

REAKTIONEN VON BIS(η -CYCLOPENTADIENYL)ZIRCONIUMHYDRIDEN MIT (IMINOACYL)ZIRCONOCEN-KOMPLEXEN

WOLFGANG FRÖMBERG und GERHARD ERKER* *

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, D 4630 Bochum 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 26. Juli 1984)

Summary

The reaction of imidozirconocene complexes with zirconocene hydrides yields (*N*-alkylamido)zirconocene complexes. For a mechanistic study, the specifically substituted imidozirconocene complexes **3b–3d** have been prepared and treated with the oligomeric metal hydrides $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2)_x$ (**1b**) and $(\text{Cp}_2\text{ZrHCl})_x$ (**1c**). (*N*-Benzyl formimidoyl)zirconocene chloride (**3b**) was obtained by treating **1c** with benzyl isonitrile **2a**. Treatment of dimethylzirconocene with **2a** gave (*N*-benzylacetimidoyl)methylzirconocene (**3c**), which was treated with PhICl_2 to give (*N*-benzylacetimidoyl)zirconocene chloride (**3d**). The reaction of **3d** with $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2)_x$ (**1b**) yielded (*N*-benzyl-*N*-ethylamido)zirconocene chloride (**4b**) as the only identified product. A 1/1 mixture of **4b** and methylzirconocene chloride was obtained upon treatment of **3c** with $(\text{Cp}_2\text{ZrHCl})_x$ (**1c**); in contrast, the reaction of **1c** with **3b** gave an equimolar mixture of Cp_2ZrCl_2 and (*N*-benzyl-*N*-methylamido)zirconocene chloride (**4c**). Reaction paths through binuclear (μ -CHR'=NR) zirconocene intermediates are proposed to explain these experimental observations.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Imidozirconocen-Komplexen mit Zirconocenhidrinen liefert (*N*-Alkylamido)zirconocen-Verbindungen. Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden die spezifisch substituierten Imidozirconocen-Komplexe **3b–3d** hergestellt und mit den oligomeren Hydridkomplexen $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2)_x$ (**1b**) und $(\text{Cp}_2\text{ZrHCl})_x$ (**1c**) umgesetzt. (*N*-Benzylformimidoyl)zirconocenchlorid (**3b**) wurde durch die Reaktion von **1c** mit Benzylisonitril **2a** erhalten. Die Umsetzung von Dimethylzirconocen mit **2a** lieferte das (*N*-Benzylacetimidoyl)methylzirconocen (**3c**), aus dem durch Behandlung mit Phenyliodidchlorid das (*N*-Benzylacetimidoyl)zirconocenchlorid (**3d**) entsteht. Die Reaktion von **3d** mit $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2)_x$ (**1b**) liefert als

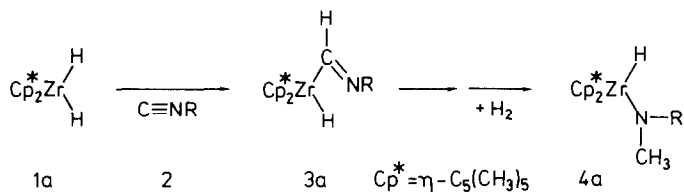
* Neue Anschrift: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D 4330 Mülheim a.d. Ruhr.

einzig identifizierbares Produkt (*N*-Benzyl-*N*-ethylamido)zirconocenchlorid **4b**. Eine 1/1 Mischung von **4b** und Methylzirconocenchlorid wird bei der Behandlung von **3c** mit $(\text{Cp}_2\text{ZrHCl})_x$ (**1c**) erhalten; dagegen liefert die Reaktion von **1c** mit **3b** eine äquimolare Mischung von Cp_2ZrCl_2 und (*N*-Benzyl-*N*-methylamido)zirconocenchlorid (**4c**). Reaktionswege über zweikernige ($\mu\text{-CHR'=\text{NR}}$)zirconocen-Zwischenstufen werden zur Erklärung der experimentelle Befunde vorgeschlagen.

