

Monoazadien-Komplexe elektronenarmer Übergangsmetalle, I

Zirconocen(1-aza-1,3-dien)-Komplexe: Synthese, Struktur und Reaktionen^[1]Joachim Scholz^{a*}, Matthias Nolte^b und Carl Krüger^bFachbereich Chemie der Technischen Hochschule Merseburg^a,
Geusaer Straße, O-4200 MerseburgMax-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim a.d. Ruhr

Eingegangen am 14. Oktober 1992

Key Words: Zirconocene complexes / Heterodiene complexes / 1-Azadiene / Carbonyl insertion / Enamine / Homoenolate equivalent**Monoazadiene Complexes of Electron-Deficient Transition Metals, I. – Zirconocene(1-aza-1,3-diene) Complexes: Synthesis, Structure and Reactions^[1]**

The reduction of Cp_2ZrCl_2 in THF by Mg in the presence of 1-aza-1,3-dienes **2a–d** generates the orange air-sensitive zirconocene(*s-cis*-1-aza-1,3-diene) complexes **3a–d**. ¹H- and ¹³C-NMR spectral data of **3a–d** indicate that the bonding of the heterodiene ligand has σ^2, π -metallacyclopentene rather than η^4 -1-aza-1,3-diene character. No evidence for *s-trans*-heterodiene coordination was found in any of the new zirconocene complexes. The molecular structure of **3d** has been deter-

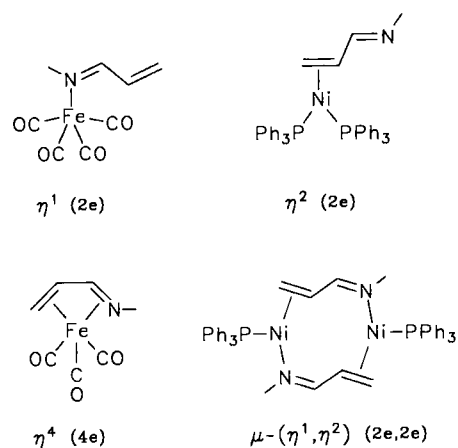
mined by single-crystal X-ray diffraction, confirming the envelope-shaped σ^2, π -type structure also in the solid state. **3b** slowly reacts with one molar equivalent of acetophenone to give a seven-membered oxazametallacycle $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NRCH}=\text{CHCHPhC}(\text{Me})\text{PhO})$ (**4**) which has a *cis*-C=C bond in the ring. The structure of **4** has been determined by NMR and X-ray diffraction.

s-cis-1,3-Dien-Komplexe elektronenarmer Übergangsmetalle, insbesondere die der „gewinkelten Metallocene“ ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ (M = Zr, Hf) zeigen interessante Strukturdetails^[2] und besitzen ein bemerkenswertes Synthesepotential^[3]. Im Unterschied zu den *s-cis*-Dien-Komplexen elektronreicher Übergangsmetalle dominiert bei ihnen die typische „envelope“-Metallacyclopenten-Struktur mit einem ausgeprägten Metallalkyl-Charakter in den Bindungen der Dien-Termini zu den Metallatomen. Das auffällige dynamische Verhalten der Metallocen(*s-cis*-1,3-dien)-Komplexe in Lösung beruht auf einer bezüglich der NMR-Zeitskala raschen Wanderung der Metallocen-Einheit von der einen Dien-Seite zur anderen, wodurch eine C_{2v} -Symmetrie vorge-täuscht wird^[3]. Deutliche Parallelen zu diesem Verhalten haben wir bei den Metallocen(1,4-diaza-1,3-dien)-Komplexen von Titan, Zirconium und Hafnium festgestellt^[4]. In diesen sind die beiden terminalen Stickstoff-Atome des *s-cis*-konfigurierten Heterodiens, das als starker π -Akzeptorligand weitgehend in der Endiamid-Form vorliegt, an das Übergangsmetallatom gebunden, so daß ebenfalls ein gefalteter metallacyclischer Fünfring entsteht.

1-Aza-1,3-diene^[*] sind hinsichtlich ihrer Donor- und Akzeptoreigenschaften zwischen 1,3-Diene und 1,4-Diaza-1,3-diene einzuordnen. Im Gegensatz zur vielfältigen Koordi-

nationschemie von 1,3-Dienen und 1,4-Diaza-1,3-dienen^[5] beschränkt sich die der 1-Aza-1,3-diene bisher auf wenige Metalle und Strukturvarianten, von denen unseres Wissens nach nur vier auch kristallographisch eindeutig charakterisiert sind^[6a–j] (Schema 1).

Schema 1



Über nützliche Anwendungen dieser Verbindungen – wie z.B. die Funktionalisierung des koordinierten und damit aktivierten Heterodiens durch die Reaktion entsprechender 1-Aza-1,3-dien-Komplexe mit ungesättigten Substraten – liegen bisher kaum Erfahrungen vor^[6b,j,k].

[*] In Anlehnung an die in der Literatur übliche Bezeichnung DAD für 1,4-Diaza-1,3-diene wird für 1-Aza-1,3-diene häufig die Abkürzung MAD (Monoaza-1,3-dien) verwendet (siehe dazu auch Lit.^[6a]).

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Chemie von Heterodien-Komplexen elektronenarmer Übergangsmetalle war es deshalb von Interesse, einen geeigneten Weg zur Darstellung von Zirconocen(1-aza-1,3-dien)-Komplexen zu finden sowie deren Struktur als auch deren Reaktivität zu untersuchen.

Zirconocen(1-aza-1,3-dien)-Komplexe

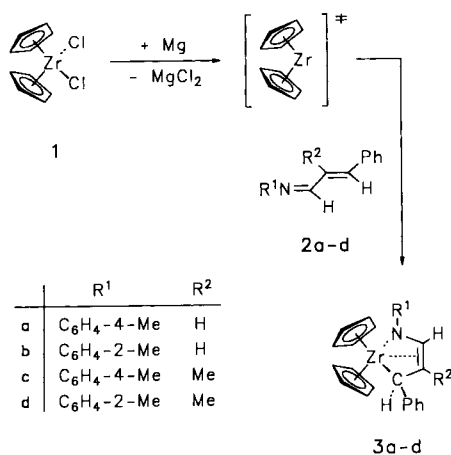
Die Darstellung der Zirconocen(1-aza-1,3-dien)-Komplexe gelingt nach der gleichen Methode, die wir bereits bei den 1,4-Diaza-1,3-dien-Komplexen mit Erfolg angewendet haben^[4a]. Offensichtlich reicht das Akzeptorvermögen der in dieser Arbeit verwendeten 1-Aza-1,3-diene **2a–d** aus, um mit ihnen das bei der Reduktion von Cp_2ZrCl_2 mit Magnesium intermediär entstandene „monomere“ Zirconocen abzufangen (Schema 2). Die Umsetzungen verlaufen in THF als Lösungsmittel bei Raumtemperatur mit ähnlicher Geschwindigkeit, wie sie für die 1,4-Diaza-1,3-dien-Komplexe beschrieben wurde^[4a]. Aus den braun-gelben Reaktionslösungen lassen sich **3a–d** mit ca. 60–80% Ausbeute als gelbe bis orangefarbene Kristalle isolieren. Erwartungsgemäß können die neuen Zirconocen-Komplexe nur unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit gehandhabt werden,

thermisch sind sie jedoch kurzzeitig bis ca. 150°C belastbar, darüber tritt Zersetzung ein.

