

Zur Carbonylierung von Zirconocenhydrid-Komplexen

Gerhard Erker ^{**a}, Kurt Kropp ^a, Carl Krüger ^{**b} und An-Pei Chiang ^{***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/Ruhr

Eingegangen am 11. November 1981

Die Reaktion der η^2 -Acylzirconocen-Komplexe **1** mit den oligomeren Zirconocenhydriden $(Cp_2ZrH_2)_x$ (**3**) oder $(Cp_2ZrClH)_x$ (**4**) führt zu zweikernigen μ -Aldehyd-zirconocenhydrid-Komplexen **2**. Die molekulare Geometrie eines Beispiels dieser Verbindungsklasse, des μ -Acetaldehyd-zirconocendihydrids **2c**, im Kristall wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestimmt. Eine in Lösung rasch verlaufende degenerierte „dyotrope“ Umlagerung der Substrate **2c** und **e** kann durch dynamische ¹H-NMR-Spektroskopie erkannt werden. Die Umsetzung des zweikernigen Dihydrids **2e** mit Kohlenmonoxid führt schließlich zum Endiolatkomplex **15-cis**. Der Mechanismus dieser reduktiven Kupplung zweier CO-Moleküle am Substrat **2e** wird durch die nachgewiesenen Zwischenprodukte abgesteckt. Dem isolierten (η^2 -Formaldehyd)zirconocen-Komplex **11** kommt eine Schlüsselrolle bei dieser Umwandlung des Kohlenmonoxids zu.

On the Carbonylation of Zirconocene Hydride Complexes

The reaction of η^2 -acylzirconocene complexes **1** with oligomeric zirconocene hydrides $(Cp_2ZrH_2)_x$ (**3**) or $(Cp_2ZrClH)_x$ (**4**) yields binuclear μ -aldehyde-zirconocene hydride complexes **2**. The molecular geometry of an example of this type of compound, the μ -acetaldehyde-zirconocene dihydride **2c**, in the crystalline state was determined by X-ray analysis. A degenerate „dyotropic“ rearrangement of substrates **2c** and **e** proceeding fast in solution can be detected by dynamic ¹H NMR spectroscopy. Reaction of the dinuclear dihydride **2e** with carbon monoxide eventually yields the endiolate complex **15-cis**. The mechanism of this process of a reductive coupling of two CO molecules by substrate **2e** can be traced by several established intermediates. The isolated (η^2 -formaldehyde)zirconocene complex **11** appears to have a key function in this transformation of carbon monoxide.

Das Problem der spezifischen reduktiven Kupplung des CO-Moleküls erfährt in letzter Zeit eine erhöhte Beachtung¹⁾. Der Modellcharakter der Carbonylierungsreaktionen von Hydridverbindungen vergleichsweise elektropositiver Metalle zum Verständnis solcher C – C-Verknüpfungsreaktionen wurde in den vergangenen Jahren wiederholt betont^{2,3)}. Besonders die unter sehr milden Bedingungen verlaufende Bildung von Zirconium-endiolat-Komplexen durch Umsetzung von $(\eta^5-C_5Me_5)_2ZrH_2$ mit CO bzw. $(\eta^5-$

***) Röntgen-Strukturanalyse.

****) Ständige Anschrift: Lanchow Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanchow, China.

$C_5Me_5)_2Zr(CO)_2$ ist ausführlich mechanistisch diskutiert worden³⁾. Die hohe Reaktivität dieser Substrate beschränkt jedoch die Menge der experimentellen Observablen und läßt so eine Entscheidung zwischen den verschiedenen postulierten Reaktionswegen direkt nicht zu. Um einen detaillierten Einblick in die Reaktionsabläufe solcher Systeme zu erhalten, haben wir eine Reihe neuartiger zweikerniger Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(IV)-hydride hergestellt und ihr Verhalten bei der Reaktion mit Kohlenmonoxid untersucht.

Synthesen und Charakterisierung zweikerniger μ -Aldehyd-zirconocenhydride

Umsetzungen von Lösungen der η^2 -Acyl-zirconocen-Verbindungen **1a–f** mit den suspendierten oligomeren Zirconiumhydrid-Komplexen $(Cp_2ZrH_2)_x$ (**3**) bzw. $(Cp_2ZrClH)_x$ (**4**) führen zu den zweikernigen Zirconocenhydriden **2a–e**, die sämtlich dem gleichen Substanztyp angehören. Unter den Reaktionsbedingungen findet ein rascher Austausch von Halogenid- und Hydridliganden statt⁴⁾. So erklärt sich die spezifische Bildung nur jeweils eines Reaktionsproduktes ausgehend von jedem der verwendeten Ausgangssubstrate, gleichgültig, ob der Hydridkomplex **3** oder **4** als Reagenz verwendet wurden (s. Abb. 1). Wir haben so z. B. das Produkt **2a** durch Umsetzung von η^2 -Acetyl(methyl)zirconocen (**1a**) mit **3** synthetisiert. Diese Verbindung wird ebenfalls bei der Reaktion von **1a** mit **4** erhalten; allerdings entsteht dabei zusätzlich eine äquimolare Menge Cp_2ZrCl_2 (**5**).

Rasch verlaufende Cl/H-Austauschreaktionen haben auch die Bildung halogenfreier zweikerniger Zirconocendihydride **2c–e** beim Einsatz der η^2 -Acyl-zirconocenhalogenide **1c–e** zur Folge. Bei der Verwendung von **3** als Reaktionspartner wird als ein weiteres Reaktionsprodukt $(Cp_2ZrXH)_x$ identifiziert⁵⁾, entsprechende Umsetzungen mit **4** liefern eine äquimolare Menge $Cp_2Zr(X)Cl$ ($X = Cl, I$) (Abb. 1).

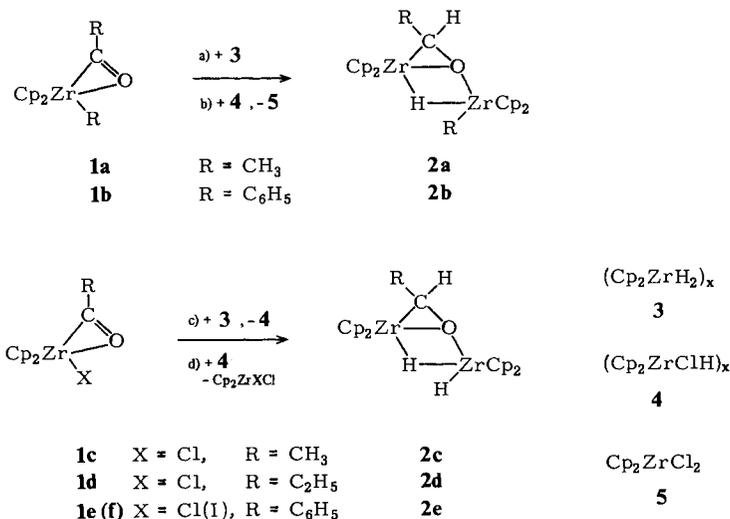


Abb. 1. Synthesen der zweikernigen Zirconocenhydrid-Komplexe **2a–e**

Die farblosen kristallinen Komplexe **2a** – **e** sind durchweg thermisch recht stabil und wurden meist hinreichend rein für eine chemische und spektroskopische Charakterisierung erhalten. Die Kristalle von **2c** ließen eine Röntgenstrukturanalyse zu.

