

## CHIRALITÄTSEIGENSCHAFTEN VON MONO( $\eta$ -CYCLOPENTADIENYL)THIOBENZAMIDATOZIRCONIUM(IV)- KOMPLEXEN

KLAUS BERG und GERHARD ERKER\*

*Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum, Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 29. September 1983)

### Summary

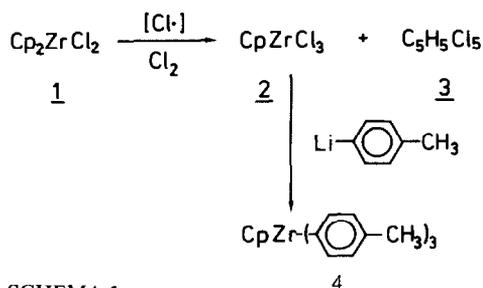
The ( $\eta$ -cyclopentadienyl)diarylthiobenzamidatozirconium(IV) complexes ( $\text{CpZr-Ar}_2(\text{NRCAr}=\text{S})$  **7** and **8**) are formed upon reaction of ( $\eta$ -cyclopentadienyl)tris-*p*-tolylzirconium(IV) (**4**) with benzyl- or 1-phenylethyl-isothiocyanate, respectively. It is shown by NMR analysis that these compounds have achiral molecular geometries, but the reaction product of **4** with two molar equivalents of benzylisothiocyanate is chiral. Presumably different coordination modes of the substituted thiobenzamidato ligands cause the metal chirality observed for this complex. A rapid intramolecular degenerating rearrangement ( $\Delta G_{50^\circ\text{C}}^* 16 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) proceeding with loss of the metal chirality is shown by dynamic NMR spectroscopy.

### Zusammenfassung

Die ( $\eta$ -Cyclopentadienyl)bis(aryl)thiobenzamidatozirconium(IV)-Komplexe  $\text{Cp-ZrAr}_2(\text{NRCAr}=\text{S})$  **7** und **8** werden durch Reaktion von ( $\eta$ -Cyclopentadienyl)tris(*p*-tolyl)zirconium(IV) (**4**) mit Benzyl- bzw. (1-Phenylethyl)isothiocyanat hergestellt. Nach der NMR-Analyse kommt diesen Verbindungen eine achirale Molekülgeometrie zu. Dagegen ist das Reaktionsprodukt von **4** mit zwei Moläquivalenten Benzylisothiocyanat chiral. Eine unterschiedliche Art der Koordination der beiden substituierten Thiobenzamidato-Liganden an das Zirconiumatom ist vermutlich die Ursache der Metallchiralität dieser Verbindung. Eine leicht verlaufende intramolekulare degenerierte Umlagerung ( $\Delta G_{50^\circ\text{C}}^* 16 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), die unter Verlust der Metallchiralität verläuft, kann für diese Verbindung durch dynamische NMR-Spektroskopie festgestellt werden.

### Einleitung und Problemstellung

Wir haben kürzlich festgestellt [1], dass die radikalinduzierte Cp-Abspaltung aus Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)zirconium-Komplexen  $\text{Cp}_2\text{ZrX}_2$  einen bequemen Zugang zu



SCHEMA 1

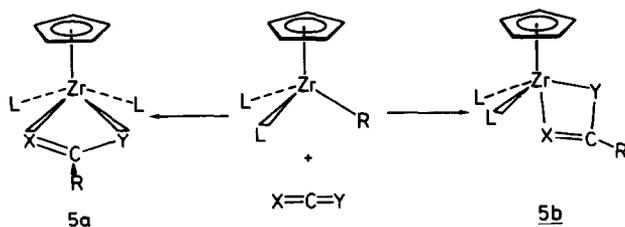
Mono( $\eta$ -cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Systemen [2–4] eröffnet. So führt die Radikalkettenchlorierung von Zirconocendichlorid (1) in  $\text{CCl}_4$  bei Raumtemperatur zu Cyclopentadienylzirconiumtrichlorid (2), das nach einfacher Abtrennung vom organischen Reaktionsprodukt 1,2,3,4,5-Pentachlorcyclopentan (3) in nahezu quantitativer Ausbeute analysenrein und frei von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  oder  $\text{ZrCl}_4$  anfällt [1].