Problemstellung

Die detaillierten Untersuchungen zur Carbonylierung von Zirconiumhydriden haben wesentlich zum heutigen Verständnis des mechanistischen Ablaufs von Reduktion und reduktiver Kupplung des Kohlenmonoxids an Übergangsmetallzentren beigetragen [1,2]. Dabei komplementieren sich insbesondere Bercaw's Arbeiten an den Bis(η -pentamethylcyclopentadienyl)zirconium-Komplexen [1a,3] und unsere Untersuchungen am Bis(η -cyclopentadienyl)zirconium-Stammsystem [1b,4] auf vorteilhafte Weise. Die unterschiedlichen sterischen wie elektronischen Eigenschaften der Cp_2^*Zr - und der Cp_2Zr -Einheit [5] lassen die experimentelle Beobachtung verschiedener Zwischenstufen der CO-Umwandlung in den beiden Systemen zu. Dabei zeichnet sich das unsubstituierte Cp_2Zr -System durch die Fähigkeit aus, wichtige Zwischenstufen der reduktiven CO-Kupplung als Brückenliganden in mehrkernigen Zirconocenkomplexen zu stabilisieren [1b,4b-f]. Die Untersuchung dieser unter geeigneten Reaktionsbedingungen isolierbaren Verbindungen, insbesondere der (μ -Aldehyd)zirconocen-Komplexe [4c-f], hat zur Aufdeckung z. T. sehr ungewöhnlichen chemischen Verhaltens von wichtigen Intermediärprodukten der Kohlenmonoxid-Umwandlung geführt.

Im Gegensatz dazu ist das experimentelle Erscheinungsbild der Umsetzungen des $\text{Cp}_2^*\text{ZrH}_2$ (**1a**) einerseits und der Zirconocenydride **1b,c** andererseits mit den dem



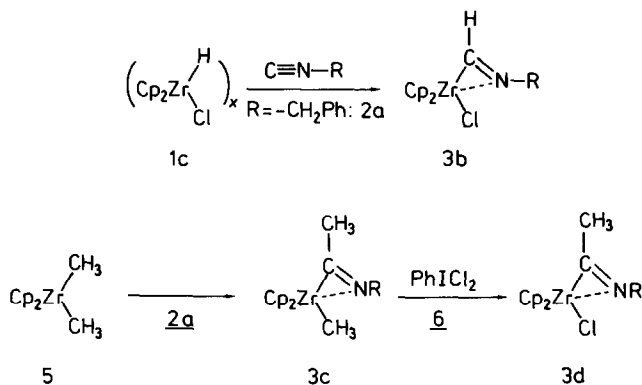
SCHEMA 1

Kohlenmonoxid isoelektronischen Isonitrilen **2** viel weniger voneinander abweichend. Die Umsetzung von **1a** mit **2** liefert $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{formimidoyl})\text{hydrid}$ -Komplexe (**3a**), die sich unter Aufnahme von H_2 über die in einigen Fällen nachweisbare (η^2 -Aldimin) ZrCp_2^* -Zwischenstufe in $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{N-Methylamido})\text{hydrid}$ -Verbindungen (**4a**) umwandeln (Schema 1) [6]. Wir haben nun gefunden, dass in formal ganz ähnlicher Reaktionsweise $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{formimidoyl})$ - und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{acetimidoyl})$ -Komplexe (**3b**–**3d**, siehe unten) bei der Behandlung mit den oligomeren Bis(η -cyclopentadienyl)zirconiumhydriden $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2)_x$ (**1b**) und $(\text{Cp}_2\text{ZrHCl})_x$ (**1c**) [7] einkernige (*N*-Methyl-) und (*N*-Ethylamido)zirconocen-Verbindungen (**4b**, **c**) liefern. Im Gegensatz zu den CO-Reduktionssystemen konnten wir bei der Reduktion von Isonitrilen an der Cp_2Zr -Einheit allerdings keine spezifischen Reaktionsbedingungen

finden, unter denen sich vermutlich auch hier beteiligte zweikernige Zwischenprodukte dieser Reaktionssequenzen direkt beobachten lassen. Wir waren daher gezwungen zu versuchen, auf wesentlich weniger direktem Wege Auskunft über die hier beschriebenen Reaktionsfolgen zu erhalten [8]. Das Ergebnis von drei wegen ihres spezifischen Informationsgehaltes ausgewählten Experimenten wird dazu im folgenden beschrieben und diskutiert.

