

## HYDROZIRCONIERUNG VON NITRILEN: DIE BILDUNG EIN- UND ZWEIKERNIGER (ALKYLIDENAMIDO)ZIRCONOCEN-KOMPLEXE

WOLFGANG FRÖMBERG und GERHARD ERKER\*\*

*Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, D 4630 Bochum (B.R.D.)*

(Eingegangen den 26. Juli 1984)

### Summary

$\text{Cp}_2\text{Zr}(-\text{N}=\text{CHR})\text{Cl}$  compounds (**9a–9c**:  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{Ph}$ , respectively) are formed upon hydrozirconation of nitriles. Subsequent reaction with an aryllithium reagent yields  $\text{Cp}_2\text{Zr}(-\text{N}=\text{CHR})\text{Ar}$  (**14**). The (alkylidene amido)zirconocene complexes are characterized by a linear heteroallene-type structure possessing an *sp*-hybridized nitrogen atom. **9** reacts with the oligomeric metallocene dihydrides  $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2)_x$  (**15**) and  $(\text{Cp}_2\text{HfH}_2)_x$  (**17**), respectively, to form the binuclear compounds  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-N}=\text{CHR})(\mu\text{-Cl})\text{MCp}_2$  (**16**,  $\text{M} = \text{Zr}$ ) and (**18**,  $\text{M} = \text{Hf}$ ). The formation of these thermally very stable metal complexes is discussed.

### Zusammenfassung

Die Hydrozirconierung von Nitrilen liefert die Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Zr}(-\text{N}=\text{CHR})\text{Cl}$  (**9a–9c**) ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{Ph}$ ). Anschliessende Umsetzung mit einem Aryllithium-Reagenz führt zur Bildung von  $\text{Cp}_2\text{Zr}(-\text{N}=\text{CHR})\text{Ar}$  (**14**). Für die (Alkylidenamido)zirconocen-Komplexe ist eine lineare Heteroallen-Struktur mit *sp*-hybridisiertem Stickstoff anzunehmen. Mit den oligomeren Metallocendihydriden  $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2)_x$  (**15**) bzw.  $(\text{Cp}_2\text{HfH}_2)_x$  (**17**) reagiert **9** unter Bildung der zweikernigen Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-N}=\text{CHR})(\mu\text{-Cl})\text{MCp}_2$  (**16**,  $\text{M} = \text{Zr}$ ) und (**18**,  $\text{M} = \text{Hf}$ ). Die Bildungsweise dieser thermisch sehr stabilen Metallkomplexe wird diskutiert.

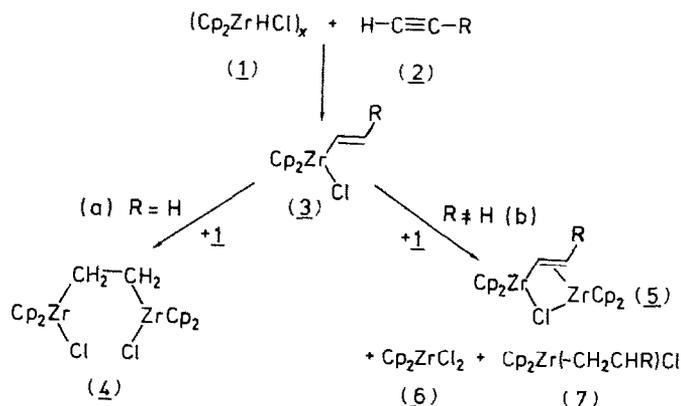
### Einleitung und Problemstellung

In zweikernigen ( $\mu$ -Organyl)übergangsmetall-Komplexen mit unsymmetrisch verbrückenden Ligandsystemen werden auf einfache Art Metallzentren mit un-

\* Neue Anschrift: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D 4330 Mülheim a.d. Ruhr, B.R.D.

terschiedlichen Reaktivitätseigenschaften miteinander verbunden [1]. Dies kann im Prinzip zu Situationen führen, bei denen ein zugeführtes Substrat am Metallzentrum A aktiviert und von einem vorhandenen Reagenz am Metallzentrum B umgewandelt wird. Vorteil solcher Reaktionssequenzen ist die Umgehung von Einzelschritten, die an einem einzigen Metallzentrum nur langsam oder gar nicht ablaufen [2a,3], ohne die günstigen kinetischen Verhältnisse einer intramolekularen Umsetzung prinzipiell aufzugeben [2b].

Es gibt experimentelle Hinweise auf einen solchen Reaktionsverlauf bei der Reduktion und der reduktiven Kupplung von Kohlenmonoxid an Aldehyd-überbrückten zweikernigen Zirconocenkomplexen [4]. Die Erschließung eines neuen synthetischen Zugangs zu den analogen zweikernigen ( $\mu$ -Alken-) und ( $\mu$ -aldimin)zirconocen-Komplexen könnte die Aufdeckung weiterer Beispiele dieses interessanten Reaktionstyps ermöglichen.



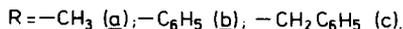
SCHEMA 1

Wir haben kürzlich für den Grundkörper der ersteren Substanzklasse, das ( $\mu$ -Ethylen)bis(zirconocenchlorid (4) [5], in der doppelten Hydrozirconierung von Acetylen (2a, R = H) eine sehr effektive neue Synthese gefunden (Schema 1) [6]. Bei den Umsetzungen der substituierten Alkenylzirconocenhalogenide (3, R  $\neq$  H) dominiert allerdings stets der konkurrierende Reaktionsweg (b), der zur Bildung der zweikernigen ( $\mu$ -Alkenyl)( $\mu$ -Cl)(ZrCp<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Verbindungen 5 führt. Es war zu prüfen, welche Konsequenz der Ersatz von 2 durch andere Dreifachbindungssysteme auf diese Konkurrenzsituation hat. Wir haben deshalb die Reaktion von Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)zirconiumhydriden mit Nitrilen ausführlich untersucht.