Die Umsetzung von 2 mit Lithiumorganen oder Grignard-Reagenzien führt zu  $\text{CpZr}$ -Verbindungen mit Zirconium-Kohlenstoff  $\sigma$ -Bindungen. So liefert die Reaktion von  $\text{CpZrCl}_3$  mit *p*-Tolyllithium in Ether das ( $\eta$ -Cyclopentadienyl)tris(*p*-tolyl)zirconium 4, eine äusserst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung, die sich im festen Zustand bei Raumtemperatur im Laufe einiger Stunden zersetzt. Reaktionen des  $\text{CpZr}(p\text{-tolyl})_3$  werden zweckmässigerweise in aromatischen Lösungsmitteln durchgeführt; in diesen Solventien löst sich 4 bei Zusatz äquimolarer Mengen an Donorliganden (z.B. L = Ether, THF, Pyridin) unter Adduktbildung. Aus den durch dynamische NMR-Spektroskopie charakterisierten Addukten  $\text{CpZrAr}_3\text{L}$  und  $\text{CpZrAr}_3\text{L}_2$  werden die stabilisierenden Donorliganden bei Reaktionen sehr leicht wieder in Freiheit gesetzt [1].

Aryl( $\eta$ -cyclopentadienyl)zirconium-Verbindungen wie 4 bieten sich als leicht verfügbare Ausgangsmaterialien zur Synthese von Komplexverbindungen des Typs  $\text{CpZrL}_2$  ( $\text{YCAr}=\text{X}$ ) 5 an. Der Chelatligand sollte sich dabei prinzipiell direkt in der Koordinationssphäre des frühen Übergangsmetalls durch Addition der  $\text{Zr}-\sigma$ -Aryl-Einheit an eine geeignete Heterokumulene-Verbindung erzeugen lassen. Pentakoordinierte Mono( $\eta$ -cyclopentadienyl)übergangsmetall-Komplexe des Typs 5 beanspruchen deshalb ein besonderes Interesse, da sie bei Vorliegen einer quadratisch-pyramidalen Molekülgeometrie (5a, siehe Schema 2) chiral sind [5]. Selbst bei Abspaltung der Liganden L bleibt prinzipiell die Metallchiralität erhalten [6]. Das macht Verbindungen des Typs 5a zu attraktiven Katalysatorvorläufern für enantioselective Synthesen. Brunner hat die Chemie solcher Systeme mit quadratisch-pyramidaler Grundzustandsstruktur an den  $\text{CpW}$ - und  $\text{CpMoL}_2$  ( $\text{YCR}=\text{X}$ )-Verbindungen erschlossen und deren Chiralitätseigenschaften durch umfassende Untersuchungen aufgeklärt [7].

Neben der Struktur 5a mit Metallchiralität ist für solche Systeme jedoch prinzipiell auch eine trigonal-bipyramidale Ligandenanordnung 5b möglich. Diese achirale Geometrie tritt bei den gut untersuchten Komplexen der Metalle der VI. Nebengruppe unseres Wissens nicht als stabile Grundzustandsstruktur auf; sie ist dort höchstens als ein Zwischenprodukt bei der thermisch induzierten Racemisierung von Bedeutung [8].

Uns interessierte die Frage, ob die deutliche Bevorzugung der chiralen über die



SCHEMA 2

achirale Molekülgeometrie beim Übergang von den Metallen der VI. Nebengruppe zu einem  $d^0$ -konfigurierten Metall der IV. Nebengruppe als Zentralatom erhalten bleibt oder ob der Einbau z. B. des Zirconiums eine Stabilisierung der Struktur **5b** relativ zu **5a** zur Folge hat. Wir haben deshalb durch die Umsetzung von  $(\eta\text{-Cyclopentadienyl})\text{tris}(p\text{-tolyl})\text{zirconium}$  (**4**) mit verschiedenen Alkylisothiocyanaten (**6**) substituierte  $(\eta\text{-Cyclopentadienyl})\text{bis}(p\text{-tolyl})\text{thiobenzamidatozirconium}$ -Verbindungen dargestellt und untersucht.