Das aussagekräftige Signalbild der Ligandprotonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3a** und **3b** erlaubt Schlußfolgerungen über die Art der Bindung des 1-Aza-1,3-diens an den Cp_2Zr -Rumpf (Tab. 1). Die Bezeichnung der Wasserstoff- bzw. Kohlenstoff-Atome erfolgt entsprechend der in Abb. 1 dargestellten Molekülstruktur von **3d**. Jeweils drei Doppeldubletts mit den Intensitäten 1:1:1, hervorgerufen durch ein AMX-Spinsystem, können den Wasserstoff-Atomen 18-H, 19-H und 20-H zugeordnet werden. Die zentralen Wasserstoff-Atome 18-H und 19-H absorbieren dabei im olefinischen Bereich (**3a**: $\delta = 6.02, 5.58$; $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz; **3b**: $\delta = 5.88, 5.43$; $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz), das Signal des terminalen Wasserstoff-Atoms 20-H ist dagegen um ca. 4.5 ppm hochfeldverschoben (**3a**: $\delta = 1.48$; **3b**: $\delta = 1.55$) und erscheint in dem für metallgebundene ZrCH-Methinprotonen charakteristischen Bereich. Dieses Ergebnis läßt sich zwanglos mit einem *cis*-konfigurierten Heterodien, das als Dianion (1-Aza-2-buten-1,4-diyl) mit dem Stickstoff- und dem terminalen Kohlenstoff-Atom C-20 unter Bildung eines metallacyclischen Fünfrings an das Zirconocen-Fragment gebunden ist, vereinbaren. Einer *trans*-Konfiguration des Heterodiens widersprechen neben der starken Hochfeldverschiebung des Signals von 20-H auch die bemerkenswert kleinen vicinalen Kopplungskonstanten $^3J_{\text{H,H}}$ von 18-H und 19-H^[7]. In den Verbindungen **3c** und **3d** ist das Wasserstoff-Atom 19-H durch eine Methyl-Gruppe substituiert. Dadurch wird das zusammenhängende Spinsystem des Heterodiens unterbrochen und 18-H und 20-H absorbieren, da auch deren $^4J_{\text{H,H}}$ -„long range“-Kopplung nicht aufgelöst wird, jeweils nur noch als Singulett. Grundsätzliche Änderungen der Struktur sind jedoch erwartungsgemäß nicht zu erkennen. Das asymmetrische metallgebundene Kohlenstoff-Atom C-20 bewirkt bei allen vier neuen Zirconocen-Komplexen **3a–d** diastereotope Cp-Liganden – unabhängig davon, ob durch eine mögliche Faltung des metallacyclischen Fünfrings deren Nichtäquivalenz zusätzlich erzwungen wird.

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **3a–d** (Tab. 2) unterstützen diesen Konstitutionsvorschlag. So ergibt sich beispielsweise

Schema 2



Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **3a–d**^[a]

	Cp	18-H	19-H	20-H	R ²	R ¹ /Ph
3a	5.97 (s, 5H) 5.43 (s, 5H)	6.02 (dd, 1H) $^4J = 1.6$ Hz $^3J = 6.7$ Hz	5.58 (dd, 1H) $^3J = 9.2$ Hz $^3J = 6.7$ Hz	1.48 (dd, 1H) $^3J = 9.2$ Hz $^4J = 1.6$ Hz		7.31–6.75 (m, 9H, Ph, C ₆ H ₄ -4-Me) 2.33 (s, 3H, C ₆ H ₄ -4-Me)
3b	5.82 (s, 5H) 5.49 (s, 5H)	5.88 (dd, 1H) $^4J = 1.7$ Hz $^3J = 6.3$ Hz	5.43 (dd, 1H) $^3J = 9.0$ Hz $^3J = 6.3$ Hz	1.55 (dd, 1H) $^3J = 9.0$ Hz $^4J = 1.7$ Hz		7.33–6.64 (m, 9H, Ph, C ₆ H ₄ -2-Me) 2.09 (s, 3H, C ₆ H ₄ -2-Me)
3c	5.73 (s, 5H) 5.37 (s, 5H)	5.61 (s, 1H)		0.94 (s, 1H)	1.98 (s, 3H)	7.18–6.60 (m, 9H, Ph, C ₆ H ₄ -4-Me) 2.18 (s, 3H, C ₆ H ₄ -4-Me)
3d	5.60 (s, 5H) 5.45 (s, 5H)	5.59 (s, 1H)		0.98 (s, 1H)	1.98 (s, 3H)	7.22–6.55 (m, 9H, Ph, C ₆ H ₄ -2-Me) 1.98 (s, 3H, C ₆ H ₄ -2-Me)

^[a] 300 MHz, CDCl_3 , 298 K, δ -Werte bezogen auf TMS.

der olefinische Charakter von C-18 und C-19 auch aus deren $^1J_{C,H}$ -Kopplungen von ca. 169 und 155 Hz. Ebenso wird die für eine Metallacyclopenten-Struktur erforderliche sp^2 - sp^3 -Rehybridisierung des terminalen Kohlenstoff-Atoms C-20 durch die Kopplung $^1J_{C,H} = 126$ –134 Hz angezeigt.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **3a–d**^[a]

	Cp	C-18	C-19	C-20	R ²	R ¹ /Ph
3a	107.1/103.6 (170.9/171.6)	120.2 (169.7)	104.3 (154.8)	68.4 (132.8)		149.8, 147.3, 129.3, 128.5, 123.0, 121.9, 121.7, 20.6 (125.8)
3b	107.2/103.7 (171.8/171.8)	123.3 ^[b]	102.5 (154.7)	67.4 (133.7)		150.8, 147.5, 131.5 130.5, 128.5, 126.3 125.9, 123.1, 123.0 121.8, 18.3 (127.0)
3c	106.8/103.7 (170.8/171.3)	122.8 (168.5)	115.5	67.9 (128.5)	21.1 (126.3)	150.2, 145.6, 131.2 129.2, 127.9, 127.5 121.6, 20.6 (125.7)
3d	107.1/103.3 (171.6/171.5)	120.7 (169.1)	114.9	75.1 (126.6)	20.5 (126.8)	151.2, 145.7, 131.3 130.4, 127.9, 127.3 126.1, 125.8, 123.0 122.6, 18.2 (126.8)

^[a] 50.3 MHz, CDCl₃, 298 K, δ -Werte bezogen auf TMS; in Klammern: $^1J_{C,H}$ in Hz. – ^[b] Zuordnung durch Überlagerung nicht möglich bzw. nicht eindeutig.

Negative ^{13}C -Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta$ für die Kohlenstoff-Atome der Liganden in **3a–d** gegenüber den entsprechenden Signalen der freien Heterodiene **2a–d** (–40 bis –45 ppm für C-20, –20 bis –30 ppm für C-19 und –40 bis –50 ppm für C-18) weisen auf den Ladungstransfer von der Zirconocen-Einheit auf das gebundene Heterodien hin, wodurch dessen Akzeptorfunktion nachdrücklich bestätigt wird. Die Zuordnung der Signale in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **3a–d** wurde weitgehend durch DEPT- oder C-H-COSY-Experimente gesichert^[8].