### Die Bildung einkerniger (Alkylidenamido)zirconocen-Komplexe

Die Addition eines Zirconiumhydrids an ein Nitril sollte zur Bildung der Zr-N=CHR Funktion führen. Dies wird prinzipiell auch beobachtet [7]. Eine Suspension des oligomeren (Cp<sub>2</sub>ZrHCl)<sub>x</sub> (1) [8] in Benzol reagiert mit Acetonitril (8a) bei Raumtemperatur langsam (3 d) unter Bildung des (Ethylidenamido)zirconocenchlorids 9a (80% isolierte Ausbeute). Die Cp-Liganden in 9a sind äquivalent (<sup>1</sup>H-NMR (Benzol-d<sub>6</sub>):  $\delta$  5.8, s, 10H; <sup>13</sup>C: 110.7). Die NMR-Spektren der -N=CH(CH<sub>3</sub>)-Gruppierung in 9a (<sup>1</sup>H:  $\delta$  8.3, q, 1H; 1.4, d, 3H; <sup>13</sup>C:  $\delta$  167.5, d, <sup>1</sup>J(CH) 168 Hz, 27.5, q, 128 Hz) sind sehr ähnlich denen der organischen Azomethine (vergl.: HN=CH-CH<sub>3</sub> (10a), <sup>1</sup>H:  $\delta$  8.09 (E), 7.73 (Z-Isomer); <sup>13</sup>C:  $\delta$  170.2 (E),

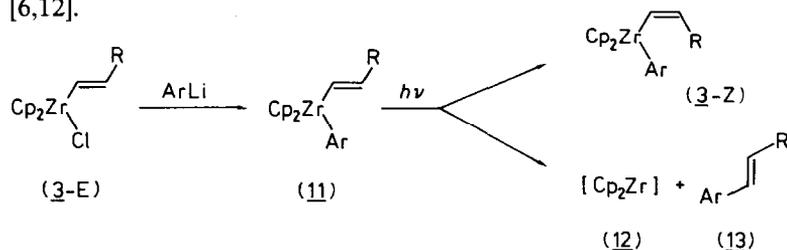
170.5 (Z) [9]). Das N=C-Doppelbindungssystem gibt Anlass zu einer intensiven IR-Absorption bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3$ -Lsg.). Diese Bande ist gegenüber dem Azomethin **10a** ( $\nu\ 1642\text{ cm}^{-1}$ ) deutlich zu grösseren Wellenzahlen verschoben [9,10].



## SCHEMA 2

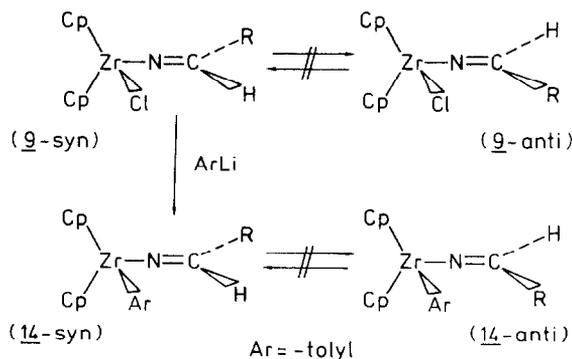
Ganz analog werden die (Alkylidenamido)zirconocenhalogenide **9b,c** durch Umsetzungen von **1** mit Benzonitril (**8b**) bzw. Benzylcyanid (**8c**) erhalten. Gegenüber **8a** erfolgen die Reaktionen des (Hydrido)zirconocenchlorids **1** mit diesen Nitrilen jedoch merklich schneller. Es wird die bei Arylsubstitution erwartete Verschiebung der IR-Azomethin-Bande [10] für **9b** beobachtet ( $\nu\ 1678\text{ cm}^{-1}$ ). Die NMR-Absorptionen der  $\text{Cp}_2\text{Zr}(-\text{N}=\text{CHR})$ -Einheit des (Benzylidenamido)Zr $\text{Cp}_2\text{Cl}$  ( $^1\text{H}$ :  $\delta\ 5.9$ , s, 10H; 9.0, s, 1H;  $^{13}\text{C}$ :  $\delta\ 111.1$ , Cp; 167.3) sind sehr ähnlich denen von **9a**.

Einige chemische Eigenschaften des (Alkylidenamido)zirconocen-Systems sind im Vergleich mit den Alkenylzirconocen-Komplexen **3** wie auch den organischen Schiff'schen Basen **10** bemerkenswert. Die *E/Z*-Isomerisierung von **10** wie auch von **3** ist leicht zu bewirken [9,11]. So konnten wir kürzlich zeigen, dass die geometrische Isomerisierung der nach Schema 1 erhaltenen *E*-konfigurierten Alkenylzirconocen-Komplexe **3** sehr leicht photochemisch induziert wird. Es wurde schon nach kurzer Bestrahlungszeit ein photostationäres Gleichgewicht mit sehr hohen Anteilen des *Z*-Isomeren erhalten [11]. Bei der Photolyse des aus **3** leicht zugänglichen (Alkenyl)arylzirconocens **11** wird konkurrierend zur *E/Z*-Isomerisierung ein reduktiver Eliminierungsprozess unter Bildung von substituierten Styrolen (**13**) beobachtet [6,12].



Unter analogen Bedingungen konnten wir für die (Alkylidenamido)zirconocen-Verbindungen keinen dieser Reaktionstypen beobachten. Die Photolyse von **9b** führt auch bei langen Bestrahlungszeiten (15 h) nicht zu einer Veränderung des Ausgangsmaterials. Die Umsetzung mit *p*-Tolylolithium in Ether liefert  $\text{Cp}_2\text{Zr}(-\text{N}=\text{CHPh})\text{Ar}$  (**14**). Auch diese Verbindung erweist sich unter den angewendeten Bedingungen als photochemisch inert. Es können weder Anzeichen für eine geometrische Isomerisierung noch die Bildung neuer Produkte, etwa durch reduktive Eliminierung, erhalten werden.