### Ergebnisse und Diskussion

Verschieden substituierte Isothiocyanate **6** reagieren bei Raumtemperatur in benzolischer Lösung mit deutlich unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten mit  $(\eta\text{-Cyclopentadienyl})\text{tris}(p\text{-tolyl})\text{zirconium}$  (**4**). Die Reaktion mit Methyl- (**6a**) bzw. Phenylisothiocyanat (**6b**) erfolgt unter diesen Bedingungen spontan. Aus den exotherm verlaufenden Umsetzungen resultieren komplexe Produktgemische, deren Zusammensetzung wir nicht näher untersucht haben. Deutlich langsamer erfolgt die Reaktion mit Benzylisothiocyanat (**6c**). Bei Einsatz etwa äquimolarer Mengen der Ausgangsmaterialien erfolgt die Abreaktion von **4** mit einer Halbwertszeit von ca. 3 Minuten. Es werden zwei organometallische Produkte **8** und **9** im Verhältnis 85/15 gebildet. Die Zusammensetzung der Hauptkomponente entspricht einem 1:1 Addukt der Ausgangsverbindungen (siehe unten), die Ausbeute des Nebenproduktes **9** nimmt bei Zugabe von weiterem Benzylisothiocyanat auf Kosten von **8** zu.

Racemisches (1-Phenylethyl)isothiocyanat (**6d**) reagiert mit **4** unter sauberer Bildung eines 1:1 Reaktionsproduktes **7**. Die Umsetzung von **4** mit **6d** erfolgt etwas langsamer ( $t_{1/2} \sim 10$  Min) als die mit **6c**. Mit *t*-Butylisothiocyanat (wie auch mit Schwefelkohlenstoff) wurde bei Raumtemperatur keine Reaktion von **4** mehr beobachtet. Die Thermolabilität des organometallischen Ausgangsmaterials [1] lässt allerdings keine extreme langen Reaktionszeiten bzw. erhöhte Reaktions-temperaturen zu.

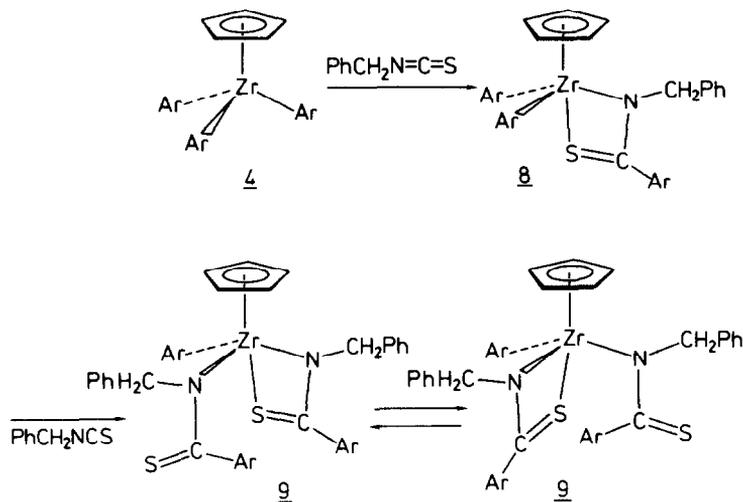
Die Umsetzung von  $(\eta\text{-Cyclopentadienyl})\text{tris}(p\text{-tolyl})\text{zirconium}$  (**4**) mit  $\pm(1\text{-Phenylethyl})\text{isothiocyanat}$  **6d** liefert  $\text{CpZrAr}_2(\text{N}(\text{PhCHCH}_3)\text{C}=\text{S})$  **7**. Die Hydrolyse bestätigt die Bildung des substituierten Thiobenzamidato-Liganden. Das IR-Spektrum (siehe Experimenteller Teil) deutet auf die Anbindung dieses Liganden über eine Zr-N-Bindung [9]. Im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (250 MHz, Benzol- $d_6$ , rel. TMS) erscheinen die Signale der substituierten Thiobenzamidato-Gruppierung bei  $\delta$  6.85 (m, 3H), 6.39 (m, 2H), 4.82 (q, 1H), 0.82 (d, 3H) ( $\text{PhCHCH}_3$ ) sowie  $\delta$  7.07, 6.73 (AA'XX', je 2H) und 1.93 ppm (s, 3H) (*p*-tolyl). Das Singulett der Cp-Protonen erscheint bei  $\delta$  6.13 ppm (5H); dazu werden die Signale zweier geringfügig unterschiedlicher an das Metallzentrum gebundener  $\sigma$ -Arylliganden beobachtet ( $\delta$  7.58,