Experimente und Resultate

Als Ausgangssubstrate für die Reaktionen mit den Zirconocenyhydriden **1b** und **1c** dienten uns die (Imido)zirconocen-Komplexe **3b–3d**. Diese Verbindungen sind durch Insertionsreaktionen eines geeigneten Isonitrils [9] in Zr–H bzw. Zr–C σ -Bindungen koordinativ ungesättigter (16-Elektronen) Bis(η -cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Komplexe zugänglich. So haben wir durch Umsetzung des oligomeren $(\text{Cp}_2\text{ZrHCl})_x$ (**1c**) mit Benzylisonitril (**2a**) das (*N*-Benzylformimidoyl)zirconocenchlorid (**3b**) hergestellt. Die Reaktion von **2a** mit Dimethylzirconocen (**5**) [10] lieferte das (*N*-Benzylacetimidoyl)methylzirconocen (**3c**). Durch selektive Reaktion der Zr–CH₃-Gruppierung mit dem milden Chlorierungsagens Phenylioddichlorid (**6**) [11] wurde daraus das (*N*-Benzylacetimidoyl)zirconocenchlorid (**3d**) erhalten (Schema 2).



SCHEMA 2

Die (Formimidoyl)zirconocen-Verbindung **3b** zeigt die typischen spektroskopischen Daten dieser Substanzklasse [9]. In den NMR-Spektren werden einander äquivalente η -Cyclopentadienyl-Liganden (Benzol-*d*₆, ¹H: δ 5.7; ¹³C: 109.4 ppm) beobachtet. Das ¹H NMR Signal der benzylständigen Methylengruppe bei δ 4.6 ppm (d, 2H) (¹³C: δ 59.4 ppm, ¹J(CH) 139 Hz) ist durch Kopplung mit der –CH=N-Gruppierung aufgespalten (¹H: δ 10.3 ppm, t, *J*(HH) 1.4 Hz; ¹³C: 229.6 ppm, ¹J(CH) 147 Hz). Die starke –C=N-Doppelbindungsbande erscheint im IR-Spektrum (CDCl₃, komp.) bei 1614 cm⁻¹. Ganz entsprechende spektroskopische Daten werden von den (Acetimidoyl)zirconocen-Komplexen erhalten (**3c**: ν (C=N) 1660 cm⁻¹).

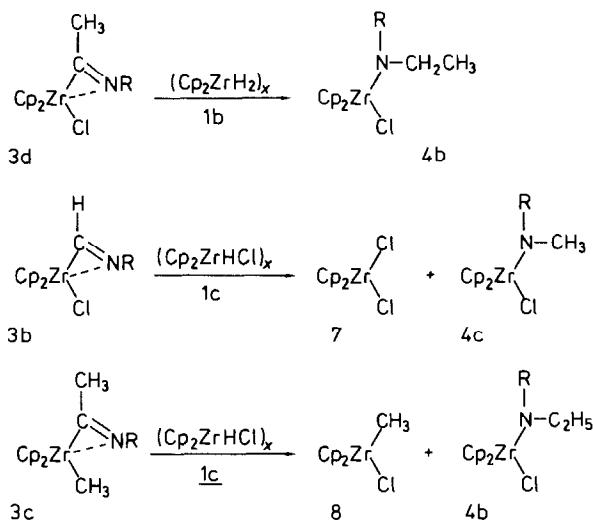
Die den Verbindungen **3** analogen Acylzirconocen-Komplexe zeichnen sich durch eine starke Wechselwirkung des Metallzentrums mit dem Acyl-Sauerstoffatom aus [4a,12]. Prinzipiell könnte man eine analoge (η^2 -Imido)zirconocen-Struktur für die

Verbindungen **3a–3d** annehmen. Anders als bei den Acylkomplexen sind jedoch bei den Imidoymetall-Verbindungen die NMR- und IR-Daten viel weniger eindeutig zur detaillierten Strukturzuordnung geeignet.

Folgt man der Interpretation von Adams [13], so spricht die Lage der C=N IR-Bande für die Anwesenheit eines η^2 -Formimidoyl-Liganden in **3a,b**, einer η^2 -Acetimidoyl-Gruppierung in **3c,d**. Entsprechende $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Werte findet Teuben [14] in den analogen Titanverbindungen (z.B.: $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{--CR}=\text{NR}')$: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1665 cm^{-1}). Es kommen jedoch gerade hier Ausnahmen vor ($\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-CR}=\text{NAr})$: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1560 cm^{-1}). Auch in den ^{13}C NMR Spektren spiegelt sich der Struktureinfluss weniger deutlich als bei den Acylzirconocenen. Die immer noch beträchtliche Tieffeldverschiebung der $\text{CH}=\text{N}$ ^{13}C -Resonanz relativ zu den organischen Aldiminen (z.B. $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$: δ 164.6 ppm; $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$: δ 170.2, *E*-, 170.5 ppm, *Z*-Isomer [15]) sowie das Ausbleiben von *E/Z*-Isomerie wäre durchaus mit einer Zr–N Wechselwirkung im (η^2 -Formimidoyl)zirconocenchlorid (**3b**) in Einklang.