Da sich offensichtlich die Bindungssituation in **3a–d** von allen bisher untersuchten 1-Aza-1,3-dien-Komplexen unterscheidet, haben wir die Struktur von **3d** auch im Festkörper untersucht. Geeignete Kristalle erhielten wir durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine gesättigte Lösung der Verbindung in Diethylether.

Abb. 1 gibt die Molekülstruktur mit ausgewählten Bindungslängen, Bindungs-, Torsions- und Interplanarwinkeln wieder. Zwei η^5 -Cyclopentadienyl-Gruppen und die terminalen Atome des *cis*-konfigurierten Heterodiens N und C20 umgeben das Zirconium-Atom in einer pseudotetraedrischen Koordinationsgeometrie. Der Abstand des Metallatoms von C20 liegt mit 2.328(2) Å in dem für Cp₂Zr–C- σ -Bindungen erwarteten Bereich^[9], eine normale Länge weist ebenfalls die Zr–N-Bindung auf [Zr–N 2.094(2) Å]^[10]. Deutlich größer sind dagegen die Abstände des Metallatoms zu den internen Kohlenstoff-Atomen C18 und C19 des Heterodiens. Die gefundenen Werte für Zr–C18 und Zr–C19 [2.604(2) und 2.665(2) Å] deuten auf eine schwache Zr– π (C=C)-Bindung hin^[11], so daß insgesamt ein σ^2, π -Strukturtyp die Wechselwirkung des Heterodiens mit dem Zirconocen-Rumpf am besten beschreibt.

Sichtbaren Ausdruck findet dieser Strukturtyp besonders in der starken Faltung des Fünfrings an der C20–N-Achse

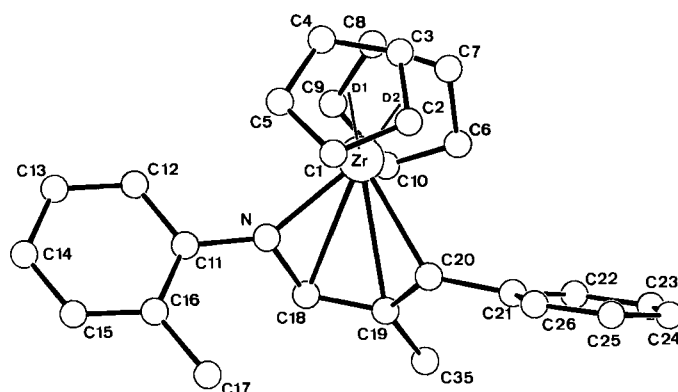


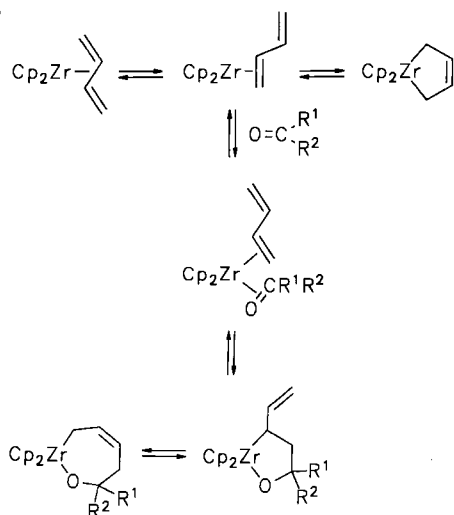
Abb. 1. Molekülstruktur von **3d**; ausgewählte Bindungsabstände [Å], Bindungs-, Torsions- und Interplanarwinkel [°] D1, D2: Zentroidpositionen der Cp-Liganden (C1, ..., C5) und (C6, ..., C10): Zr–N 2.094(2), Zr–C18 2.604(2), Zr–C19 2.665(2), Zr–C20 2.328(2), C19–C20 1.455(3), C18–C19 1.375(3), C18–N 1.385(2), C11–N 1.419(2); C20–Zr–N 80.6(1), C18–C19–C20 120.4(2), C19–C18–N 122.6(2), D1–Zr–D2 125.4(3), Zr–C20–C19 86.3(1), Zr–C20–C21 132.0(1), Zr–N–C18 94.7(1), Zr–N–C11 144.3(1); C20–C19–C18–N 9.1; (Zr,N,C20)(C20,C19,C18,N) 57.6, (C21, ..., C26)(C20,C19,C18,N) 46.0, (C11, ..., C16)(C20,C19,C18,N) 100.5

[(Zr,N,C20)(C20,C19,C18,N) = 57.6°, „envelope“-Struktur] sowie in den alternierenden C–C- und C–N-Bindungslängen des Metallacyclopenten-Rings [C19–C20 1.455(3), C18–C19 1.375(3), C18–N 1.385(2) Å], deren „lang-kurz-lang“-Sequenz der Bindungslängen denen in vergleichbaren Zirconocen(*s-cis*-dien)-Komplexen entspricht^[2a]. Offensichtlich findet das allgemeine Strukturprinzip gewinkelter Metallocen-Komplexe mit Metallacyclopenten-Ring auch in den Zirconocen(1-aza-1,3-dien)-Komplexen **3** seine Bestätigung^[12].

Zu einer synthetisch wichtigen Anwendung von Zirconocen(alkyl)-Verbindungen hat sich deren Addition an Carbonyl- oder Carbonyl-analoge Verbindungen entwickelt. Im allgemeinen verläuft diese Reaktion einheitlich und zeichnet sich zudem oftmals durch eine hohe Selektivität aus^[3,13]. Die koordinativ weitgehend gesättigten Zirconocen(alkyl)-Komplexe des Typs Cp₂ZrR₂ oder Cp₂Zr(R)Cl (R = Alkyl) haben sich in diesem Zusammenhang jedoch teilweise als zu reaktionsträge erwiesen^[14]. Demgegenüber reagieren Zirconocen(dien)-Komplexe mit einer Vielzahl ungesättigter Substrate wie z. B. Ketonen, Aldehyden, CO₂, usw. bereits unter milden Bedingungen und z. T. sogar mit beiden Zr–C-Bindungen^[15]. In einer Reihe von Fällen ist allerdings die erhöhte Reaktivität auf die Bildung einer intermediären 16e-Cp₂Zr(η^2 -1,3-dien)-Spezies zurückzuführen, die im Gleichgewicht mit dem Zirconocen(*s-trans*-1,3-dien) und dem Zirconocen(*s-cis*-1,3-dien)-Komplex steht (Schema 3).

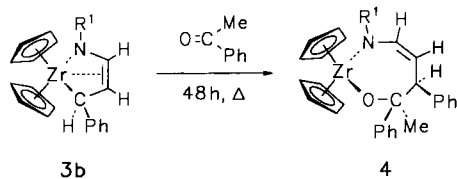
Den Zirconocen(1-aza-1,3-dien)-Komplexen **3a–d** ist dieser „nicht nucleophile“ Reaktionskanal offensichtlich versperrt, da es weder gelang, einen Zirconocen-Komplex mit *s-trans*-konfiguriertem Heterodien bei tiefen Temperaturen photochemisch zu generieren, noch ein entsprechendes *cis/trans*-Isomeren-Gleichgewicht nachzuweisen. Ausschlaggebend für den Verlauf der Reaktion der Heterodien-Komplexe **3a–d** mit ungesättigten Substraten sollte demnach

Schema 3



hauptsächlich die vergleichsweise schwache Basizität des metallgebundenen Kohlenstoff-Atoms sein. In der Tat reagiert **3b** entsprechend Schema 4 mit einem Moläquivalent Acetophenon unter Bildung des siebengliedrigen Metallacyclus **4** bei Raumtemperatur nur sehr langsam, was Withby et al. zu der Schlußfolgerung veranlaßte, daß sich derartige Zirconocen(1-aza-1,3-dien)-Komplexe gegenüber Carbonyl-Verbindungen inert verhalten^[68]. Merklich rascher – dennoch nach wie vor einheitlich – verläuft diese Reaktion bei höherer Temperatur.

