

## Neue Metallacyclen des Titanocen-, Zirconocen- und Hafnocen-Systems mit *S,N*- und *N,N'*-koordinierten Chelatliganden

Hartmut Köpf\* und Thomas Klapötke

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 9. Dezember 1985

Durch Reaktion von Metallocen-dichloriden der IV. Nebengruppe  $M(\eta^5-C_5H_4R)_2Cl_2$  ( $R = H$ :  $M = Ti$ , **1a**;  $Zr$ , **1b**;  $Hf$ , **1c.  $R = CH_3$ :  $M = Ti$ , **1d**) mit äquimolaren Mengen der *S,N*- bzw. *N,N'*-Dilithium-Salze des *o*-Aminothiophenols oder *o*-Phenyldiamins können die Chelat-Komplexe  $M(\eta^5-C_5H_4R)_2(SC_6H_4NH)$  ( $R = H$ :  $M = Ti$ , **2a**;  $Zr$ , **2b**;  $Hf$ , **2c.  $R = CH_3$ :  $M = Ti$ , **2d**) und  $M(\eta^5-C_5H_5)_2(NHC_6H_4NH)$  ( $M = Ti$ , **3a**;  $Zr$ , **3b**;  $Hf$ , **3c**) dargestellt werden. Die Struktur der Komplexe **2a–d** mit fünfgliedrigen  $MSC_2N$ -Chelatringen wird anhand ihrer temperaturvariablen  $^1H$ -NMR-Spektren diskutiert. Die Fragmentierung der Chelate **2a–d** und **3a–c** im Massenspektrum wird untersucht.****

### New Metallacycles of Titanocene, Zirconocene, and Hafnocene Systems with *S,N*- and *N,N'*-Coordinated Chelate Ligands

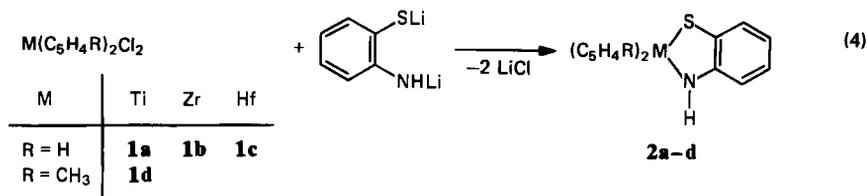
By reaction of metallocene dichlorides of subgroup IV  $M(\eta^5-C_5H_4R)_2Cl_2$  ( $R = H$ :  $M = Ti$ , **1a**;  $Zr$ , **1b**;  $Hf$ , **1c.  $R = CH_3$ :  $M = Ti$ , **1d**) with equivalent amounts of the *S,N*- or *N,N'*-dilithium salts of *o*-aminothiophenol or *o*-phenylenediamine, respectively,  $M(\eta^5-C_5H_4R)_2(SC_6H_4NH)$  ( $R = H$ :  $M = Ti$ , **2a**;  $Zr$ , **2b**;  $Hf$ , **2c.  $R = CH_3$ :  $M = Ti$ , **2d**) and  $M(\eta^5-C_5H_5)_2(NHC_6H_4NH)$  ( $M = Ti$ , **3a**;  $Zr$ , **3b**;  $Hf$ , **3c**) can be prepared as chelate complexes. The structure of the complexes **2a–d** with five-membered  $MSC_2N$  chelate rings is discussed on the basis of their temperature-variable  $^1H$  NMR spectra. The fragmentation of the chelates **2a–d** and **3a–c** is observed in the mass spectra.****

*cis*-1,2-Endithiolato-Komplexe mit Zentralatomen der IV. Nebengruppe sind in größerer Zahl<sup>1–4</sup>), solche mit analogen, über Sauerstoff<sup>5</sup>) oder Selen<sup>6</sup>) koordinierten, zweizähligen Chelat-Liganden prinzipiell bekannt. Uns erschien die Substitution eines bzw. beider Schwefelatome in solchen Chelatringen durch die isolobale NH-Gruppierung interessant.