Die (Imidoyl)zirconocen-Komplexe **3b–3d** reagieren mit den Zirconocenchliden **1b,c** langsam bei 25–40°C ab. Setzt man die Zirconiumhydride im Überschuss ein, so resultieren recht kompliziert zusammengesetzte Mischungen von Organometallverbindungen. Mit geringeren Mengen an **1b,c** wird eine viel einfachere Produktsammensetzung erreicht. Bricht man die Reaktion nach etwa 50%igem Umsatz des Ausgangsmaterials ab, so können die stabilen Primärprodukte der Reaktion z. T. im Gemisch mit **3** leicht spektroskopisch identifiziert werden.

Bei unseren Versuchen ergaben sich keine Hinweise auf die Bildung isolierbarer zweikerniger Zirconocenkumplexe. In allen Fällen werden statt dessen einkernige (*N*-Alkyl-*N*-benzylamido)zirconocenchloride (**4b,c**) gebildet. Dabei nimmt die Reaktion des (*N*-Benzylacetimidoyl)zirconocenchlorids (**3d**) mit dem oligomeren Zirconocendihydrid **1b** (Versuch A) den einheitlichsten Verlauf. (*N*-Benzyl-*N*-ethylamido)zirconocenchlorid (**4b**) (^1H NMR, Benzol- d_6 : δ 1.0 (t, 3H, CH_3), 3.2 (q, 2H, CH_2CH_3), 4.5 (s, 2H, NCH_2Ph), 6.0 ppm (s, 10H, Cp) wird als einziges in nennenswerten Mengen gebildetes Reaktionsprodukt erhalten.

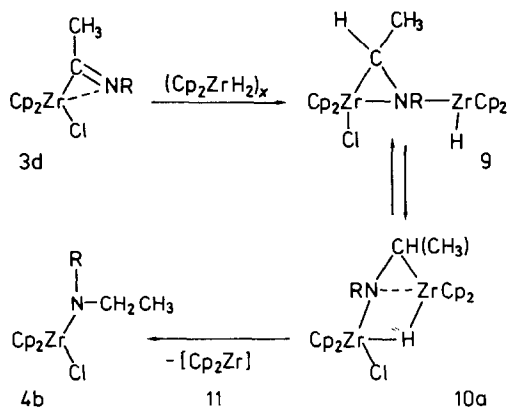


SCHEMA 3

Demgegenüber führen die Reaktionen von $(\text{Cp}_2\text{ZrHCl})_x$ (**1c**) mit **3b** wie auch **3c** jeweils zu 1 : 1 Gemischen einkerniger Metallkomplexe. Bei der Umsetzung des (Formimidoyl)zirconocenchlorids mit **1c** (Versuch B) erhält man wie erwartet $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Ph})]\text{Cl}$ (**4c**) ($^1\text{H NMR}$, Benzol- d_6 : δ 2.6 (s, 3H, N- CH_3), 4.3 (s, 2H, N- CH_2Ph), 5.8 ppm (s, 10H, Cp)). Dazu wird als weiteres Reaktionsprodukt ein Moläquivalent Cp_2ZrCl_2 (**7**) gebildet. Einen ähnlichen Verlauf nimmt die Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Zr}[-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NCH}_2\text{Ph}]\text{CH}_3$ (**3c**) mit $(\text{Cp}_2\text{ZrHCl})_x$ (Versuch C). Wie bei der Reaktion von **1c** mit **3d** wird auch hier $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Ph})]\text{Cl}$ (**4b**) als ein Hauptprodukt erhalten. Dazu wird jetzt eine äquimolare Menge an Methylzirconocenchlorid (**8**) gebildet [16]. Nennenswerte Mengen an Zirconocenchlorid können im Produktgemisch nicht festgestellt werden.

