

Titanocen- und Zirconocen(diazadien)-Komplexe: Darstellung, Charakterisierung und Struktur

Joachim Scholz^{*a}, Mansour Dlikan^{*a}, Dieter Ströhl^b, Andreas Dietrich^c, Herbert Schumann^c und Karl-Heinz Thiele^a

Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“, Sektion Chemie^a,
Otto-Nuschke-Straße, DDR-4200 Merseburg

Martin-Luther-Universität Halle, Sektion Chemie^b,
Weinberg, DDR-4020 Halle

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

Eingegangen am 3. Mai 1990

Key Words: Metallocenes / Envelope structure / Ring inversion / Titanium complexes / Zirconium complexes / Diazadiene ligands

Titanocene- and Zirconocene(diazadiene) Complexes: Preparation, Characterization, and Structure

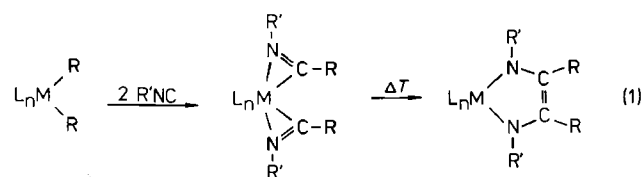
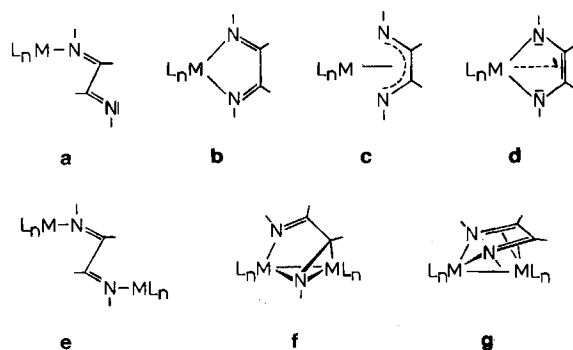
By treating Cp_2MCl_2 ($M = Ti, Zr$) with magnesium in the presence of the diazadienes $R^1N = CR^2CR^2 = NR^1$ ($R^1 = R^2 = Ph$: **1a**; $R^1 = Ph, R^2 = Me$: **1b**) metallocene complexes of formula $Cp_2M(R^1NCR^2 = CR^2NR^1)$ ($M = Ti$: **2a, b**; $M = Zr$: **3a, b**) have been obtained in good yields. **2a–3b** exhibit dynamic NMR spectra indicating a rapid intramolecular migration of the

bent metallocene unit Cp_2M from one "face" of the reduced diazadiene to the other. From the 1H -NMR Cp-coalescence ΔG^\ddagger values for the activation barrier of this automerization process have been obtained. Complex **3a** was characterized by X-ray diffraction. The five-membered metallacyclic $ZrNCCN$ ring system adopts an "envelope"-conformation.

1,4-Diaza-1,3-dien-Komplexe (DAD-Komplexe) elektronreicher Übergangsmetalle zeigen eine Vielfalt von Strukturmöglichkeiten (vgl. Schema 1), die u.a. auch auf die sterische und elektronische Flexibilität des Heterodiens zurückzuführen ist¹⁾.

Verknüpfung zweier η^2 -Iminoacyl-Gruppen gemäß Gl. (1) eine dem DAD-Liganden entsprechende NCCN-Einheit aufgebaut wird, ist zu entnehmen, daß diese unter Bildung eines 1,3-Diaza-2-metalla-4-cyclopentens **d** an das Übergangsmetall gebunden ist³⁾.

Schema 1. Strukturen von 1,4-Diaza-1,3-dien-Komplexen



Inzwischen belegen weitere Beispiele, daß auf diese Weise auch Endiamid-Komplexe elektronreicher Übergangsmetalle sowie zweikernige Komplexe hergestellt werden können⁴⁾. Während DAD-Komplexe elektronreicher Übergangsmetalle in katalytischen oder stöchiometrischen Umwandlungsreaktionen ungesättigter Substrate Anwendung finden¹⁾, sind Kenntnisse über Struktur-Wirkungs-Beziehungen der bisher bekannten DAD-Komplexe elektronarmer Übergangsmetalle noch nicht vorhanden. Aus diesem Grund wurden Darstellung, Eigenschaften und Strukturen ausgewählter Titanocen- und Zirconocen (diazadien)-Komplexe näher untersucht.

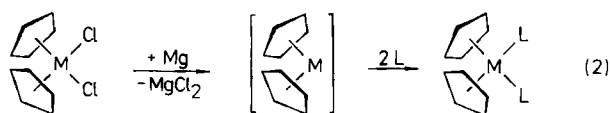
Synthese und Eigenschaften der Metallocen(diazadien)-Komplexe

Werden die Metallocendichloride des Titans und Zirconiums mit Magnesium in Gegenwart π -acider Liganden re-

Über DAD-Komplexe elektronarmer Übergangsmetalle wurde bisher nur wenig berichtet. Im Fall der durch Metall dampftechnik hergestellten „binären“ Titan(0)-Komplexe $(DAD)_nTi$ ($n = 2,3$) wird der Strukturtyp **b** diskutiert²⁾. Aus den NMR-Spektren und Ergebnissen von Röntgenkristallstrukturanalysen von Titan-, Zirconium- und Tantal-Komplexen, in denen durch eine intramolekulare C–C-

^{*)} Neue Adresse: Department of Chemistry, University of Damascus, Damascus, Syria.

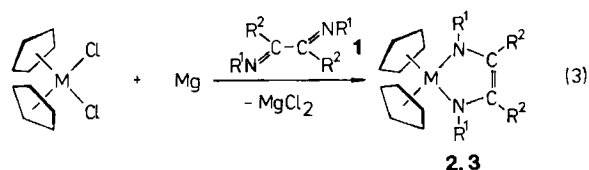
duziert, dann stabilisieren diese das „in situ“ gebildete monomere Metallocen „(η⁵-C₅H₅)₂M“ entsprechend Gleichung (2)⁵⁾.



M = Ti, Zr
L = CO^{5a)}, PMe₃^{5b,c)}, Me₂C₆H₃NC^{5d)}, PhC≡CPh^{5e,f)}.

