

C–H AKTIVIERUNG DURCH REAKTIVE METALL(OLEFIN)KOMPLEXE: CYCLOMETALLIERUNGSREAKTIONEN Cp-SUBSTITUIERTER DIEN- UND ARIN-METALLOCCENKOMPLEXE

GERHARD ERKER* * und THOMAS MÜHLENBERND

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1 D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. Juli 1986)

Summary

The reaction of bis(2-phenyl-2-propyl cyclopentadienyl)zirconium dichloride with butadiene magnesium does not yield a butadiene metallocene complex as expected, but leads to the formation of a cyclometallation product instead. It is likely that the reactive (η^2 -butadiene)Zr(Cp-CMe₂Ph)₂ intermediate undergoes C–H activation and intramolecular hydrogen transfer from the aromatic Cp-substituent to the reactive (η^2 -olefin)metallocene moiety. An analogous reaction, CH activation and cyclometallation by a reactive (η^2 -aryne)metal complex, has been observed upon thermolysis of (Cp-CMe₂Ph)₂ZrPh₂. An (η^2 -1,2-didehydrobenzene)metallocene complex, thermally generated from bis(t-butylcyclopentadienyl)zirconium diphenyl, is reactive enough to form a chiral cyclometallation product by activating a C(sp³)-H bond of the t-butyl Cp-substituent.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Bis(2-phenyl-2-propylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid mit Butadien-Magnesium liefert nicht den erwarteten (Butadien)metallocen-Komplex, sondern ein chirales Cyclometallierungsprodukt. Dabei findet vermutlich auf der Stufe einer intermediären (η^2 -Butadien)Zr(CpCMe₂Ph)₂-Verbindung C–H Aktivierung und intramolekulare Wasserstoff-Übertragung vom aromatischen Cp-Substituenten zur reaktiven (η^2 -Olefin)metallocen-Einheit statt. Eine ganz entsprechende Reaktion – hier: CH Aktivierung und Cyclometallierung durch einen reaktiven (η^2 -Arin)metallkomplex – wird bei der Thermolyse von (CpCMe₂Ph)₂ZrPh₂ beobachtet. Ein bei der Thermolyse von Bis(t-butylcyclopentadienyl)zirconiumdiphenyl generierter (η^2 -1,2-Didehydrobenzol)metallocen-Komplex ist sogar so reaktiv, dass

* Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.).

