrCp (**12a**) zeigt dynamische NMR-Spektren. Die ^1H -NMR-Analyse zeigt, daß dieses Verhalten wiederum von der Automerisierung des Allylliganden herrührt. Im Vergleich zu den Allyl(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Komplexen **10** zeichnet sich die degenerierte Allylumlagerung in **12a** durch eine deutlich höhere Aktivierungsbarriere aus. Aus dem Übergang des AMM'XX'-Aufspaltungsmusters der Allyleinheit in ein AX_4 -System schätzen wir für die Koaleszenztemperatur eine Gibbsche Aktivierungsenergie von $\Delta G^\ddagger_{+105^\circ\text{C}} = 19.1 \pm 0.3$ kcal/mol für diesen Prozeß ab.

Der Butadienligand in **12a** liegt in der *s-cis*-Konformation vor. Alle vier Zentren des Kohlenstoffgerüstes sind an das Zentralmetall gebunden. Dies folgt aus den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten im ^{13}C - (siehe Tab. 1) und ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 2)²¹. Die relative Anordnung der drei π -Liganden kann aus den ^1H -NMR-NOE-Differenzspektren abgeleitet werden. Als auffallendstes Merkmal zeigen diese die enge räumliche Nachbarschaft der *meso*-Protonen des Dienliganden (2-H) zu 3S-H des Allylliganden an (Abb. 1 oben, Spektrum B). Dies und die Orientierung der Methylenwasserstoffe zu den Cp-Protonen (Spektrum C und D) weisen auf eine Struktur hin, bei der die beiden offenkettigen 4π -Liganden in einem quadratisch-pyramidalen Grundgerüst gleichsinnig zum apikalen Cp-Liganden angeordnet sind. Sie besetzen jeweils zwei Positionen der Basis und öffnen sich in Richtung auf den η^5 -Cyclopentadienylliganden (Schema 2)^{15b, 22, 23}.

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten der (η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -dien)zirconium-Verbindungen **12** und **13a, b**)

	Cp	Dien		Allyl		CH ₃
		C-1	C-2	C-3	C-4	
12a^{c)}	108.8	45.8	112.6	56.9	125.5	—
13a^{c)}	100.2	48.4	99.9	55.6	117.2	—
12b	108.7	49.1	111.9	45.6	128.0	18.7
		49.6	112.2	73.7		
13b	100.7	48.3	100.0	46.3	118.7	19.4
		49.9	105.9	77.4		
12c	108.6	45.6	110.0	56.5	125.2	26.1
		49.6	123.1	58.5		
13c	100.8	45.6	97.8	55.2	119.1	27.4
		54.1	114.1	57.5		

a) $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, $T = 310\text{ K}$ (**12**); $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, $T = 233\text{ K}$ (**13**), chemische Verschiebung rel. TMS, δ -Skala. — b) Bezeichnungsweise: siehe Abb. 1. — c) Kopplungskonstanten (Hz), **12a**: $^1J(\text{CH}) = 172$ (Cp), 143, 154 (C-1), 160 (C-2), 146, 160 (C-3), 153 (C-4); **13a**: $^1J(\text{CH}) = 172$ (Cp), 142, 158 (C-1), 156 (C-2), 150, 160 (C-3), 148 (C-4).

Tab. 2. Vergleich ausgewählter ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **12** und **13a, b**)

	Cp	1A-H	Dien		Allyl		CH ₃
			1S-H	2-H	3A-H	4-H	
12a^{c)}	6.04	—0.67	2.15	5.34	1.23	1.81	6.05
13a^{c)}	4.62	—1.57	3.62	5.12	0.94	3.26	6.08
12b	6.12	—0.80	2.12	5.38	0.89	1.30	5.78
		—0.52	1.74	5.56	1.96		1.35
13b	4.69	—1.53	3.67	5.15	0.83	2.91	5.81
		—1.23	3.27	5.15	1.51		1.98
12c	6.12	—0.71	1.94		1.20	1.54	5.90
		—0.65	1.94	5.09	1.49	1.98	
13c	4.65	—1.94	3.57		0.81	3.25	6.07
		—1.24	3.40	4.91	1.32	3.25	1.92

a) $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, $T = 233\text{ K}$ (**12a**, **13a-c**), 300 K (**12b, c**), chemische Verschiebung rel. TMS, δ -Skala. — b) Bezeichnungsweise: siehe Abb. 1. — c) Kopplungskonstanten (Hz), **12a**: $J(\text{H}, \text{H}) = 9.4$ (1S, 2); 11.0 (1A, 2); 8.7 (2, 2'); —7.6 (1S, 1A); 9.1 (3S, 4); 14.6 (3A, 4); 1.4 (3S, 3A). **13a**: $J(\text{H}, \text{H}) = 9.6$ (1S, 2); 14.0 (1A, 2); 9.0 (2, 2'); —7.4 (1S, 1A); 8.7 (3S, 4); 15.8 (3A, 4); 1.8 (3S, 3A).

Außer der Automerisierung des Allylliganden kann für **12a** noch eine weitere Umlagerungsreaktion beobachtet werden. Die Photolyse des nach Schema 1 bei Raumtemperatur erhaltenen (η^3 -Allyl)(η^4 -butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconiums in Pentan bei tiefer Temperatur ($\leq -20^\circ\text{C}$) führt rasch zur praktisch quantitativen Bildung des Isomeren **13a**. Diese Verbindung wird aus Pentan (-80°C) in ca. 80proz. Ausbeute isoliert.

Aus den NMR-Spektren (Tab. 1, 2)²⁴ sowie den $^1\text{H-NMR-NOE-Differenzspektren}$ (Abb. 1) ergibt sich die in Schema 2 gezeigte Struktur von **13a**: im Gegensatz zu **12a** öffnen sich in **13a** beide offenkettigen 4π -Liganden zur Basis des quadratisch-pyramidalen Grundgerüstes^{25,26}.