Unter Berücksichtigung der π-Akzeptoreigenschaften von 1,4-Diazadienen⁶⁾ lag es nahe, bei der Synthese entsprechender Titanocen- bzw. Zirconocen(diazadien)-Komplexe auf gleiche Weise zu verfahren.

Bei der Reduktion von Cp₂TiCl₂ bzw. Cp₂ZrCl₂ mit Magnesium im Molverhältnis 1:1 in Gegenwart äquimolarer Mengen Benzildianil (**1a**) oder Diacetyldianil (**1b**) in THF als Lösungsmittel bilden sich rasch intensivfarbige Lösungen, aus denen die Metallocen(diazadien)-Komplexe **2a–3a** als dunkelgrüne (Ti) bzw. rotorangefarbene (Zr) Kristalle und in Ausbeuten von 60–80% isoliert werden können [Gl. (3)].



	R ¹	R ²		M
a	Ph	Ph	2	Ti
b	Ph	Me	3	Zr

Die Übertragung dieser Synthese auf Hafnocen-Komplexe gelang nicht. Diese Komplexe konnten inzwischen auf anderem Weg hergestellt werden⁷⁾.

2a–3b sind gegenüber Luft-Sauerstoff und Feuchtigkeit nur in Lösung empfindlich und schmelzen erst oberhalb einer Temperatur von 120–160°C, wobei Zersetzung eintritt. Erwartungsgemäß ist die Löslichkeit in aromatischen Solventen, THF und chlorierten Kohlenwasserstoffen gut; aus Diethylether ließen sich für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3a** züchten (siehe unten). Den monomeren Aufbau der Verbindungen bestätigen die Massenspektren. Neben den erwarteten Molekülionenpeaks belegen Fragmentpeaks bei *m/z* 360 und 180 bzw. 236 und 118 die Abspaltung und Fragmentierung des Diazadiens unter den Aufnahmebedingungen der Massenspektren.

Die IR-Spektren der neuen Metallocen(diazadien)-Komplexe lassen erste Rückschlüsse auf die Bindung der Diazadien-Liganden an das Übergangsmetall zu. Die für die freien Liganden charakteristischen ν_{C=N}-Strettschwingungen bei 1630 (**1a**) bzw. 1632 cm⁻¹ (**1b**) werden nicht beobachtet.

Statt dessen weist je eine neue intensive Bande bei 1272 (**2a**), 1300 (**2b**), 1278 (**3a**) sowie 1305 cm⁻¹ (**3b**) auf eine C–N-Bindung hin. Dieser Befund ist ein Hinweis darauf, daß die Stabilisierung der Metallocen-Einheit Cp₂M mit ei-

nem Ladungstransfer vom Übergangsmetall auf das koordinierte Diazadien unter Bildung eines Endiamid-Liganden verbunden ist.

Die Strukturen und das dynamische Verhalten der gelösten Komplexe **2a–3b** wurden mittels temperaturabhängiger ¹H- sowie ¹³C-NMR-Spektren aufgeklärt (Tab. 1–3).

Tab. 1. ¹H-NMR-spektroskopische Daten der Metallocen(diazadien)-Komplexe **2a–3b** und der freien Liganden **1a** und **1b**^{a)}

	Cp	NPh	NPh, CPh	CMe
1a ^{b)}	–	–	6.45–7.93 (m, 20H)	–
1b ^{b)}	–	6.73–7.44 (m, 10H)	–	2.14 (s, 6H)
2a ^{c)}	5.83 (s, 10H)	–	6.68–7.27 (m, 20H)	–
2b ^{c)}	5.44 (s, 10H)	6.62–7.16 (m, 10H)	–	1.90 (s, 6H)
3a ^{c)}	6.05 (s, 10H)	–	6.78–7.30 (m, 20H)	–
3b ^{c)}	5.79 (s, 5H) 5.82 (s, 5H)	6.67–7.32 (m, 10H)	–	1.85 (s, 6H)
3b ^{d)}	5.58 (s, 10H)	6.63–7.15 (m, 10H)	–	–

a) Chemische Verschiebung bezogen auf TMS; T = 28°C. –
b) CDCl₃. – c) CD₂Cl₂. – d) [D₈]Toluol; T = 80°C.

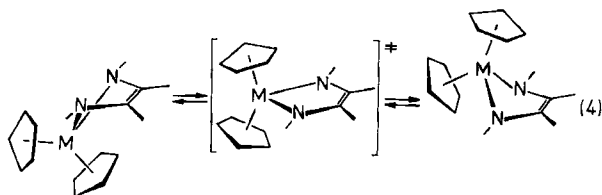
Tab. 2. ¹³C-NMR-spektroskopische Daten der Metallocen(diazadien)-Komplexe **2a–3b** und der freien Liganden **1a** und **1b**^{a)}

	Cp	=CN	NPh, =CPh	=CMe
1a	–	163.8	149.3, 137.6, 131.0, 128.7, 128.3, 124.8, 120.8	–
1b	–	168.2	150.9, 128.9, 123.8, 118.7	15.3
2a ^{b)}	108.1	137.5	154.6, 138.0, 131.8, 127.5, 127.0, 126.1, 125.0, 122.6	–
2b	106.0 ^{c)}	128.0	153.8, 129.0, 124.0, 122.6	17.0
3a ^{b)}	108.5	129.2	153.0, 138.0, 131.3, 127.8, 126.9, 126.0, 124.5, 121.7	–
3b	108.4, 104.5	^{d)}	151.8, 129.2, 128.9, 128.2, 123.0, 121.2, 119.6, 114.0, 113.2	16.5

a) Chemische Verschiebung bezogen auf TMS, CDCl₃; T = 28°C. –
b) T = 55°C. – c) Breites Signal. – d) Zuordnung nicht möglich.

Bei Raumtemperatur vermitteln die einfachen NMR-Spektren von **2a**, **2b** und **3a** den Eindruck einer C_{2v}-Molekülsymmetrie. So wird z. B. sowohl in den ¹H- als auch in den ¹³C-NMR-Spektren dieser Komplexe lediglich ein Signal für die Cp₂M-Einheit beobachtet. Die ¹³C-Resonanzen der inneren Kohlenstoff-Atome des Heterodiens dieser Komplexe sind gegenüber den entsprechenden Signalen der Azomethin-Kohlenstoff-Atome der freien Liganden **1a** und **1b** um bis zu 40 ppm hochfeldverschoben und liegen nun in einem Bereich, der für ¹³C-Signale substituierter C=C-

Bindungen charakteristisch ist⁸⁾. Damit in Einklang steht die Formulierung von **2a–3b** als Metallocen(IV)-(endiamid)-Komplexe, in denen das Heterodien in seiner *cis*-Konfiguration als Dianion über die terminalen Stickstoff-Atome an das Übergangsmetall gebunden ist.