Im Kristall sind zwei kristallographisch unterschiedliche Spezies vorhanden. Diese können angenähert als verschiedene Cyclopentadienyl-Rotamere aufgefaßt werden. Sie zeigen nur geringfügige Unterschiede der übrigen geometrischen Parameter (s. Tab. 1) und stellen sicherlich chemisch äquivalente Beschreibungen der molekularen Struktur von **2c** dar (s. Abb. 2).

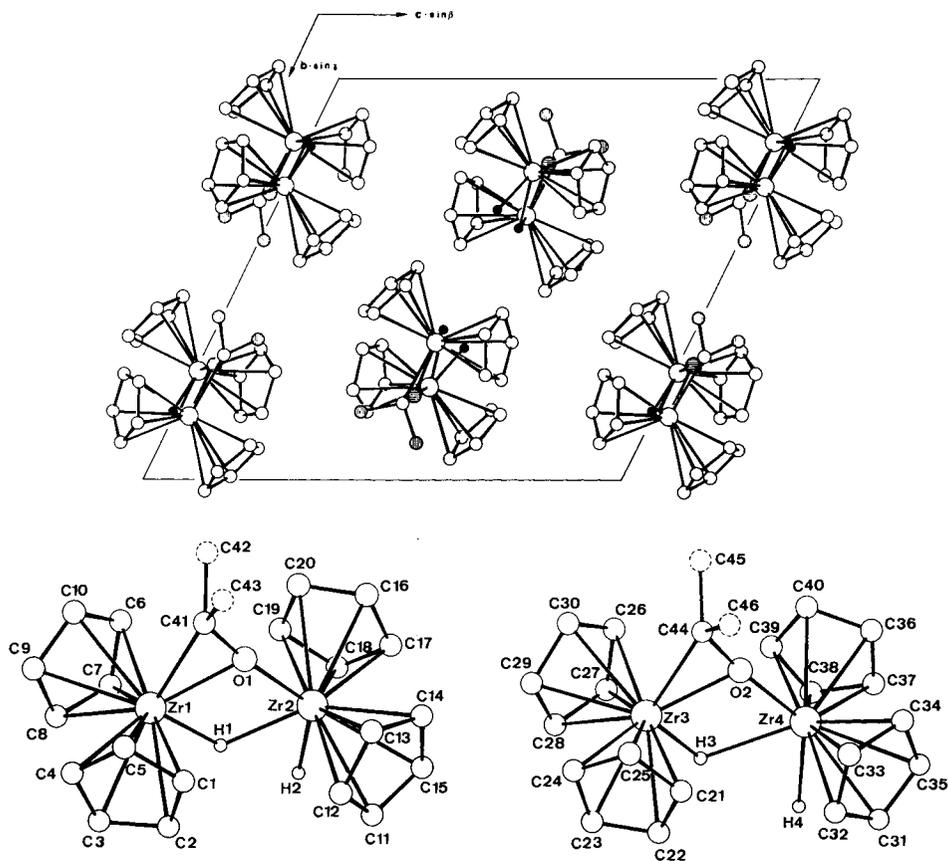


Abb. 2. Struktur des zweikernigen μ -Acetaldehyd-zirconocenhydrids **2c**: ORTEP-Darstellung und Anordnung der beiden kristallographisch unabhängigen Spezies in der Elementarzelle

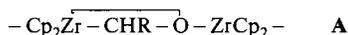
Die beiden gewinkelten Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium-Einheiten haben „normale“ Bindungswinkel und -abstände⁷⁾. Sie zeigen ähnliche strukturelle Eigenschaften, sind aber chemisch verschieden durch die Verknüpfung mit den weiteren Liganden. Diese sind – in Übereinstimmung mit den allgemein beobachteten Bindungsverhältnissen pseudotetraedrischer gewinklter Metallocene⁸⁾ – sämtlich durch Bindungen in der

Überbrückung zum zweiten Metallzentrum (Zr2) erfolgt durch das Sauerstoffatom dieses Liganden (Zr2–O 2.137 Å, \angle C41–O–Zr2 = 175°). Carbonylsauerstoff und -kohlenstoff des μ - $\eta^1(O)$, η^2 -Acetaldehydliganden sind mit den Hydridwasserstoffen und den beiden Metallzentren in einer Ebene angeordnet.

Formal könnte man einen Komplex dieser Struktur als ein Addukt zweier hypothetischer koordinativ ungesättigter Monomere, Zirconocendihydrid und (η^2 -Acetaldehyd)-zirconocen, beschreiben, deren Verbindung zur Besetzung der noch freien lateralen Koordinationsstellen beider Zirconocengruppierungen führt¹³⁾ (Abb. 2). Durch diese Art der Verbrückung wird die koordinative Absättigung beider Metalloceneinheiten unter Ausnutzung ihrer normalen Bindungsmöglichkeiten erreicht⁸⁾.

Im IR-Spektrum von **2c** werden zwei Metallhydridabsorptionen [ν = 1540, 1320 cm^{-1} (br., ms)]¹⁴⁾ neben den typischen Banden der Metalloceneinheiten¹⁵⁾ beobachtet. Die chemische Verschiebung stellt ein zuverlässiges Indiz für die Bindungsweise hydridischer Wasserstoffe in Zirconocenkomplexen dar^{3,16)}: im ¹H-NMR-Spektrum von **2c** wird die Absorption des μ -Hydridliganden bei δ = –1.62 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 13.8 Hz, 1 H) gefunden¹⁴⁾. Das Signal bei δ = 4.2 (1 H, d, $^2J_{\text{HH}}$ = 13.8 Hz) ist dem terminalen Hydridliganden zuzuordnen³⁾.

Auffallend im ¹H-NMR-Spektrum ist die ausgeprägte Hochfeldverschiebung des „Aldehydprotons“ (δ = 2.42). Während der Kohlenstoff der Methylgruppe im üblichen Bereich absorbiert [δ = 24.0, q, $^1J_{\text{CH}}$ = 125.5 Hz], erscheint die ¹³C-Resonanz des „Aldehyd-Kohlenstoffs“ bei vergleichsweise hohem Feld¹⁰⁾. Wir beobachten eine als Ausdruck des „Dreiringcharakters“ interpretierbare relativ große Kopplung zum benachbarten Wasserstoff [δ = 76.1, d, $^1J_{\text{CH}}$ = 152 Hz]¹⁸⁾. Die Struktureinheit **A**



kann neben den charakteristischen Absorptionssignalen des Brückenliganden sowohl im ¹³C- als auch im ¹H-NMR-Spektrum am Auftreten von jeweils vier Cp-Singulets erkannt werden.