Während die Reaktion von Titanocen-dichlorid (**1a**) mit einem oder zwei Äquivalenten Natrium-*o*-aminothiophenolat nach (1) bzw. (2) verläuft<sup>7</sup>), wurden beim Einsatz von *o*-Aminothiophenol im Überschuß mit Ammoniak als Hilfsbase nach (3) als Produkte sowohl das cyclische Derivat **A** als auch das disubstituierte Derivat **B** – jeweils als Addukt mit weiterem *o*-Aminothiophenol – diskutiert<sup>8</sup>).

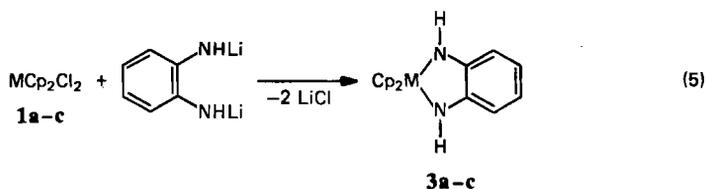
In der vorliegenden Arbeit wird ein Weg zur Synthese der cyclischen, addukt-freien Derivate **C** angegeben und bei **2a–d** aus temperaturabhängigen  $^1H$ -NMR-Spektren auf eine Faltung der Chelat-Fünfringe entlang der  $S \cdots N$ -Achse ge-





### *N,N'*-Koordinierte Metallacyclen

Die Reaktion von **1a–c** mit äquimolaren Mengen *N,N'*-Dilithium-*o*-phenylen-diamid nach (5) in Benzol liefert bei Raumtemperatur und Lichtausschluß die Metalladiazza-Derivate **3a–c**.



**3a–c** zeigen qualitativ ähnliches Löslichkeitsverhalten wie **2a–d**, weisen jedoch allgemein geringere Löslichkeit auf. Im Vergleich zu den Benzol-*o*-dithiolaten und auch **2a–d** tritt eine Farbvertiefung auf; so ist **3a** als Feststoff schwarz, **3b** dunkelolivgrün und **3c** dunkelgrau. Auffällig ist im Vergleich zu **2a–d** neben der weiter zunehmenden Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit von **3a–c** besonders die starke Lichtempfindlichkeit in Lösung.

### Spektroskopische Daten und Strukturen

Die *IR-Spektren* (exp. Teil) zeigen für sämtliche neu dargestellten Verbindungen neben den erwarteten Absorptionen des Cyclopentadienyl-Liganden auch die dem Chelat-Liganden zuzuordnenden N–H-Absorptionen und solche des *o*-disubstituierten Aromaten. Bei **2d** sind zusätzlich die Banden der Methylgruppe zu beobachten.

In den *Massenspektren* (exp. Teil) von **2a–d** und **3a–c** sind die Molekülionen beim jeweils höchsten *m/z*-Wert mit relativen Signalintensitäten von 50–75% zu beobachten. Als Signal höchster Intensität tritt, mit Ausnahme von **3c**, in allen Fällen ein dem Fragmentation  $M^+ - Cp$  (bei **2d**  $M^+ - C_5H_4CH_3$ ) zuzuordnendes Signal auf. Für alle Verbindungen stimmen die Isotopenmuster mit den theoretisch berechneten in guter Näherung überein. Die Ionengenerese der intensivsten Fragmente konnte anhand metastabiler Zerfälle für alle Verbindungen nachgewiesen werden. Dabei zeigen **2a–c** und **3a–c** vollkommen analoges Verhalten, wobei nach der Abspaltung eines Cp-Liganden das Fragmentation  $M^+ - Cp$  sowohl HCN als auch  $H_2S$  (**2a–c**) bzw.  $NH_3$  (**3a–c**) eliminiert. Gleiches Verhalten zeigt **2d** mit  $C_5H_4CH_3$  anstelle von Cp.