Die Röntgenstrukturanalyse deckte als eine sehr bemerkenswerte Struktureigenschaft des (Benzylidenamido)zirconocenchlorids **9b** die Anwesenheit einer nahezu linearen Zr-N-C Einheit ( $\angle 170.5^\circ$ ) auf [13]. Es wurde eine geringfügig verkürzte



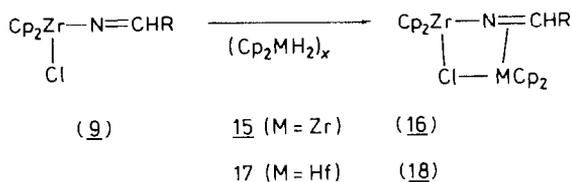
SCHEMA 3

C=N- (1.259 Å) sowie eine extrem kurze Zr-N-Bindung (2.013 Å) gefunden [14]. Die Cp(zentr.), Zr, Cp(zentr.)-Ebene ist im Prinzip orthogonal zur Hauptebene der N=CHR-Einheit angeordnet, in der sich auch die Zr-Cl (*d* 2.497 Å) Gruppierung findet.

Damit ist **9** als eine Substanzklasse von Organometall-Verbindungen mit Heteroallen-Struktur und *sp*-hybridisiertem Stickstoff aufzufassen. Für diesen Strukturtyp sind bei Anwesenheit der gewinkelten Metallocen-Einheit eines IVB Elementes als Substruktur (hier: Cp<sub>2</sub>Zr-Cl [15]) prinzipiell zwei geometrische Isomere **9-syn** und **9-anti** möglich. Hydrozirconierungsreaktionen verlaufen allgemein mit einer *cis*-Stereochemie [16]. Die gefundene isomerenreine Verbindung **9-syn** ist beim Vorliegen der offenbar besonders stabilen Heteroallen-Struktur das erwartete alleinige Produkt der Hydrozirconierung von Nitrilen nach Schema 2.

### Zweikernige ( $\mu$ -Alkylidenamido)zirconocen-Komplexe

Die Cp<sub>2</sub>Zr(-N=CHR)-Einheit erweist sich als wenig reaktiv gegenüber Zirconiumhydriden. Eine Hydrozirconierungsreaktion des N=C-Doppelbindungssystems kann nicht beobachtet werden. So wird Cp<sub>2</sub>Zr(-N=CHPh)Ar (**14**) auch nach längerer Einwirkung von (Cp<sub>2</sub>ZrHCl)<sub>x</sub> (**1**) unverändert zurückgewonnen. Selbst bei erhöhter Temperatur kann keine Reaktion von **14** mit (Cp<sub>2</sub>ZrH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> festgestellt werden.



SCHEMA 4

Cp<sub>2</sub>Zr(-N=CHPh)Cl (**9b**) reagiert dagegen mit **1**, wengleich auch sehr langsam. Es wird eine sehr komplizierte Mischung organometallischer Reaktionsprodukte gebildet, die nicht im Detail aufgeklärt werden konnte. Allerdings kann durch einen Vergleich der NMR-Spektren die Bildung von kleinen Mengen Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> sowie des zweikernigen ( $\mu$ -Benzylidenamido)zirconocen-Komplexes **16b** (~ 5%) festgestellt werden.

Deutlich schneller und wesentlich einheitlicher reagiert (Benzylidenamido)zirconocenchlorid (**9b**) mit dem oligomeren Zirconocendihydrid **15** [8]. Es wird eine einheitliche Organometall-Verbindung erhalten (68% isolierte Ausbeute). Nach den spektroskopischen Daten ist das erhaltene zweikernige Reaktionsprodukt als das Addukt **16b** des in Substanz nicht fassbaren Zirconocens **12** [17] mit der (Benzylidenamido)zirconocenchlorid-Einheit aufzufassen. **16b** ist das Stickstoff-haltige Analoge des auf ähnliche Weise \* aus **3** hergestellten  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-CH=CHPh})(\mu\text{-Cl})\text{ZrCp}_2$  (**5**) (siehe Schema 1), dessen Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde [6]. Wie bei **5** führt die Bindungsweise der Brückenliganden zu unterschiedlichen chemischen Umgebungen für alle vier  $\eta$ -Cyclopentadienyl-Liganden im  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-N=CHPh})(\mu\text{-Cl})\text{ZrCp}_2$  (**16b**) ( $^1\text{H-NMR}$  (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  5.1, 5.4, 5.6, 5.9;  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  106.6, 108.3, 109.8, 110.4). Dies zeigt eine grundlegende Änderung der Bindungsverhältnisse der  $\text{Zr-N=C}$ -Gruppierung an: die Komplexierung der zweiten  $\text{Cp}_2\text{Zr}$ -Einheit führt zur Aufhebung des für **9** charakteristischen Heteroallen-Strukturtyps. Gleichzeitig erfolgt eine merkliche Verringerung des Doppelbindungscharakters des Benzylidenamido-Liganden. Es resultieren veränderte IR- und NMR-Parameter der Azomethin-(=CHR)-Einheit für **16b** ( $^1\text{H-NMR}$ ):  $\delta$  5.2, s;  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  87.4, d,  $^1\text{J}(\text{CH})$  155 Hz) ähnlich wie beim Übergang **3**  $\rightarrow$  **5** für  $\text{Zr-CH=CH-Ph}$  beobachtet (NMR; **3**:  $\delta$  6.70 ( $^1\text{H}$ );  $\delta$  140,  $^1\text{J}(\text{CH})$  153 Hz ( $^{13}\text{C}$ ); **5**:  $\delta$  4.56 ( $^1\text{H}$ );  $\delta$  84.9,  $^1\text{J}(\text{CH})$  145 Hz ( $^{13}\text{C}$ )).

Bei der Reaktion von **9a** mit **15** wird die Bildung des analogen Produktes **16a** ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) beobachtet. Die Reaktion von **9b** mit dem Hafnocendihydrid **17** [18] führt ebenfalls zu einem einheitlichen Produkt (**18**, isoliert in 60%iger Ausbeute). Bei diesem sind eine Zirconocen- und eine Hafnoceneinheit durch Chlor bzw. den ( $\mu\text{-N=CH-Ph}$ )-Liganden miteinander verbunden. Die NMR-Spektren des analogen Bis(zirconocen)-Komplexes **16b** sind nahezu identisch mit denen von **18** ( $^1\text{H-NMR}$  (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  5.1, 5.4, 5.5, 5.9, s, je 5H, Cp; 5.2, s, 1 H, =CHPh;  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  106.4, 108.1, 109.0, 109.7 (Cp), 83.2, d,  $^1\text{J}(\text{CH})$  155 Hz, =CHPh).