Die Zirconocendihydride **2d, e** zeigen **2c** vergleichbare Spektren (s. Tab. 2). Für diese Komplexe, wie auch die Monohydride **2a, b** sowie **2f** und **g**¹⁹⁾, sind entsprechende Strukturen zu vermuten.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Dihydrids **2e** bei erhöhter Temperatur (60 MHz, [D₁₀]Xylol) zeigt, daß die Eigenschaften dieser Verbindung nicht vollständig durch die vorgeschlagene statische Struktur beschrieben werden. Oberhalb +85°C wird eine rasch zunehmende Verbreiterung der Signale sowohl der Cyclopentadienylprotonen als auch der Hydridwasserstoffe beobachtet. Weitere Temperaturerhöhung führt zur paarweisen Koaleszenz der Cp-Resonanzen bei +96 bzw. +120°C. Im limitierenden Hochtemperaturspektrum bei +140°C resultiert nur noch ein Signal für diese Protonen. Die rasche Zersetzung von **2e** unter diesen Bedingungen verhindert die Lokalisierung der gemittelten Hydridabsorption bei hoher Temperatur. Nach Abkühlen unter +85°C wird wieder das Ausgangs-Spektrum beobachtet. Für den chemischen Prozeß, der zur Äquilibrierung sowohl der Cyclopentadienylgruppen als auch der Hydridwasserstoffe führt, ergibt sich aus der Koaleszenz der Signale der Cp-Liganden eine Aktivierungsbarriere¹⁸⁾ von $\Delta G_{96^\circ\text{C}}^* \approx 20 \text{ kcal mol}^{-1}$. Für **2c** können wir ¹H-NMR-spektroskopisch ein entsprechendes dynamisches Verhalten nachweisen. Die Geschwindigkeit des Aus-

Tab. 2. Spektroskopische Daten zweikerniger μ -Aldehyd-zirconocenhydrid-Komplexe **2a-g**
 $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})(\text{RCHO})\text{Zr}(\text{Cp}_2\text{X})]$

R	X	$^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ -NMR ^{a)}		Strukturteil A			μH	H(X)	J(Hz)	[CHO, ($^1J_{\text{CH}}$)]	IR ^{b)} Hydrid	
		CPA	Solv.	CpB	CHR	CPA						
a	CH ₃	C ₆ D ₆	5.60	5.53	5.37	5.35	1.53	-0.60	(0.56) ^{e)}	(1.1) ^{d)}	[72.7]	1460
		[C ₆ D ₆]	109.6	109.0	103.9	103.4						
b	Ph		5.70	5.68	5.55	5.17	3.9	-0.12	-			1460
c	CH ₃	C ₆ D ₆	5.50	5.20	5.40	5.20	2.42	-1.62	4.2	13.8 ^{e)}		1540
		[C ₆ D ₆]	104.7	104.0	103.8	103.4					[76.1 (152) ^{g)}]	1320
d	C ₂ H ₅	C ₆ D ₆	5.58	5.53	5.31	5.30	2.3	-1.55	4.3	13.6 ^{e)}		1545
		[C ₆ D ₆]	104.9	104.1	103.7	103.4						1325
e	Ph	C ₆ D ₆	5.67	5.42	5.26	5.03	3.55	-1.40	4.3	13.5 ^{e)}		1560
		[C ₆ D ₆]	105.5	105.4	104.4	104.1					[80.5 (156.6) ^{g)}]	1350
f	Ph		6.20	5.98	5.74	5.33	4.17	+0.27	-			
g	Ph		5.84	5.67	5.50	5.03	3.93	-0.54	-			

a) Rel. TMS, δ . - b) Lösungen in C₆D₆ (kompensiert), cm⁻¹, alle Hydridbanden sind ungewöhnlich breit. - c) CH₃. - d) $^3J_{\text{HH}}$. - e) $^2J_{\text{HH}}$. - f) -50°C. - g) $^1J_{\text{CH}}$, aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum („gated decoupled“).

 Tab. 3. NMR-spektroskopische Bestimmung der Aktivierungsbarriere zweikerniger μ -Aldehyd-zirconocendihydride **2c** und **e** [$\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})(\text{RCHO})\text{Zr}(\text{Cp}_2\text{H})$]^{a)}

R	$\Delta\delta$ (Hz)	T_c (°C) ^{b)}	ΔG^\ddagger (kcal mol ⁻¹)
2c	CH ₃		
	Cp	+105	19.6 19.8
2e	Ph	$\approx +140$ ^{e)}	$\approx 19-20$
	Cp	+120 +96	19.8 19.9

a) In [D₁₀]-*o*-Xylol. - b) Koaleszenztemperatur. - c) Bei +25°C gemessen. - d) $J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz. - e) Abgeschätzt. - f) Bei +34°C bestimmt.

tauschprozesses kann hier auch aus der Koaleszenz der Hydridresonanzen abgeschätzt werden. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergeben sich übereinstimmende Werte für die Gibbs-Aktivierungsenergie des Prozesses der Äquilibration der Cp-Liganden und der Hydridwasserstoffe dieses Komplexes (Tab. 3).

Carbonylierung der Zirconocenhydride

Die zweikernigen Zirconocenhydrid-Komplexe **2c**–**e** werden bei Raumtemperatur unter erhöhtem CO-Druck (100 bar) rasch carbonyliert. Aus **2c** und **d** entstehen komplexe Gemische organometallischer Verbindungen, deren Trennung und Aufklärung bisher nicht gelang. Die Reaktion von (μ -Benzaldehyd)(Cp₂ZrH)₂ (**2e**) mit CO führt unter diesen Bedingungen zur spezifischen Bildung nur eines Produktes. Die Anwesenheit der Struktureinheit **A** (hier $-\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{O}-\text{CHPh}-\text{ZrCp}_2-$) folgt aus den Hydrolyseprodukten Cp₂ZrCl₂ und Benzylalkohol und den NMR-Spektren (Tab. 4). Die Protonen einer Methylengruppe [¹³C-NMR: $\delta = 95.1$ (t, $J_{\text{CH}} = 139.8$ Hz)] sind, vermutlich durch das Chiralitätszentrum in **A**, nicht äquivalent [¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.61$ (v_A), 4.24 (v_B) (2H, AB-System, $J = 14.9$ Hz)].

Tab. 4. ¹H[¹³C]-NMR-Daten der Carbonylierungsprodukte [Cp₂Zr(RCHO)(L)ZrCp₂] des Zirconocenhydrids **2e**^{a)}

Verbindung	R	Solv.	Cp _A		Cp _B		RCHO	L	
11	Ph	C ₆ D ₆ [CDCl ₃]	5.88 109.6	5.72 108.5	5.65 108.3	5.51 107.9	3.82 80.2 ^{c)}	2.75 65.9 ^{d)}	2.34 ^{b)}
6	H	CDCl ₃ [CDCl ₃]		5.75 107.4			2.70 ^{e)} 69.2 ^{f)}		
14	Ph	CDCl ₃ [CDCl ₃]	6.15 110.0	6.03 109.7	5.93 109.5	5.64 108.7	4.24 83.5 ^{h)}	4.61 95.1 ⁱ⁾	4.24 ^{g)}
15	Ph	C ₆ D ₆ [CDCl ₃]	6.14 113.2	5.95 111.7	5.71 109.3	5.48 108.8	4.44 77.0 ^{l)}	^{k)} 137.4	131.5 ^{m)}

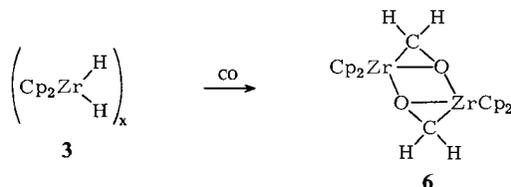
a) Chemische Verschiebung rel. TMS, δ . – b) CH₂O. – c) d, ¹J_{CH} = 157.9 Hz. – d) t, ¹J_{CH} = 152.6 Hz. – e) L = RCHO = CH₂O. – f) t, ¹J_{CH} = 151.5 Hz. – g) COCH₂O, AB, ²J_{HH} = 14.9 Hz. – h) d, ¹J_{CH} = 156.6 Hz. – i) t, ¹J_{CH} = 139.8 Hz. – k) cis-OCH=CHO, ¹H-NMR-Signale nicht eindeutig zuzuordnen. – l) d, ¹J_{CH} = 150 Hz. – m) dd, ¹J_{CH} = 181, ²J_{CH} = 17.7 Hz.