Bei Raumtemperatur weist das  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (Tab. 1) von **2a** zwei scharfe, intensitätsgleiche Singulets der Cp-Protonen auf, während bei **2d** die Methylprotonen Signalaufspaltung in zwei Resonanzen zeigen. Auch bei Temperaturerhöhung bis auf  $+96^\circ\text{C}$  ist in beiden Fällen kein dynamischer Effekt zu beobachten, so daß jeweils auf das Vorliegen entlang der  $\text{S}\cdots\text{N}$ -Achse gefalteter  $\text{TiSC}_2\text{N}$ -Chelatfünfringe geschlossen werden kann. Im Gegensatz zu den analogen  $\text{TiSC}_2\text{S}$ -Chelaten (Tab. 2) liegen **2a** und **2d** bis oberhalb  $+96^\circ\text{C}$  in fixierter „Envelope“-Konformation vor und sind somit aufgrund des Ersatzes eines S-Atoms durch die NH-Einheit erheblich starrer geworden. Dieser Effekt setzt sich auch beim Hafnium-Derivat **2c** fort, welches im Cp-Bereich eine reversible Temperaturabhängigkeit des Spektrums aufweist (Abb. 1), wobei das bei höherer und Raumtemperatur vorliegende scharfe Cp-Singulett bei  $-17^\circ\text{C}$  einem Koaleszenzphänomen unterliegt und bei noch tieferen Temperaturen in zwei intensitätsgleiche, scharfe Signale aufspaltet. **2c** zeigt also bereits bei Raumtemperatur rasche Ringinversion, ist aber, wie ein Vergleich der aus der Koaleszenztemperatur  $T_c$  und der Signalaufspaltung  $\Delta\nu$  ermittelten Aktivierungsgrößen mit denen des analogen Hafniumendithiolats<sup>4)</sup> zeigt, ebenfalls deutlich starrer.

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR-Spektren}^{\text{a)}$  von **2a–d** und **3a–c**

	$\text{C}_6\text{H}_4$	$\delta^{\text{b)}$ [ppm] (Integral) $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$	NH	$\text{CH}_3$
<b>2a</b>	7.90–6.25 m (4)	5.70 s (5) 5.46 s (5)	3.92 s, br (1)	
<b>2b</b>	7.82–6.45 m (4)	5.94 s (10)	3.98 s, br (1)	
<b>2c</b>	7.85–6.42 m (4)	5.79 s (10)	3.91 s, br (1)	
<b>2d</b>	7.88–6.30 m (4)	5.78–5.30 m (8)	3.94 s, br (1)	1.96 s (3) 1.79 s (3)
<b>3a</b>	6.66 m (2) 6.33 m (2)	5.42 s (10)	3.29 s, br (2)	
<b>3b</b>	6.70 m (2) 6.35 m (2)	5.63 s (10)	3.52 s, br (2)	
<b>3c</b>	6.70 m (2) 6.31 m (2)	5.54 s (10)	3.52 s, br (2)	

<sup>a)</sup> Lösungsmittel  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , Temperatur  $25^\circ\text{C}$ ; s = Singulett, m = Multiplett, br = breites Signal. – <sup>b)</sup> Interner Standard  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2\text{H}$ :  $\delta = 2.09$ .

Tab. 2. Aktivierungsgrößen von **2a** und **2c** im Vergleich zu  $[\text{MCp}_2\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$  **4** (M = Ti, **4a**; Hf, **4b**)

	$T_c$ (K)	$\Delta\nu$ (Hz)	$\Delta G_c^\ddagger$ (kJ/mol)
<b>2a</b>	> 369	19	> 80
<b>4a</b>	283	38	59
<b>2c</b>	256	4	58
<b>4b</b>	209	20	45