Schema 4



¹H-NMR-spektroskopisch wird für die Bildung von **4** bei einer Reaktionstemperatur von +80 °C in [D₈]Toluol als Lösungsmittel innerhalb von 18 Stunden ein vollständiger Umsatz beobachtet. **4** kann nach Umkristallisieren aus Diethylether als hellgelbe, nur noch wenig luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle isoliert werden. Konkrete Hinweise zur Konstitution des Insertionsproduktes liefern die NMR-Spektren. Jeweils zwei Signale für die η⁵-Cp-Liganden sowohl im ¹H-NMR- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum lassen erwarten, daß die Geometrie des Oxaazirone-Systems zu unterschiedlichen Umgebungen der beiden Cp-Ringe führt, unabhängig davon, ob der metallacyclische Siebenring planar oder gefaltet ist. Durch die Chiralitätszentren am Kohlenstoff-Atom C-27 der ehemaligen Carbonyl-Gruppe und an C-20, dem ehemaligen Heterodien-Terminus, bleiben die Ober- und Unterseite des metallacyclischen Siebenrings in jedem Fall unterschiedlich. Aus stereochemischer Sicht ist darüberhinaus von Interesse, daß die Insertion des prochiralen Ketons in die Zr–C-σ-Bindung von **3b** selektiv nur zu einem der beiden möglichen diastereomeren Carbonyl-Additionsprodukte führt. Sowohl das ¹H- als auch das ¹³C-NMR-Spektrum zeigen ausschließ-

lich den vollständigen Signalsatz für eine diastereomere Form an. Diese Diastereoselektivität ist insofern bemerkenswert, als sie auch bei hohen Reaktionstemperaturen erhalten bleibt. Offensichtlich wird aus sterischen Gründen selbst noch im Übergangszustand die Wechselwirkung des Ketons mit der Zr–C-σ-Bindung weitgehend eingeschränkt.

Die für *cis*-1,2-disubstituierte Alkene typisch kleine ³J_{H,H}-Kopplung von 7.4 Hz der olefinischen H-Atome 18-H (δ = 5.85) und 19-H (δ = 4.94) läßt erwarten, daß die bereits in **3b** ausgeprägte C=C-Bindung auch in **4** in ihrer *cis*-Konfiguration erhalten bleibt. Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **4** bestätigt diese Vermutungen. In Abb. 2 ist die Molekülstruktur mit wichtigen Bindungsabständen, Bindungs- und Torsionswinkeln dargestellt. Der durch die Insertion von Acetophenon in die Zr–C-σ-Bindung von **3b** erzeugte Oxaazirone-Ring liegt in einer Wannenkonformation vor und ähnelt in dieser Hinsicht dem organometallischen Produkt der Reaktion von Cp₂Zr-(butadien) mit Diphenylketon^[16a,b] bzw. Cp₂Zr(butadien) und Cp₂Zr(isopren) mit 2,4-Dimethyl-3-pentan^[16c]. Die Bindungsparameter der gewinkelten Zirconocen-Einheit Cp₂Zr in **4** [Zr–C_{Cp} 2.56(2) Å (Mittelwert), D1–Zr–D2 126.7(3)°] unterscheiden sich nicht von den üblichen Erfahrungswerten pseudotetraedrisch koordinierter Zirconocen(IV)-Komplexe. Kürzer als eine Einfachbindung ist allerdings der Zr–O-Abstand [Zr–O 1.969(1) Å]. Aus den Kovalenzradien für Zirconium (1.45 Å) und Sauerstoff (0.66 Å) kann für eine Zr–O-Bindung ein Abstand von ca. 2.11 Å abgeschätzt werden^[17]. Gemeinsam mit dem merklich aufgeweiteten Zr–O–C27-Winkel von 145.1(1)° deutet der verkürzte Zr–O-Abstand in **4** auf einen p_π-d_π-Mehrfachbindungsanteil in dieser Bindung hin, wie er auch bei [Cp₂Zr(OCPh₂CH₂CH=CHCH₂)] [Zr–O 1.946(4) Å, Zr–O–C 150.5(4)°]^[16a], [Cp₂Zr{OC(*i*Pr)₂CH₂CH=CHCH₂}] [Zr–O 1.961(7) Å, Zr–O–C 155.2(7)°]^[16c] sowie anderen strukturverwandten Zirconocen(IV)-Komplexen beobachtet wurde^[18]. Das Stickstoff-Atom scheint gegenüber dem Sauerstoff-Atom in **4** der schwächere π-Donor zu sein und kann offensichtlich nicht mit diesem um das verfügbare a₁-Akzeptororbital des Zirconium-Atoms konkurrieren. Der Zr–N-Abstand [2.125(2) Å] entspricht deshalb denen von vergleichbaren Zirconium(IV)-Komplexen mit einfach gebundenen N-Liganden und ist sogar gegenüber dem in **3b** geringfügig aufgeweitet^[4a,10].

Über die Additionen von **3** an andere organische Carbonyl-Verbindungen wie z. B. Aldehyde oder Carbonsäureester oder auch Carbonyl-analoga Verbindungen, die prinzipiell analog zur Bildung von **4** verlaufen, wird an anderer Stelle berichtet^[19]. Diese Reaktionen der Zirconocen(1-aza-1,3-dien)-Komplexe **3a–d** werden in der präparativen organischen Chemie möglicherweise Interesse gewinnen, weil sich 1-Aza-1,3-diene **2** auf diesem Weg sehr selektiv funktionalisieren und in organische Folgeprodukte umwandeln lassen. Prinzipiell können die Verbindungen **3a–d** auch metallierte Enamine aufgefaßt werden.