7.15 (zwei sich überlagernde AA'XX', je 4H),  $\delta$  2.26, 2.22 ppm (s, je 3H, CH<sub>3</sub>)).

Diese Merkmale reichen allerdings nicht aus um zu entscheiden, ob die gebildete Verbindung **7** dem Strukturtyp **5a** oder **5b** angehört. Allein das Auftreten von diastereomeren CpZr-Komplexen hätte eine quadratisch-pyramidale Molekülgeometrie mit einem zweiten Chiralitätszentrum am Metall sichergestellt [10].

Hinweise auf die Chiralitätseigenschaften des Metalls in diesen CpZr(thiobenzamidato)-Komplexen erhielten wir durch Verwendung der *N*-Benzylgruppierung als Sonde. Die Umsetzung von **4** mit Benzylisothiocyanat (**6c**) lieferte **8**. Bei der Hydrolyse dieser Verbindung entsteht neben Toluol als Reaktionsprodukt *N*-Benzylthio-4-methylbenzamid (**10**). Im <sup>1</sup>H NMR Spektrum von **8** (Benzol-*d*<sub>6</sub>) sind neben der Cp-Resonanz ( $\delta$  6.20 ppm, s, 5H) die Signale einer am Thioamidkohlenstoff gebundenen *p*-Tolylgruppe ( $\delta$  6.70 ppm, Teil eines AA'XX'-Systems, 2H, X-Teil durch Solvens verdeckt, 1.89, s, 3H, CH<sub>3</sub>) zu beobachten. Es werden dazu die Signale zweier chemisch identischer  $\sigma$ -Arylliganden ( $\delta$  7.51, 7.03, AA'XX', je 4H, 2.21, s, 6H, CH<sub>3</sub>) gefunden. Die Protonen der Benzylgruppierung geben Anlass zu Absorptionen bei  $\delta$  6.80 (m, 3 H) und 6.35 ppm (m, 2 H); die beiden Wasserstoffe der zugehörigen Methyleneinheit erscheinen als ein scharfes Singulett bei  $\delta$  4.24 ppm. Auch bei tiefen Temperaturen ( $-80^\circ\text{C}$ , Toluol-*d*<sub>8</sub>) zeigt sich im <sup>1</sup>H NMR Spektrum von **8** nur ein Singulett für die benzylichen Methylenwasserstoffe. Auch die beiden an das Zirconiumatom direkt gebundenen *p*-Tolyl  $\sigma$ -Liganden bleiben NMR-spektroskopisch identisch. Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu einer quadratisch-pyramidalen Struktur entsprechend **5a** und legen für **8** eine Anordnung der Liganden entsprechend **5b** nahe (siehe Schema 3).

Dass die CH<sub>2</sub>Ph Gruppe als eine Chiralitätssonde für CpZr-Komplexe prinzipiell geeignet ist, zeigt die weitere Umsetzung von **8**. Die Reaktion mit einem Äquivalent der Keton Aceton oder Cyclopentanon führt zu Komplexen, die vier verschiedene Liganden besitzen. Das Vorliegen eines Chiralitätszentrums am Metall wird durch die Beobachtung eines AB-Systems der jetzt diastereotopen Wasserstoffe der Benzyl-einheit angezeigt.