Aus dem IR-Spektrum kann das Vorliegen eines für Zirconocenkomplexe ungewöhnlichen η^1 -Acylliganden ($\nu_{\text{C=O}} = 1665 \text{ cm}^{-1}$) abgeleitet werden^{8,21–23}. Wir schlagen **14** als Struktur des erhaltenen zweikernigen Zirconocenkomplexes vor (s. Abb. 3).

14 ist thermisch recht empfindlich. Schon bei kurzzeitigem Erhitzen auf 75 °C bei Normaldruck in benzolischer Lösung wird die Abspaltung von Kohlenmonoxid und Bildung eines neuen Zirconocenkomplexes beobachtet²⁴. Im IR-Spektrum kann diese Reaktion am Verschwinden der C=O-Bande von **14** verfolgt werden. Die Kernresonanzspektren zeigen das Vorliegen der unveränderten Struktureinheit **A** im Reaktionsprodukt an (Tab. 4). Daneben finden sich nur noch die Absorptionen einer Methylengruppe [¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 65.9$ (t, $J_{\text{CH}} = 152.6$ Hz)], die nach Vergleich mit den NMR-Daten von **2a**–**e** in Übereinstimmung mit den zu erwartenden Werten für eine η^2 -Aldehyd-, hier η^2 -Formaldehydzirconocen-Gruppierung, sind. Bei der Reaktion mit

HCl liefert dieser Komplex Methanol neben Benzylalkohol. Diese Beobachtungen sind durch die Bildung eines $(Cp_2Zr)_2(\mu-\eta^1(O), \eta^2\text{-Benzaldehyd})(\mu-\eta^1(O), \eta^2\text{-Formaldehyd})$ -Komplexes **11** als das Reaktionsprodukt der Thermolyse von **14** zu erklären²⁵⁾.

Einen Formaldehydkomplex vergleichbarer Zusammensetzung erhielten wir bei der Reaktion einer Suspension des oligomeren Zirconocendihydrids **3** mit Kohlenmonoxid. Aus dem resultierenden Gemisch von Carbonylierungsprodukten konnten wir eine Verbindung isolieren, die bei Behandlung mit HCl neben Cp_2ZrCl_2 nur noch Methanol als organisches Abbauprodukt liefert. Die erhaltene Substanz zeigt sehr einfache Spektren (s. Tab. 4). Das 1H -NMR-Spektrum mit nur zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 5:1 bleibt bis $-130^\circ C$ in CH_2Cl_2 unverändert. Wir schlagen für diesen Formaldehydkomplex die **11** analoge „dimere“ Struktur **6** vor.



Bei Raumtemperatur wird aus **11** durch die Reaktion mit CO unter Druck (100 bar) **14** zurückgebildet. Diese Beobachtung weist **11** die Rolle eines Intermediates der Bildung von C–C-Verknüpfungsprodukten des Kohlenmonoxids bei der Carbonylierung von **2e** zu.

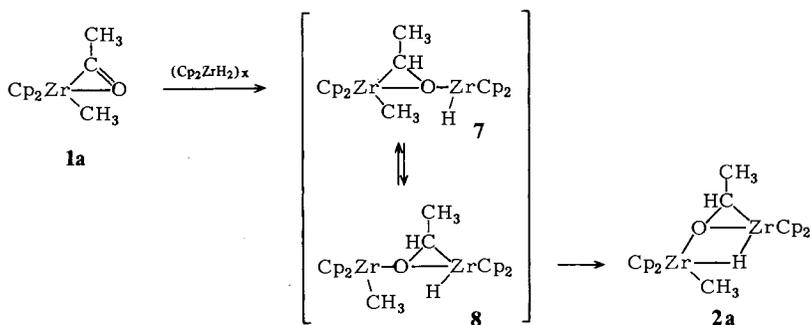
Eine thermisch induzierte Umlagerung von **14** kann beobachtet werden, wenn durch geeignete Reaktionsbedingungen die sonst rasche Decarbonylierung zu **11** verhindert wird. Erhitzt man **14** in einer CO-Atmosphäre (150 bar) 18 Stunden auf $70^\circ C$, so entsteht ein neuer, thermisch stabiler Zirconocenkomplex **15**. Die Anwesenheit der unveränderten Einheit **A** in **15** wird NMR-spektroskopisch festgestellt (Tab. 4).

Die Thermolyse hat zur Umlagerung des zweiten Brückenliganden ($-CO-CH_2-O-$) in eine Endiolatgruppierung ($-O-CH=CH-O-$) geführt. Die ungewöhnlich große $^2J_{CH}$ -Kopplungskonstante²⁶⁾ läßt auf eine *cis*-konfigurierte Doppelbindung dieses Liganden²⁷⁾ in **15** schließen. Dem stabilen Endprodukt der Reaktionssequenz ausgehend vom Zirconocendihydrid **2e** und Kohlenmonoxid kommt damit die metallacyclische Struktur **15-cis** zu.

Schlußfolgerungen

Das Produkt **2a** der Umsetzung des η^2 -Acetyl(methyl)zirconocens (**1a**) mit dem Zirconocendihydrid **3** kann erst nach der Umlagerung des erwarteten Additionsproduktes **7** zu **8** gebildet werden.

Unsere Beobachtungen bei der Thermolyse von **2c** und **e** stützen das Postulat vergleichsweise rasch ablaufender „dyotroper“ Umlagerungen²⁸⁾, die der Bildung der zweikernigen Hydridkomplexe vorgelagert sind. Ein Intermediärprodukt **9**, dessen Struktur die dyotrope Umlagerung zu einem degenerierten Prozeß macht, ist formal durch die Öffnung der Hydridbrücke des Komplexes **2e** zugänglich. Die NMR-spektroskopisch beobachtete Äquilibrierung der Hydridwasserstoffe sowie der Cp-Liganden in **2c** und **e** kann zwanglos durch einen solchen bei Temperaturen oberhalb $+85^\circ C$ auf