Enamine **5** von Aldehyden oder Ketonen mit einem Wasserstoff-Atom an C-3 lassen sich durch Deprotonierung

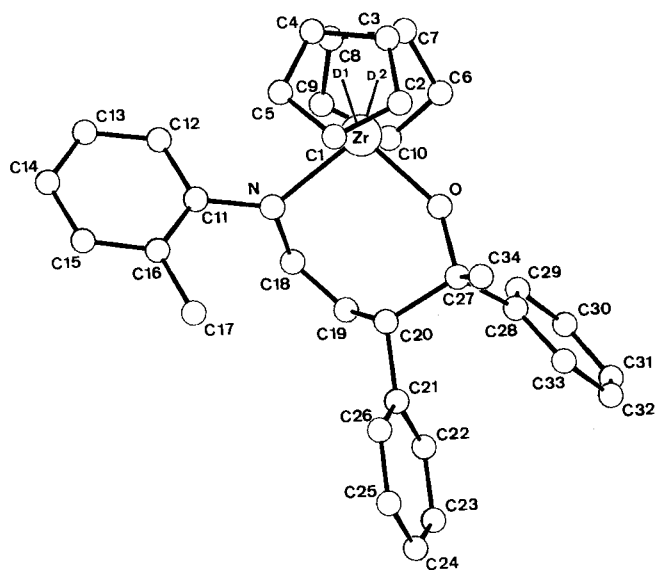
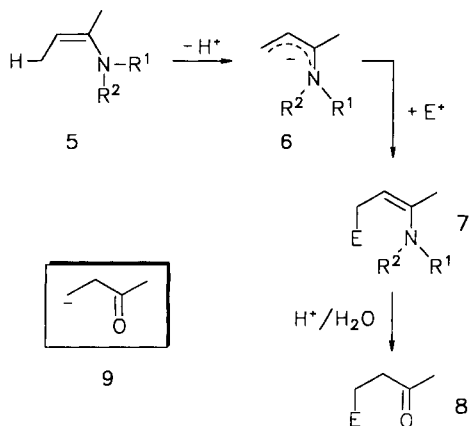


Abb. 2. Molekülstruktur von **4**; ausgewählte Bindungsabstände [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°] D1, D2: Zentroidpositionen der Cp-Liganden (C1, ..., C5) und (C6, ..., C10); Zr–N 2.125(2), Zr–O 1.969(1), O–C27 1.403(2), C27–C34 1.527(3), C27–C28 1.522(3), C20–C27 1.591(3), C20–C21 1.522(3), C19–C20 1.500(3), C18–C19 1.337(3), N–C18 1.412(2), N–C11 1.436(3); N–Zr–O 99.1(1), Zr–N–C18 107.3(1), Zr–N–C11 134.2(1), N–C18–C19 125.1(2), C18–C19–C20 125.5(2), D1–Zr–D2 126.7(3), C27–O–Zr 145.1(1), C20–C27–O 106.0(1), C19–C20–C27 114.4(2); C21–C20–C27–C34 –67.8, C21–C20–C27–C28 55.2, N–C18–C19–C20 10.9

leicht in 1-Aminoallyl-Anionen **6** überführen. Deren präparative Bedeutung besteht darin, daß sie wegen ihrer hohen Nucleophilie mit einer Vielzahl von Elektrophilen meist sehr regioselektiv in 3-Stellung zu den homologen Enaminen **7** reagieren. Bei der sauren Hydrolyse von **7** entstehen in 3-Stellung elektrophil substituierte Aldehyde oder Ketone **8**. Die intermediär gebildeten 1-Aminoallyl-Anionen **6** übernehmen also die Funktion der direkt nicht zugänglichen Homoenolate von Aldehyden oder Ketonen **9**^[20] (Schema 5).

Schema 5



In den Zirconocen-Komplexen **3a–d** entspricht das koordinierte und formal zum Dianion reduzierte 1-Aza-1,3-dien genau einem solchen Homoenolat-Äquivalent. Unter diesem Gesichtspunkt verdienen die Reaktionen von **3a–d** mit weiteren Elektrophilen besondere Aufmerksamkeit.

Diese Arbeit wurde von J. S. während eines Gastaufenthaltes im Arbeitskreis von Prof. G. Erker am Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster durchgeführt. J. S. dankt Herrn Prof. G. Erker für die fachliche Unterstützung und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Ermöglichung dieses Aufenthaltes.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Ar durchgeführt (Schlenk-Technik). Vor Gebrauch wurden die Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren getrocknet und mit Ar gesättigt. – Verwendete Geräte: NMR: Bruker WP 200 SY, Bruker WM 300 FT; IR: FT-IR-Spektrometer Nicolet 5 DXC. – Die Elementaranalysen wurden im Fachbereich Chemie der Technischen Hochschule Merseburg angefertigt. – Cp₂ZrCl₂ (**1**) wurde nach Literaturangaben^[21] hergestellt; die Synthese der 1-Aza-1,3-diene **2a–d** erfolgte nach einer Vorschrift von Doebner und Miller^[22] (¹H-NMR: CDCl₃, 200 MHz; ¹³C-NMR: CDCl₃, 50.3 MHz).

1-(4-Methylphenyl)-4-phenyl-1-aza-1,3-butadien (2a): ¹H-NMR: δ = 8.27 (dd, ³J_{H,H} = 5.1 Hz, ⁵J_{H,H} = 3.2 Hz, 1H, N=CH), 7.55–7.07 (m, 11 H, C₆H₅, C₆H₄-4-Me, CH=CH), 2.35 (s, 3H, C₆H₄-4-Me). – ¹³C-NMR: δ = 160.6 (C=N); 149.0, 143.4, 136.0, 135.6, 129.7, 129.4, 128.8, 128.7, 127.4, 120.8 (C₆H₅, C₆H₄-4-Me, HC=CH) 20.9 (C₆H₄-4-Me).

1-(2-Methylphenyl)-4-phenyl-1-aza-1,3-butadien (2b): ¹H-NMR: δ = 8.13 (dd, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, ⁵J_{H,H} = 3.4 Hz, 1H, N=CH); 7.54 (dd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ⁵J_{H,H} = 1.3 Hz, 2H), 7.38–7.09 (m, 8H), 6.86 (d, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 1H) (C₆H₅, C₆H₄-2-Me, CH=CH); 2.32 (s, 3H, C₆H₄-2-Me). – ¹³C-NMR: δ = 161.1 (C=N); 151.2, 143.3, 135.5, 131.6, 130.2, 129.3, 128.8, 128.7, 127.3, 126.6, 125.6, 117.6 (C₆H₅, C₆H₄-2-Me, HC=CH); 17.8 (C₆H₄-2-Me).

3-Methyl-1-(4-methylphenyl)-4-phenyl-1-aza-1,3-butadien (2c): ¹H-NMR: δ = 8.17 (s, 1H, N=CH), 7.48–6.95 (m, 10H, C₆H₅, C₆H₄-4-Me, CH=CMe), 2.35 (s, 3H, C₆H₄-4-Me), 2.28 (d, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 3H, CH=CMe). – ¹³C-NMR: δ = 164.52 (C=N); 149.7, 141.1, 137.5, 136.5, 135.3, 129.6, 129.5, 128.4, 127.9, 120.8 (C₆H₅, C₆H₄-4-Me, HC=CMe); 20.9 (C₆H₄-4-Me); 13.1 (CH=CMe).

3-Methyl-1-(2-methylphenyl)-4-phenyl-1-aza-1,3-butadien (2d): ¹H-NMR: δ = 8.08 (s, 1H, N=CH), 7.52–6.83 (m, 10H, C₆H₅, C₆H₄-2-Me, CH=CMe), 2.32 (s, 3H, C₆H₄-2-Me), 2.30 (d, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 3H, CH=CMe). – ¹³C-NMR: δ = 164.2 (C=N); 151.3, 140.9, 137.7, 136.5, 131.6, 130.1, 129.5, 128.4, 127.9, 126.6, 125.4, 117.6 (C₆H₅, C₆H₄-2-Me, CH=CMe); 17.7 (C₆H₄-2-Me); 13.0 (CH=CMe).