Diskussion

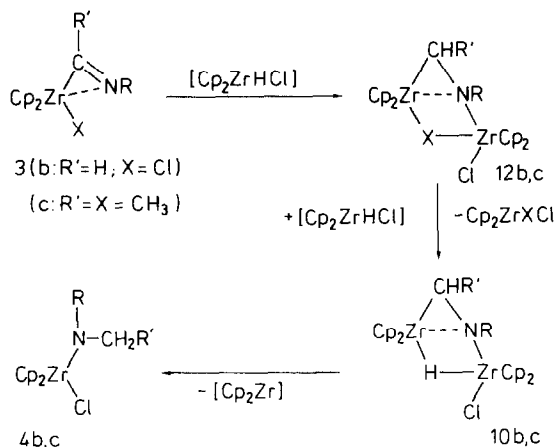
Ein schlüssiges Reaktionsschema sollte die experimentellen Beobachtungen auf möglichst einfache Weise unter weitgehender Vermeidung neuartiger Einzelschritte beschreiben. Im Hinblick auf die bekannte Reaktionsweise der Acylzirconocen-Komplexe mit Zirconiumhydriden [1,4] bieten sich zweikernige (μ -Aldimin)zirconocen-Verbindungen als Zwischenstufen der Reaktion von **3** mit **1** an. Die Bildung von **4c** ausgehend von **3d** kann so auf "klassische" Weise erfolgen. Die Addition des Zirconiumhydrids **1b** an die C=N-Bindung des Ausgangsmaterials führt zu **9** (Schema 4). Diese Verbindung sollte wie die analog aufgebauten zweikernigen (μ -Aldehyd)zirconocene [4d,e] eine rasche thermisch induzierte dyotrope Umlagerung [17], d. h. hier den intramolekularen Austausch von Cp_2ZrCl - und Cp_2ZrH -Einheit relativ zum $\text{CH}(\text{CH}_3)$ -NR-Brückenliganden, eingehen können. Anschliessende Ausbildung der thermodynamisch vorteilhaften H-Brücke [18] führt zu **10a**. In diesem Zwischenprodukt ist das Endprodukt **4c** schon vorgebildet. Es wird nach Öffnung der (evtl. nur schwach ausgeprägten) N-Zr Bindung durch reduktive Eliminierung unter C-H Bindungsbildung in Freiheit gesetzt. Es ist dabei die Entstehung des in Substanz nicht fassbaren monomeren Zirconocens (**11**) zu postulieren [19]. **11** entzieht sich der experimentellen Beobachtung im allgemeinen durch Bildung unlöslicher Oligomere [19b]. Es ist nicht auszuschliessen, dass hier zusätzliche Reaktionen von **11** oder dessen Folgeprodukten mit den Ausgangsma-



SCHEMA 4

terialien stattfinden [20]. Dies würde die beobachtete Bildung zunehmend komplizierter Produktgemische mit steigendem Umsatz und langen Reaktionszeiten erklären.

Im Unterschied zu Versuch A findet bei der Reaktion der Imidoylzirconocen-Komplexe **3b,c** mit dem oligomeren (Hydrido)zirconocenchlorid **1c** (Versuche B und C) zusätzlich der Austausch eines σ -Liganden (X) des Ausgangsmaterials (**3b**: Cl, **3c**: CH₃) gegen Hydrid statt. Ein direkter X/H Austausch mit anschließender Bildung von freiem (CH₃)CH=NR ist insbesondere im Hinblick auf Versuch A hier (im Gegensatz zur Reaktion des Cp₂ZrCl(-CH=CHR) mit **1c**) auszuschliessen [21]. Der Schema 4 analoge Reaktionsverlauf über zweikernige (μ -Aldimin)zirconocen-Komplexe erklärt auch hier zwanglos die Bildung der beobachteten Produkte. Es ist anzunehmen, dass der einleitende Additionsschritt des Zirconiumhydrids **1c** an **3b,c** zu **12b,c** führen kann. Dieses zweikernige Zwischenprodukt kann man als ein einfaches 1:1 Addukt der monomeren Einheiten Cp₂Zr(η^2 -CHR'=NR) und Cp₂ZrXCl auffassen. Die Adduktbildung sättigt in vorteilhafter Weise das noch verfügbare, lateralem Angriff sehr gut zugängliche freie Valenzorbital der Bis(η -cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Einheit beider monomeren Komponenten ab [4a,22,23]. Entsprechend aufgebaute doppelt überbrückte mehrkernige (η^2 -Aldehyd)ZrCp₂-Komplexe sind stabil und isolierbar [4d,24]. Für einige Beispiele dieser Substanzklasse liegen Röntgenstrukturanalysen vor [4e,f,25]. Das zur Bildung der Amidozirconocen-Komplexe **4b,c** führende Intermediärprodukt **10(b,c)** ist ausgehend von **12** sehr leicht durch eine einfache Austauschreaktion—Freisetzung von Cp₂ZrCl₂ (aus **12b**) bzw. Cp₂Zr(CH₃)Cl (aus **12c**) unter Aufnahme von Cp₂ZrHCl—zugänglich (Schema 5).