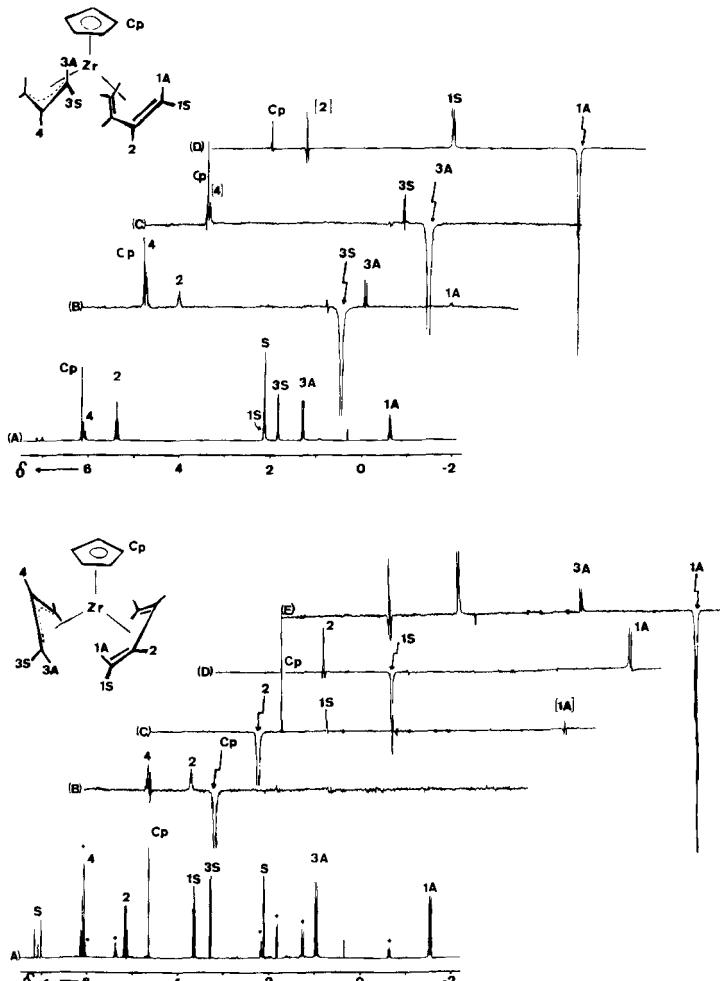
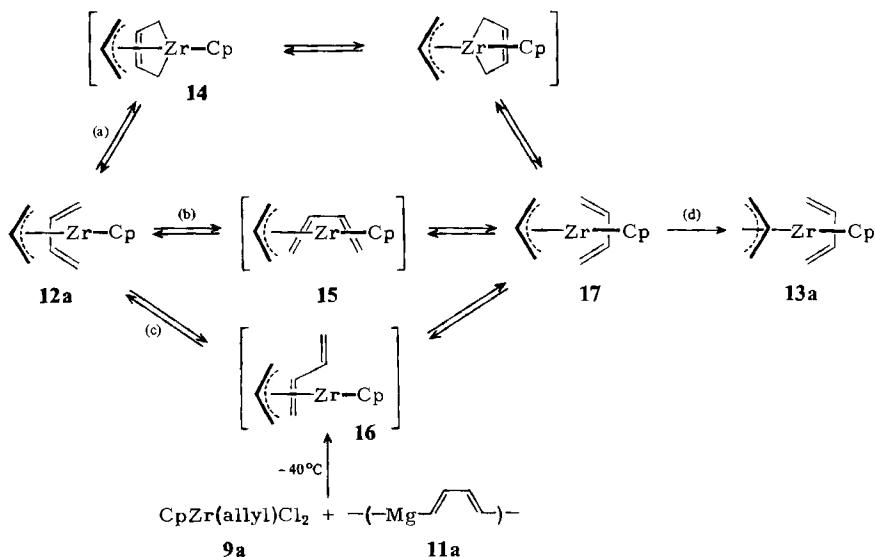


Abb. 1. $^1\text{H-NMR-Kern-Overhauser-Differenzspektren}$ von **12a** (oben) und **13a** (unten), $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, $T = 223\text{ K}$ (Signale von **12a** im Spektrum von **13a** sind * gekennzeichnet)

13a ist thermolabil. Bei Temperaturen oberhalb 0 °C lagert es sich rasch und quantitativ in das Isomere **12a** um. Die Umlagerung folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung mit $\Delta G_{10^\circ\text{C}}^\ddagger = 22.1 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$.

Nach den für (η^4 -Dien)metall-Komplexe bekannten Umlagerungsmechanismen^{21, 27-29} kann die intramolekulare Isomerisierung **12a** \rightleftharpoons **13a** auf drei formal verschiedenen Wegen erreicht werden. Die in Schema 3 skizzierten Reaktionswege unterscheiden sich grundlegend im molekularen Ablauf der „Drehung“ des Dienliganden. Während (b) die einfache Rotation der Dieneinheit beschreibt^{27, 28}, wechselt das CpZr(allyl)-Fragment in (a) die koordinierte Dienfläche (Ringinversionsmechanismus)^{21, 29}. Dabei repräsentieren die Strukturen **14** und **15** nicht notwendigerweise lokale Minima auf der (Allyl)(butadien)ZrCp-Hyperfläche³⁰. In (c) wird dagegen ein echtes Zwischenprodukt (**16**) auf dem Wege zu **17** durchlaufen³¹. Nachfolgende Allylumlagerung (d) führt dann zum beobachteten Endprodukt **13a**³².

Schema 3



Aus dem vorliegenden experimentellen Material kann für die Isomerisierung **12a** \rightleftharpoons **13a** nicht mit Sicherheit zwischen diesen drei verschiedenen Umlagerungstypen unterschieden werden. Wie wir an einem ähnlichen Reaktionssystem jedoch kürzlich zeigen konnten^{18c, 21d, 31, 33}, sollte sich allerdings das erwartete (η^2 -Butadien)zirconium-Intermediate des Reaktionsweges (c) unabhängig generieren lassen. **16** sollte als kurzlebiges Zwischenprodukt der Reaktion von **9a** mit „Butadien-Magnesium“ auftreten. In der Tat nimmt die Reaktion von $\text{CpZr}(\text{allyl})\text{Cl}_2$ (**9a**) mit dem Butadiendianion-Äquivalent **11a** unter kinetischer Kontrolle einen anderen Verlauf: bei hinreichend tiefer Temperatur ($\leq -30^\circ\text{C}$) kann in der thermisch induzierten Umsetzung eine Reaktionsverzweigung erkannt werden; es wird jetzt auch in der Dunkelreaktion das Produkt **13a** im Gemisch mit **12a** (55:45) erhalten.