Die ¹H-NMR-Spektren weisen darüber hinaus eine reversible Temperaturabhängigkeit im Cp-Bereich auf. Das bei höherer bzw. Raumtemperatur zu beobachtende scharfe Singulett der Cp-Liganden spaltet bei tieferer Temperatur in zwei intensitätsgleiche Signale auf, die zwei Cp-Gruppen in unterschiedlicher Umgebung zuzuordnen sind (vgl. Abb. 1). Dieses Verhalten deutet auf eine bezüglich der NMR-Zeitskala rasche Änderung der Konformation des metallocyclischen Fünfrings hin, die auch als eine intramolekulare Wanderung der Cp₂M-Einheit von der einen zur anderen Seite des koordinierten Endiamids unter Aufrechterhaltung der Bindungen zu dessen terminalen Stickstoff-Atomen bezeichnet werden kann [Gl. (4)].

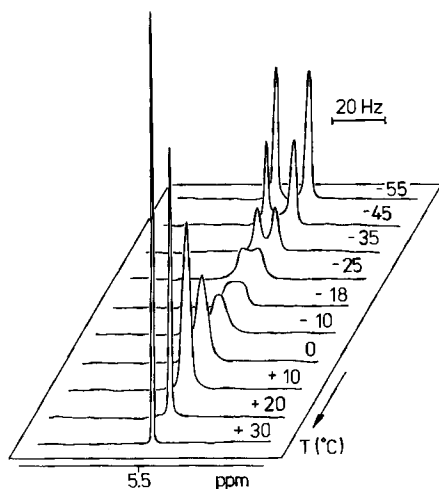


Abb. 1. Temperaturabhängiges ¹H-NMR-Spektrum von **2b** (Cp-Bereich)

Aus der Koaleszenz der Cp-Signale wurde für **2a**, **2b** und **3a** eine Energiebarriere für diese Ringinversion $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ von 54–57 (± 1.5) kJ·mol⁻¹ ermittelt.

Dieses dynamische Verhalten, das sich auch in den ¹³C-NMR-Spektren dieser Komplexe zeigt, gleicht prinzipiell den intramolekular verlaufenden Topomerisierungsprozessen der Zirconocen- und Hafnocen(butadien)-Komplexe⁹⁾ und ist identisch mit dem von anderen bisher bekannten Endiamid-Komplexen elektronenarmer Übergangsmetalle³⁾.

Die Höhe der Aktivierungsbarriere ΔG^\ddagger der Ringinversion von **3b** unterscheidet sich deutlich von der anderer Metallocen(diazadien)-Komplexe, obwohl zunächst eine von diesen abweichende

Tab. 3. Aktivierungsenergien der Ringinversion der Metallocen(diazadien)-Komplexe **2a–3b**^{a)}

	2a	2b	3a	3b
T [°C] ^{b)}	-5	-18	+10	+62
$\Delta\nu$ [Hz] ^{c)}	84	12	92	7
ΔG^\ddagger [kJ·mol ⁻¹]	53.8	55.2	56.7	74.7

^{a)} Bestimmt durch dynamische NMR-Spektroskopie. — ^{b)} Koaleszenztemperatur (Cp-Signal). — ^{c)} Differenz der chemischen Verschiebungen der Cp-Signale im limitierenden Tieftemperspektrum.

Struktur nicht zu erwarten ist. Auffallend bei **3b** ist allerdings, daß dessen ¹³C-NMR-Spektrum selbst bei Raumtemperatur eine Nicht-äquivalenz der beiden Phenyl-Gruppen ausweist. Diese ist möglicherweise auf eine starre Konformation als Folge einer gehinderten Phenyl-Rotation zurückzuführen. Substituenten am Stickstoff-Atom, die mesomer elektronenziehende Eigenschaften haben wie z.B. die Phenyl-Gruppe, senken im allgemeinen die Inversionsbarriere von stickstoffhaltigen Heterocyclen¹⁰⁾. Dieser den planaren Übergangszustand stabilisierende Substituenteneffekt kann allerdings nur dann wirksam werden, wenn die für eine Mesomerie im Übergangszustand notwendige Planarität von Phenyl-Ring und N-Heterocyclen durch die freie Drehbarkeit der Phenyl-Gruppen garantiert ist. Bei **3b** ist dies offensichtlich nicht der Fall.

Röntgenstrukturanalyse von **3a**

Von **3a** wurde bei 140 K eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. 4 aufgeführt, Tab. 5 enthält die Atomkoordinaten und in Tab. 6 sind ausgewählte Bindungsabstände, Bindungs-, Torsions- sowie Interplanarwinkel angegeben. Abb. 2 zeigt eine ORTEP-Zeichnung¹¹⁾ eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **3a**¹²⁾.

Tab. 4. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **3a**^{a)}

Summenformel: C₇₈H₇₀N₄O₁Zr₂; Molmasse 1261.88 g/mol; Gitterkonstanten: $a = 1436.0(6)$, $b = 4107.4(9)$, $c = 1028.3(3)$ pm, $\beta = 90.84(3)^\circ$; Zellvolumen: $6064.5 \cdot 10^{-30}$ m³, $Z = 4$; Dichte (ber.): 1.38 g/cm³, linearer Absorptionskoeffizient: 3.29 cm⁻¹; $F(000) = 2512$; Kristallsystem: monoklin, $P2_1/c$; Kristallgröße: $0.14 \times 0.25 \times 0.32$ mm³; Meßgerät: Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4; Strahlung: Mo-K α ; $\lambda = 71.069$ pm; Monochromator: Graphit-Kristall; Meßtemperatur: 140(5) K; Meßbereich: $1^\circ \leq 2\Theta \leq 48^\circ$; Abtastmodus: ω ; Abtastgeschwindigkeit: variabel, max. Abtastzeit: 55 s; Abtastwinkel: $(0.65 + 0.34 \tan \Theta)^\circ$; Apertur: 1.80 mm; h, k, l -Bereich: $-16 \rightarrow 16$, $0 \rightarrow 47$, $-11 \rightarrow 0$; Zahl der gemessenen Reflexe: 10260; Zahl der unabhängigen Reflexe: 5801; Zahl der beobachteten Reflexe: 4837, $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ^{b)}; Korrekturen: Lorenz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur, anomale Dispersion; Transmission: min. 0.68, max. 0.81; max. shift/error (Δ/σ): 0.098; Restelektronendichte: max 0.65, min. -0.51 Å⁻³; Verfeinerung: Nichtwasserstoff-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren, Wasserstoff-Atome isotrop (teilweise berechnet); Anzahl der verfeinerten Parameter: 1046^{b)}; $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.038$; Gewichtung: einheitlich.