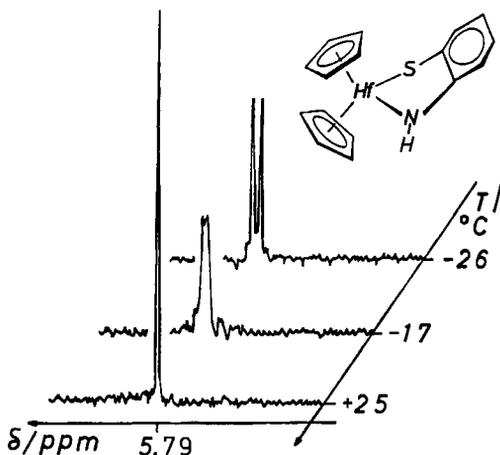


Abb. 1. Temperaturabhängiges  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2c** im Cp-Bereich

Die Zirconium-Verbindung **2b** weist im Cp-Bereich nur eine scharfe Resonanz und bei  $-70^\circ\text{C}$  keine Signalaufspaltung oder sich andeutende Koaleszenz auf und zeigt damit analoges Verhalten wie das entsprechende Endithiolat<sup>4</sup>. Dieser Effekt kann, wie schon früher diskutiert<sup>3,4</sup>, auf Aggregation in Lösung zu oligomeren oder polymeren Mehrkernkomplexen zurückgeführt werden, oder aufgrund der Radienzunahme  $\text{Ti} < \text{Hf} < \text{Zr}$  mit schwächerer Überlappung der betreffenden Orbitale<sup>12</sup> und damit geringerer Faltung entlang der  $\text{S}\cdots\text{S}$ - bzw.  $\text{S}\cdots\text{N}$ -Achse und damit auch niedrigerer Koaleszenztemperatur erklärt werden, was auch im Einklang mit der Reihe der Koaleszenztemperaturen der Pentasulfid-Chelate  $[\text{MCp}_2\text{S}_5]$  ( $\text{M} = \text{Ti}^{13}, \text{Zr}, \text{Hf}^{14}$ ) stünde.

Die  $N,N'$ -koordinierten Metallacyklen **3a** – **c** zeigen neben dem erwarteten symmetrischen  $\text{AA}'\text{XX}'$ -Muster der aromatischen Protonen und einem breiten  $\text{NH}$ -Signal des Chelat-Liganden im Cp-Bereich nur jeweils ein scharfes Singulett. Dies deutet auf rasche Ringinversion oder – bei Berücksichtigung der Aktivierungsgrößen der  $\text{N,S}$ - und  $\text{S,S}'$ -analogen Komplexe wahrscheinlicher – eine planare Anordnung des fünfgliedrigen Chelatringes hin, kann aber auch durch das Vorliegen oligomerer Mehrkernkomplexe erklärt werden, wodurch gleichzeitig die verminderte Löslichkeit verständlich würde.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Frau A. Stöckel sind wir für die Aufnahme der Massenspektren, Frau D. Szebenyi für die Durchführung von Elementaranalysen und Herrn M. Dettlaff für die Aufnahme der Kernresonanzspektren zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit, gegebenenfalls im Dunkeln, unter Verwendung über Na-K-Legierung absolutierter, argongesättigter Lösungsmittel und getrockneter Apparaturen durchgeführt. Die Darstellung von **1a** – **d** erfolgte nach Literaturvorschrift<sup>15,16</sup>, *o*-Phenylendiamin und *o*-Aminothiophenol (Fluka) wurden durch Umkristallisation bzw. doppelte fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt. Die Aufnahme der Kernresonanzspektren (Bruker WP 80) erfolgte mit i. Vak. eingeschmolzenen Proben, die der Infrarotspektren (Perkin-Elmer 457) an KBr-Preßlingen. Die Massenspektren (Varian MAT 311 A) wurden nach der EI-Methode (70 eV) aufgenommen, für den Nachweis

der metastabilen Zerfälle diene die „linked scan“-Technik, die angegebenen  $m/z$ -Werte entsprechen den Isotopen  $^{180}\text{Hf}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{48}\text{Ti}$  und  $^{32}\text{S}$ .