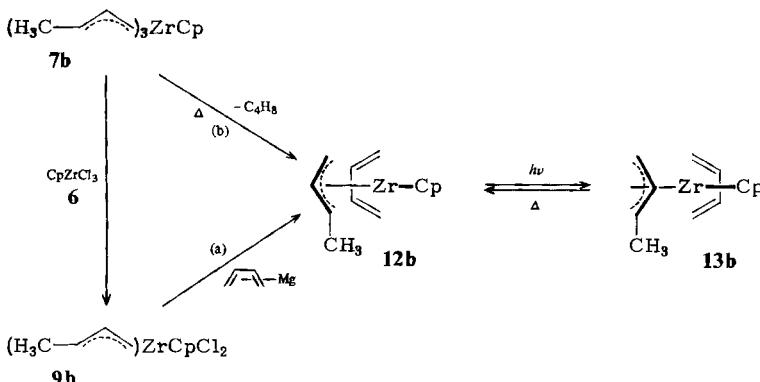
Chirale CpZr(allyl)(dien)-Komplexe

Die Einführung eines Substituenten an C-1, C-2 des Dienliganden oder C-3 der Allyleinheit des (η^3 -Allyl)(η^4 -butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium-Systems führt zu chiralen Metallkomplexen, die sich von den Grundsystemen **12a** und **13a** ableiten. Bei ähnlichem kinetischen Verhalten bezüglich der Umlagerung **13** → **12** wie auch der Allylautomerisierung lässt sich die Bildung chiraler Strukturen sehr einfach NMR-spektroskopisch nachweisen. Dies haben wir an zwei Beispielen, (η^4 -Butadien)(η^3 -1-methylallyl)ZrCp (**12b**, **13b**) und (η^3 -Allyl)(η^4 -isopren)ZrCp (**12c**, **13c**) verifiziert.

Die Synthese des (η^4 -Butadien)(η^3 -1-methylallyl)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium-Komplexes **12b** erfolgte nach einer Schema 1 entsprechenden Reaktionssequenz. Die Umsetzung von (η^5 -Cyclopentadienyl)zirconium-trichlorid mit Crotylmagnesiumchlorid in Ether führt zum (η^5 -Cyclopentadienyl)tris(1-methylallyl)zirconium (**7b**). Diese Verbindung ist sehr temperaturempfindlich. Sie zersetzt sich oberhalb -20°C . Die langsame Komproportionierung mit CpZrCl_3 (Schema 4) zum $\text{CpZr(1-methylallyl)Cl}_2$ (**9b**) muß dennoch bei dieser Temperatur (-20°C) durchgeführt werden und erfordert lange Reaktionszeiten (96 h). Anschließende Umsetzung mit „Butadien-Magnesium“ liefert das bei Raumtemperatur unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß stabile **12b** nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Pentan in ca. 30proz. Ausbeute.

Wie an vielen Beispielen dokumentiert, ist die Umwandlung 1-Alkyl-substituierter η^3 -Allyl- in η^4 -1,3-Dienliganden durch Wasserstoffabstraktion eine sehr günstige Reaktion³⁴⁾. Wie *de Liefde Meijer* et al. zeigten, erfolgt die intramolekulare Variante dieser Reaktion gerade ausgehend von Bis(1-methylallyl)-Komplexen „früher“ Übergangsmetalle oftmals sehr leicht³⁵⁾. Die niedrige Aktivierungsbarriere dieser Reaktion ist der Grund für die Thermolabilität von **7b**. Dies haben wir zu einer Alternativsynthese von **12b** genutzt (Schema 4, Weg b). Die kontrollierte Thermolyse von **7b** in Pentan bei -5°C (72 h) liefert **12b** in deutlich erhöhter Ausbeute (65%).

Schema 4



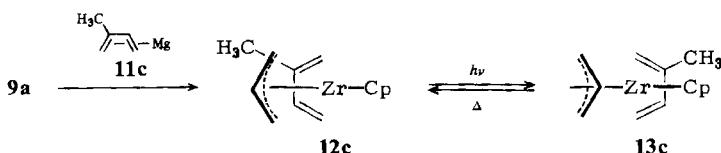
Die NMR-Spektren (Tab. 1, 2) weisen der substituierten Verbindung **12b** eine **12a** analoge Struktur zu. Die Ausbildung eines Chiralitätszentrums gibt sich in den ^{13}C -NMR-Spektren an der „Verdopplung“ der Absorptionssignale der Kohlenstoffe

C-1 und C-2 des Dienliganden zu erkennen. Die Anwesenheit diastereotoper Dien-Methyleneinheiten zeigt sich in den ^1H -NMR-Spektren am Auftreten jeweils deutlich unterschiedlicher Paare von Signalen für 1A-H und 1S-H. Dazu treten zwei um 0.18 ppm getrennte Absorptionen der *meso*-Wasserstoffe (2-H) der η^4 -Butadien-Einheit auf.

Die Photolyse von **12b** ($[\text{D}_8]$ Toluol, -40°C) führt zu **13b** (siehe Tab. 1, 2). **13b** lagert sich in einer thermisch induzierten Reaktion mit $\Delta G_{10^\circ\text{C}}^\ddagger = 21.5 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ zu **12b** um.