^{a)} Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. — ^{b)} Trotz des kleinen Verhältnisses Reflexzahl: Parameterzahl = 4.6 (es standen nur sehr wenige, vor allem aber kleine Kristalle zur Verfügung, die zudem noch extrem luftempfindlich waren) gab es keinerlei Verfeinerungsprobleme.

Tab. 5. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] in **3a**

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Zr1	0.7970(0)	0.1748(0)	0.7012(0)	1.66
C1	0.8072(5)	0.1917(2)	0.9408(6)	2.42
C2	0.8889(4)	0.2026(2)	0.8826(6)	2.49
C3	0.9419(4)	0.1754(2)	0.8470(5)	2.50
C4	0.8925(4)	0.1475(1)	0.8820(6)	2.14
C5	0.8082(5)	0.1576(2)	0.9392(6)	2.34
C6	0.6512(5)	0.1924(2)	0.5790(8)	3.44
C7	0.7242(5)	0.2042(2)	0.5079(7)	3.44
C8	0.7702(5)	0.2275(2)	0.5834(8)	3.44
C9	0.7238(6)	0.2306(2)	0.7014(8)	3.89
C10	0.6491(5)	0.2080(2)	0.6998(7)	3.56
N1	0.8839(3)	0.1600(1)	0.5498(4)	1.72
C11	0.9332(3)	0.1770(1)	0.4520(5)	1.76
C12	0.9878(4)	0.2038(1)	0.4885(6)	2.10
C13	1.0289(4)	0.2234(2)	0.3967(6)	2.59
C14	1.0161(4)	0.2171(2)	0.2651(7)	2.76
C15	0.9628(4)	0.1906(2)	0.2283(6)	2.67
C16	0.9213(4)	0.1705(2)	0.3192(6)	2.44
C17	0.8937(4)	0.1266(1)	0.5701(5)	1.61
C18	0.9864(4)	0.1109(1)	0.5467(5)	1.93
C19	1.0126(4)	0.1001(2)	0.4237(6)	2.69
C20	1.0942(5)	0.0841(2)	0.4026(7)	3.00
C21	1.1557(4)	0.0787(2)	0.5073(6)	2.73
C22	1.1310(4)	0.0893(2)	0.6281(7)	3.13
C23	1.0486(4)	0.1052(2)	0.6488(6)	2.59
C24	0.8208(4)	0.1103(1)	0.6289(5)	1.75
C25	0.8304(4)	0.0757(1)	0.6739(5)	1.83
C26	0.8649(5)	0.0513(1)	0.5955(7)	2.71
C27	0.8742(5)	0.0198(2)	0.6408(7)	3.31
C28	0.8475(5)	0.0120(2)	0.7672(8)	3.79
C29	0.8127(5)	0.0361(2)	0.8436(7)	3.19
C30	0.8035(4)	0.0673(1)	0.7996(6)	2.48
N2	0.7415(3)	0.1278(1)	0.6619(4)	1.86
C31	0.6527(4)	0.1135(1)	0.6720(5)	1.97
C32	0.6227(4)	0.0874(1)	0.5948(6)	2.74
C33	0.5306(5)	0.0763(2)	0.6072(8)	3.75
C34	0.4702(5)	0.0906(2)	0.6931(8)	4.02
C35	0.5007(5)	0.1162(2)	0.7695(8)	3.69
C36	0.5901(4)	0.1268(2)	0.7608(6)	2.72
Zr2	0.4058(0)	0.1762(0)	0.1951(0)	1.67
C37	0.2918(4)	0.1518(2)	0.3564(6)	2.23
C38	0.3766(4)	0.1535(2)	0.4227(5)	2.25
C39	0.3998(4)	0.1863(2)	0.4406(6)	2.58
C40	0.3279(4)	0.2050(2)	0.3834(6)	2.56
C41	0.2605(4)	0.1836(1)	0.3311(6)	2.28
C42	0.5442(4)	0.1938(2)	0.0609(7)	2.96
C43	0.5637(5)	0.2035(2)	0.1885(7)	3.04
C44	0.4989(5)	0.2278(2)	0.2189(7)	3.47
C45	0.4390(5)	0.2324(2)	0.1124(8)	3.56
C46	0.4682(5)	0.2115(2)	0.0144(7)	3.16
N3	0.3204(3)	0.1601(1)	0.0395(4)	1.98
C47	0.2765(4)	0.1724(1)	-0.0744(5)	1.88
C48	0.2453(4)	0.2044(2)	-0.0759(6)	2.47
C49	0.2094(4)	0.2182(2)	-0.1899(7)	2.86
C50	0.2040(4)	0.2002(2)	-0.3026(7)	2.87
C51	0.2317(4)	0.1679(2)	-0.3012(6)	2.66
C52	0.2679(4)	0.1541(1)	-0.1885(6)	2.12
C53	0.3159(4)	0.1266(1)	0.0654(5)	1.78
C54	0.2221(4)	0.1107(1)	0.0513(5)	1.92
C55	0.1440(4)	0.1277(2)	0.0916(6)	2.25
C56	0.0553(4)	0.1148(2)	0.0776(6)	2.70
C57	0.0428(5)	0.0839(2)	0.0230(7)	3.06
C58	0.1203(5)	0.0672(2)	-0.0179(8)	3.66
C59	0.2083(4)	0.0800(2)	-0.0039(7)	2.92
C60	0.3923(4)	0.1113(1)	0.1230(5)	1.62
C61	0.3911(4)	0.0765(1)	0.1636(5)	2.00
C62	0.3714(4)	0.0679(1)	0.2912(6)	2.40
C63	0.3676(5)	0.0358(2)	0.3297(7)	3.15
C64	0.3846(5)	0.0108(2)	0.2459(7)	3.55
C65	0.4074(5)	0.0189(2)	0.1176(8)	7.85
C66	0.4101(5)	0.0516(1)	0.0775(6)	2.68
N4	0.4681(3)	0.1306(1)	0.1583(4)	1.56
C67	0.5592(4)	0.1176(1)	0.1792(5)	1.82
C68	0.6094(4)	0.1281(1)	0.2891(6)	2.26
C69	0.7004(4)	0.1188(2)	0.3101(7)	2.97
C70	0.7428(4)	0.0977(2)	0.2237(7)	3.15
C71	0.6930(5)	0.0869(2)	0.1163(7)	2.94
C72	0.6021(4)	0.0966(1)	0.0934(6)	2.46
O1	0.2616(6)	0.0006(2)	0.7999(8)	10.44
C73	0.3454(7)	0.0099(2)	0.7217(8)	5.79
C74	0.3804(6)	-0.0152(2)	0.6341(8)	5.45
C75	0.1726(7)	-0.0074(2)	0.7184(10)	6.53
C76	0.0906(6)	-0.0211(2)	0.7976(9)	5.90