SCHEMA 5

Es zeigt sich damit, dass eine Übertragung der bekannten Reaktionswege der Kohlenmonoxid-Reduktion an Bis(η -cyclopentadienyl)zirconiumhydrid-Komplexen [1] in nur wenig veränderter Form zu einem Verständnis der Umsetzungen von Isonitrilen mit Zirconocenhydriden führen kann. Es ist anzunehmen, dass dabei die Reaktionsweise des Bis(η -cyclopentadienyl)zirconium-Systems nicht prinzipiell verschieden ist von der Bis(η -pentamethylcyclopentadienyl)zirconium-Chemie. Die beobachteten Unterschiede sind vermutlich in erster Linie auf eine unterschiedliche

Produktstabilisierung zurückzuführen: im Gegensatz zu den Zirconocenhydriden sind monomere (Hydrido)ZrCp₂^{*}-Komplexe stabile Reaktionsprodukte.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben finden sich bei [26] beschrieben. Benzylisocyanid (EGA-Chemie) wurde vor Gebrauch i. Vak. destilliert.

(*N*-Benzylformimidoyl)zirconocenchlorid (**3b**)

Zu einer Suspension von 2.35 g (9.12 mmol) (Cp₂ZrHCl)_x (**1c**) in 100 ml Toluol gibt man bei -78°C 1.05 g (9.10 mmol) Benzylisocyanid. Man lässt die Reaktionsmischung im Laufe von 1 h auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für 1 h nach. Man destilliert die Hauptmenge des Lösungsmittels i. Vak. ab. Zum Rückstand (ca. 10 ml) gibt man 100 ml Pentan und filtriert. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. erhält man 2.9 g (85%) **3b** als ein sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliches rotes Öl. ¹H NMR (Benzol-*d*₆): δ (ppm) 4.6 (d, *J*(HH) 1.4 Hz, 2H, N-CH₂Ph), 5.7 (s, 10H, Cp), 7.1–7.3 (m, 5H, Ph), 10.3 (t, 1H, CH=NR); ¹³C: δ (ppm) 59.4 (t, ¹*J*(CH) 139 Hz, N-CH₂Ph), 109.4 (Cp), 128.3, 128.9, 129.8, 136.4 (arom.), 229.6 (d, ¹*J*(CH) 147 Hz, Zr-CH=NR); IR (CDCl₃, komp.): ν 3040, 1446, 1020, 810 (Cp), 1614 (C=N), 2965, 2900, 1496, 1263, 1080 cm⁻¹.

(*N*-Benzylacetimidoyl)methylzirconocen (**3c**)

Zu einer Lösung von 2.6 g (10.3 mmol) Dimethylzirconocen in 25 ml Benzol gibt man bei Raumtemperatur 1.2 g (10.2 mmol) Benzylisocyanid. Die Reaktionsmischung wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird **3c** in nahezu quantitativer Ausbeute als ein gelbes Öl erhalten. Die Verbindung ist nach dem NMR-Spektrum > 95% sauber und wurde ohne weitere Reinigung für Reaktionen verwendet. ¹H NMR (Benzol-*d*₆): δ (ppm) 0.2 (s, 3H, Zr-CH₃), 2.1 (s, 3H, C(CH₃)=), 4.3 (s, 2H, N-CH₂Ph), 5.4 (s, 10H, Cp), 7.1 (br.s, 5H, arom.); IR (C₆D₆, komp.): ν 3080, 1443, 1018, 798 (Cp), 1660 (C=N), 2990, 2878, 2800, 1496, 1456, 1123, 1080 cm⁻¹.