(η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -isopren)zirconium (**12c**) wurde durch Umsetzung von **9a** mit „Isopren-Magnesium“ **11c**³⁶ hergestellt. Auch diese Mono(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(II)-Verbindung ist bei Raumtemperatur beständig. Bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht bildet sich quantitativ das thermolabile Isomere **13c** (Schema 5). Die thermisch induzierte Rückreaktion zu **12c** erfolgt hier etwas leichter als bei den Verbindungen **13a, b** ($\Delta G_{10^\circ\text{C}}^\ddagger$ (**13c** \rightarrow **12c**) = $19.6 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$). Chiralität wird sowohl für **12c** als auch für **13c** am Vorliegen diastereotoper Allyl-Methylen-einheiten im ^{13}C - (zwei verschiedene C-3-Resonanzsignale) wie auch im ^1H -NMR-Spektrum (3A-H) festgestellt (Tab. 1, 2).

Schema 5



Bleibt zu prüfen, wie beständig die Chiralitätsinformation der substituierten Allyl-(1,3-dien)ZrCp-Komplexe ist. Die degenerierte Allylumlagerung des (η^3 -Allyl)(η^4 -dien)-ZrCp-Systems verläuft über eine (η^1 -Allyl)zirconium-Zwischenstufe, führt also zum Verlust der Chiralitätsinformation. Die thermische Stabilität der thermodynamisch begünstigten Isomeren **12b** und **12c** ist gerade hinreichend, um diesen Prozeß durch Registrierung der ^1H -NMR-Spektren bei erhöhter Meßtemperatur qualitativ nachzuweisen. Eine detaillierte Linienformanalyse der dynamischen NMR-Spektren zur Bestimmung kinetischer Parameter wurde nicht durchgeführt. Qualitativ wird jedoch für das (Butadien)(η^3 -1-methylallyl)ZrCp (**12b**) die Koinzidenz der Allylautomerisierung (3S-H/3A-H-Äquilibrierung, Koaleszenztemperatur T_c (60 MHz) $\approx 75^\circ\text{C}$) mit dem 1A-H/1A'-H, 1S-H/1S'-H-Austausch am Butadienliganden ($T_c \approx 60^\circ\text{C}$) auf der NMR-Zeitskala festgestellt. Der entsprechende Prozeß kann beim (η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -isopren)zirconium (**12c**) am Übergang des komplexen Aufspaltungsmusters der vier chemisch verschiedenen Allyl-Methylenwasserstoffe in ein verbreiteretes Dublett ($T_c \approx 90^\circ\text{C}$) erkannt werden.

Es erscheint uns interessant, solche chiralen Systeme³⁷ für die katalytische C-C-Verknüpfung von α -Olefinen vom *Ziegler-Natta*-Typ zu verwenden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: Die Darstellung und Handhabung organometallischer Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argon-Atmosphäre (Schlenk-Technik). Vor Gebrauch wurden die verwendeten Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren absolutiert und mit dem Schutzgas gesättigt. – Verwendete Geräte: Varian NV 14, Bruker WP 80 FT, WP 250 FT und WH 400 FT NMR-Spektrometer, Perkin-Elmer Infrarot-Gitterspektrometer 681. – Schmelzpunkte (Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparat, Büchi) sind nicht korrigiert. – Elementaranalysen wurden von der Fa. Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/Ruhr, durchgeführt. – Zirconocen-dichlorid (**5**), Allylmagnesiumchlorid, Crotymagnesiumchlorid sowie die Reagenzien „Butadien-Magnesium“ (**11a**) und „Isopren-Magnesium“ (**11c**) wurden nach Literaturangaben hergestellt und charakterisiert^{15,36,38,39}. Die Darstellung von CpZrCl_3 (**6**) durch Chlorierung von Cp_2ZrCl_2 (**5**) wurde kürzlich von uns beschrieben¹⁴.

*Tris(allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(IV) (**7a**):* 3.0 g (11.5 mmol) (η^5 -Cyclopentadienyl)-zirconium-trichlorid (**6**) werden in 100 ml gekühltem Ether (-60°C) suspendiert. Dazu gibt man bei -78°C tropfenweise im Laufe von 1 h 80 ml einer 0.45 M etherischen Allylmagnesiumchlorid-Lösung (36 mmol). Die dunkelrote Reaktionslösung wird noch 30 min bei -40°C gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel bei -35°C i. Vak., nimmt den Rückstand bei -35°C in 180 ml Pentan auf (1 h röhren!) und filtriert. Aus dem klaren dunkelroten Filtrat kristallisieren 2.0 g (64%) **7a** bei -80°C aus. Das Produkt zersetzt sich merklich in Lösung oberhalb -20°C , im festen Zustand oberhalb -10°C . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -78°C): $\delta = 5.10$ (s; 5 H, Cp), 5.27 (m; 3 H) und 2.95 (d; 12 H, Allyl-dynamisch). – IR (Cyclohexan, komp., $+7^\circ\text{C}$): $\nu = 1595$ (σ -Allyl), 1535 cm^{-1} (π -Allyl).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Zr}$ (279.5) Ber. C 60.16 H 7.21 Gef. C 60.06 H 7.06

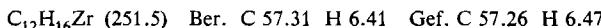
*Bis(allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium-chlorid (**8a**):* 1.4 g (5.0 mmol) **7a** werden bei -40°C in 15 ml Toluol gelöst. Dazu gibt man in kleinen Portionen im Laufe von 30 min 1.37 g (4.9 mmol) Phenyliod-dichlorid⁴⁰. Die gelb-orange gefärbte Lösung wird bei -40°C filtriert und auf -80°C abgekühlt. Durch Zugabe von 150 ml kaltem Pentan (-80°C) wird das Produkt ausgefällt. Man filtriert bei -80°C ab, wäscht einmal mit 5 ml kaltem Pentan (-80°C) nach und trocknet i. Vak., Ausb. 1.0 g (73%). **8a** ist sehr temperaturempfindlich. Oberhalb -15°C tritt auch im festen Zustand sehr rasch Zersetzung ein. In Lösung sollte **8a** stets unterhalb -30°C aufbewahrt werden. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -45°C): $\delta = 5.62$ (s; 5 H, Cp), 5.27 (m; 2 H) und 3.02 (d; 8 H, Allyl-dynamisch).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClZr}$ (273.9) Ber. C 48.23 H 5.52 Gef. C 47.39 H 5.73

*Allyl(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium-dichlorid (**9a**):* 0.53 g (1.9 mmol) **7a** werden bei -40°C in 80 ml Ether gelöst. Die dunkelrote Lösung wird bei -40°C in ein Schlenk-Gefäß transferiert, das 1.0 g (3.8 mmol) festes CpZrCl_3 (**6**) enthält. Die entstehende Suspension röhrt man 72 h bei -40°C , wobei die Farbe des Reaktionsgemisches von Rot nach Tiefgelb umschlägt. So erhält man eine Suspension von $\text{CpZr}(\text{allyl})\text{Cl}_2$ (**9a**), die ohne eine weitere Charakterisierung für weitere Reaktionen eingesetzt wird.