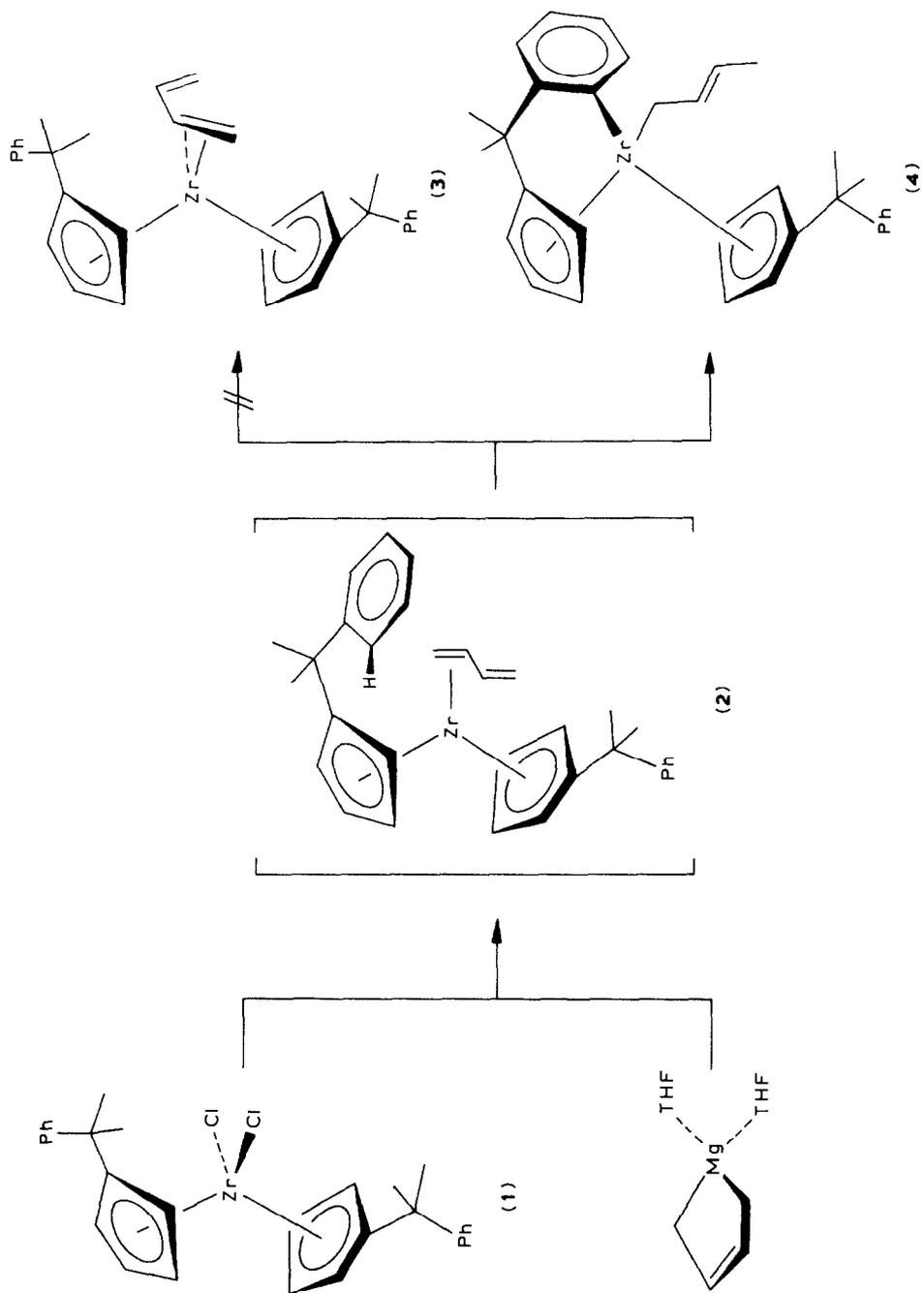
Es bot sich an zu prüfen, ob dieser ausgeprägte Einfluss raumerfüllender Substituenten am Cp-Liganden auf die Struktur und das dynamische Verhalten von gewinkelten Metallocenverbindungen der Elemente der IV. Nebengruppe auch zur Modifizierung des chemischen Verhaltens von (η^2 -Olefin)metallocenen genutzt werden könnte. Um es vorwegzunehmen: dies ist in der Tat der Fall. Allerdings führt die Einführung von CpCMe₃ und ganz besonders des sterisch noch anspruchsvolleren CpCMe₂Ph Liganden bei den von uns untersuchten Fällen nicht zu einer kinetischen Stabilisierung der d^2 -konfigurierten 16-Elektronen (Alken)MCp₂-Systeme. Diese reagieren jetzt vielmehr ganz bevorzugt intramolekular unter Cyclometallierung ab, d.h. hier unter C–H Aktivierung durch Reaktion mit der sehr reaktiven M(η^2 -Alken)-Einheit. Diese Reaktionsweise kann so vorteilhaft sein, dass die normale Bildung von (η^4 -Dien)-metallocen-Komplexen, die ja bekanntlich über (η^2 -Dien)MCp₂-Zwischenstufen verläuft [7], bei geeigneter Cp-Substitution sogar zugunsten der konkurrierenden Cyclometallierungsreaktion vollständig unterbleibt.

Ergebnisse und Diskussion

Den CpCMe₂Ph Liganden haben wir nach bekanntem Syntheseprinzip [8] ausgehend von 6,6-Dimethylfulven hergestellt. Addition von Phenyllithium und anschließende Umsetzung mit 1/2 Moläquivalent Zirconiumtetrachlorid in Tetrahydrofuran lieferte (η -CpCMe₂Ph)₂ZrCl₂ (**1**) in 89% Gesamtausbeute [9]. Die Verbindung zeigt im ¹H NMR Spektrum bei Normaltemperatur das für einen Metallocenkomplex mit scheinbarer C_{2v}-Symmetrie erwartete Aufspaltungsmuster der Cp-Protonen (nur zwei unterschiedliche Signallagen: δ 5.61, 6.02 neben dem Singulett der Methylgruppen bei δ 1.73 im Solvens Toluol-*d*₈). Bei Temperaturerniedrigung wird eine geringfügige Verschiebung der Cp-CH Resonanzen beobachtet. Eine generelle Änderung des Erscheinungsbildes des ¹H NMR Spektrums wird bis zur tiefsten erreichten Temperatur von –80°C jedoch nicht registriert. Wie bei den (t-Butyl-Cp)₂M-dihalogeniden (im Gegensatz zu den Butadienkomplexen) [6] kann daher auch beim (η -CpCMe₂Ph)₂ZrCl₂ kein Anzeichen für eine nennenswert erhöhte MCp Rotationsbarriere gefunden werden.