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2a–d und 3a–c* (Tab. 3): Zur Lösung der Ligandsäure in Benzol wird bei 25°C im Dunkeln die *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan innerhalb 30 min zugetropft und 2 h nachgerührt. Anschließend wird unter Rühren die Suspension des Metallocen-dichlorids in wenig Benzol rasch zugetropft, wobei spontane Reaktion unter schlagartiger Farbvertiefung eintritt. Nach 12 h Rühren wird das Reaktionsgemisch von ausgefallenem LiCl und wenig unumgesetztem Ligandsalz getrennt, bei 25°C i. Vak. auf die Hälfte eingeeengt und bis zur beginnenden Ausfällung mit Pentan versetzt. Das Produkt wird abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und 24 h i. Vak. bei 25°C getrocknet.

Tab. 3. Präparative Daten für die Komplexe 2a–d und 3a–c

	5.0 mmol Amin [g], [ml] Benzol [ml]	10.0 mmol <i>n</i> BuLi ( <i>c</i> = 1.6 mol/l) [ml]	4.75 mmol [MCp <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [g]	Ausb. [g (%)] Farbe	Zers. [°C]
2a	0.63, 0.54 150	6.25	1.18	1.03 (72) schwarzrot	88 <sup>a)</sup>
2b	0.63, 0.54 150	6.25	1.39	1.06 (65) gelb	130
2c	0.63, 0.54 150	6.25	1.80	1.05 (51) gelborange	180
2d	0.63, 0.54 150	6.25	1.32	1.23 (79) schwarzrot	58 <sup>a)</sup>
3a	0.54 300	6.25	1.18	0.75 (56) schwarz	130
3b	0.54 300	6.25	1.39	0.68 (44) olivgrün	140
3c	0.54 300	6.25	1.80	0.64 (33) grau	200

<sup>a)</sup> Scharfer Zers.-P.

*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(*o*-aminothiophenoldiato-*S,N*)titan(*IV*) (2a): IR (KBr): 3400 ( $\nu$ -NH), 3090 ( $\nu$ -CH, Cp), 1590 ( $\delta$ -NH), 1440 ( $\omega$ -CC, Cp), 1290 ( $\nu$ -CN), 1010 ( $\delta$ -CH, Cp), 812 ( $\gamma$ -CH, Cp), 755 ( $\gamma$ -CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – MS (70 eV, 120°C):  $m/z$  = 301 (46%, M<sup>+</sup>), 236 (100, M<sup>+</sup> – Cp), 209 (3, M<sup>+</sup> – Cp – HCN), 202 (21, M<sup>+</sup> – Cp – H<sub>2</sub>S), 150.5 (5, M<sup>2+</sup>), 145 (25, CpTiS<sup>+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NSTi (301.3) Ber. C 63.79 H 5.02 N 4.65

Gef. C 63.58 H 4.88 N 4.50 Molmasse 301 (MS)

*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(*o*-aminothiophenoldiato-*S,N*)zirconium(*IV*) (2b): IR (KBr): 3430 ( $\nu$ -NH), 3340 ( $\nu$ -NH), 3090 ( $\nu$ -CH, Cp), 1590 ( $\delta$ -NH), 1440 ( $\omega$ -CC, Cp), 1295 ( $\nu$ -CN), 1020 ( $\delta$ -CH, Cp), 810 ( $\gamma$ -CH, Cp), 745 ( $\gamma$ -CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – MS (70 eV, 135°C):  $m/z$  = 343 (76%, M<sup>+</sup>), 278 (100, M<sup>+</sup> – Cp), 251 (11, M<sup>+</sup> – HCN), 244 (12, M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>S), 187 (31, CpZrS<sup>+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NSZr (344.6) Ber. C 55.77 H 4.39 N 4.07