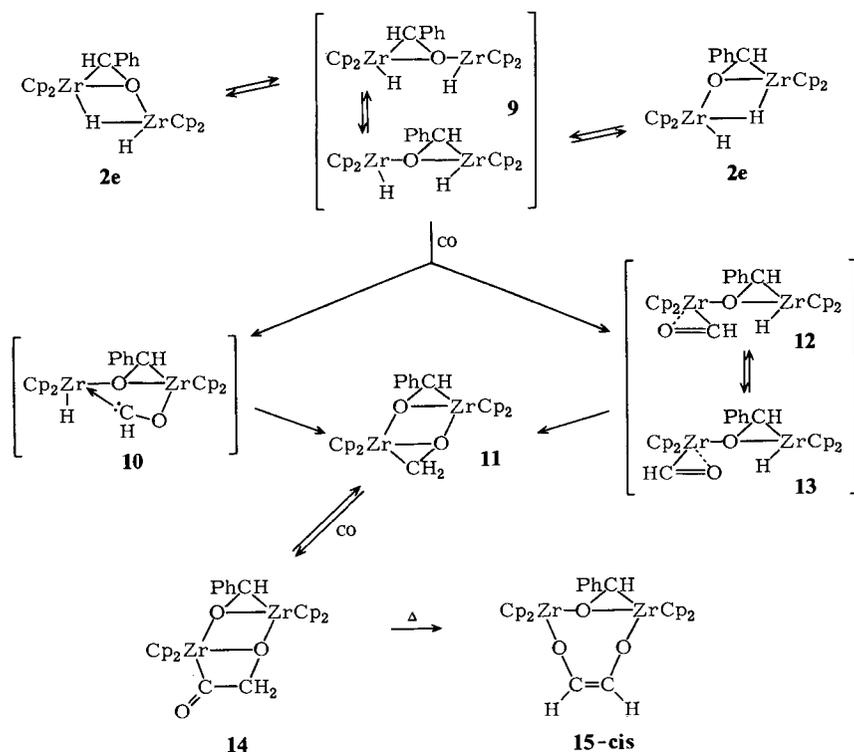


der NMR-Zeitskala rasch verlaufenden intramolekularen Austausch der (Cp_2ZrH) -Gruppierungen auf der Stufe von **9** verstanden werden²⁹⁾.

Zur Carbonylierung des koordinativ gesättigten Zirconiumhydrid-Komplexes **2e** erscheint die vorgelagerte Bildung einer zur CO-Anlagerung befähigten koordinativ ungesättigten Spezies wie **9** erforderlich. Zur Bildung des Carbonylierungsproduktes von **9**, des Formaldehydkomplexes **11**, sind unterschiedliche Reaktionsfolgen denkbar (s. Abb. 3). Zum einen kann die Reaktion des koordinierten Kohlenmonoxids (Zr^1-CO) mit dem Hydridliganden des zweiten Zirconiumatoms (Zr^2-H) erfolgen^{2,27)}. Der so gebildete Carbenkomplex **10** stabilisiert sich durch Hydridverschiebung und $\text{Zr}-\text{O}$ -Bindungsbildung zu **11**. Dies entspricht dem heute weitgehend akzeptierten „intermolekularen“ Verlauf der Reaktion von Metallhydriden mit CO, der die für späte Übergangsmetalle thermodynamisch ungünstige intermediäre Bildung eines Formylkomplexes umgeht³⁰⁾.

Es sind jedoch dann Zweifel an einem solchen Reaktionsverlauf erlaubt, wenn die besonderen Eigenschaften der verwendeten Metallkomplexe eine zusätzliche Stabilisierung der Formylintermediate ermöglicht. Wir haben bei der Insertion von Kohlenmonoxid in die Zirconium-Kohlenstoff- σ -Bindung gezeigt, daß gleichzeitig mit der Wanderung des σ -Liganden an benachbartes koordiniertes CO die Ausbildung der günstigen $\text{Zr}-\text{O}$ -Wechselwirkung erfolgt⁸⁾, die zur direkten Bildung des resultierenden η^2 -Acylzirconocen-Komplexes führt. Der Energiegewinn durch die Zirconium-Sauerstoff-Bindungsbildung^{4,31)} macht einen entsprechenden Reaktionsverlauf zu einer attraktiven Alternative für die „Insertion“ von Kohlenmonoxid in die $\text{Zr}-\text{H}$ -Bindung³²⁾. Ausgehend von **9** führt diese Reaktion zu einer Gleichgewichtsmischung der η^2 -Formylzirconocen-Komplexe **12** und **13**, die sich jedoch der direkten experimentellen Beobachtung entziehen, da ihnen in der Reaktion des η^2 -Formylliganden mit dem benachbarten Zirconiumhydrid³³⁾ ein attraktiver intramolekularer Weg zur Bildung des η^2 -Formaldehydzirconocen-Komplexes **11** zur Verfügung steht (Abb. 3).

Für die Bildung der Carbonylierungsprodukte des Zirconiumhydrids **2e** spielt der Formaldehydkomplex **11** eine Schlüsselrolle³⁴⁾. Die Reaktionen von **11** sind zu verstehen, wenn man diesem Komplex – wie wir schon für das sehr ähnlich aufgebaute (η^2 -Benzophenon)zirconocen zeigten³⁵⁾ – eine Reaktivität entsprechend der eines Metallaoxirans zuschreibt. Die leicht verlaufende Carbonylierung von **11** kann dann als Insertion von Kohlenmonoxid in die Zirconium-Kohlenstoff- σ -Bindung der Metallaoxiran-Einheit verstanden werden¹⁰⁾. Zur erforderlichen CO-Koordination ist die vollständige

Abb. 3. Reaktionswege und Produkte der Carbonylierung von **2e**

Dissoziation von **11** zu „monomeren“ (η^2 -Formaldehyd)zirconocen und (η^2 -Benzaldehyd)zirconocen nicht notwendig; es ist hinreichend, die Öffnung einer der beiden benachbarten Zr – O-Bindungen zu postulieren.

Wie die Carbonylierung von **11** kann auch die beobachtete thermisch induzierte Folgereaktion prinzipiell unter Erhalt zweikerniger Strukturen verlaufen. Die Bildung von **15-cis** bei der Thermolyse von **14** kann durch eine Abfolge etablierter Reaktionsschritte über einen intermediären zweikernigen Ketenkomplex verstanden werden^{4,6,14,36}). Die Einbindung der olefinischen Doppelbindung in das metallacyclische Ringsystem des Produktes **15** kann hier der einfache Grund für die beobachtete stereospezifische Bildung des *cis*-Isomeren sein.

Durch die isolierten Produkte **11**, **14**, **15-cis** wird ein Reaktionsweg der Reduktion bzw. reduktiven Kupplung von Kohlenmonoxid durch Zirconiumhydrid-Komplexe abgesteckt, der in wichtigen Punkten von den postulierten Reaktionsfolgen³) abweicht. Es ist wenig wahrscheinlich, daß die von uns verwendeten überbrückenden Aldehydliganden zu völlig veränderten Reaktionsmechanismen führen. Wir vermuten vielmehr, daß die besonderen Eigenschaften dieser Liganden lediglich zu einer Abnahme der Geschwindigkeit einzelner Reaktionsschritte führt, wodurch die Isolierung der beobachteten Zwischenprodukte ermöglicht wird. Wir nehmen daher an, daß die vorgestellte Folge einfacher Reaktionsschritte ein zuverlässiges Modell des Ablaufs von Umwandlung

gen des Kohlenmonoxids an Hydridkomplexen solch elektropositiver Übergangsmetalle darstellt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit und der *Max-Planck-Gesellschaft* für ein Stipendium (A.-P. Chiang).