2,2-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-1-(4-methylphenyl)-3-phenyl-1-aza-2-zircona-4-cyclopenten (3a): Eine Lösung von 2.05 g (7.00 mmol) **1** in 100 ml THF wird mit 1.55 g (7.00 mmol) **2a** und 0.17 g (7.00 mmol) Magnesium (Grignard-Späne) versetzt und bei Raumtemperatur ca. 24 h gerührt, bis das Metall vollständig umgesetzt ist. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum bis zur Trockene entfernt und der verbleibende Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert. Aus dem orangefarbenen Extrakt scheidet sich **3a** bei –20 °C als feinteilig gelber Feststoff aus. Nochmaliges Umkristallisieren aus Diethylether ergibt orangefarbene Kristalle von **3a**; Ausb. 2.54 g (82%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3085 cm⁻¹ w, 3012 w, 2908 w, 1595 m, 1504 s, 1496 s(sh), 1451 m, 1418 m, 1295 s, 1249 m, 1022 m, 1016 m, 829 m, 803 vs, 770 m, 742 m, 697 m. – ¹H- und ¹³C-NMR: siehe Tab. 1 und 2.

C₂₆H₂₅NZr (442.69) Ber. C 70.54 H 6.10 N 3.16
Gef. C 71.21 H 6.24 N 3.09

2,2-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-1-(2-methylphenyl)-3-phenyl-1-aza-2-zircona-4-cyclopenten (3b): Eine Lösung von 2.98 g (10.2 mmol)

1 in 100 ml THF wird mit 2.26 g (10.2 mmol) **2b** und 0.25 g (10.3 mmol) Magnesium versetzt und bis zur vollständigen Umsetzung der Magnesium-Späne gerührt. Die weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie bei **3a** beschrieben; Ausb. 3.20 g (71%) orangefarbene Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3123 \text{ cm}^{-1}$ w, 3096 w, 2975 w, 1591 s, 1498 m, 1484 s, 1450 m, 1436 m, 1292 vs, 1269 m, 1024 m, 857 m, 823 m, 802 vs, 793 vs, 761 m, 701 m. — ^1H - und ^{13}C -NMR: Siehe Tab. 1 und 2.

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NZr}$ (442.69) Ber. C 70.54 H 6.10 N 3.16
Gef. C 70.33 H 6.56 N 3.72

2,2-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-4-methyl-1-(4-methylphenyl)-3-phenyl-1-aza-2-zircona-4-cyclopenten (**3c**): Eine Lösung von 3.65 g (12.5 mmol) **1** in 100 ml THF wird mit 2.94 g (12.5 mmol) **2c** und 0.30 g (12.5 mmol) Magnesium-Spänen versetzt und so lange gerührt, bis das Metall vollständig umgesetzt ist. Die orangefarbene Lösung wird anschließend im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der verbleibende Feststoff in 100 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Das entstandene MgCl_2 wird abfiltriert und das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. Nach Aufnahme des orangefarbenen Rohproduktes von **3c** in 200 ml Diethylether und nochmaliger Filtration wird die etherische Lösung bis zur Sättigungsgrenze eingengt und langsam abgekühlt. Nach 24stdg. Stehen bei -20°C scheiden sich große orangefarbene Kristalle von **3c** ab; Ausb. 4.97 g (87%). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3072 \text{ cm}^{-1}$ w, 3006 w, 2916 w, 1592 m, 1502 vs, 1494 s, 1453 m, 1297 vs, 1014 m, 851 m, 817 s, 801 vs, 788 s, 778 m, 738 m, 699 m. — ^1H - und ^{13}C -NMR: Siehe Tab. 1 und 2.

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NZr}$ (456.72) Ber. C 71.00 H 5.96 N 3.07
Gef. C 70.16 H 5.30 N 3.79

2,2-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-4-methyl-1-(2-methylphenyl)-3-phenyl-1-aza-2-zircona-4-cyclopenten (**3d**): Eine Lösung von 2.60 g (8.90 mmol) **1** in 100 ml THF wird mit 2.09 g (8.90 mmol) **2d** und 0.22 g

Tab. 3. Atomkoordinaten und thermische Parameter [\AA^2] von **3d**;
 $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zr	0.2034(1)	0.1074(1)	0.1633(1)	0.031(1)
N	0.2923(2)	0.1612(1)	0.2945(1)	0.040(1)
C1	0.4564(3)	0.0427(2)	0.1964(2)	0.078(2)
C2	0.3539(3)	0.0055(1)	0.1287(2)	0.062(1)
C3	0.3363(3)	0.0375(1)	0.0345(2)	0.058(1)
C4	0.4228(3)	0.0934(1)	0.0411(2)	0.066(2)
C5	0.4971(3)	0.0970(1)	0.1407(3)	0.075(2)
C6	-0.0846(2)	0.1137(1)	0.0878(2)	0.055(1)
C7	0.0028(3)	0.1065(1)	0.0009(2)	0.056(1)
C8	0.0954(3)	0.1612(1)	-0.0075(2)	0.056(1)
C9	0.0635(3)	0.2032(1)	0.0731(2)	0.055(1)
C10	-0.0499(2)	0.1748(1)	0.1316(2)	0.056(1)
C11	0.4170(2)	0.2025(1)	0.3340(1)	0.041(1)
C12	0.4730(2)	0.2489(1)	0.2679(2)	0.053(1)
C13	0.5974(3)	0.2893(1)	0.3027(2)	0.065(1)
C14	0.6646(3)	0.2838(1)	0.4037(2)	0.067(1)
C15	0.6111(2)	0.2376(1)	0.4688(2)	0.063(1)
C16	0.4878(2)	0.1955(1)	0.4365(2)	0.051(1)
C17	0.4407(4)	0.1422(2)	0.5071(2)	0.079(2)
C18	0.1530(2)	0.1589(1)	0.3446(2)	0.045(1)
C19	0.0565(2)	0.1053(1)	0.3412(2)	0.043(1)
C20	0.1089(2)	0.0448(1)	0.2970(1)	0.040(1)
C21	0.0218(2)	-0.0170(1)	0.2950(1)	0.041(1)
C22	-0.1400(2)	-0.0236(1)	0.2647(2)	0.047(1)
C23	-0.2131(3)	-0.0831(1)	0.2598(2)	0.056(1)
C24	-0.1275(3)	-0.1384(1)	0.2825(2)	0.062(1)
C25	0.0313(3)	-0.1339(1)	0.3123(2)	0.067(1)
C26	0.1043(2)	-0.0743(1)	0.3188(2)	0.055(1)
C35	-0.1063(3)	0.1132(1)	0.3796(2)	0.062(1)

(8.90 mmol) Magnesium-Spänen versetzt und bis zur vollständigen Umsetzung des Metalls gerührt. Die weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie bei **3c** beschrieben; Ausb. 3.44 g (77%) orangefarbene Kristalle. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle bilden sich beim Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine gesättigte Lösung von **3d** in Diethylether. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3030 \text{ cm}^{-1}$ w, 2972 w, 2949 w, 1594 s, 1494 s, 1480 vs, 1453 s, 1436 m, 1377 m, 1298 vs, 1276 m, 1114 m, 1017 s, 848 s, 827 m, 798 vs, 786 vs, 778 s, 759 m, 730 m, 701 m. — ^1H - und ^{13}C -NMR: Siehe Tab. 1 und 2.