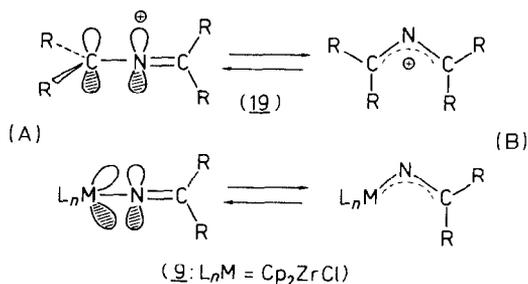
**18** erweist sich als ausserordentlich thermostabil. Die Thermolyse in Lösung bis 200 °C (1 h) führt zu keiner merklichen Veränderung dieser Substanz. Insbesondere kann kein Hinweis auf den intra- oder intermolekularen Austausch von Zirconocen- und Hafnoceneinheit festgestellt werden. Bei 220 °C findet schliesslich eine unspezifische Zersetzung von **18** statt.

## Diskussion

Für die organischen Bis(alkyliden)ammonium-Ionen **19** sind zwei prinzipiell unterschiedliche Molekülgeometrien möglich (Schema 5). Es hat sich gezeigt, dass die lineare Heteroallenstruktur (**A**) bei üblichem Substitutionsmuster deutlich gegenüber der Allylkation-artigen gewinkelten Geometrie (**B**) bevorzugt ist [19]. Ganz entsprechende Strukturalternativen gibt es für Alkylidenamido-Verbindungen mit den Carbeniumionen isolobalen Metallzentren [20] mit einem Elektronendefizit.

Die besonderen Bindungsverhältnisse der gewinkelten Metallocene machen die  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}$ -Gruppierung zu einem idealen Substrat zur experimentellen Realisierung

\* Bei der Reaktion nach Schema 4 sollte ein Moläquivalent Wasserstoff gebildet werden. In diesem Punkt unterscheidet sich die hier beschriebene Reaktion grundlegend von der sonst ähnlich verlaufenden Umsetzung der Alkenylzirconocen-Komplexe **3** mit den Zirconocendihydriden **1** bzw. **15** [6].

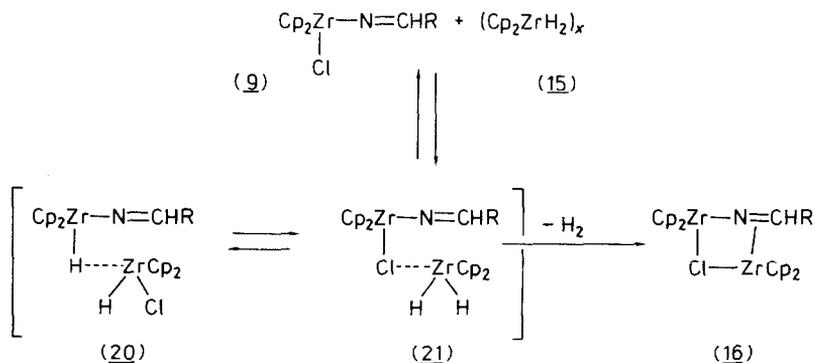


SCHEMA 5

dieses Konzeptes [15b]. Die fixierte Anordnung des einzigen noch verfügbaren unbesetzten Valenzorbitals des Metallzentrums der pseudotetraedrischen  $Cp_2Zr^{IV}$ -Einheit in **9**, angeordnet in der den Cp, Zr, Cp-Winkel teilenden Hauptebene [15a,21], führt beim vorliegenden linearen Heteroallen-Strukturtyp (A) in der Tat zu im Prinzip analogen stereochemischen Verhältnissen wie bei den organischen Carbeniumionen-Systemen. Der Strukturnachweis kann bei den ungeladenen Organometallkomplexen natürlich auf viel einfachere Art erfolgen als bei den isolobalen ionischen organischen Verbindungen **19** [19].

Die Ähnlichkeit der Strukturchemie des positiv geladenen organischen Systems **19** mit den elektrisch neutralen Organometallverbindungen **9** lässt uns hoffen, weitere Beispiele für eine "Kationenchemie ohne Ladung" zu finden [22]. Die Anwesenheit eines weiteren Liganden *in der Ebene* des freien Metall-Valenzorbitals (Cl in **9**) macht eine zusätzliche stereochemische Sonde verfügbar. Dies erweitert den Einsatzbereich der neutralen Metallkomplexe dieses Types für stereochemische Untersuchungen beträchtlich gegenüber den isolobalen Carbeniumionen-Systemen.

Auch beim Vorliegen einer  $Cp_2Zr-N(sp)$ -Bindung sollten die elektronischen Verhältnisse einen nucleophilen Angriff am Azomethin-Kohlenstoff in **9** zulassen. Wir vermuten, dass sterische Faktoren dafür verantwortlich sind, dass keine Addition der Metallhydride **1**, **15** oder **17** an die  $N=CHR$ -Gruppierung in **9a,b** erfolgt. Schon der jeweils favorisierte Reaktionsweg bei der Hydrozirconierung der Alkenylzirconocenchloride **3** hat sich ja als ausserordentlich abhängig von der Anwesenheit von Substituenten an der Zr-vinyl Einheit erwiesen [6].