SCHEMA 3

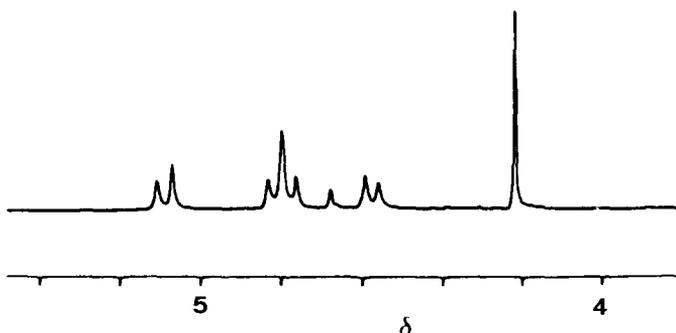


Fig. 1. Vergleich der  $^1\text{H}$  NMR Signale der Benzylwasserstoffe von **9** und **8** ( $\delta$  4.2 ppm, s).

Der gleiche Effekt zeigt sich interessanterweise auch beim Reaktionsprodukt von **8** mit einem weiteren Molekül Benzylisothiocyanat **6c**. In der resultierenden Verbindung **9** zeigen sich im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (Benzol- $d_6$ , Raumtemperatur) neben dem Singulett des Cp-Liganden ( $\delta$  6.21 ppm, 5H) die Signale von drei voneinander verschiedenen *p*-Tolyl-Einheiten ( $\delta$  7.7–6.6 ppm, m, arom. H, 2.29, 2.04, 1.91, s, je 3 H,  $\text{CH}_3$ ). Eine dieser Arylgruppen ist vermutlich an das Metall gebunden, die beiden anderen ordnen wird zwei chemisch verschiedenen *N*-Benzylthiobenzamidato-Liganden zu, von denen wir annehmen, dass der eine als Chelatligand fungiert, der andere lediglich  $\eta^1(N)$ -gebunden vorliegt (siehe Schema 3). Die jeweils diastereotopen Methylenwasserstoffe der beiden  $\text{CH}_2\text{Ph}$  Gruppierungen zeigen verschiedene Absorptionslagen, sie zeigen ähnliche  $^2J(\text{HH})$ -Kopplungskonstanten ( $(\text{CH}_2)_a$ :  $\delta$  5.10 und 4.59 ppm, AX,  $J$  13.3 Hz;  $(\text{CH}_2)_b$ :  $\delta$  4.80 ppm, AB-“Triplet”,  $J \approx 14$  Hz) (Fig. 1).

**9** zeigt dynamische  $^1\text{H}$  NMR Spektren. Bei Erhöhung der Messtemperatur verbreitern sich die Resonanzen der Methylenwasserstoffe beider Benzylgruppierungen und fallen schliesslich zu einem Singulett zusammen. Als Ursache für diese Beobachtung vermuten wir den in Schema 3 skizzierten degenerierten intramolekularen Umlagerungsprozess, bei dem ein Wechsel der Bindungsweise der beiden unterschiedlich an das Zirconiumatom koordinierten Thiobenzamidato-Liganden jeweils unter Inversion am Metallzentrum eintritt. Aus der Koaleszenz des AX-Systems von  $(\text{CH}_2)_a$  kann die Aktivierungsbarriere dieses Prozesses zu  $\Delta G_{50^\circ\text{C}}^*$  16 kcal mol $^{-1}$  abgeschätzt werden [11].

Unsere Versuche zeigen, dass für die Mono( $\eta$ -cyclopentadienyl)thiobenzamidatozirconium(IV)-Komplexe  $\text{CpZrAr}_2(\text{NRCAr}=\text{S})$  **7** und **8** eine quadratisch-pyramidale Molekülgeometrie mit einem chiralen Metallzentrum offenbar nicht begünstigt ist. Aus dem spektroskopischen Verhalten von **8** ist für diese Verbindung eine achirale Struktur anzunehmen. Vermutlich liegt hier eine trigonal-bipyramidale Ligandenanordnung vor. Die Chiralitätseigenschaften von **9** stützen diese Annahme. Analog zur Adduktbildung des ( $\eta$ -Cyclopentadienyl)zirconiumtrichlorids (**2**) scheint auch die Koordination des Thioamidschwefels in einer apikalen Position gegenüber dem Cp-Liganden der elektronisch ungesättigten  $d^0$ -konfigurierten  $\text{CpZr}$ -Einheit besonders günstig zu sein [1,2a]. Unsere Beobachtungen legen den Schluss nahe, dass der Benzthiomidato-Ligand, der so erfolgreich zur Generierung chiraler Strukturen bei ( $\eta$ -Cyclopentadienyl)wolfram- und -molybdän-Komplexen eingesetzt wurde [7],

offensichtlich nicht im gleichen Masse zur Erzeugung von Metallchiralität am CpZr-System geeignet ist.