*(η^3 -Allyl)(η^4 -butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium (**12a**):* Zu der wie oben hergestellten Suspension von 1.5 g (5.7 mmol) **9a** in 80 ml Ether gibt man bei -40°C eine Suspension von 1.3 g (5.7 mmol) „Butadien-Magnesium“ \cdot 2 THF (**11a**) in 40 ml Ether. Man röhrt 90 min bei -40°C . Während dieser Zeit tritt ein Farbwechsel der Reaktionsmischung von Tiefgelb nach Dunkelrot ein. Anschließend wird das Lösungsmittel bei -40°C i. Vak. entfernt. Der dunkelrote Rückstand wird bei Raumtemp. in 100 ml Pentan aufgenommen (1 h röhren!). Man filtriert von unlöslichen Verunreinigungen ab. Die klare dunkelrote Pentanlösung wird langsam (5 – 8 h) von Raumtemp.

auf -80°C abgekühlt. Das Produkt fällt in Form rotvioletter Kristalle an, Ausb. 1.0 g (70%), Schmp. 54°C . – NMR-Spektren: Tab. 1, 2. – IR (Cyclohexan, komp.): 1510 cm^{-1} (π -Allyl).



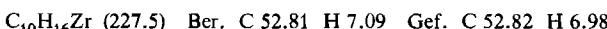
Photolyse der (η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -1,3-dien)zirconium-Komplexe (12 \rightarrow 13)

1.0 g (4.0 mmol) **12a** wird bei Raumtemp. in 350 ml Pentan gelöst. Man belichtet die Lösung 2 h unter kräftigem Rühren bei -40°C (Philips HPK 125, Pyrex-Filter). Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bei -40°C fällt das Photoisomere **13a** in Form eines braunroten amorphen Festkörpers an. Nach Wiederauflösen in Pentan bei -40°C wird das Produkt bei -80°C in kristalliner Form erhalten, Ausb. 0.8 g (80%). Die Verbindung wurde durch ihre NMR-Spektren (siehe Tab. 1, 2) sowie chemisch durch Umlagerung zu **12a** charakterisiert. Die Geschwindigkeit der Umlagerung **13a** \rightarrow **12a** wurde NMR-spektroskopisch (Lösung von **13a** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) bei 10°C durch Integration der Cp-Resonanzen des Ausgangsmaterials **13a**, des Produktes **12a** sowie eines Standardsignals (TMS) zu bestimmten Zeiten ermittelt.

Die photochemische Isomerisierung von **12b, c** zu **13b, c** erfolgte durch Bestrahlung etwa 10proz. Lösungen der Ausgangsmaterialien in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ in abgeschmolzenen 5-mm-NMR-Röhrchen. Die Umlagerung verläuft in beiden Fällen nahezu quantitativ. Die thermolabilen Produkte **13b** und **c** wurden nicht isoliert. Sie wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert (siehe Tab. 1, 2). Reaktionsgeschwindigkeiten der Umlagerungen **13b** \rightarrow **12b** und **13c** \rightarrow **12c** wurden analog **13a** bestimmt.

Reaktion von Allyl(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium-dichlorid (9a) mit „Butadien-Magnesium“ bei tiefer Temperatur: Eine Suspension von 0.75 g (2.80 mmol) **9a** in 50 ml Ether wird aus 0.49 g (1.86 mmol) **6** und 0.26 g (0.93 mmol) **7a** durch Komproportionierung wie oben beschrieben hergestellt (-40°C , 72 h). Dazu gibt man bei -78°C 0.65 g (2.96 mmol) „Butadien-Magnesium“ $\cdot 2\text{ THF}$ (**11a**), suspendiert in 10 ml Ether. Im Laufe von 2 h wird die Reaktionsmischung auf -50°C erwärmt. Dabei färbt sich das Gemisch dunkelrot. Man lässt den Niederschlag absitzen und entnimmt bei -50°C 5 ml der dunkelroten etherischen Lösung. Das Lösungsmittel wird bei -45°C i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird bei -45°C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ aufgenommen. Man lässt wiederum eine geringe Menge an Niederschlag absitzen und bestimmt dann $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bei -50°C das Verhältnis **13a/12a** durch Integration der Cp-Signale (55:45).

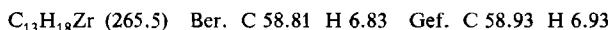
(η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylzirconium (10b): Zu einer Suspension von 1.8 g (6.8 mmol) **6** in 100 ml Ether gibt man bei -40°C eine Lösung von 0.84 g (3.0 mmol) **7a** in 20 ml Ether. Man röhrt 72 h bei -40°C . Zu der resultierenden hellgelben Suspension gibt man im Laufe von 1 h bei -78°C 6.5 ml einer 3 M etherischen Methylmagnesiumbromid-Lösung (19.5 mmol). Man röhrt kurz nach und entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. bei -40°C (diese Temperatur darf nicht überschritten werden, da sich das Produkt sonst teilweise zersetzt). Der gelbe Rückstand wird 30 min bei -40°C mit 70 ml Pentan gerührt. Es wird bei -40°C filtriert und die klare hellgelbe Pentanlösung auf -80°C gekühlt. Das noch leicht verunreinigte Produkt scheidet sich in Form eines gelben kristallinen Feststoffes ab, Ausb. 1.2 g (59%). Analysenreines **10b** erhält man nach zweimaligem Umluftkristallisieren aus Pentan. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -50°C): $\delta = 5.62$ (s; 5 H, Cp), 4.77 (1 H), 3.73 (2 H) und 2.56 (2 H, η^3 -Allyl), 0.22 (s; 6 H, CH_3).