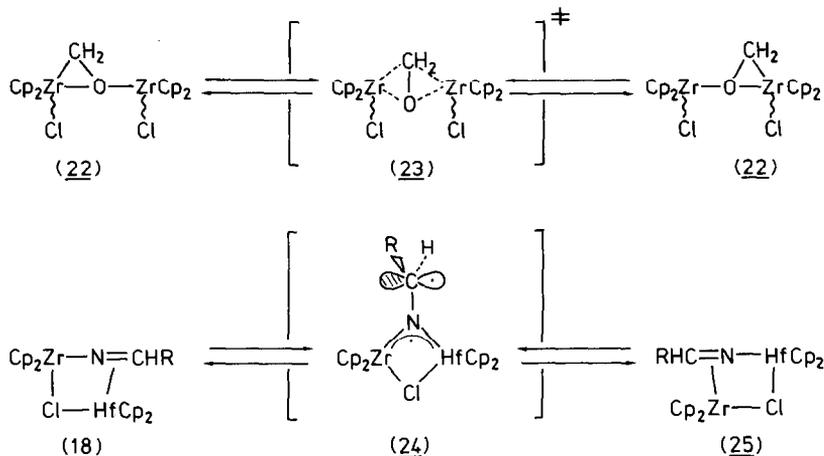
SCHEMA 6

Wie beim  $Cp_2Zr(-CH=CH-R)Cl$  (**3b**,  $R \neq H$ , siehe Schema 1) sollte ausgehend vom  $Cp_2Zr(-N=CH-R)Cl$  (**9**) bei hinreichender Erhöhung der Aktivierungsbarriere der Zirconiumhydrid-Addition als nächstgünstige Reaktion der wechselseitige

Austausch von Zr-H und Zr-Cl Einheiten sein, eingeleitet durch Bildung des zweikernigen Adduktes **21**. Der übliche (ausgehend von **3b** auch einzig beobachtete) Reaktionsweg kann hier jedoch über das Intermediärprodukt **20** nicht erfolgreich abgeschlossen werden, da eine reduktive Eliminierung unter N-H Bindungsbildung zum freien Aldimin thermodynamisch zu ungünstig ist. Dies lässt als eine attraktive Reaktionsmöglichkeit zur Stabilisierung von **21** die Abspaltung von Wasserstoff unter Bildung von **16** zu. Es ist bekannt, dass Zirconiumhydrid-Komplexe Olefin-induzierte reduktive Eliminierungen von H-H bzw. R-H eingehen [23]. Daher ist eine anchimere Beteiligung der N=CHR-Gruppierung bei der H<sub>2</sub>-Abspaltung in **21** durchaus denkbar [24].

Der eigentliche Grund für die beobachtete Reaktionsfolge (**9** → **16**) ist jedoch wohl nicht in einer möglichen Beschleunigung dieses letzten Schrittes zu suchen. Vielmehr wird hier die irreversible Bildung von **16** vermutlich deshalb gefunden, weil andere, sonst bei Hydrozirconierungsreaktionen üblicherweise beobachtete Reaktionsmöglichkeiten in diesem System besonders ungünstig sind.

Wir konnten kürzlich an geeignet substituierten zweikernigen ( $\mu$ -Aldehyd)zirconocen-Komplexen einen Automerisierungsprozess mit sehr niedriger Aktivierungsbarriere nachweisen, der alle Merkmale einer konzertiert verlaufenden "dyotropen Umlagerung" aufweist [25,26]. Beim Grundkörper der von uns im Detail untersuchten Substanzklasse, dem Cp<sub>2</sub>ZrCl( $\mu$ - $\eta^1$ : O,  $\eta^2$ -formaldehyd)ZrCp<sub>2</sub>Cl **22** [27] wurde für diesen Prozess, bei dem formal die beiden chemisch unterschiedlichen Cp<sub>2</sub>ZrCl-Gruppierungen relativ zu der sie verbindenden  $\mu$ -CH<sub>2</sub>O-Einheit ihre Plätze tauschen, durch dynamische <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie eine Aktivierungsenergie von  $\Delta G^\ddagger$  (-129 °C) 7.0 kcal mol<sup>-1</sup> bestimmt [25].



SCHEMA 7

Formal sollten die Verbindungen **16** und **18** die Voraussetzungen für eine experimentell nachweisbare dyotrope Umlagerung besitzen. Ein entsprechender Prozess kann jedoch für die ( $\mu$ -Alkyldenamido)metallocen-Komplexe nicht nachgewiesen werden. Cp<sub>2</sub>ZrCl(-N=CHR)ZrCp<sub>2</sub> (**16**) zeigt keine dynamische NMR-Spektren. Ein intramolekularer Austausch von Zirconocen- und Hafnocen-Einheit, der zur Äquilibrierung mit **25** führen würde, findet bis zur Zersetzungstemperatur von **18** bei 220 °C nicht statt.

Eine Erklärung für dieses sehr unterschiedliche Verhalten kann wiederum aus den ungewöhnlichen Bindungseigenschaften der gewinkelten Metallocene abgeleitet werden [15a,21]. Die Anordnung der verfügbaren Valenzorbitale an der  $\text{Cp}_2\text{M}$ -Einheit in einer Ebene (siehe oben) begünstigt die Bildung der doppelt überbrückten Übergangszustandsgeometrie **23** ausgehend von **22** [28]. Dies ermöglicht es, den Energiebedarf der Zr–C Bindungsspaltung durch den Energiegewinn der sich ausbildenden Zr–C Bindung weitgehend zu kompensieren. Wegen des bereits vorhandenen  $\mu\text{-Cl}$  Liganden würde ausgehend von **16** bzw. **18** eine Übergangszustands-Geometrie mit dreifacher Überbrückung resultieren; eine energetisch akzeptable koplanare Anordnung der Brückenatome mit den beiden Metallzentren ist natürlich nicht mehr möglich: die besonderen stereoelktronischen Eigenschaften, die die ausserordentlich leicht verlaufende Automerisierung von **22** erst ermöglichen, verhindern zugleich die analoge konzertierte dyotrope Umlagerung in **16** und **18**.

Es bleibt noch, die Aussichten einer alternativen mehrstufig, z.B. über das Zwischenprodukt **24**, verlaufenden Umlagerung **18**  $\rightarrow$  **25** abzuschätzen [29]. Da die geometrischen Verhältnisse eine Unterstützung des Bindungsbruchs durch eine neue, sich bildende Bindung verhindern, muss der volle Betrag der Zr–C Bindungsenergie [30] beim Übergang **18**  $\rightarrow$  **24** aufgebracht werden. Selbst unter Berücksichtigung erheblicher Stabilisierungsenergien in **24** sollte diese Umlagerung eine so hohe Aktivierungsbarriere aufweisen, dass sie erst bei höheren Temperaturen als der Zersetzungstemperatur von  $220^\circ\text{C}$  mit merklicher Geschwindigkeit ablaufen sollte [31].