### Experimenteller Teil

Reaktionen mit organometallischen Verbindungen wurden in einer Argon-Atmosphäre (Schlenk-Technik) unter Verwendung absolutierter Lösungsmittel durchgeführt. Als Reagenzien verwendete handelsübliche Präparate Methyl-, t-Butyl- und Phenylisocyanat (Merck, EGA-Chemie) wurden vor Gebrauch destilliert. Zur spektroskopischen Identifizierung wurden folgende Geräte verwendet: Varian NV 14, Bruker WP 250 FT und Bruker WP 400 FT NMR Spektrometer; Perkin-Elmer Infrarot-Gitterspektrometer 681; Varian CH-5 MAT Massenspektrometer. Elementaranalysen: Dornis und Kolbe, mikroanalytisches Laboratorium Mülheim a.d. Ruhr.

Die Darstellung der Ausgangsmaterialien CpZrCl<sub>3</sub> (**2**) und CpZr(*p*-tolyl)<sub>3</sub> (**4**) findet sich an anderer Stelle im Detail beschrieben [1]. Synthesen von Benzyl- und (±)-(1-Phenylethyl)isothiocyanat erfolgten in Anlehnung an eine erprobte Methylisothiocyanat-Synthese [12].

#### *Benzylisothiocyanat (6c)*

In einem 500 ml Dreihalskolben, ausgerüstet mit einem 150 ml Tropftrichter sowie einem Rückflusskühler, werden unter Eiskühlung 30.4 g (0.4 mol) Schwefelkohlenstoff und eine kalte Lösung von 18 g (0.45 mol) NaOH in 70 ml Wasser gebracht. Zu dieser Mischung fügt man unter kräftigem Rühren innerhalb von 30 Min eine Lösung von 42.8 g (0.4 mol) Benzylamin in 80 ml H<sub>2</sub>O. Es wird während 1 h bis auf 80°C aufgeheizt. Nach dem Abkühlen auf 30–40°C tropft man 42.3 g (0.38 mol) Chlorameisensäureethylester so zu, dass die Temperatur der Reaktionslösung in einem Bereich von 40–50°C bleibt (Abzug!). Es wird 15 Min nachgerührt. Anschließend trennt man das sich als obere Phase abscheidende Benzylisothiocyanat ab. Nach Trocknen über Natriumsulfat destilliert man das Rohprodukt bei reduziertem Druck und erhält 30 g (51%) des Produktes, Kp. (5 Torr) 97–100°C. <sup>1</sup>H NMR (CCl<sub>4</sub>): δ (ppm) 7.2 (5H, arom.), 4.55 (s, 2H, CH<sub>2</sub>). MS (70 eV): *m/e* 149 (*M*<sup>+</sup>), 91.

Die Synthese von (±)-(1-Phenylethyl)isothiocyanat (**6d**) erfolgte entsprechend. Es wurden 39.2 g (60%), Kp. (4 Torr) 102–104°C erhalten. <sup>1</sup>H NMR (CCl<sub>4</sub>): δ 7.3 ppm (5H, arom.). MS: *m/e* 163 (*M*<sup>+</sup>), 105.