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NZr}$ (456.72) Ber. C 71.00 H 5.96 N 3.07
Gef. C 71.69 H 5.54 N 3.22

Daten zur Kristallstrukturanalyse von **3d**^[23]: Formel: $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NZr}$; Molmasse: 456.7; Kristallgröße: $0.35 \times 0.35 \times 0.53 \text{ mm}$; $a = 8.464(1)$, $b = 20.673(1)$, $c = 12.709(1) \text{ \AA}$; $\beta = 94.53(1)^\circ$; $V = 2216.7 \text{ \AA}^3$; $d_{\text{ber.}} = 1.37 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 4.98 \text{ cm}^{-1}$; $Z = 4$; monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$; Meßmethode: ω -2 θ ; 7249 gemessene Reflexe ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$); $3.2^\circ < 2\theta < 54.8^\circ$; 5044 unabhängige und 4490 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]; 343 verfeinerte Parameter; $R = 0.027$; $R_w = 0.035$; max. Restelektronendichte: 0.37 e \AA^{-3} ; Schweratom-Methode; H-Positionen gefunden und verfeinert. Tab. 3 gibt die Atomkoordinaten und thermische Parameter wieder.

2,2-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-4-methyl-1-(2-methylphenyl)-4,5-diphenyl-1-aza-2-zircona-3-oxa-6-cyclohepten (**4**): 0.97 g (2.20 mmol)

Tab. 4. Atomkoordinaten und thermische Parameter [\AA^2] von **4**;
 $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zr	0.0392(1)	0.4055(1)	0.1947(1)	0.033(1)
O	0.1320(2)	0.5770(1)	0.1629(1)	0.039(1)
N	0.2005(2)	0.4236(2)	0.3093(1)	0.035(1)
C1	-0.1503(3)	0.5222(3)	0.2705(2)	0.058(2)
C2	-0.2156(3)	0.5207(3)	0.1901(2)	0.063(2)
C3	-0.2754(3)	0.3872(4)	0.1552(2)	0.075(2)
C4	-0.2509(3)	0.3038(3)	0.2159(2)	0.072(2)
C5	-0.1731(3)	0.3879(3)	0.2861(2)	0.061(2)
C6	0.0974(4)	0.3070(3)	0.0614(1)	0.062(2)
C7	-0.0434(4)	0.2196(3)	0.0722(2)	0.068(2)
C8	0.0113(4)	0.1539(2)	0.1379(2)	0.062(2)
C9	0.1836(3)	0.2002(2)	0.1664(2)	0.056(1)
C10	0.2365(3)	0.2954(2)	0.1194(2)	0.054(1)
C11	0.1919(2)	0.3598(2)	0.3787(1)	0.039(1)
C12	0.1378(3)	0.2201(2)	0.3709(1)	0.054(1)
C13	0.1313(4)	0.1572(3)	0.4381(2)	0.068(2)
C14	0.1778(4)	0.2305(4)	0.5115(2)	0.075(2)
C15	0.2310(4)	0.3678(4)	0.5199(2)	0.073(2)
C16	0.2374(3)	0.4364(3)	0.4545(1)	0.054(1)
C17	0.2881(5)	0.5878(3)	0.4673(2)	0.076(2)
C18	0.3672(2)	0.4652(2)	0.3012(1)	0.036(1)
C19	0.4250(2)	0.5841(2)	0.2808(1)	0.037(1)
C20	0.3338(2)	0.7029(2)	0.2764(1)	0.036(1)
C21	0.4550(3)	0.8343(2)	0.3129(1)	0.041(1)
C22	0.6090(3)	0.8657(2)	0.2914(1)	0.048(1)
C23	0.7182(3)	0.9862(3)	0.3254(2)	0.062(2)
C24	0.6750(4)	1.0772(3)	0.3810(2)	0.070(2)
C25	0.5246(4)	1.0469(3)	0.4020(2)	0.073(2)
C26	0.4134(3)	0.9266(2)	0.3682(1)	0.056(1)
C27	0.2238(2)	0.7083(2)	0.1903(1)	0.037(1)
C28	0.3388(3)	0.7487(2)	0.1350(1)	0.039(1)
C29	0.4115(3)	0.6518(2)	0.0960(1)	0.042(1)
C30	0.5322(3)	0.6897(2)	0.0532(1)	0.049(1)
C31	0.5820(3)	0.8245(3)	0.0476(1)	0.055(1)
C32	0.5079(4)	0.9208(2)	0.0842(1)	0.058(2)
C33	0.3880(3)	0.8843(2)	0.1268(1)	0.051(1)
C34	0.1013(3)	0.8073(2)	0.1982(2)	0.052(1)

3b werden in 120 ml Diethylether suspendiert und mit 0.29 g (2.40 mmol) Acetophenon versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 4 d zum Sieden erhitzt. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung nach Zitronengelb, und es scheiden sich hellgelbe Kristalle an der Gefäßwand ab. Diese werden auf einer Fritte gesammelt und im Vakuum getrocknet; Ausb. 1.05 g (85%). Nochmaliges Umkristallisieren aus Diethylether ergibt für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm^{-1} w, 3018 w, 2977 m, 2903 w, 1602 w, 1586 m, 1480 s, 1444 m, 1268 s, 1234 s, 1144 vs, 1068 m, 1025 m, 1006 s, 1000 m, 958 s, 825 s, 817 m, 802 vs, 759 s, 736 m, 723 m, 702 s, 678 m, 630 m. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.13–6.36 (m, 14H, C_6H_5 , C_6H_4 -2-Me), 6.33 (s, 5H, Cp), 6.01 (s, 5H, Cp), 5.85 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.5$ Hz, 1H, 18-H), 4.94 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1H, 19-H), 3.05 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.6$ Hz, 1H, 20-H), 1.92 (s, 3H, C_6H_4 -2-Me), 1.54 (s, 3H, OCMe). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.469 MHz): δ = 154.8 (s), 145.0 (s), 140.8 (s), 138.7 (d), 135.1 (d), 131.1 (d), 129.8 (d), 127.4 (d), 127.1 (d), 126.9 (d), 126.6 (d), 126.0 (d), 125.9 (d), 125.6 (d), 123.1 (d), 119.5 (d), 112.1 (d), $^1J_{\text{C,H}} = 173$ Hz, Cp), 110.8 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 170$ Hz, Cp), 98.1 (s, ZrOC), 60.7 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 128$ Hz, CHPh), 27.1 (q, $^1J_{\text{C,H}} = 126$ Hz, OCMe), 19.1 (q, $^1J_{\text{C,H}} = 127$ Hz, C_6H_4 -2-Me).