Die Umsetzung von **1** mit dem oligomeren "Butadien-Magnesium" [10] erfolgte unter den sonst üblicherweise zur Herstellung von (Dien)-metallocen-Komplexen angewandten Bedingungen [11]. **1** wurde mit dem Butadien-Dianionäquivalent im Molverhältnis 1/1 bei tiefer Temperatur (–70°C) in Ether vermischt. Man liess langsam auf Raumtemperatur aufwärmen und isolierte nach Abtrennen vom Magnesiumsalz und Extraktion das Produkt aus Pentan (Ausbeute > 70%). Die Elementaranalyse und das Massenspektrum der erhaltenen Substanz weisen in der Tat auf die Bildung eines 1:1 Adduktes aus Butadien und (CpCMe₂Ph)₂Zr. Die IR- und NMR-Spektren stehen jedoch mit der erwarteten Bildung eines (η^4 -Butadien)metallocen-Systems nicht in Einklang.

Zunächst fällt auf, dass die in guter Ausbeute einzig erhaltene Verbindung acht unterschiedliche CpCH Gruppierungen aufweist. Die entsprechenden Resonanzsignale erscheinen im ¹³C NMR Spektrum sämtlich voneinander deutlich separiert, es werden dazu zwei quart. C(Cp) Signale gefunden. Das Vorliegen von vier chemisch verschiedenen Methylgruppen der CpC(CH₃)₂Ar Substituenten (Signallagen im ¹³C NMR: δ 29.97; 30.79; 31.96; 32.38; im ¹H NMR (Toluol-*d*₈,



SCHEMA 2

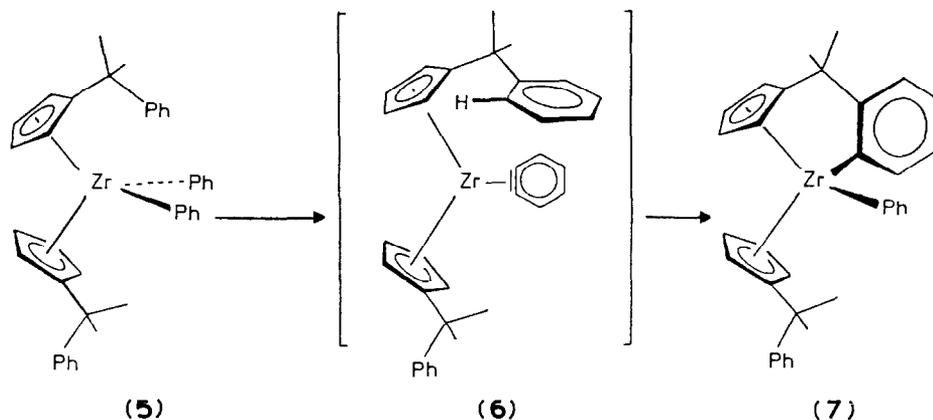
37°C): δ 1.32, 1.46, 1.49, 1.51) zeigt ebenfalls die Bildung eines chiralen Metallkomplexes an*.