#### *(η-Cyclopentadienyl)bis(4-methylphenyl)-N-benzylthio-4-methylbenzamidozirconium (8)*

In einem 300 ml-Schlenkgefäß wird 1 g (2.33 mmol) (η-Cyclopentadienyl)tris(*p*-tolyl)zirconium (**4**) in 250 ml Toluol unter Zusatz einer geringen Menge Ether gelöst. Bei –30°C gibt man im Laufe von 1 h unter Rühren eine Lösung von 330 mg (2.2 mmol) Benzylisothiocyanat **6c** zu. Man lässt langsam auf 20°C aufwärmen und rührt für 1 h nach. Von einem anfallenden farblosen Niederschlag wird filtriert. Nach Abziehen des Solvens von der klaren, gelb gefärbten Lösung resultiert bei +15°C im Vakuum ein gelber viskoser Rückstand. Man nimmt ihm unter kräftigem Rühren in 20 ml Pentan auf und filtriert noch einmal von unlöslichen Verunreinigungen ab. Bei –78°C fällt aus der klaren Pentanlösung im Laufe von 3–4 h **8** als ein hellgelber

Festkörper aus. Filtration bei  $-78^{\circ}\text{C}$  liefert 400 mg (35%) **8**, laut NMR verunreinigt mit ca. 15% des Bisadduktes **9**. Eine weitere Reinigung von **8** gelang nicht. Das Produkt ist in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr gut löslich; es ist sehr luft-, feuchtigkeits- und lichtempfindlich.  $^1\text{H}$  NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  7.51, 7.03, 6.80, 6.70, 6.35 (m, Ar-H), 6.20 (s, 5H, Cp), 4.24 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.21 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.89 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). IR (Benzol- $d_6$ , komp.)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3025, 2980, 2915, 1500–1490, 1435, 1225, 1205, 1180, 1045, 1015, 940. Hydrolyse: Eine Probe von ca. 200 mg **8** in 50 ml Benzol wird unter Rühren mit 10 ml mit  $\text{H}_2\text{O}$ -gesättigtem Ether versetzt. Man rührt für 30 Min nach, filtriert und entfernt das Lösungsmittel i. Vac. Nach Waschen mit wenig Pentan erhält man als Hydrolyseprodukt *N*-Benzylthio-4-methylbenzamid.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.67, 7.17, 2.37 (*p*-Tolyl), 7.37, 7.33, 4.98 ppm (*N*-Benzyl). IR ( $\text{CCl}_4$ , komp.):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3400, 3020, 1600, 1505, 1485–1490 (Thioamid-“B”-Bande), 1445, 1400, 1365, 1320, 1270, 1175, 1090, 1010, 945. MS:  $m/e$  241 ( $M^+$ ), 208, 134, 106.

*(\eta*-Cyclopentadienyl)-4-methylphenyl-bis(*N*-benzylthio-4-benzamidato)zirconium (**9**)

1.1 g (2.6 mmol) (*\eta*-Cyclopentadienyl)tris(*p*-tolyl)zirconium (**4**) werden in 30 ml Benzol unter Zugabe von wenig Ether gelöst. Dazu gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Min eine Lösung von 0.78 g (5.2 mmol) Benzylisothiocyanat in 10 ml Benzol. Man rührt 30 Min bei Raumtemperatur, filtriert und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der braun gefärbte viskose Rückstand wird unter kräftigem Rühren in 30 ml Pentan aufgenommen. Nach Filtration fällt aus der klaren hellgelben Lösung bei  $-40^{\circ}\text{C}$  ein amorpher, hellgelber Festkörper aus. Filtration bei  $-40^{\circ}\text{C}$  ergibt 0.9 g (49%) **9**.  $^1\text{H}$  NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  7.70, 7.50–6.70 (aromat. H), 6.21 (s, 5H, Cp), 5.10 und 4.59 ppm (AX,  $J$  13.3 Hz, je 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.80 (AB, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.29, 2.04, 1.91 (s, je 3H,  $\text{CH}_3$ ). Anal. Gef.: C, 69.19; H, 5.39.  $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{S}_2\text{Zr}$  ber.: C, 69.28; H, 5.53%.