(η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)bis(4-methylphenyl)zirconium (10a) wurde analog **10b**, ausgehend von 1.44 g (5.47 mmol) **6** und 0.76 g (2.73 mmol) **7a** mit 60 ml einer 0.275 M *p*-Tolyl-lithium-Lösung (16.5 mmol) in insgesamt 140 ml Ether hergestellt. Nach Filtration, Abziehen eines Teils des Solvens i. Vak. und Abkühlen auf -80°C erhält man **10a** in Form eines gelblich gefärbten Pulvers, Ausb. 0.45 g (15%). Im Gegensatz zu **10b** konnte hier das Rohprodukt

(>90% sauber) nicht weiter gereinigt werden. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -55°C): $\delta = 7.02$ (AA'BB', 8H), 2.17 (s; 6H, *p*-Tolyl), 5.75 (s; 5H, Cp), 5.25 (1H), 3.85 (2H), 2.73 (2H, η^3 -Allyl).

(η^3 -Allyl)/(η^5 -cyclopentadienyl)/(η^4 -isopren)zirconium (12c): Zu einer Suspension von 1.5 g (5.6 mmol) **9a** in 80 ml Ether gibt man bei -40°C eine Suspension von 1.3 g (5.6 mmol) „Isopren-Magnesium“ \cdot 2 THF (**11c**) in 20 ml Ether. Man röhrt 2 h bei -40°C . Dabei tritt ein Farbwechsel von Gelb nach Dunkelrot ein. Das Lösungsmittel wird bei -40°C i. Vak. entfernt. Man röhrt den dunkelroten Rückstand bei Raumtemp. während 1 h mit 100 ml Pentan auf und filtriert. Die klare dunkelviolette Pentanlösung wird bis zur beginnenden Trübung eingeengt und anschließend 2 d bei -80°C gehalten. **12c** fällt dabei in Form eines roten amorphen Festkörpers an, Ausb. 0.7 g (50%), Schmp. 40°C . – NMR-Spektren: Tab. 1, 2. – IR (Cyclohexan, komp.): 1510 cm^{-1} (π -Allyl).

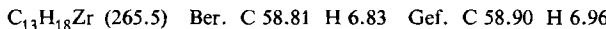


(η^5 -Cyclopentadienyl)tris(1-methylallyl)zirconium (7b): 1.4 g (5.4 mmol) **6** werden bei -60°C in 50 ml Ether suspendiert. Dazu gibt man im Laufe von 90 min 28 ml einer 0.62 M etherischen Crotylmagnesiumchlorid-Lösung (17.4 mmol). Dabei färbt sich die Reaktionsmischung allmählich dunkelrot. Man filtriert bei -40°C . Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bei -40°C verbleibt ein dunkelroter Rückstand, der während 1 h mit 50 ml Pentan bei -40°C aufgerührt wird. Man filtriert erneut bei -40°C , entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und erhält **7b** als ein rotes, viskoses Öl. Die sehr temperatur-, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung wird ohne weitere Reinigung und Charakterisierung direkt zur Synthese von **12b** eingesetzt.

(η^4 -Butadien)/(η^5 -cyclopentadienyl)/(η^3 -1-methylallyl)zirconium (12b)

Methode a: 1.2 g (3.8 mmol) **7b** werden bei -40°C in 100 ml Ether gelöst. Diese Lösung gibt man zu 2.0 g (7.6 mmol) **6**. Anschließend wird die Reaktionsmischung während 96 h bei -20°C gerührt. Dabei ist ein Farbwechsel von Dunkelrot nach Gelb zu beobachten. Zu der resultierenden Suspension gibt man bei -40°C eine Suspension von 2.5 g (11.5 mmol) „Butadien-Magnesium“ \cdot 2 THF (**11a**) in 20 ml Ether. Man röhrt 2 h bei -40°C und entfernt das Lösungsmittel anschließend bei 0°C i. Vak. Der braun-rote Rückstand wird bei Raumtemp. 1 h mit Pentan gerührt. Man filtriert und kühlt das rot-violette Pentanfiltrat auf -80°C . **12b** fällt als dunkelroter Feststoff aus. Man kristallisiert einmal aus Pentan um (-80°C), Ausb. 0.9 g (30%).

Methode b: Eine Lösung von 1.2 g (3.8 mmol) **7b** in 80 ml Pentan wird 72 h bei -5°C gerührt. Man filtriert von einem braunen Rückstand ab und entfernt das Lösungsmittel bei Raumtemp. i. Vak. Man nimmt den Rückstand bei -30°C in möglichst wenig Pentan auf und entfernt evtl. nicht gelöstes Material durch Filtration bei -30°C . Bei -80°C fällt **12b** in Form dunkelroter Kristalle an, Ausb. 0.65 g (65%), Schmp. 55°C (Zers.). – NMR-Spektren: Tab. 1, 2. – IR (Cyclohexan, komp.): 1540 cm^{-1} (π -Allyl).



- ¹⁾ *H. Brunner*, Angew. Chem. **95**, 921 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 897 (1983); *G. Wilke*, J. Organomet. Chem. **200**, 349 (1980); und dort angegebene Lit.
- ²⁾ *W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn* und *H.-J. Vollmer*, Angew. Chem. **88**, 688 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 629 (1976); *A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn* und *H.-J. Vollmer*, Angew. Chem. **88**, 689 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 630 (1976); *H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer* und *R. Woldt*, Angew. Chem. **92**, 396 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 390 (1980); Adv. Organomet. Chem. **18**, 99 (1980); *W. Kaminsky*, Nachr. Chem. Tech. Lab. **29**, 373 (1981); *K. Weissermel* und *H. Cherdron*, Angew. Chem. **95**, 763 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 764 (1983); und dort zitierte Lit.