Experimenteller Teil

Die oligomeren Zirconocenhydride $(Cp_2ZrH_2)_x$ (**3**) und $(Cp_2ZrClH)_x$ (**4**) wurden nach der Literatur erhalten^{6,14}. Die ebenfalls nach der Literatur oder wie unten beschrieben dargestellten Verbindungen η^2 -Acetyl(methyl)zirconocen (**1a**)²³, η^2 -Acetylzirconocenchlorid (**1c**), η^2 -Benzoylzirconocenchlorid (**1e**) und -iodid (**1f**) sowie η^2 -Propionylzirconocenchlorid (**1d**) wurden ohne besondere Reinigung verwendet. Für weitere allgemeine Angaben siehe Lit.²⁰.

η^2 -Acetylzirconocenchlorid (**1c**): Zu einer Lösung von 3.6 g (13.4 mmol) **1a** in 50 ml Methylchlorid gibt man im Laufe von 3 h 3.7 g (13.4 mmol) Phenylioddichlorid, gelöst in 150 ml Dichlormethan. Man rührt 30 min nach und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird zweimal mit je 100 ml Pentan gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. Ausb. 3.5 g (87%), Schmp. 117°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.90 (s, 10H, Cp), 2.98 (s, 3H, CH₃).

η^2 -Propionylzirconocenchlorid (**1d**): Man rührt eine Suspension von 8.6 g (33.5 mmol) $(Cp_2ZrClH)_x$ (**4**) in 100 ml Benzol im Autoklaven 16 h in einer Ethylen-Atmosphäre (50 bar). Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Filtrat direkt carbonyliert (Raumtemp., 16 h, 100 bar Kohlenmonoxid). Die resultierende Suspension wird auf 40 ml eingengt und mit 40 ml Pentan versetzt. Durch Filtrieren erhält man 7.1 g (68%) **1d**, Schmp. 55°C, als blaßgelbes Pulver. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.92 (s, 10H, Cp), 3.23 (q, 2H, CH₂), 1.41 (t, 3H, CH₃).

μ -(η^1 (O), η^2 -Acetaldehyd)- μ -hydrido-zirconocen-methylzirconocen (**2a**): Man rührt eine Suspension von 3.9 g (14 mmol) **1a** und 4.4 g (19.7 mmol) **3** in 70 ml Toluol 16 h bei Raumtemperatur. Es wird vom verbleibenden Niederschlag abfiltriert, das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in 50 ml Pentan aufgerührt und filtriert. Nach Waschen mit 20 ml Pentan/Benzol (1 : 1) Ausb. 2.4 g (34%), Zers.-P. 120°C. – NMR: Tab. 2. – IR (C₆D₆, komp.): 3100, 1442, 1018 (Cp), 2960, 2930, 2880, 2860, 1435 (br., Hydrid), 1260, 1140, 1090, 1040 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 472 (M⁺ – 28), 220 (Cp₂Zr⁺).

C₂₃H₂₆OZr₂ (502.9) Ber. C 54.93 H 5.61 Gef. C 55.68 H 5.58

Reaktion von η^2 -Benzoyl(phenyl)zirconocen (**1b**) mit **3**: In eine Lösung von 3.4 g (8.4 mmol) **1b** in 50 ml Benzol gibt man 2.2 g (9.9 mmol) **3** und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Es wird vom restlichen **3** abfiltriert und das Filtrat i. Vak. auf ein Volumen von 15 ml eingengt. Nach Zugabe von 50 ml Pentan scheidet sich **2b** als orangerotes, extrem hydrolyseempfindliches Öl ab (3.0 g, 57%). – NMR: Tab. 2. – IR (C₆D₆, komp.): 3100, 1442, 1015 (Cp), 3050, 2960, 2900, 1595, 1488, 1460 (br., Hydrid), 1090, 1065, 1050 cm⁻¹.

μ -(η^1 (O), η^2 -Acetaldehyd)- μ -hydrido-zirconocen-zirconocenhydrid (**2c**): Man rührt eine Lösung von 5.9 g (19.7 mmol) **1c** in 200 ml Benzol mit einem Überschuß an **3** (16.0 g, 71.7 mmol) 16 h bei Raumtemperatur. Nach Abtrennen des verbleibenden Niederschlags wird i. Vak. auf 25 ml konzentriert. Der resultierende Niederschlag wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol Ausb. 2.75 g (28%), Zers.-P. 150°C. – NMR: Tab. 2. – IR (C₆D₆, komp.): 3100, 1438, 1015 (Cp), 1540 (br.), 1330 (br., Hydrid), 2960, 2920, 2860, 1320, 1135, 1045 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 456 (M⁺ – 30), 220 (Cp₂Zr⁺).

C₂₂H₂₆OZr₂ (488.9) Ber. C 54.03 H 5.36 Gef. C 53.96 H 5.06

μ -($\eta^1(O)$, η^2 -Propanal)- μ -hydrido-zirconocen-zirconocenyhydrid (**2d**): Entsprechend der Darstellung von **2c** werden durch Reaktion von 3.6 g (11.5 mmol) **1d** mit 9.0 g (40.9 mmol) **3** in 160 ml Benzol nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol 1.8 g (31%) **2d** isoliert, Zers.-P. 125 °C. – NMR: Tab. 2. – IR (C_6D_6 , komp.): 3100, 1440, 1018 (Cp), 1545 (br.), 1340 (br. Hydrid), 2960, 2920, 2860, 2840, 1125, 1095, 1062 cm^{-1} . – MS: $m/e = 456 (M^+ - 44)$, 220 (Cp_2Zr^+). $C_{23}H_{28}OZr_2$ (502.9) Ber. C 54.93 H 5.61 Gef. C 55.10 H 5.53

μ -($\eta^1(O)$, η^2 -Benzaldehyd)- μ -hydrido-zirconocen-zirconocenyhydrid (**2e**): Entsprechend der Synthese von **2c** werden 7.3 g (16.3 mmol) **1f** mit 13.9 g (62.3 mmol) **3** in 200 ml Benzol umgesetzt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol Ausb. 4.7 g (50%), Zers.-P. 155 °C. – NMR: Tab. 2. – IR (C_6D_6 , komp.): 3100, 1443, 1015 (Cp), 1545 (br.), 1355 (br., Hydrid), 3060, 3020, 2960, 2890, 1595, 1485, 1260, 1216, 1090, 1060 cm^{-1} . – MS: $m/e = 546 (M^+ - H_2)$.

$C_{27}H_{28}OZr_2$ (550.9) Ber. C 58.80 H 5.12 Gef. C 59.62 H 5.01

Carbonylierung von 2e: Eine Lösung von 0.55 g (1.0 mmol) **2e** in 25 ml Benzol wird im Autoklaven 2 h in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre (100 bar) bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bei 10 °C erhält man ein gelbes Pulver, das zu über 90% (NMR) aus **14** besteht. – NMR: Tab. 4. – IR (C_6D_6 , komp.): 3100, 1445, 1020 (Cp), 3020, 2860, 2800, 1665 (C=O), 1598, 1490, 1220, 1055, 953, 930 cm^{-1} .