$\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{NOZr}$ (562.82) Ber. C 74.69 H 6.27 N 2.49
Gef. C 73.89 H 6.41 N 2.42

Daten zur Kristallstrukturanalyse von **4**^[23]: Formel: $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{NOZr}$; Molmasse: 562.9; Kristallgröße: 0.14 × 0.49 × 0.56 mm; $a = 8.203(2)$, $b = 10.064(1)$, $c = 17.310(1)$ Å; $\alpha = 96.66(1)$, $\beta = 101.60(1)$, $\gamma = 98.18(1)^\circ$; $V = 1370.2$ Å³; $d_{\text{ber.}} = 1.36$ g cm^{-3} ; $\mu = 4.19$ cm^{-1} ; $Z = 2$; triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer; $\lambda = 0.71069$ Å; Meßmethode: ω -2 θ ; 9953 gemessene Reflexe ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$); $2\theta < 2\theta < 66.0^\circ$; 9864 unabhängige und 8355 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]; 334 verfeinerte Parameter; $R = 0.041$; $R_w = 0.052$; max. Restelektronendichte: 0.46 e Å^{-3} ; Schweratom-Methode; H-Positionen berechnet. Tab. 4 gibt die Atomkoordinaten und thermischen Parameter wieder.

- [1] Vorgestellt auf der EuChem Conference *Nitrogen Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis*, 10.–15. Mai 1992, Alghero (Italien).
- [2] [2a] G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 1 und darin zitierte Literatur. — [2b] H. Yasuda, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 120. — [2c] Siehe auch Lit.^[3b] und darin zitierte Literatur.
- [3] [3a] E. Negishi, T. Takahashi, *Aldrichimica Acta* **1985**, *18*, 31. — [3b] H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 723 und darin zitierte Literatur. — [3c] H. Yasuda, A. Nakamura in *Organometallics in Organic Synthesis 2*, (Hrsg.: H. Werner, G. Erker), Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **1989**, S. 137.
- [4] Ti, Zr: [4a] J. Scholz, M. Dlikan, D. Ströhl, A. Dietrich, H. Schumann, K.-H. Thiele, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2279. — [4b] C. Trompke, H. tom Dieck, *XXVIII. International Conference on Coordination Chemistry*, Gera, **1990**, Abstract 7–13. — Hf: [4c] J. Scholz, J. Sieler, Publikation in Vorbereitung.
- [5] [5a] G. van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 151 und darin zitierte Literatur. — [5b] K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 307.
- [6] [6a] Übersicht: H. tom Dieck, L. Stamp, R. Diercks, C. Müller, *Nouv. J. Chim.* **1985**, *9*, 289. — Ni:^[6b] C. Müller, L. Stamp, H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 105. — [6c] C. Müller, L. Stamp, H. tom Dieck, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1986**, *41 B*, 519. — Fe:^[6d] M. F. Semmelhack, C. H. Cheng, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 237. — [6e] A. De Cian, R. Weiss, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr., Cryst. Chem.* **1972**, *B28*, 3264. — Cu:^[6f] L. Stamp, Dissertation, Universität Hamburg, **1985**. — Ti:^[6g] S. A. Cohen, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1985**, *4*, 1006. — Zr:^[6h] Im Verlauf unserer Arbeiten veröffentlichten Withby et al. unabhängig von uns zwei interessante Wege zur Darstellung von Zirconocen(1-aza-1,3-dien)-Komplexen: J. M. Davis, R. J. Withby, A. Jaxa-Chamiec, *J.*

- Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1743. — [6i] Dieser Literaturüberblick berücksichtigt nicht die umfangreichen Arbeiten von Elsevier und Vrieze et al. über α - oder β -metallierte 1-Aza-1,3-diene; siehe dazu folgende aktuelle Beiträge und darin zitierte Literatur: W. P. Mul, C. J. Elsevier, M. van Leijen, K. Vrieze, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1992**, *11*, 1877; W. P. Mul, C. J. Elsevier, K. Vrieze, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1992**, *11*, 1891. — [6j] T. N. Danks, S. E. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin, Trans. 1* **1990**, 761. — [6k] T. N. Danks, S. E. Thomas, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1425.
- [7] Typisch in $\text{Cp}_2\text{Zr}(s\text{-trans-1,3-dien})$ -Komplexen sind vicinale $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungen von 14–16 Hz:^[7a] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6344. — [7b] H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* **1982**, *1*, 388. — [7c] Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, K. Mashima, K. Nagasuna, H. Yasuda, A. Nakamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 191.
- [8] [8a] D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **1982**, *48*, 323. — [8b] A. Bax, G. Morris, *J. Magn. Reson.* **1981**, *42*, 501.
- [9] W. E. Hunter, D. C. Hrcir, R. V. Bynum, R. A. Pentilla, J. L. Atwood, *Organometallics* **1983**, *2* 750 und dort zitierte Literatur.
- [10] [10a] R. P. Planalp, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1983**, *2*, 16. — [10b] R. P. Planalp, R. A. Andersen, *Organometallics* **1983**, *2*, 1675. — [10c] C. Airoldi, D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.* **1980**, 2010.
- [11] Beispiele für Zr– $\pi(\text{C}=\text{C})$ -Abstände: [11a] $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{PMe}_3$ [2.354(3), 2.332(4) Å]: P. Binger, P. Müller, R. Bann, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1035. — [11b] R. Goddard, P. Binger, S. R. Hall, P. Müller, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1990**, *C46*, 998. — [11c] H. G. Alt, C. E. Denner, U. Thewalt, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, C83. — [11d] $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{cyclo-C}_4\text{H}_6)\text{PMe}_3$ [2.333(9), 2.334(8) Å]: R. A. Fisher, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1990**, *9*, 871. — [11e] $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{CH}=\text{CHPh})\text{ZrCp}_2$ [2.440(7), 2.460(7) Å]: G. Erker, K. Kropp, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **1983**, *2*, 1555. — [11f] $[(t\text{BuCp})_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CMe}=\text{CMeCMe}=\text{CHMe})]^+$ [2.602(7), 2.705(6), 2.712(6), 2.759(7) Å]: A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics* **1992**, *11*, 8.
- [12] [12a] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729. — [12b] P. Hofmann, M. Frede, P. Stauffert, W. Lasser, U. Thewalt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 712.
- [13] [13a] E. Negishi, T. Takahashi, *Synthesis* **1988**, 1 und darin zitierte Literatur. — [13b] M. T. Reetz, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *106*, 1.
- [14] [14a] B. Weidmann, C. D. Maycock, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1552. — [14b] B. Weidmann, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 31.
- [15] H. Yasuda, T. Okamoto, Y. Matsuoaka, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *Organometallics* **1989**, *8*, 1139.
- [16] [16a] G. Erker, K. Engel, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 494. — [16b] G. Erker, U. Dorf, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 777. — [16c] Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, M. Akita, H. Yasuda, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 3735.
- [17] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3199.
- [18] [18a] $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}\{\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\}]$ [Zr–O 2.008(13) Å, Zr–O–C 141.1(12) $^\circ$]: K. Mashima, M. Yamakawa, H. Takaya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2851. — [18b] $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2)]$ [Zr–O 1.941(2) Å, Zr–O–C 145.0(1) $^\circ$]: W. R. Tikkanen, J. L. Petersen, *Organometallics* **1984**, *3*, 1651.
- [19] J. Scholz, Publikation in Vorbereitung.
- [20] [20a] H. Ahlbrecht, *Chimia*, **1977**, *31*, 391. — [20b] N. H. Werstiuk, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 205. — [20c] H. Ahlbrecht, W. Farnung, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1. — [20d] H. Ahlbrecht, D. Enders, L. Santowski, G. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1995.
- [21] R. B. King, *Organomet. Synth.* **1965**, *1*, 75.
- [22] O. Doebner, W. Miller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 1664.
- [23] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56909, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. [388/92]