Gef. C 55.54 H 4.18 N 3.95 Molmasse 343 (MS)

**Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(*o*-aminothiophenoldiato-*S,N*)hafnium(IV) (2c):** IR (KBr): 3450 ( $\nu$ -NH), 3340 ( $\nu$ -NH), 3100 ( $\nu$ -CH, Cp), 1595 ( $\delta$ -NH), 1445 ( $\omega$ -CC, Cp), 1295 ( $\nu$ -CN), 1015 ( $\delta$ -CH, Cp), 810 ( $\gamma$ -CH, Cp), 750 ( $\gamma$ -CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – MS (70 eV, 155°C):  $m/z$  = 433 (75%, M<sup>+</sup>), 368 (100, M<sup>+</sup> – Cp), 341 (21, M<sup>+</sup> – Cp – HCN), 277 (17, CpHfS<sup>+</sup>), 216 (11, M<sup>2+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NSHf (431.9) Ber. C 44.50 H 3.50 N 3.24

Gef. C 44.35 H 3.43 N 2.56 Molmasse 433 (MS)

**Bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)(*o*-aminothiophenoldiato-*S,N*)titan(IV) (2d):** IR (KBr): 3420 ( $\nu$ -NH), 3080 ( $\nu$ -CH, Cp), 2900 ( $\nu$ -CH, CH<sub>3</sub>), 1585 ( $\delta$ -NH), 1445 ( $\omega$ -CC, Cp), 1290 ( $\nu$ -CN), 1025 ( $\delta$ -CH, Cp), 810 ( $\gamma$ -CH, Cp), 745 ( $\gamma$ -CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – MS (70 eV, 125°C):  $m/z$  = 329 (45%, M<sup>+</sup>), 250 (100, M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 216 (16, M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>S), 170 (5, M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> – C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 126 (4, M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> – SNHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 145 (8, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>TiS<sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NSTi (329.3) Ber. C 65.65 H 5.82 N 4.25

Gef. C 65.43 H 5.75 N 4.09 Molmasse 329 (MS)

**Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(*o*-phenylendiamindiato-*N,N'*)titan(IV) (3a):** IR (KBr): 3360 ( $\nu$ -NH), 3100 ( $\nu$ -CH, Cp), 1570 ( $\delta$ -NH), 1450 ( $\omega$ -CC, Cp), 1270 ( $\nu$ -CN), 1015 ( $\delta$ -CH, Cp), 800 ( $\gamma$ -CH, Cp), 745 ( $\gamma$ -CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – MS (70 eV, 110°C):  $m/z$  = 284 (51%, M<sup>+</sup>), 219 (100, M<sup>+</sup> – Cp), 202 (3, M<sup>+</sup> – Cp – NH<sub>3</sub>), 192 (5, M<sup>+</sup> – Cp – HCN), 178 (9, M<sup>+</sup> – Cp – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 142 (6, M<sup>2+</sup>), 128 (11, CpTiNH<sup>+</sup>), 113 (28, CpTi<sup>+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Ti (284.2) Ber. C 67.62 H 5.68 N 9.86

Gef. C 67.35 H 5.91 N 10.12 Molmasse 284 (MS)

**Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(*o*-phenylendiamindiato-*N,N'*)zirconium(IV) (3b):** IR (KBr): 3360 ( $\nu$ -NH), 3080 ( $\nu$ -CH, Cp), 1640 ( $\delta$ -NH), 1580 ( $\delta$ -NH), 1450 ( $\omega$ -CC, Cp), 1280 ( $\nu$ -CN), 1018 ( $\delta$ -CH, Cp), 800 ( $\gamma$ -CH, Cp), 745 ( $\gamma$ -CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – MS (70 eV, 155°C):  $m/z$  = 326 (73%, M<sup>+</sup>), 261 (100, M<sup>+</sup> – Cp), 244 (3, M<sup>+</sup> – Cp – NH<sub>3</sub>), 234 (15, M<sup>+</sup> – Cp – HCN), 207 (19, CpZrC<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 181 (17, CpZrCN<sup>+</sup>), 170 (16, CpZrNH<sup>+</sup>), 163 (11, M<sup>2+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Zr (327.5) Ber. C 58.67 H 4.92 N 8.55