$$B_{\text{eq}} = 8\pi^2/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j a_j$$

3a kristallisiert (mit zwei Molekülen Diethylether) monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, von denen je zwei identische Abstands- und Winkelbeziehungen aufweisen. Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **3a** weichen allerdings in ihren Strukturparametern nur geringfügig voneinander ab, so daß die Diskussion der Molekülstruktur auf eine Molekülsorte beschränkt werden darf.

Tab. 6. Ausgewählte Bindungsabstände [pm], Bindungs- und Torsionswinkel [°] in **3a** von Molekül 1 [Molekül 2]

Bindungsabstände			
Zr1 - C _{cp1}	255.1	^{a)}	[255.3]
Zr1 - C _{cp2}	252.5	^{a)}	[252.5]
Zr1 - Cp1	225.4(9)	^{b)}	[225.8(9)]
Zr1 - Cp2	223(2)	^{b)}	[223(2)]
Zr1 - N1	210.0(4)		[210.7(4)]
Zr1 - N2	212.3(5)		[211.2(4)]
Zr1 - C17	277.9(5)		[274.7(5)]
Zr1 - C24	277.4(6)		[277.1(5)]
N1 - C17	139.4(7)		[140.6(7)]
N2 - C24	139.5(7)		[138.9(7)]
C17 - C24	138.9(8)		[138.8(7)]
N1 - C11	142.1(7)		[141.4(7)]
N2 - C31	141.0(7)		[142.6(7)]
C17 - C18	150.2(8)		[150.1(8)]
C24 - C25	149.9(8)		[149.0(8)]
Bindungswinkel			
Cp1 - Zr1 - Cp2	128.2(7)		[127.9(7)]
N1 - Zr1 - Cp1	113.8(3)		[112.6(3)]
N1 - Zr1 - Cp2	105.3(3)		[108.1(3)]
N2 - Zr1 - Cp1	109.7(6)		[111.2(6)]
N2 - Zr1 - Cp2	109.5(5)		[106.5(5)]
N1 - Zr1 - N2	79.7(2)		[80.2(2)]
Zr1 - N1 - C17	103.5(3)		[101.0(3)]
Zr1 - N2 - C24	102.1(3)		[102.7(3)]
N1 - C17 - C24	117.7(5)		[119.1(5)]
N2 - C24 - C17	118.7(5)		[117.7(5)]
Interplanarwinkel			
(C1 - C5) (C6 - C10)	52.4(7)		[53.0(2)]
(Zr1, N1, N2) (N1, C17, C24, N2)	39.2(2)		[40.4(2)]
Torsionswinkel			
N1 - C17 - C24 - N2	1.3(7)		[3.2(7)]
C17 - C24 - N2 - Zr1	-150.8(5)		[28.3(5)]
C24 - C17 - N1 - Zr1	29.2(5)		[-32.6(5)]

^{a)} Mittlerer Abstand der Cp-Kohlenstoff-Atome vom Zr-Atom. - ^{b)} Cp1 (C1-C5) und Cp2 (C6-C10) sind die Zentroidpositionen der in Klammern stehenden Kohlenstoff-Atome.

Das Zr-Atom in **3a** ist von zwei η^5 -gebundenen Cp-Ringen [Cp1 - Zr1 - Cp2 128.2(7)°] und den beiden N-Atomen der Diazadien-Einheit [N1 - Zr1 - N2 79.7(2)°] pseudotetraedrisch umgeben. Der durch das Metallatom Zr1 und die Atome des Diazadiens N1, C17, C24 und N2 gebildete Fünfring ist an der N1,N2-Achse gefaltet, so daß diese Atome in zwei Ebenen liegen. Deren Interplanarwinkel beträgt 39.2(3)°⁽¹³⁾. Deutlich stärker gefaltet sind die Metalla-

3-cyclopenten-Ringe von Metallocen(*s-cis*-dien)-Komplexen $\text{Cp}_2\text{M}(\text{s-cis-dien})$ mit $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$: 50–68^{9a, 14}.