Thermolyse von 14: Eine Lösung von **14** in 25 ml Benzol, hergestellt durch Carbonylierung von 0.50 g (0.90 mmol) **2e**, wird in einem geschlossenen Schlenkgefäß 15 min auf 70 °C erhitzt. Anschließend wird IR-spektroskopisch die Anwesenheit von Kohlenmonoxid im Gasraum festgestellt. Man destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhält μ -($\eta^1(O)$, η^2 -Benzaldehyd)- μ -($\eta^1(O)$, η^2 -formaldehyd)-bis(zirconocen) (**11**) als gelbes Pulver, Ausb. 0.45 g (95%), Zers.-P. 125 °C. – NMR: Tab. 4. – IR (C_6D_6 , komp.): 3100, 1440, 1017 (Cp), 3080, 3010, 2950, 2800, 1595, 1485, 1215, 1100, 1052, 951 cm^{-1} .

$C_{28}H_{28}O_2Zr_2$ (578.4) Ber. C 58.08 H 4.84 Gef. C 57.79 H 4.86

Eine Lösung von 60 mg (0.10 mmol) **11** in [D_6]Benzol wird 2 h bei 20 °C einer CO-Atmosphäre (100 bar) ausgesetzt. Anschließend wird 1H -NMR-spektroskopisch **14** als einziges Produkt beobachtet.

Carbonylierung von (Cp_2ZrH_2)_x (3): Eine Suspension von 3.3 g (14.8 mmol) **3** in 50 ml Toluol wird 1 Woche im Autoklaven bei Raumtemp. in einer CO-Atmosphäre (150 bar) gerührt. Anschließend entfernt man einen verbleibenden Niederschlag durch Filtrieren und engt das klare Filtrat auf 15 ml ein. Durch Kristallisation bei –50 °C erhält man 0.50 g (13%) Bis[μ -($\eta^1(O)$, η^2 -formaldehyd)]-bis(zirconocen) (**6**) in Form feiner farbloser Kristalle. Zers.-P. 185 °C. – NMR: Tab. 4. – IR (C_6D_6 , komp.): 3100, 1438, 1012 (Cp), 2940, 2920, 2878, 1222, 1200, 1142, 1082, 943 cm^{-1} . – MS: $m/e = 500 (M^+)$, 470 ($M^+ - 30$).

$C_{22}H_{24}O_2Zr_2$ (502.9) Ber. C 52.55 H 4.81 Gef. C 52.53 H 4.86

μ -($\eta^1(O)$, η^2 -Benzaldehyd)- μ -(ethyleniolato)-bis(zirconocen) (**15-cis**): Eine Lösung von 0.50 g (0.90 mmol) **2e** in 50 ml Benzol wird 2 h im Autoklaven in einer CO-Atmosphäre (150 bar) bei Raumtemp. gerührt. Dann wird 18 h unter Kohlenmonoxid auf 70 °C erwärmt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., nimmt in 80 ml Ether auf und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. resultiert ein orangerotes, luftempfindliches Öl, Ausb. 0.40 g (73%), das etwa 80% **15-cis** enthält. Eine weitere Reinigung dieser Verbindung gelang nicht. – NMR: Tab. 4. – IR (C_6D_6 , komp.): 3100, 1440, 1014 (Cp), 3030, 3018, 2960, 1595, 1483, 1260, 1221, 1090, 1061 cm^{-1} .

- 1) J. Falbe (Ed.), *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer Verlag, Berlin 1980; E. L. Muettteries und J. Stein, *Chem. Rev.* **79**, 479 (1979); E. L. Kugler und F. W. Steffgen (Eds.), *Hydrocarbon Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen*, *Adv. Chem. Ser.* **178** (1979); R. Eisenberg und D. E. Hendriksen, *Adv. Catal.* **28**, 79 (1979).
- 2) C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.* **17**, 61 (1979); J. A. Labinger, K. S. Wong und W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3254 (1978); J. A. Marsella und K. G. Caulton, ebenda **102**, 1747 (1980); J. C. Huffman, J. G. Stone, W. C. Krusell und K. G. Caulton, ebenda **99**, 5829 (1977); K. S. Wong und J. A. Labinger, ebenda **102**, 3652 (1980); J. Schwartz, *Pure Appl. Chem.* **52**, 733 (1980); P. F. Fagan, J. M. Manriquez, T. J. Marks, V. W. Day, S. H. Vollmer und C. S. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5393 (1980), und dort zitierte Literatur.
- 3) J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner und J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2716 (1978); P. T. Wolczanski und J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* **13**, 121 (1980).
- 4) J. K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York 1978; H. M. Bell und H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1473 (1966); H. G. Kuivila, *Acc. Chem. Res.* **1**, 299 (1968).
- 5) Die Bildung von $(Cp_2ZrClH)_x$ durch Halogenaustausch während der Reaktion von **1e** mit **3** konnte durch die anschließende Umsetzung des isolierten Gemisches überschüssiger oligomerer Zirconocenhydrid-Komplexe mit Acetophenon gesichert werden. Neben einer Mischung von *meso*- und *d,l*- $Cp_2Zr(O-CHMePh)_2$ wird in hoher Ausbeute $Cp_2ZrCl(O-CHMePh)$ erhalten⁶⁾.
- 6) J. Schwartz und J. A. Labinger, *Angew. Chem.* **88**, 402 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 333 (1976); M. F. Lappert und C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 173.
- 7) J. L. Atwood, R. D. Rogers, W. E. Hunter, C. Floriani, G. Fachinetti und A. Chiesi-Villa, *Inorg. Chem.* **19**, 3812 (1980); S. J. Anderson, D. S. Brown und K. J. Finney, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 152; Y. Dusausoy, J. Protas, P. Renaut, B. Gautheron und G. Tainturier, *J. Organomet. Chem.* **157**, 167 (1978); P. C. Wailes, R. S. P. Coutts und H. Weigold, *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic Press, New York 1974.
- 8) H. H. Brintzinger und L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1105 (1970); J. W. Lauher und R. Hoffmann, ebenda **98**, 1729 (1976); G. Erker und F. Rosenfeldt, *Angew. Chem.* **90**, 640 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 605 (1978); G. Erker und F. Rosenfeldt, *J. Organomet. Chem.* **188**, C 1 (1980); und dort zitierte Literatur.
- 9) *Transition Metal Hydrides*, R. Bau Ed., *Adv. Chem. Ser.* **167** (1978); R. Bau, R. G. Teller, S. W. Kirtley und T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.* **12**, 176 (1979).
- 10) F. G. A. Stone, *Pure Appl. Chem.* **30**, 551 (1972); S. D. Ittel, *J. Organomet. Chem.* **137**, 223 (1977); D. Walter, *Z. Chem.* **15**, 490 (1975); M. M. Hunt, R. D. W. Kemmitt, D. R. Russel und P. A. Tucker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 287; T. T. Tsou, J. C. Huffman und J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **18**, 2311 (1979); C. D. Wood und R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5421 (1979); H. Brunner, J. Wachter, I. Bernal und M. Creswick, *Angew. Chem.* **91**, 920 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 861 (1979).
- 11) J. F. Clarke und M. G. B. Drew, *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 2267 (1974); D. J. Brauer und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **42**, 129 (1972); *Inorg. Chem.* **14**, 3053 (1975); M. McPartlin und J. D. Matthews, *J. Organomet. Chem.* **104**, C 20 (1976); B. Stutte, V. Bätzel, R. Boese und G. Schmid, *Chem. Ber.* **111**, 1603 (1978); G. R. Davies, J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn und A. J. P. Pioli, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 677; J. L. Atwood, W. E. Hunter, D. C. Hrcncir, E. Samuel, H. Alt und M. D. Rausch, *Inorg. Chem.* **14**, 1757 (1975); J. L. Atwood, G. K. Barker, J. Holton, W. E. Hunter, M. L. Lappert und R. Pearce, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6645 (1977).
- 12) *Handbook of Chemistry and Physics*, R. C. Weast Ed., 55. Edition, F-203 CRC Press, Cleveland 1975.
- 13) G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.* **17**, 2995 (1978).
- 14) P. C. Wailes und H. Weigold, *J. Organomet. Chem.* **24**, 405, 413 (1970); H. Weigold, A. P. Bell und R. I. Willing, ebenda **73**, C 23 (1974); G. P. Pez, C. F. Putnik, S. L. Suib und G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6933 (1979); G. P. Pez und J. N. Armor, *Adv. Organomet. Chem.* **19**, 1 (1981).
- 15) H. P. Fritz, *Adv. Organomet. Chem.* **1**, 262 (1964).
- 16) Diese Schlußfolgerung ist allerdings nicht beim Vergleich mit den NMR-Daten ähnlicher Komplexe anderer Übergangsmetalle zulässig^{3,17)}.
- 17) J. M. Manriquez, P. J. Fagan und T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3939 (1978).
- 18) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