- 3) *J. C. Leblanc, C. Moise und J. Tirouflet, Nouv. J. Chim.* **1**, 211 (1977).
- 4) *H. Brunner, Top. Curr. Chem.* **56**, 65 (1975); *Chem. Unserer Zeit* **11**, 157 (1977); *Acc. Chem. Res.* **12**, 250 (1979); *Adv. Organomet. Chem.* **18**, 151 (1980).
- 5) *H. Brunner, G. Agrifoglio, I. Bernal und M. W. Creswick, Angew. Chem.* **92**, 645 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 641 (1980); *H. Brunner, G. Agrifoglio, R. Benn und A. Rufińska, J. Organomet. Chem.* **217**, 365 (1981); *H. Brunner und R. Lukas, Chem. Ber.* **112**, 2528 (1979); *M. G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner und J. Wachter, J. Organomet. Chem.* **137**, 329 (1977); *R. Benn, A. Rufińska und G. Schroth, ebenda* **217**, 94 (1981); *H. Brunner, G. Riepl, R. Benn und A. Rufińska, ebenda* **253**, 93 (1983).
- 6) Diese achirale Molekülgeometrie tritt bei den gut untersuchten Komplexen der Metalle der VI. Nebengruppe unseres Wissens nicht als eine stabile Grundzustandsstruktur auf; sie ist dort allenfalls bei Zwischenprodukten der thermisch induzierten Racemisierung von Bedeutung; *H. Brunner und W. A. Herrmann, Chem. Ber.* **106**, 632 (1973); *H. Brunner, W. A. Herrmann und J. Wachter, J. Organomet. Chem.* **107**, C11 (1976); *H. Brunner und J. Wachter, Angew. Chem.* **88**, 342 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 316 (1976); *Chem. Ber.* **110**, 721 (1977); *H. Brunner, E. Bauer und J. Wachter, ebenda* **111**, 379 (1978).
- 7) *K. Berg und G. Erker, J. Organomet. Chem.* **263**, 37 (1984).
- 8) Eine ähnliche Beobachtung wurde bei einem CpTi-System gemacht: *J. R. Dilworth, I. A. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner und I. Jibril, J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1368.
- 9) *P. T. Wolczanski und J. E. Bercaw, Organometallics* **1**, 793 (1982); *J. R. Wengrovius und R. R. Schrock, J. Organomet. Chem.* **205**, 319 (1981).
- 10) Zum elektronischen Einfluß von Cp-Methylgruppen auf die Reaktivität von (η^5 -Cyclopentadienyl)metall-Komplexen siehe: *D. C. Calabro, J. L. Hubbard, C. H. Blevins II, A. C. Campbell und D. L. Lichtenberger, J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6839 (1981); *F. G. Bordwell und M. J. Bausch, ebenda* **105**, 6188 (1983); *P. G. Gassman, D. W. Macomber und J. W. Hershberger, Organometallics* **2**, 1470 (1983).
- 11) *U. Giannini und S. Cesca, Tetrahedron Lett.* **1960**, 19; *G. A. Razuvaev, V. N. Latyaeva, L. I. Vyshinskaya und G. A. Kilyakova, Zh. Obshch. Khim.* **36**, 1491 (1966) [Chem. Abstr. **66**, 11022s (1967)]; *L. G. Cannell, J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6867 (1972); *M. L. H. Green und C. R. Lucas, J. Organomet. Chem.* **73**, 259 (1974); *P. B. Brindley und M. J. Scotton, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 419.
- 12) *A. F. Reid und P. C. Wailes, J. Organomet. Chem.* **2**, 329 (1964); *C. L. Sloan und W. Barber, J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1364 (1959).
- 13) *N. J. Wells, J. C. Huffman und K. G. Caulton, J. Organomet. Chem.* **213**, C17 (1981); *J. H. Wengrovius, R. R. Schrock und C. S. Day, Inorg. Chem.* **20**, 1844 (1981).
- 14) *G. Erker, K. Berg, L. Treschanke und K. Engel, Inorg. Chem.* **21**, 1277 (1982).
- 15a) *K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda und H. Tani, J. Organomet. Chem.* **113**, 201 (1976). – 15b) *S. S. Wreford und J. F. Whinney, Inorg. Chem.* **20**, 3918 (1981), und dort angegebene Lit.
- 16) Kurzmitteilung: *G. Erker, K. Berg, C. Krüger, G. Müller, K. Angermund, R. Benn und G. Schroth, Angew. Chem.* **96**, 445 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 455 (1984).
- 17) *E. G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle und G. Wilke, J. Organomet. Chem.* **97**, 183 (1975).
- 18) Vgl.: 18a) *H.-J. Kablitz und G. Wilke, J. Organomet. Chem.* **51**, 241 (1973). – 18b) *H.-J. Kablitz, R. Kallweit und G. Wilke, J. Organomet. Chem.* **44**, C49 (1972). – 18c) *G. Erker, K. Engel, U. Dorf und J. L. Atwood, Angew. Chem.* **94**, 915 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 913 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1974.
- 19) Eine solche *syn*-Anordnung der π -Liganden (*syn*-Stellung bezüglich des *meso*-Wasserstoffs (4-H) des Allylliganden zur Cp-Gruppierung) stellt wohl eher die Ausnahme dar. Weitere Beispiele: 19a) *R. Kallweit, Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum 1974; D. J. Brauer und C. Krüger, First European Crystallogr. Conf. Bordeaux (1973), Abstr. A5.* – 19b) *M. L. H. Green, J. Knight und J. A. Segal, J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2189.
- 20) Beispiele für die häufigere entgegengesetzte Orientierung (*anti*) dieser π -Liganden: 20a) *M. L. H. Green und P. L. I. Nagy, J. Chem. Soc.* **1963**, 189. – 20b) *M. Cousins und M. L. H. Green, J. Chem. Soc.* **1963**, 889; *M. L. H. Green und A. N. Stear, J. Organomet. Chem.* **1**, 230 (1964). – 20c) *C. G. Hull und M. H. B. Stiddard, J. Organomet. Chem.* **9**, 519 (1967); *R. F. Heck, J. Org. Chem.* **28**, 604 (1963). – 20d) *J. L. Roustan, C. Charrier, J. Y. Mérour, J. Benaim und C. Giannotti, J. Organomet. Chem.* **38**, C37 (1972). – 20e) *K. Jonas und V. Wiskamp, Z. Naturforsch., Teil B* **38**, 1113 (1983); *V. Wiskamp, Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum 1981.* – 20f) *E. O. Fischer, H. P. Kögl und P. Kuzel, Chem. Ber.* **93**, 3006 (1960).
- 21a) *G. Erker, K. Engel, C. Krüger und A.-P. Chiang, Chem. Ber.* **115**, 3311 (1982). – 21b) *R. Benn und G. Schroth, J. Organomet. Chem.* **228**, 71 (1982). – 21c) *G. Erker, K. Engel,*