Die erhaltene Verbindung besitzt überraschenderweise keinen Butadienliganden. Statt dessen sind die typischen NMR- und IR-Signale eines σ -gebundenen *trans*-2-Buten-1-yl-Liganden (*trans*- σ -Crotlyl) auszumachen [12] (ν 1595 cm^{-1} ; ^1H NMR: δ 1.84 (m, CH_2), 4.61, 3.58, 1.07 ($\text{CH}=\text{CHCH}_3$); ^{13}C NMR: δ 41.0, 140.9, 121.2, 18.1). Im Bereich aromatischer Protonen werden komplexe Aufspaltungsmuster bei δ 7.13 und 7.16 (5H) sowie 7.37 und 7.06 (4H) gefunden. Die beobachtete Molekülchiralität der erhaltenen Verbindung hat demnach ihre Ursache nicht (wie bei **C** in Schema 1) im "Einfrieren" einer bestimmten Molekülkonformation hinreichend geringer Symmetrie. Vielmehr wird bei der Umsetzung von **1** mit dem Butadien-Magnesium Reagenz der für Reaktionen von Metallocendihalogeniden mit $\text{C}_4\text{H}_6\text{Mg}$ sonst übliche Reaktionsweg unter Bildung der metallacyclischen chiralen Verbindung **4** verlassen [7]. Nach der aus den spektralen Daten anzunehmenden Struktur des erhaltenen Cyclometallierungsproduktes können wir annehmen, dass auf der Stufe des wie üblich zunächst entstehenden reaktiven Zwischenproduktes **2** vom (η^2 -Butadien)metallocen-Typ die intramolekulare Wasserstoffübertragung vom aromatischen Gerüst am Cp-Substituenten auf den π -Alkenliganden gegenüber dem sonst beobachteten "Ringschluss" zum (*s-cis*- η^4 -Dien)MCP₂-Komplex oder Umlagerung zum (*s-trans*-Butadien)metallocen-Isomer deutlich begünstigt ist.

Man könnte die hier beobachtete Reaktion somit als ein Beispiel für einen C–H Aktivierungsprozess nicht – wie sonst üblich [13] – durch ein aktives Metallzentrum selbst, sondern durch eine sehr reaktive Metall(olefin)einheit auffassen. Ungewöhnlich und nicht durch viele Beispiele in der Literatur belegt [14] wäre dabei die aktive Beteiligung des organischen π -Liganden bei der Öffnung der sonst nicht aktivierten starken C–H Bindung.

Falls diese Interpretation für den Reaktionsverlauf bei der Bildung von **4** zutrifft, müssten sich analoge Cyclometallierungsprodukte auch aus anderen bekanntermassen thermisch generierbaren reaktiven Intermediaten vom (η^2 -Olefin)metallocen-Typ erhalten lassen. Wir haben dies für das Beispiel eines (η^2 -Arin)zirconocens geprüft. Seit langem ist bekannt, dass (η^2 -1,2-Didehydrobenzol)zirconocen sehr bequem durch Thermolyse von Diphenylzirconocen generiert werden kann. Das (Arin)ZrCp₂ kann nicht direkt gefasst werden. Es handelt sich um eine extrem reaktive Verbindung, die mit einer grossen Zahl von π -Systemen Cycloadditionen zu metallacyclischen Systemen eingeht [15]. In Abwesenheit anderer geeigneter Reaktionspartner geht (η^2 -Didehydrobenzol)zirconocen sogar definierte Reaktionen mit C–H Bindungen bestimmter Substrate ein. Die intermolekular verlaufenden C–H Aktivierungen mit aromatischen Verbindungen aber auch ylidischen Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindungen konnten wir vor kurzem nachweisen [14]. Dabei wird jeweils ein H-Atom vom Substrat auf den η^2 -Arlinliganden unter Ausbildung einer normalen σ -Zr–C₆H₅ Einheit übertragen. Der so unter H-Abstraktion "aktivierte" Rest des Substrates findet sich im d^0 -konfigurierten organometallischen Reaktionsprodukt durch eine Zr–C Einfachbindung ans Metallzentrum gebunden.

* Dies Aufspaltungsmuster wäre beim Vorliegen eines Metallocen-Dienkomplexes allein mit der wenig wahrscheinlichen Annahme einer bei Raumtemperatur "ausgefrorenen" chiralen Cp-rotameren Form des (*s-cis*- η^4 -Butadien)Zr(η -Cp-CMe₂Ph)₂ Isomers **3** vereinbar (für das (*s-trans*- η^4 -Dien)-Isomer wären unter "statischen" Bedingungen zwei C₂-symmetrische Diastereomere zu erwarten.).