*(\eta*-Cyclopentadienyl)bis(4-methylphenyl)-*N*-(1-Phenylethyl)thio-4-methylbenzamidatozirconium (**7**)

In einem 300 ml Schlenkgefäß wird 1 g (2.3 mmol) (*\eta*-Cyclopentadienyl)tris(*p*-tolyl)zirconium (**4**) unter Zusatz von wenig Ether in 150 ml Benzol gelöst. Unter Rühren gibt man bei  $+10^{\circ}\text{C}$  im Laufe von 1 h eine Lösung von 0.4 g (2.5 mmol) ( $\pm$ )-(1-Phenylethyl)isothiocyanat zu. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für 30 Min nach. Nach Filtration wird das Solvens im Vakuum entfernt. Das viskose gelbe Rohprodukt wird unter kräftigem Rühren in 20 ml Pentan aufgenommen. Nach Filtration wird die klare gelbe Lösung auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Nach 3–4 h wird das ausgefallene Produkt bei  $-78^{\circ}\text{C}$  filtriert. Es werden 0.4 g (30%) **7** erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  7.58, 7.07, 6.85, 6.73, 6.39 (aromat. H), 6.13 (s, 5H, Cp), 4.82 (q, 1H,  $\text{PhCHCH}_3$ ), 0.82 (d, 3H,  $\text{PhCHCH}_3$ ), 2.26, 2.22, 1.93 ppm (s, je 3H, Ar- $\text{CH}_3$ ). IR (Benzol- $d_6$ , komp.)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3025, 2980, 2920, 1605, 1500–1490, 1440, 1375, 1220, 1200, 1180, 1105, 1080, 1045, 1018, 975. Anal. Gef.: C, 70.70; H, 5.94.  $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{NSZr}$  ber.: C, 70.89; H, 5.95%. Die Hydrolyse von **7** erfolgte wie für **8** beschrieben (siehe oben) und lieferte *N*-(1-Phenylethyl)thio-4-methylbenzamid.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.60, 7.10, 7.35 (aromat. H), 5.90 (m, 1H,  $\text{NHCH}$ ), 2.33 (s, 3H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 1.68 ppm (d, 3H,  $\text{CHCH}_3$ ). IR ( $\text{CCl}_4$ , komp.):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3400, 3090, 3035, 2980, 1510, 1485–1490 (Thioamid-“B”-Bande), 1450, 1360, 1300, 1280, 1260, 1180, 1020, 970. MS:  $m/e$  255 ( $M^+$ ), 222, 135, 120.

## Dank

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

## Literatur

- 1 G. Erker, K. Berg, L. Treschanke und K. Engel, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1277.
- 2 Ähnliche Reaktionsfolgen finden sich bei: (a) N.J. Wells, J. C. Huffman und K.G. Caulton, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) C17; (b) J.H. Wengrovius, R.R. Schrock und C.S. Day, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1844.
- 3 Vergl. nucleophile Routen zu diesem System: A.F. Reid und P.C. Wailes, *J. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 329; C.L. Sloan und W.A. Barber, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1364.
- 4 U. Giannini und S. Cesca, *Tetrahedron Lett.*, (1960) 19; G.A. Razuvaev, V.N. Latyaeva, V.I. Vishnuskaya und G.A. Kilyakova, *Zh. Obshch. Khim.*, 36 (1966) 1491; L.G. Cannell, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6867; M.L.H. Green und C.R. Lucas, *J. Organomet. Chem.*, 73 (1974) 259; P.B. Brindley und M.J. Scotton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2 (1981) 419.
- 5 H. Brunner, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 250; *Adv. Organomet. Chem.*, 18 (1980) 151; H. Brunner und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3600.
- 6 Zur photochemisch induzierten reduktiven Eliminierung von Ar-Ar aus Komplexen mit der  $ZrAr_2$ -Einheit siehe: G. Erker, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 189; G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich und C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6344; G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger und A.-P. Chiang, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3300, 3311; G. Erker, K. Engel und P. Vogel, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 791; V. Skibbe und G. Erker, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 15.
- 7 H. Brunner, *Chemie in unserer Zeit*, 11 (1977) 157; H. Brunner und R. Lukas, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2528.
- 8 H. Brunner und J. Wachter, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 721.
- 9 K.A. Jensen und P.H. Nielson, *Acta Chem. Scand.*, 20 (1966) 597.
- 10 M.G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner und J. Wachter, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 329; H. Brunner, G. Agrifoglio, I. Bernal und M.W. Creswick, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 645.
- 11 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1973), Kap. VIII.
- 12 *Organic Syntheses, Collect. Vol. 3*, E.C. Horning, (Ed.), Wiley, New York (1955) 599.