Gef. C 58.49 H 4.88 N 8.76 Molmasse 326 (MS)

**Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(*o*-phenylendiamindiato-*N,N'*)hafnium(IV) (3c):** IR (KBr): 3320 ( $\nu$ -NH), 3100 ( $\nu$ -CH, Cp), 1610 ( $\delta$ -NH), 1500 ( $\delta$ -NH), 1440 ( $\omega$ -CC, Cp), 1278 ( $\nu$ -CN), 1018 ( $\delta$ -CH, Cp), 820 ( $\gamma$ -CH, Cp), 750 ( $\gamma$ -CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – MS (70 eV, 145°C):  $m/z$  = 416 (44%, M<sup>+</sup>), 351 (40, M<sup>+</sup> – Cp), 334 (5, M<sup>+</sup> – Cp – NH<sub>3</sub>), 324 (6, M<sup>+</sup> – Cp – HCN), 289 (100, CpHfN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 208 (10, M<sup>2+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Hf (414.8) Ber. C 46.33 H 3.89 N 6.75

Gef. C 46.02 H 3.58 N 7.10 Molmasse 416 (MS)

#### CAS-Registry-Nummern

1a: 1271-19-8 / 1b: 1291-32-3 / 1c: 12116-66-4 / 1d: 1282-40-2 / 2a: 51141-30-1 / 2b: 100467-05-8 / 2c: 100467-06-9 / 2d: 100467-07-0 / 3a: 100467-08-1 / 3b: 100467-09-2 / 3c: 100467-10-5 / *o*-Aminothiophenol: 137-07-5 / *o*-Phenylendiamin: 95-54-5

<sup>1)</sup> H. Köpf und M. Schmidt, J. Organomet. Chem. 4, 426 (1965).

<sup>2)</sup> H. Köpf, Z. Naturforsch., Teil B 23, 1531 (1968).

<sup>3)</sup> H. Köpf, J. Organomet. Chem. 14, 353 (1968).

<sup>4)</sup> H. Köpf und T. Klapötke, Z. Naturforsch., Teil B 40, 1338 (1985).

- <sup>5) 5a)</sup> K. Andrä, *J. Organomet. Chem.* **11**, 567 (1968). — <sup>5b)</sup> K. Andrä und E. Hille, *Z. Naturforsch., Teil B* **24**, 169 (1969).
- <sup>6)</sup> C. Guimon und G. Pfister-Guillouzo, *J. Organomet. Chem.* **284**, 299 (1985).
- <sup>7)</sup> H. Köpf, S. Grabowski und B. Block, *J. Organomet. Chem.* **246**, 243 (1983).
- <sup>8)</sup> D. N. Sen und U. N. Kantak, *Indian J. Chem.* **9**, 254 (1970).
- <sup>9)</sup> H. Köpf, *Angew. Chem.* **83**, 146 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 134 (1971).
- <sup>10)</sup> A. Kutoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **390**, 195 (1972).
- <sup>11)</sup> A. Kutoglu, *Acta Crystallogr., Sect. B* **29**, 2891 (1973).
- <sup>12)</sup> J. W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1729 (1976).
- <sup>13)</sup> H. Köpf, B. Block und M. Schmidt, *Chem. Ber.* **101**, 272 (1968).
- <sup>14)</sup> J. M. McCall und A. Shaver, *J. Organomet. Chem.* **193**, C 37 (1980).
- <sup>15)</sup> G. Wilkinson und J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4281 (1954).
- <sup>16)</sup> E. Samuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 3548.

[287/85]