(*N*-Benzylacetimidoyl)zirconocenchlorid (**3d**)

Zu einer Lösung von 1.8 g (5 mmol) **3c** in 10 ml Benzol gibt man bei Raumtemperatur 1.4 g (5 mmol) festes Phenylioddichlorid. Man rührt das Reaktionsgemisch für 1 h. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Man gibt 25 ml Pentan zu und dekantiert. Im Pentanextrakt findet sich neben geringen Mengen des Ausgangsmaterials **3c** die Hauptmenge des gebildeten Iodbenzols. Der ölige Extraktionsrückstand wird noch einmal mit wenig Pentan behandelt. Es hinterbleibt **3d** im Gemisch mit Cp₂ZrCl₂ (ca. 20%). Dieses Gemisch wurde ohne weitergehende Reinigung für Umsetzungen mit Zirconiumhydriden verwendet. ¹H NMR (Benzol-*d*₆): δ (ppm) 2.0 (s, 3H, C(CH₃)=NR), 4.5 (s, 2H, N-CH₂Ph), 5.5 (s, 10H, Cp), 7.0–7.3 (m, 5H, Ph).

Umsetzung von Cp₂Zr(-CH=NCH₂Ph)Cl (**3b**) mit (Cp₂ZrHCl)_x (**1c**)

Zu einer Lösung von 0.3 g (0.77 mmol) **3b** in 10 ml Toluol gibt man 0.2 g (0.78 mmol) festes **1c**. Die Reaktionsmischung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend filtriert. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Das Produktge-

misch wird als ein dunkelrotes Öl erhalten. Neben **4c** entsteht noch eine äquivalente Menge Cp_2ZrCl_2 . **4c** wird durch das ^1H NMR Spektrum (Benzol- d_6) identifiziert: δ (ppm) 2.6 (s, 3H, N- CH_3), 4.3 (s, 2H, N- CH_2 Ph), 5.8 (s, 10H, Cp), 6.8–7.2 (m, 5H, Ph).

*Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Zr}(-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{Cl}$ (**3d**) mit $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2)_x$ (**1b**)*

Zu einer Lösung von 0.7 g (1.8 mmol) **3d** in 10 ml Benzol gibt man 0.5 g (2.3 mmol) **1b**. Die Reaktionsmischung wird für 3 d bei 40 °C gerührt. Überschüssiges Zirconocendihydrid wird durch Filtration entfernt. Man erhält eine dunkelrote Lösung. Abziehen des Benzols i. Vak. liefert ein rotes Öl, das **4b** (~ 80%) neben einem komplexen Gemisch nicht identifizierter Organometallverbindungen enthält. ^1H NMR (Benzol- d_6): δ (ppm) 1.0 (t, 3H, N- CH_2 - CH_3), 3.2 (q, 2H, N- CH_2CH_3), 4.5 (s, 2H, N- CH_2 Ph), 6.0 (s, 10H, Cp), 7.1–7.6 (m, 5H, arom.).

*Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NCH}_2\text{Ph})\text{CH}_3$ (**3c**) mit $(\text{Cp}_2\text{ZrHCl})_x$ (**1c**)*

Eine Lösung von 0.9 g (2.5 mmol) **3c** in 10 ml Benzol wird zu 1.0 g (3.9 mmol) **1c** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 20 h bei 40 °C gerührt. Man filtriert überschüssiges $(\text{Cp}_2\text{ZrHCl})_x$ ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Es wird ein rotes Öl erhalten. Das ^1H NMR Spektrum einer Probe zeigt an, dass **4b** zusammen mit Methylzirconocenchlorid (**8**) im Verhältnis 1/1 entstanden sind. Man löst den Rückstand in 100 ml Pentan. Im Laufe einer Woche bei -30 °C fällt der grösste Teil der Nebenprodukte aus. Man dekantiert die überstehende klare rote Pentanlösung in der Kälte ab. Die angereicherten Verbindungen **4b** und **8** werden an Hand der ^1H NMR Spektren identifiziert. **4b**: siehe oben; **8** (Benzol- d_6): δ 0.5 (s, 3H, Zr- CH_3), 5.8 (s, 10H, Cp).