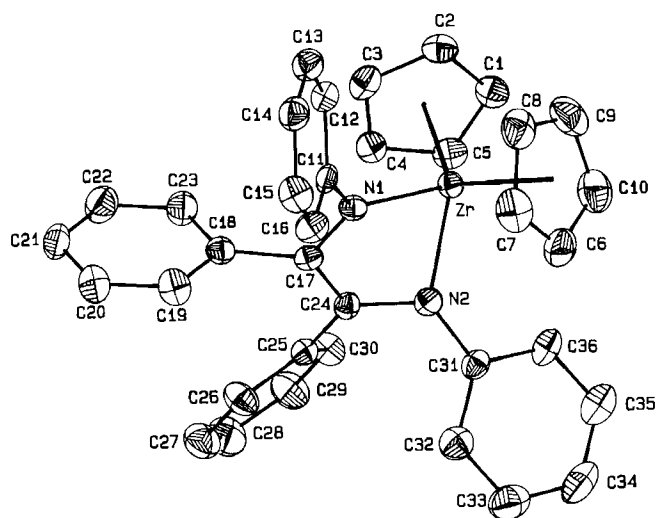


Abb. 2. Röntgenstrukturanalyse von **3a**; ORTEP-Projektion eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle mit vollständiger Numerierung

Bei strukturell vergleichbaren Endiolat-Komplexen $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCR}=\text{CRO})$ wurde dagegen sowohl ein planarer (0° , $\text{R} = \text{CMe}_3$) als auch ein schwach gefalteter Fünfring (16.8° , $\text{R} = \text{Me}$) gefunden¹⁵. Abstufungen in der Ringfaltung gibt es auch bei den bisher strukturell aufgeklärten Endiamid-Komplexen $(\text{PhO})_n\text{M}(\text{NRCR}'=\text{CR}'\text{NR})$, [$n = 2$: $\text{M} = \text{Ti}$ (54.7°), Zr (37.8°); $n = 3$: $\text{M} = \text{Ta}$ (0°)]^{3b}.

Durch die Komplexbildung an das Zr-Atom werden die Bindungsabstände des 1,4-Diazadiens in **3a** stark verändert. Im Vergleich zum freien Liganden [z. B. $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})$; $\text{C}=\text{N}$: 125.7(3) pm, $\text{C}-\text{C}$: 145.7(3) pm¹⁶] steht dabei im Fall von **3a** einer Verkürzung der zentralen $\text{C}17-\text{C}24$ -Bindung [138.9(8) pm] eine deutliche Aufweitung der Bindungsabstände der $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen [$\text{C}17-\text{N}1$ 139.4(7) pm, $\text{C}24-\text{N}2$ 139.5(7) pm] gegenüber. In Anbetracht dieser veränderten Bindungsabstände kommt der Grenzstruktur **d** (Schema 1) zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in **3a** weit mehr Gewicht zu als der Struktur **c**. Damit in Übereinstimmung werden für die Koordination der terminalen N-Atome an das Zr-Atom kurze, für $\text{Zr}-\text{N}$ - σ -Bindungen typische Bindungsabstände von 210.0(4) und 212.3(5) pm gefunden¹⁷. Der deutlich größere Abstand des Zr-Atoms zu den olefinischen Kohlenstoff-Atomen $\text{C}17$ und $\text{C}24$ [277.9(5) und 277.4(6) pm] schließt jedoch eine intensive π -Wechselwirkung zwischen dem Übergangsmetall und den zentralen Diazadien-Kohlenstoff-Atomen weitgehend aus, obwohl durch die Faltung des Ringes eine solche Wechselwirkung von π -Orbital der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung und a_1 -Akzeptororbital des Metalls möglich wird^{15, 18}.

Die mit der Faltung des metallacyclischen Fünfringes verbundene Inäquivalenz der Cp-Ringe bestätigt die aus den temperaturabhängigen NMR-Untersuchungen getroffenen Aussagen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Diese Untersuchungen wurden außerdem durch das *Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft* im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Darstellung und Handhabung der metallorganischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Argon-Atmosphäre (Schlenk-Technik). Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren absolutiert und mit dem Schutzgas gesättigt. — NMR: Bruker AC 80, WP 200 (δ -Skala bezogen auf TMS intern). — IR: M 80, Fa. Carl-Zeiss, Jena. — MS: Varian MAT 311 A (70 eV; die angegebenen m/z -Werte beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit).

Bestimmung der Aktivierungsbarrieren ΔG^\ddagger der thermisch induzierten Ringinversion: Der Ringinversionsprozeß, der zur Äquilibrierung der Cp-Liganden führt, wurde durch temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht (Bruker WP 200). Aus der Differenz der chemischen Verschiebungen der Cp-Signale $\Delta\nu$ [Hz] im limitierenden Tieftemperaturspektrum des „ausgefrorenen“ Austausches läßt sich die Geschwindigkeitskonstante k_c für den Austauschprozeß der beiden Cp-Liganden bei der Koaleszenztemperatur abschätzen: $k_c = \pi \cdot \Delta\nu \cdot 2^{-1/2}$ ¹⁹. Aus dieser Geschwindigkeitskonstanten kann mit Hilfe der Eyring-Gleichung die Aktivierungsbarriere ΔG^\ddagger berechnet werden: $\Delta G^\ddagger = -RT \cdot \ln(h \cdot k_c / k_B \cdot T)$.

Ausgangsmaterialien: Cp_2TiCl_2 ²⁰, Cp_2ZrCl_2 ²¹, Benzildianil²² (**1a**) und Diacetyldianil²³ (**1b**) wurden nach Literaturangaben hergestellt.

2,2-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-1,3,4,5-tetraphenyl-1,3-diaza-2-titana-4-cyclopenten (2a**):** Eine Lösung von 1.38 g (5.55 mmol) Cp_2TiCl_2 in 100 ml THF wird mit 2.00 g (5.55 mmol) **1a** und 0.135 g (5.55 mmol) Magnesium (Grignard-Späne) versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bis zur Trockene i. Vak. entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mit Pentan extrahiert. Aus dem tiefgrünen Extrakt fallen nach Abkühlung auf -25°C dunkelgrüne Kristalle aus. Diese werden auf einer Fritte gesammelt und bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet; Ausb. 2.40 g (80%), Schmp. 163°C (Zers.). — ^1H -, ^{13}C -NMR: Tab. 1, 2. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060$ (m), 3025 (m), 1592 (vs), 1575 (sh), 1485 (vs), 1442 (m), 1426 (m), 1335 (s), 1272 (vs), 1025 (s), 815 (m), 798 (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 538 (68) [M^+], 473 [$\text{M}^+ - \text{Cp}$], 360 [DAD^+], 180 (100) [PhNCP^+], 113 [CpTi^+].