## Experimenteller Teil

Reaktionen mit Organometall-Verbindungen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre (Schlenk-Technik) unter Verwendung absolutierter Lösungsmittel durchgeführt. Als Reagenzien verwendete handelsübliche Präparate Acetonitril, Benzonitril und Benzylcyanid (EGA-Chemie) wurden vor Gebrauch destilliert.  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ ,  $(\text{Cp}_2\text{ZrHCl})_x$ ,  $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2)_x$ ,  $(\text{Cp}_2\text{HfH}_2)_x$  und Diphenylzirconocen wurden nach modifizierten Literaturverfahren hergestellt [8,18]. Zur spektroskopischen Charakterisierung wurden folgende Geräte verwendet: Varian NV 14 ( $^1\text{H}$ , 60 MHz), Bruker WP 250 FT ( $^1\text{H}$ , 250 MHz;  $^{13}\text{C}$ , 62.9 MHz) NMR Spektrometer; Perkin–Elmer Infrarot-Gitterspektrometer 681. Elementaranalysen: Dornis und Kolbe, mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim a.d. Ruhr. Eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **9b** wurde von J.L. Atwood und W.E. Hunter, Univ. of Alabama, Tuscaloosa, durchgeführt. Einzelheiten dazu können der Kurzmitteilung [13] entnommen werden.

### (Ethylidenamido)zirconocenchlorid (**9a**)

Zu einer Suspension von 3.4 g (11 mmol) Hydrido­zirconocenchlorid (**1**) in 100 ml Benzol gibt man 1.0 g (24 mmol) Acetonitril. Die Reaktionsmischung wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert vom verbleibenden Niederschlag ab. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Den Rückstand rührt man in 50 ml Pentan auf. Nach Filtration erhält man 2.7 g (80.7%) **9a** in Form eines ockergelben Feststoffes.  $^1\text{H}$  NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  1.4 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.8 (s, 10H, Cp), 8.3 (q, 1H,  $\text{N}=\text{CHCH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  27.5 (q,  $^1J(\text{CH})$  128 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 110.7 (Cp), 167.5 (d,  $^1J(\text{CH})$  168 Hz,  $\text{N}=\text{CHCH}_3$ ); IR ( $\text{CHCl}_3$ , komp.):  $\nu$  3110, 1445, 1020, 810 (Cp), 1700

(N=C), 2910, 2840, 1430, 1360, 1235  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Gef.: C, 48,44; H, 4,92.  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NCIZr}$  ber.: C, 48,22; H, 4,72%.

*(Benzylidenamido)zirconocenchlorid (9b)*

Zu einer Suspension von 3,6 g (14 mmol)  $(\text{Cp}_2\text{ZrHCl})_x$  (**1**) in 100 ml Benzol gibt man 1,6 g (15 mmol) Benzonitril (**8b**). Die Reaktionsmischung wird 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird eine klare, dunkelrote Lösung erhalten. Man zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und rührt den zunächst öligen Rückstand für 1 h mit 50 ml Pentan auf. Filtration liefert 4,6 g (92%) **9b** in Form eines ockerfarbenen Feststoffes. Kristallines Material wurde nach Umkristallisieren aus Toluol bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten (Fp.  $124^\circ\text{C}$ , Zersetzung).  $^1\text{H}$  NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  5,9 (s, 10H, Cp), 7,2 (m, 3H), 7,5 (m, 2H, arom.), 9,0 (s, 1H, N=CH-Ph);  $^{13}\text{C}$  NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  111,1 (Cp), 128,3, 129,1, 131,1, 138,5 (arom. C.), 167,3 (d,  $^1J(\text{CH})$  168 Hz, N=CHPh).

IR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , komp.):  $\nu$  3060, 1456, 1020, 810 (Cp), 1678 (N=C), 2830, 1643, 1600, 1584, 1304, 1288, 1263, 1200, 1167, 1077  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Gef.: C, 56,68; H, 4,46; N, 3,83.  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NCIZr}$  ber.: C, 56,56; H, 4,47; N, 3,88%. Versuch der *E/Z*-Isomerisierung: Nach Belichtung (Philips HPK 125, Pyrex Filter) einer ca. 10%igen Probe von **9b** in Benzol- $d_6$  für 15 h konnte im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum keine Veränderung der Probe festgestellt werden.

*(Benzylidenamido)(4-methylphenyl)zirconocen (14b)*

Zu einer Suspension von 0,3 g (0,83 mmol) (Benzylidenamido)zirconocenchlorid **9b** in 20 ml Ether gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von 0,85 mmol *p*-Tolylolithium in 25 ml Ether. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren im Laufe von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert. Man nimmt den Rückstand in 25 ml Benzol auf und filtriert. Von der erhaltenen dunkelroten Lösung wird jeweils ein Teil für die im folgenden beschriebenen Versuche ohne weitere Aufarbeitung verwendet. **14b** wird durch das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (Benzol- $d_6$ ) identifiziert:  $\delta$  2,4 (s, 3H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 5,7 (s, 10H, Cp), 7,0–7,7 (m, 9H, arom.), 9,1 (s, 1H, N=CHPh). Photolyse: eine 10%ige Lösung von **14b** in Benzol- $d_6$  wird 1 h bei  $25^\circ\text{C}$  belichtet (Philips HPK 125, Pyrex Filter). Reaktionen mit Zirconiumhydriden: (a) Man gibt eine Lösung von 0,1 g (0,24 mmol) **14b** in 10 ml Benzol zu 0,1 g (0,44 mmol)  $\text{Cp}_2\text{ZrH}_2$  (**15**). Die Suspension wird 9 h bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend filtriert. (b) Eine Lösung von 0,1 g (0,24 mmol) **14b** in 10 ml Benzol wird zu 0,1 g (0,39 mmol)  $(\text{Cp}_2\text{ZrHCl})_x$  (**1**) gegeben. Nach den  $^1\text{H}$  NMR Spektren liegt nach den unter (a) und (b) beschriebenen Versuchen wie nach der Photolyse das Ausgangsmaterial **14b** unverändert vor.