Dank

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

Literatur

- 1 (a) P.T. Wolczanski und J.E. Bercaw, Acc. Chem. Res., 13 (1980) 121; (b) G. Erker, Acc. Chem. Res., 17 (1984) 103.
- 2 I.L. Shoer und J. Schwartz, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 5831; J.A. Marsella und K.G. Caulton, *ibid.*, 102 (1980) 1747; J.A. Marsella, K. Folting, J.C. Huffman und K.G. Caulton, *ibid.*, 103 (1981) 5596; B. Longato, J.R. Norton, J.C. Huffman, J.A. Marsella und K.G. Caulton, *ibid.*, 103 (1981) 209; P. Renault, G. Tainturier und B. Gautheron, J. Organomet. Chem., 150 (1978) C9.
- 3 J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner und J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 6733; 100 (1978) 2716; P.T. Wolczanski, R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, *ibid.*, 101 (1979) 218; J.A. Marsella, C.J. Curtis, J.E. Bercaw und K.G. Caulton, *ibid.*, 102 (1980) 7244; R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, *ibid.*, 103 (1981) 2650.
- 4 (a) G. Erker und F. Rosenfeldt, Angew. Chem., 90 (1978) 640; J. Organomet. Chem., 188 (1980) C1; (b) F. Rosenfeldt und G. Erker, Tetrahedron Lett., 21 (1980) 1637; 22 (1981) 1379; J. Organomet. Chem., 224 (1982) 29; Tetrahedron, 38 (1982) 1285; (c) G. Erker und K. Kropp, J. Organomet. Chem., 194 (1980) 45; (d) G. Erker und K. Kropp, Chem. Ber., 115 (1982) 2437; (e) G. Erker, K. Kropp, C. Krüger und A.-P. Chiang, Chem. Ber., 115 (1982) 2447; (f) K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker und C. Krüger, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 3353.
- 5 P.G. Gassman, D.W. Macomber und J.W. Hershberger, Organometallics, 2 (1983) 1470; 3 (1984) 385; D.C. Calabro, J.L. Hubbard, C.H. Blevins II; A.C. Campbell und D.L. Lichtenberger, J. Am. Chem.

- Chem. Soc., 103 (1981) 6839; F.G. Bordwell und M.J. Rausch, *ibid.*, 105 (1983) 6188; vergl. auch: D.H. Berry, J.E. Bercaw, A.J. Jircitano und K.B. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4712, mit: C.P. Casey, R.F. Jordan und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 3 (1984) 504; J. Martin und C. Moise, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) C55.
- 6 P.T. Wolczanski und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6450.
 - 7 P.C. Wailes und H. Weigold, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 405.
 - 8 R.W. Hoffmann, *Aufklärung von Reaktionsmechanismen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1976.
 - 9 D.F. Christian, G.R. Clark, W.R. Roper, J.M. Waters und K.R. Whittle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 458; R.D. Adams und N.M. Golembeski, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2579; D.F. Christian und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 80 (1974) C35; G.R. Clark, J.M. Waters und K.R. Whittle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 2556; D.F. Christian, H.C. Clark und R.F. Stepaniak, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) 209.
 - 10 W.E. Hunter, D.C. Hrnccir, R.V. Bynum, R.A. Penttila und J.L. Atwood, *Organometallics*, 2 (1983) 750.
 - 11 *Organic Syntheses, Collective Vol. III*, E.C. Horning (Ed.), John Wiley, New York, 1955, p. 482.
 - 12 G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti und S. Merlino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 522; G. Fachinetti, G. Fochi und C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1946; G. Fachinetti, C. Floriani und H. Stoeckli-Evans, *ibid.*, (1977) 2297.
 - 13 R.D. Adams und D.F. Chodosh, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 41.
 - 14 E.J.M. de Boer und J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) 193.
 - 15 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.
 - 16 J.R. Surtees, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1965) 567.
 - 17 M.T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.*, 16 (1977) 33.
 - 18 K.I. Gell und J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3246; G.P. Pez, C.F. Putnik, S.L. Suib und G.D. Stucky, *ibid.*, 101 (1979) 6933; S.B. Jones und J.L. Petersen, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2889; E. Samuel und J.F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1859.
 - 19 (a) G.P. Pez und J.N. Armor, *Adv. Organomet. Chem.*, 19 (1981) 1; (b) G. Erker, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 189.
 - 20 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, A.-P. Chiang und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3300, 3311; G. Erker, K. Engel und P. Vogel, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 791; G. Erker, K. Engel, C. Krüger und G. Müller, *Organometallics*, 3 (1984) 128; G. Erker, C. Krüger und G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck.
 - 21 G. Erker, K. Kropp, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *Organometallics*, 2 (1983) 1555.
 - 22 J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
 - 23 G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2995; *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1921; G.S. Bristow, P.B. Hitchcock und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 462; H. Takaya, M. Yamakawa und K. Mashima, *ibid.*, (1983) 1283.
 - 24 K.I. Gell, G.M. Williams und J. Schwartz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 550; K.I. Gell, B. Posin, J. Schwartz und G.M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1846; G. Fachinetti, C. Floriani, A. Roselli und S. Pucci, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 269.
 - 25 S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1690.
 - 26 W. Frömberg und G. Erker, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 343.