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Ti}$ (538.52) Ber. C 80.29 H 5.62 N 5.20 Ti 8.89
Gef. C 80.02 H 5.70 N 5.31 Ti 8.82

2,2-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-4,5-dimethyl-1,3-diphenyl-1,3-diaza-2-titana-4-cyclopenten (2b**):** Eine Lösung von 1.55 g (6.22 mmol) Cp_2TiCl_2 in 150 ml THF wird mit 1.47 g (6.22 mmol) **1b** und 0.151 g (6.22 mmol) Magnesium (Grignard-Späne) versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit Pentan extrahiert. Bei -25°C scheiden sich aus dem Extrakt nach 24 h dunkelgrüne Kristalle ab. Nochmaliges Umkristallisieren aus Diethylether führt zu einem analysereinen Produkt; Ausb. 1.98 g (77%), Schmp. 147°C (Zers.). — ^1H -, ^{13}C -NMR: Tab. 1, 2. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3062$ (m), 2950 (m), 1615 (s), 1586 (vs), 1482 (vs), 1432 (m), 1338 (vs), 1300 (s), 1240

(s), 1023 (s), 816 (s), 734 (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 414 (21) [M^+], 349 [$M^+ - Cp$], 236 [DAD^+], 118 (100) [$PhNCMe^+$].

$C_{26}H_{26}N_2Ti$ (414.39) Ber. C 75.35 H 6.32 N 6.76 Ti 11.56
Gef. C 75.62 H 6.44 N 6.87 Ti 11.28

2,2-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-1,3,4,5-tetraphenyl-1,3-diaza-2-zircona-4-cyclopenten (3a): Eine Lösung von 1.62 g (5.55 mmol) Cp_2ZrCl_2 in 100 ml THF wird mit 2.00 g (5.55 mmol) **1a** und 0.151 g (5.55 mmol) Magnesium (Grignard-Späne) versetzt. Die weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie bei **2a** beschrieben; Ausb. 2.61 g (81%) orangefarbener Kristalle, Schmp. 152°C (Zers.). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden nach Umkristallisieren aus Diethylether erhalten. — 1H -, ^{13}C -NMR: Tab. 1, 2. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm^{-1} (w), 3024 (m), 1590 (vs), 1572 (sh), 1480 (vs), 1432 (m), 1278 (vs), 1170 (w), 1023 (s), 965 (s), 815 (m), 798 (vs), 695 (vs). — MS (70 eV): m/z (%) = 581 (0.7) [M^+], 360 [DAD^+], 180 (100) [$PhNCPH^+$].

$C_{36}H_{30}N_2Zr$ (581.84) Ber. C 74.31 H 5.20 N 4.82 Zr 15.68
Gef. C 74.10 H 5.29 N 4.92 Zr 15.77

2,2-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-4,5-dimethyl-1,3-diphenyl-1,3-diaza-2-zircona-4-cyclopenten (3b): Eine Lösung von 3.00 g (10.26 mmol) Cp_2ZrCl_2 in 150 ml THF wird mit 2.425 g (10.26 mmol) **1b** und 0.249 g (10.26 mmol) Magnesium (Grignard-Späne) versetzt und bei Raumtemp. 24 h gerührt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie bei **2b** beschrieben; man erhält jedoch erst nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Diethylether orangefarbene Kristalle von **3b**; Ausb. 2.86 g (61%), Schmp. 126°C (Zers.). — 1H -, ^{13}C -NMR: Tab. 1, 2. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm^{-1} (w), 2978 (w), 1581 (s), 1490 (m), 1478 (s), 1430 (m), 1342 (m), 1305 (s), 1290 (s), 1243 (m), 1013 (s), 815 (s), 714 (m). — MS (70 eV): m/z (%) = 457 (3) [M^+], 236 (100) [DAD^+], 118 [$PhNCMe^+$].

$C_{26}H_{26}N_2Zr$ (457.71) Ber. C 68.22 H 5.72 N 6.12 Zr 19.93
Gef. C 67.81 H 5.63 N 6.29 Zr 19.54

Röntgenstrukturanalyse von 3a¹²⁾: Die Gitterparameter von **3a** wurden durch Kleinste-Quadrate-Anpassung der 2 θ -Werte von 25 Reflexen im Bereich 20° ≤ 2 θ ≤ 26° erhalten. Drei Monitorreflexe wurden alle 1.5 h gemessen, um Kristallzersetzung zu erkennen. Die maximale Fluktuation dieser Reflexe betrug 0.4%. Eine entsprechende Korrektur des Datensatzes wurde nicht vorgenommen. Drei weitere Reflexe kontrollierten die Orientierung des Kristalls nach jeweils 150 gemessenen Daten. Eine neue Orientierungsmatrix wurde automatisch durch Zentrierung von 25 Reflexen ermittelt, falls die Winkelabweichung eines der Orientierungsreflexe größer als 0.08° war. Die Intensitäten wurden einer Lorentz-, Polarisations- sowie einer empirischen Absorptionskorrektur (DIFABS²⁴⁾, min. Korrektur 0.680, max. Korrektur 0.809) unterzogen. Eine anomale Dispersionskorrektur wurde berücksichtigt. Die Positionen der beiden unabhängigen Zr-Atome wurden aus einer Patterson-Synthese ermittelt. Die berechnete Differenz-Fourier-Synthese zeigte alle fehlenden Atome. Wasserstoff-Positionen, lokalisiert nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoff-Atome, wurden teilweise isotrop verfeinert, teilweise berechnet. Die Verfeinerung erfolgte durch „Kleinste-Quadrate“-Berechnung im Block-Modus. Die Atomformfaktoren für Zr, C, N und O wurden Lit.²⁵⁾, für H Lit.²⁶⁾ entnommen. Alle Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Programms SHELX 76²⁷⁾. Angaben zur Kristallstrukturbestimmung sind in Tab. 4 zusammengefasst.