- C. Krüger und G. Müller, *Organometallics* **3**, 128 (1984). – ^{21d)} G. Erker, C. Krüger und G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **24**, im Druck.
- 22) Sehr häufig werden Komplexverbindungen dieses allgemeinen Strukturtyps beobachtet, siehe z. B.: ^{22a)} A. Immirzi und G. Allegro, *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 120 (1969). – ^{22b)} C. Krüger und Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **33**, 59 (1971). – ^{22c)} D. A. Whiting, *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 379 (1972). – ^{22d)} M. L. H. Green, L. C. Mitchard und W. E. Silverthorn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1952. – ^{22e)} G. Huttner, D. Neugebauer und A. Razavi, *Angew. Chem.* **87**, 353 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 352 (1975). – ^{22f)} C. van Soest, A. van der Ent und E. C. Royers, *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 527 (1973). – ^{22g)} J.-Z. Liu und R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3737 (1982). – ^{22h)} R. L. Harlow, P. J. Krusic, R. J. McKinney und S. S. Wreford, *Organometallics* **1**, 1506 (1982).
- 23) Ausnahmen (*syn,anti*-Anordnung der offenkettigen π -Liganden): A. N. Nesmeyanov und I. I. Kritskaya, *J. Organomet. Chem.* **14**, 387 (1968); A. Bond, B. Lewis und M. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1109; H. Yasuda, K. Mashima, T. Okamoto und A. Nakamura, *XI. Internat. Conf. Organomet. Chem.*, Pine Mountain, GA, USA (1983), Abstr. 79.
- 24) Vgl.: G. Erker, K. Engel und P. Vogel, *Angew. Chem.* **94**, 791 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 776 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1746.
- 25) Weitere Beispiele: W. J. Highcock, R. M. Mills, J. L. Spencer und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 128; siehe auch Lit. 18a,b).
- 26) Trotz sorgfältiger Suche ergaben sich in den NMR-Spektren keine Hinweise auf die Bildung nennenswerten Mengen (< 1%) der weiteren möglichen geometrischen Isomeren des (η^3 -Allyl)-(η^4 -butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium-Systems unter den angewandten Bedingungen.
- 27) L. Kruczynski und J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 932 (1974); *Inorg. Chem.* **15**, 3140 (1976); C. G. Kreiter, S. Stüber und L. Wackerle, *J. Organomet. Chem.* **66**, C49 (1974); M. A. Busch und R. J. Clark, *Inorg. Chem.* **14**, 226 (1975); S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge und J. P. Jesson, *J. Organomet. Chem.* **168**, C25 (1979); M. Kotzian, C. G. Kreiter und S. Özkar, ebenda **229**, 29 (1982).
- 28) J. W. Faller und A. M. Rosan, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4858 (1977).
- 29) 29a) G. Wilke, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.* **3**, 1 (1979); G. Wilke und L. Stehling, unveröffentlicht. – ^{29b)} W. H. Hersh, F. J. Hollander und R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5834 (1983).
- 30) Siehe jedoch: ^{30a)} G. K. Barker, M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1839. – ^{30b)} G. Wilke und W. Gausing, unveröffentlicht; W. Gausing, Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum 1979. – ^{30c)} M. F. Lappert, T. R. Martin, J. L. Atwood und W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 476.
- 31) U. Dorf, K. Engel und G. Erker, *Organometallics* **2**, 462 (1983).
- 32) Da die Gibbssche Aktivierungsenergie für die Isomerisierung **13a** → **12a** und die degenerierte Allylumlagerung in **12a** in der gleichen Größenordnung liegen, ist die Reihenfolge in Schema 3 nicht mit Sicherheit festzulegen, d. h., es ist nicht auszuschließen, daß die Allylumlagerung (zu **17'**) der formalen Dienrotations vorgelagert ist.
- 33) ^{33a)} G. Erker, K. Engel, J. L. Atwood und W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **95**, 506 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 434 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 678. – ^{33b)} G. Erker und U. Dorf, *Angew. Chem.* **95**, 800 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 777 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1120.
- 34) S. G. Davies, „Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis“, Pergamon Press, Oxford 1982.
- 35) ^{35a)} A. Zwijnenburg, H. O. van Oven, C. J. Groenenboom und H. J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **94**, 23 (1975); J. Blenkers, H. J. de Liefde Meijer und J. Teuben, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **99**, 216 (1980); *J. Organomet. Chem.* **218**, 383 (1981); *Organometallics* **2**, 1483 (1983); J. Blenkers, Dissertation, Univ. Groningen 1982.
- 36) H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee und A. Nakamura, *Organometallics* **1**, 388 (1982), und dort zitierte Lit.
- 37) B. E. R. Schilling, R. Hoffmann und J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 592 (1979); R. D. Adams, D. F. Chodosh, J. W. Faller und A. M. Rosan, ebenda **101**, 2570 (1979); S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge und J. P. Jesson, ebenda **101**, 3874 (1979).
- 38) J. J. Eisch und R. B. King, „Organometallic Synthesis“, Vol. 1, Academic Press, New York 1965.
- 39) R. E. Benson und B. C. McKusick, *Org. Synth., Coll. Vol. IV* (N. Rabjohn, Ed.), 746 (1963).
- 40) H. J. Lucas und E. R. Kennedy, *Org. Synth., Coll. Vol. III* (E. C. Horning, Ed.), 482 (1964).