- 19) Die Hydridkomplexe **2c** – **e** reagieren sämtlich rasch mit Halogenkohlenwasserstoffen⁴⁾. Die Reaktion mit Chloroform setzt oberhalb -40°C unter Bildung von CH_2Cl_2 ein. Die Umsetzung mit einem Überschuß an CHCl_3 führt unter Austausch beider Hydridwasserstoffe zur schließlichen Bildung von $[(\text{RCHO})(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2]^{20)}$. Bei dieser Reaktion kann jedoch eine deutliche Abstufung der Reaktivität der verschieden gebundenen Hydridliganden erkannt werden. Bei sorgfältig kontrollierter Umsetzung von **2e** mit äquimolaren Mengen CHCl_3 (CH_3I) bei -20°C ist NMR-spektroskopisch die Entstehung des μ -Hydridkomplexes **2f(g)** als Zwischenprodukt der Bildung von μ -($\eta^1(\text{O}), \eta^2$ -Benzaldehyd)-bis(zirconocenchlorid) nachzuweisen (s. Tab. 2).
- 20) G. Erker und K. Kropp, Chem. Ber. **115** 2437 (1982), vorstehend.
- 21) Es ist nicht ungewöhnlich, daß das Resonanzsignal des Acylkohlenstoffs im ^{13}C -NMR-Spektrum unter den üblichen Aufnahmebedingungen nicht erscheint. Die Signale entsprechender Kohlenstoffatome von η^2 -Acylzirconocen-Komplexen konnten nur bei hinreichend tiefer Meßtemperatur ($< -30^{\circ}\text{C}$) oder nach Zugabe von $\text{Cr}(\text{acac})_3$ beobachtet werden, G. Erker und F. Rosenfeldt, unveröffentlicht.
- 22) R. R. Hitch, S. K. Gondal und C. T. Sears jr., J. Chem. Soc. D **1971**, 777.
- 23) G. Fachinetti, C. Floriani und H. Stoeckli-Evans, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 2297; G. Fachinetti, G. Fochi und C. Floriani, ebenda **1977**, 1946.
- 24) Die langsame Decarbonylierung kann bereits bei Raumtemperatur beobachtet werden.
- 25) Eine analoge Struktur wurde für einen dimeren (η^2 -Benzophenon)zirconocen-Komplex vorgeschlagen. Durch eine Röntgen-Strukturanalyse wurde die entsprechende Zusammensetzung für (η^2 -Diphenylketen)titanocen erkannt¹¹⁾.
- 26) J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1972; F. J. Weigert und J. D. Robert, J. Phys. Chem. **73**, 449 (1969); G. Govil, J. Chem. Soc. A **1967**, 1420; G. C. Levy und G. L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, S. 69, Wiley, New York 1972.
- 27) $^2J_{\text{CH}}(\text{trans}) = 7.5 \text{ Hz}^3$; $^2J_{\text{CH}}(\text{cis}) = 20 \text{ Hz}$, P. T. Wolczanski, R. S. Threlkel und J. E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. **101**, 218 (1979).
- 28) M. T. Reetz, M. Kliment, M. Plachky und N. Greif, Chem. Ber. **109**, 2716, 2728 (1976); M. T. Reetz, Adv. Organomet. Chem. **16**, 33 (1977); M. T. Reetz, Chem. Ber. **110**, 954, 965 (1977).
- 29) Die von uns untersuchten degenerierten dyotropen Umlagerungen von $(\text{Cp}_2\text{ZrR})_2(\mu\text{-}\eta^1(\text{O}), \eta^2\text{-Aldehyd})$ -Komplexen zeigen sämtlich eine deutlich niedrigere Aktivierungsbarriere ($7 - 15 \text{ kcal mol}^{-1}$) als die NMR-spektroskopisch ermittelte Gibbs-Aktivierungsenergie dieses Äquilibrierungsprozesses in **2c** und **e** ($\approx 20 \text{ kcal mol}^{-1}$). Allerdings zeigte sich ein deutlicher Einfluß der verwendeten σ -Liganden auf die Geschwindigkeit der dyotropen Umlagerung solcher Systeme²⁰⁾. Deshalb ist es nicht auszuschließen, daß die gemessene Aktivierungsenergie nicht die Höhe der Barriere der Öffnung der Hydridbrücke^{14,17)} in **2c, e**, sondern die eines ungewöhnlich langsam verlaufenden (Cp_2ZrH) -Austausches auf der Stufe des Intermediates **9** repräsentiert.
- 30) J. R. Sweet und W. A. G. Graham, J. Organomet. Chem. **173**, C 9 (1979); C. P. Casey, A. Andrews und D. R. McAlister, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3371 (1979); W. K. Wong, W. Tam und J. A. Gladysz, ebenda **101**, 5440 (1979); H. Berke und R. Hoffmann, ebenda **100**, 7224 (1978).
- 31) J. A. Connor, Topics Curr. Chem. **71**, 71 (1977).
- 32) P. Belmonte, R. R. Schrock, M. R. Churchill und W. J. Youngs, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2858 (1980).
- 33) P. T. Wolczanski und J. E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6450 (1979).
- 34) Vergleiche: K. L. Brown, G. R. Clark, C. E. L. Headford, K. Marsden und W. R. Roper, J. Am. Chem. Soc. **101**, 503 (1979); G. Fachinetti, C. Floriani, A. Roselli und S. Pucci, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 269; H. Berke, W. Bankhardt, G. Huttner, J. v. Seyerl und L. Zsolnai, Chem. Ber. **114**, 2754 (1981); C. Floriani, Xth Intern. Conf. Organomet. Chem., Toronto, Abstract S 8, 1981.
- 35) F. Rosenfeldt und G. Erker, Tetrahedron Lett. **21**, 1637 (1980); J. Organomet. Chem. **224**, 29 (1982); Tetrahedron **38** (1982), im Druck.
- 36) G. M. Whitesides, J. F. Gaasch und E. R. Stedronsky, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5258 (1972); L. J. Guggenberger und F. N. Tebbe, ebenda **98**, 4137 (1976).

[401/81]