CAS-Registry-Nummern

1a: 7510-33-0 / **1b:** 5393-49-7 / **2a:** 82806-61-9 / **2b:** 128973-46-6 / **3a:** 128913-47-7 / **3a** · Diethylether: 129031-55-6 / **3b:** 128973-48-8 / Cp_2TiCl_2 : 1271-19-8 / Cp_2ZrCl_2 : 1291-32-3

- 1) ^{1a)} G. van Koten, K. Vrieze, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **100** (1981) 129. — ^{1b)} G. van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* **21** (1982) 151.
- 2) F. G. N. Cloke, H. C. de Lemos, A. A. Sameh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1344.
- 3) ^{3a)} St. L. Latetsky, A. K. McMullen, G. P. Nicolai, I. P. Rothwell, *Organometallics* **4** (1985) 1896. — ^{3b)} L. R. Chamberlain, L. D. Durfee, Ph. E. Fanwick, L. M. Kobriger, A. K. McMullen, St. L. Latetsky, B. D. Steffey, I. P. Rothwell, K. Foltling, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6068. — ^{3c)} L. D. Durfee, I. P. Rothwell, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1059.
- 4) ^{4a)} F. J. Berg, J. L. Petersen, *Organometallics* **8** (1989) 2461. — ^{4b)} B. Hessen, J. Blenkins, J. H. Teuben, *Organometallics* **8** (1989) 830. — ^{4c)} Über eine intermolekulare Verknüpfung zweier η^2 -Iminoacyl-Gruppen wurde kürzlich berichtet; der dabei gebildete DAD-Ligand verbrückt die beiden Mangan-Atome des dimeren Carbonyl-Komplexes (Strukturtyp g); Ph. L. Motz, J. P. Williams, J. J. Alexander, D. M. Ho, J. S. Ricci, W. T. Miller, Jr., *Organometallics* **8** (1989) 1523.
- 5) ^{5a)} D. J. Sikora, K. J. Moriarty, M. D. Rausch, *Inorg. Synth.* **24** (1986) 147. — ^{5b)} L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Honold, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **320** (1987) 37. — ^{5c)} L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Wolf, *Angew. Chem.* **97** (1985) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 394. — ^{5d)} L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, H. E. Engelhardt, M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.* **317** (1986) C38. — ^{5e)} V. B. Shur, V. V. Burlakov, M. E. Volpin, *J. Organomet. Chem.* **347** (1988) 77. — ^{5f)} V. B. Shur, S. Z. Bernadyuk, V. V. Burlakov, V. G. Andrianov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, M. E. Volpin, *J. Organomet. Chem.* **243** (1983) 157.
- 6) A. L. Balch, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5201.
- 7) Die Synthese von **2a** durch Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit $Na_2(DAD)$ wurde bereits beschrieben: D. Walther, G. Kreisel, R. Kirmse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487** (1982) 149. Auf diesem Weg gelang auch die Synthese entsprechender Hafnocen(diazadien)-Komplexe: J. Scholz, K.-H. Thiele, J. Sieler, Publikation in Vorbereitung.
- 8) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *^{13}C -NMR-Spektroskopie*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, New York 1984.
- 9) ^{9a)} G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 1. — ^{9b)} G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6346. — ^{9c)} G. Erker, K. Engel, C. Krüger, A. P. Chiang, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3311. — ^{9d)} G. Erker, K. Engel, P. Vogel, *Angew. Chem.* **94** (1982) 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 776; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1746. — ^{9e)} H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* **1** (1982) 388. — ^{9f)} U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Organometallics* **2** (1983) 462. — ^{9g)} G. Erker, K. Engel, C. Krüger, G. Müller, *Organometallics* **3** (1984) 128. — ^{9h)} G. Erker, K. Berg, C. Krüger, *Angew. Chem.* **96** (1984) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 455. — ⁹ⁱ⁾ C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf, K. Engel, *Organometallics* **4** (1985) 215. — ^{9j)} G. Erker, K. Engel, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Samuel, P. Vogel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 150. — ^{9k)} G. Erker, Th. Mühlenbernd, R. Benn, A. Rufinska, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **97** (1985) 336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 321. — ^{9l)} G. Erker, Th. Mühlenbernd, A. Rufinska, R. Benn, *Chem. Ber.* **120** (1987) 507.
- 10) H. Kessler, *Angew. Chem.* **82** (1970) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 219.
- 11) C. K. Johnson, *ORTEP II, Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1976.
- 12) Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54702, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 13) Der Faltungswinkel des metallacyclischen Fünfringes ist definiert als der Interplanarwinkel zwischen den sich schneidenden Ebenen (N1, C17, C24, N2) und (Zr1, N1, N2) und kann als ein Indiz für die Stärke der π -Wechselwirkung im Metalla-4-cyclopenten-Ring angesehen werden.
- 14) H.-B. Bürgi, K. C. Dubler-Steudle, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4953.
- 15) ^{15a)} P. Hofmann, M. Frede, P. Stauffert, W. Lasser, U. Thewalt, *Angew. Chem.* **97** (1985) 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 712. — ^{15b)} J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1729.

- ¹⁶⁾ J. Keisper, H. van der Poel, L. H. Polm, G. van Koten, K. Vrieze, P. F. A. B. Seignette, R. Varenhorst, C. Stam, *Polyhedron* **2** (1983) 1111.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} M. F. Lappert, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, P. P. Power, *Metal and Metalloid Amides*, Horwood-Wiley, New York 1979. — ^{17b)} R. P. Planalp, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **2** (1983) 16. — ^{17c)} R. P. Planalp, R. A. Andersen, *Organometallics* **2** (1983) 1675. — ^{17d)} C. Airoldi, D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2010.
- ¹⁸⁾ ^{18a)} Eine ausgeprägte σ^2, π -Struktur (Strukturtyp **d**) wird von C. Floriani et al. im Fall eines Zirconocenen(diamid)-Komplexes diskutiert, der bei der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\mu\text{-H})_2]$ mit RNC ($\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}, \text{CMe}_3$) entsteht; der Abstand des Zr-Atoms zu den olefinischen Endiamid-Kohlenstoff-Atomen beträgt 259.3(5) und 257.4(6) pm; die Sequenz der Bindungslängen im metallacyclischen Fünfring dieses Komplexes entspricht der von **3a**; J. R. Bocarsly, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **5** (1986) 2380. — ^{18b)} B. Hessen, J. E. Bol, J. L. de Boer, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1276.
- ¹⁹⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 228, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1983.
- ²⁰⁾ J. M. Birmingham, *Adv. Organomet. Chem.* **2** (1964) 365.
- ²¹⁾ G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 4281.
- ²²⁾ M. Siegfried, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **25** (1892) 1600.
- ²³⁾ H. von Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **21** (1888) 1411.
- ²⁴⁾ N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34** (1983) 3482.
- ²⁵⁾ *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. IV, S. 99 u. 149, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- ²⁶⁾ R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3175.
- ²⁷⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England 1976.

[154/90]