*(2-Phenylethylidenamido)zirconocenchlorid (9c)*

Zu einer Suspension von 0,50 g (1,9 mmol) **1** in 20 ml Benzol gibt man unter Rühren 0,23 g (1,9 mmol) Benzylcyanid. Nach 1,5 h bei Raumtemperatur hat sich eine klare rote Lösung gebildet. Nach Abziehen des Benzols i. Vak. resultiert ein rotes Öl, das nach dem  $^1\text{H}$  NMR Spektrum zu ca. 80% das Produkt **9c** (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  3,1 (d, 2H, benzyl), 5,8 (s, 10H, Cp), 8,5 (t, 1H, N=CH) neben einem Gemisch nicht näher identifizierter Organometall-Verbindungen sowie Benzylcyanid enthält. Eine weitere Reinigung des Rohproduktes gelang nicht.

*(μ-Benzylidenamido)(μ-chloro)bis(zirconocen) (16b)*

Eine Lösung von 2.3 g (6.4 mmol) (Benzylidenamido)zirconocenchlorid **9b** in 75 ml Benzol wird zu 2.1 g (9.4 mmol)  $(Cp_2ZrH_2)_x$  (**15**) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 4 h bei 40 °C gerührt. Man filtriert und engt die dunkelrote Lösung i. Vak. auf ca. 20 ml ein. Die benzolische Lösung wird unter Rühren zu 150 ml Pentan gegeben. Das Produkt fällt dabei als ein ockerfarbener Feststoff an. Filtration liefert 2.5 g (68%) **16**, Fp. 114 °C (Zersetzung).  $^1H$  NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  5.1, 5.4, 5.6, 5.9 (s, je 5H, Cp), 5.2 (s, 1H, N=CH-Ph), 7.0, 7.3 (m, 5H, Ph);  $^{13}C$  (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  87.0 (d,  $^1J(CH)$  155 Hz, N=CHPh), 106.6, 108.3, 109.8, 110.4 (Cp), 122.6, 123.3, 127.6, 154.0 (Ph). IR (CHCl<sub>3</sub>, komp.):  $\nu$  3100, 1450, 1020 (Cp), 2855, 1600, 1490, 1290, 1268, 1252, 1186  $cm^{-1}$ . Anal. Gef.: C, 55.81; H, 4.59; N, 2.48.  $C_{27}H_{26}NClZr_2$  ber.: C, 55.68; H, 4.50, N, 2.41%.

*(μ-Ethylidenamido)(μ-chloro)bis(zirconocen) (16a)*

Zu einer Lösung von 0.4 g (1.4 mmol) **9a** in 15 ml Benzol gibt man 0.4 g (1.8 mmol)  $(Cp_2ZrH_2)_x$  (**15**). Das Reaktionsgemisch wird 18 h bei 40 °C gerührt und filtriert. Man engt die klare rote Lösung i. Vak. auf 5 ml ein. Nach Zugabe von 25 ml Pentan fällt ein ockerfarbener Feststoff aus, der abfiltriert und i. Vak. von anhaftenden Lösungsmittelsuren befreit wird. Das so erhaltene Produkt enthält nach dem  $^1H$  NMR Spektrum zu etwa 50% die Verbindung **16a** (Benzol- $d_6$ :  $\delta$  1.9 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.3 (s, 10H), 5.7 (s, 5H), 5.8 (s, 5H, Cp)) neben einer Mischung nicht identifizierter Metallkomplexe. Eine weitere Reinigung von **16a** gelang nicht.

*(μ-Benzylidenamido)(μ-chloro)bis(η-cyclopentadienyl)zirconium(IV)-bis(η-cyclopentadienyl)hafnium(II) (18)*

Eine Lösung von 0.5 g (1.39 mmol) (Benzylidenamido)zirconocenchlorid (**9b**) in 20 ml Benzol wird zu 0.42 g (1.35 mmol)  $(Cp_2HfH_2)_x$  (**17**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 d bei 40 °C gerührt und dann filtriert. Man engt die erhaltene dunkelrote Lösung i. Vak. auf ein Volumen von 5 ml ein. Nach Zugabe von 25 ml Pentan fällt **18** als ockerfarbener Feststoff aus, der abfiltriert und mit 10 ml Pentan gewaschen wird. Ausbeute 0.55 g (60%), Fp. 108 °C (Zersetzung).  $^1H$  NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  5.1, 5.4, 5.5, 5.9 (s, je 5H, Cp), 5.2 (s, 1H, N=CH-Ph), 7.1–7.4 (m, 5H, Ph);  $^{13}C$  (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  83.2 (d,  $^1J(CH)$  155 Hz, N=CHPh), 106.4, 108.1, 109.0, 109.7 (Cp), 122.4, 123.3, 127.6, 154.9 (arom. C). IR (CHCl<sub>3</sub>, komp.):  $\nu$  3120, 1450, 1020 (Cp), 2852, 1597, 1488, 1290, 1260, 1070  $cm^{-1}$ . Anal. Gef.: C, 48.38; H, 3.96.  $C_{27}H_{26}NClHfZr$  ber.: C, 48.42; H, 3.91%.

*Thermolyse in Lösung.* Eine Lösung von 40 mg **18** in Benzol- $d_6$  wird in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen (5 mm Durchmesser) in einem Autoklaven (zu 1/3 mit Benzol gefüllt) erhitzt. Jeweils nach 1 h Thermolysedauer wird die Probe  $^1H$  NMR spektroskopisch untersucht. Bis zur Temperatur von 200 °C wird keine Veränderung beobachtet. Bei 220 °C hat sich die Hauptmenge des Ausgangsmaterials zu einer Mischung nicht näher charakterisierter Produkte zersetzt.

**Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 P.O. Nubel und T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4955; Y.N. Al-Obaidi, M. Green, N.D. White und G.E. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 319; K.-H. Franzreb und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 189; siehe auch: G.P. Pez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 560.
- 2 Für das Beispiel der CO-Reduktion siehe: (a) H. Berke und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 7224 und dort zitierte Literatur; P.J. Fagan, K.G. Moloy und T.J. Marks, *ibid.*, 103 (1981) 6959; (b) C.P. Casey, A. Andrews und D.R. McAlister, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3371; W.K. Wong, W. Tam und J.A. Gladysz, *ibid.*, 101 (1979) 5440; P.T. Wolczanski, R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, *ibid.*, 101 (1979) 218; R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, *ibid.*, 103 (1981) 2650.
- 3 Zum Problem der Olefin-Insertion in M-C  $\sigma$ -Bindungen siehe: E.R. Evitt und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7003; P.L. Watson, *ibid.*, 104 (1982) 337 und dort angegebene Literatur; P.L. Watson und D.C. Roe, *ibid.*, 104 (1982) 6471.
- 4 G. Erker und K. Kropp, *J. Organomet. Chem.*, 194 (1980) 45; G. Erker, K. Kropp, C. Krüger und A.-P. Chiang, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2447; G. Erker, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 103.
- 5 H. Sinn und E. Kolk, *J. Organomet. Chem.*, 6 (1966) 373; W. Kaminsky und H. Sinn, *Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 424; W. Kaminsky und H.-J. Vollmer, *ibid.*, (1975) 438.
- 6 G. Erker, K. Kropp, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *Organometallics*, 2 (1983) 1555.
- 7 P. Etievant, G. Tainturier und G. Gautheron, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 283 (1976) 233; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1978) 292.
- 8 P.C. Wailes und H. Weigold, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 405.
- 9 J.-C. Guillemin und J.-M. Denis, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 715; B. Braillon, M.C. Lasne, J.L. Ripoll und J.-M. Denis, *Nouv. J. Chem.*, 6 (1982) 122.
- 10 M.R. Collier, M.F. Lappert und J. McMeeking, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7 (1971) 689.
- 11 P. Czisch und G. Erker, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) C9.
- 12 G. Erker, K. Kropp und K. Engel, unveröffentlichte Versuche; G. Erker und P. Czisch, XI Internat. Conf. Organomet. Chem., Pine Mountain, GA, USA, (1983) Abstr. 63; P. Czisch, G. Erker, H.-G. Korth und R. Sustmann, *Organometallics*, 3 (1984) 945.
- 13 G. Erker, W. Frömberg, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 72.
- 14 R.V. Bynum, W.E. Hunter, R.D. Rogers und J.L. Atwood, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2368; R.D. Sanner, J.M. Manriquez, R.E. Marsh und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 8351.
- 15 (a) J.L. Petersen und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6416, 6422; J.W. Lauher und R. Hoffmann, *ibid.*, 98 (1976) 1729 und dort zitierte Literatur; (b) P. Hofmann, P. Stauffert und N.E. Schore, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2153.
- 16 D.W. Hart, T.F. Blackburn und J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 679; J.A. Labinger, D.W. Hart, W.E. Seibert und J. Schwartz, *ibid.*, 97 (1975) 3851.
- 17 G.P. Pez und J.N. Armor, *Adv. Organomet. Chem.*, 19 (1981) 1.
- 18 B. Gautheron, S. Couturier und G. Tainturier, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) C61; 195 (1980) 291.
- 19 E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 110; A. Schmidpeter, S. Lochschmidt und A. Willhalm, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 561; M.A. Rahman, L. Zsolnai, G. Huttner und J.C. Jochims, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2668; J.C. Kleingeld, N.M.M. Nibbering, H. Halim, H. Schwarz und E.-U. Würthwein, *ibid.*, 116 (1983) 3877; J.C. Jochims, R. Abu-El-Halawa, I. Jibril und G. Huttner, *ibid.*, 117 (1984) 1900.
- 20 R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; M. Elian, M.M.-L. Chen, D.M.P. Mingos und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1148.
- 21 G. Erker und F. Rosenfeldt, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 640; *J. Organomet. Chem.*, 188 (1980) C1.
- 22 Mögliche weitere Beispiele finden sich bei: R.T. Baker, J.F. Whitney und S.S. Wreford, *Organometallics*, 2 (1983) 1049; R.E. Cramer, K. Panchanatheswaran und J.W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1853.
- 23 K.I. Gell und J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3246; D.R. McAlister, D.K. Erwin und J.E. Bercaw, *ibid.*, 100 (1978) 5966.
- 24 S. Winstein und H.J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 1576, 2845; B. Capon, *Quart. Rev.*, 18 (1964) 45; M.I. Page, *Chem. Soc. Rev.*, 2 (1973) 295.
- 25 G. Erker und K. Kropp, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2437.
- 26 M.T. Reetz, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 161; M.T. Reetz, *Tetrahedron*, 29 (1973) 2189; M.T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.*, 16 (1977) 33.
- 27 S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1690.

- 28 W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn und H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 688; siehe auch: A.J. Kos, E.D. Jemmis, P. v. R. Schleyer, R. Gleiter, U. Fischbach und J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4996.
- 29 P.I. Paetzold und H. Grundke, *Synthesis*, (1973) 635; U. Schöllkopf, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 795; G. Erker und F. Rosenfeldt, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 1379; *Tetrahedron*, 38 (1982) 1285.
- 30 J.K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, 1978; J.A. Connor, *Top. Curr. Chem.*, 71 (1977) 71.
- 31 Vergl. jedoch: J.R. Shapley, S.I. Richter, M. Tachikawa und J.B. Keister, *J. Organomet. Chem.*, 94 (1975) C43; J.A. Beck, S.A.R. Knox, G.H. Riding, G.E. Taylor und M.J. Winter, *ibid.*, 202 (1980) C49; R.R. Burch, A.J. Shusterman, E.L. Muetterties, R.G. Teller und J.M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3546.