SCHEMA 3

Eine ganz entsprechend verlaufende intramolekulare Aktivierungsreaktion einer aromatischen C–H Bindung erwarteten wir als eine bevorzugte Abreaktion des $(\text{CpCMe}_2\text{Ph})_2\text{Zr}(\eta^2\text{-1,2-didehydrobenzol})$ komplexes **6**. Zur experimentellen Prüfung stellten wir durch Umsetzung von $(\text{CpCMe}_2\text{Ph})_2\text{ZrCl}_2$ (**1**) mit zwei Äquivalenten Phenyllithium $(\text{CpCMe}_2\text{Ph})_2\text{ZrPh}_2$ (**5**) her. Die Thermolyse von **5** bei 120°C (2 h) führte unter Benzol-Abspaltung zu einem Produktgemisch, als dessen Hauptkomponente die cyclometallierte Verbindung **7** identifiziert werden konnte. Auch bei dieser Organometallverbindung gibt sich die resultierende chirale Molekülgeometrie durch das Auftreten von acht Cp-Methincinheiten (δ 5.25, 5.68, 5.80 (doppelte Intensität), 5.88, 5.99, 6.17, 6.45) sowie das Auftreten von vier Methylgruppensignalen im ^1H NMR Spektrum (δ 1.27, 1.29, 1.47, 1.48) zu erkennen.

Es fällt auf, dass bei den beiden beschriebenen Systemen die stabileren C–H Bindungen zum Aromaten stets vor den Methyl C–H Bindungen angegriffen wurden. Dies ist eine bei C–H Aktivierungsreaktionen mit Metallkomplexen häufig gemachte Beobachtung [16]. Es stellt sich natürlich die Frage, ob in Abwesenheit intramolekular zugänglicher $\text{C}(sp^2)\text{-H}$ Bindungen die H-Übertragung aus nicht aktivierten $\text{C}(sp^3)\text{-H}$ (z.B. von Methylgruppen eines Cp-gebundenen *t*-Butylliganden) auf den $(\eta^2\text{-Arin})$ liganden stattfindet.

Diese Cyclometallierung lässt sich am $(\eta^2\text{-1,2-Didehydrobenzol})\text{Zr}(\text{Cp-CMe}_3)_2$ -System (**9**) tatsächlich nachweisen. Wir haben dazu $(\eta\text{-Cp-CMe}_3)_2\text{ZrPh}_2$ (**8**) durch Umsetzung des *t*-Butyl Cp-substituierten Zirconocendichlorides mit PhLi hergestellt [17] und in Benzol bei 80°C thermolysiert. Es wird (wie durch ein Kontrollexperiment in C_6D_6 nachgewiesen wurde) unter diesen Bedingungen ein Moläquivalent C_6H_6 abgespalten. Nach 5 h hat sich unter diesen Bedingungen **8** zu ca. 90% umgesetzt. Es wird ein Produktgemisch erhalten, das zu ca. 80% aus dem Cyclometallierungsprodukt **10** besteht [18], das durch Angriff des $(\eta^2\text{-Arin})$ liganden auf die nicht aktivierte C–H Bindung einer *t*-Butylgruppe und Wasserstoff-Übertragung entstanden ist.

Bei **10** handelt es sich um eine chirale Verbindung, die noch eine intakte CMe_3 Gruppe aufweist (^1H NMR: Toluol- d_8 ; δ 0.99). Man beobachtet zwei Signale für die Methylgruppen am metallacyclischen Gerüst (δ 1.13, 1.32) sowie bei char-

(2-Phenyl-2-propyl)cyclopentadienyl-Lithium (10.9 g, 5.7 mmol) in 400 ml Tetrahydrofuran, die gleichfalls auf -50°C vorgekühlt war, versetzt. Diese Mischung wurde zunächst auf -20°C aufgewärmt und bei dieser Temperatur 2 h gerührt. Dann liess man auf Raumtemperatur kommen und rührte 1 h nach. Die Lösungsmittelmischung wurde dann im Ölpumpenvakuum entfernt, der verbleibende, dunkelgrün gefärbte Rückstand wurde mit insgesamt 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden filtriert und das Filtrat auf -30°C abgekühlt. Dabei fiel das Reaktionsprodukt in Form gelblich-weisser Kristallnadeln in 89%iger Ausbeute an (11.3 g, 2.1 mmol). Anal.: Gef.: C, 63.39; H, 5.96. $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{ZrCl}_2$ (528.2) ber.: C, 63.61; H, 5.72%. ^1H NMR (Toluol- d_8 , 37°C) δ 1.73 (s, 12H, Me), 5.61 (t, 4H, RCpH), 6.02 (t, 4H, RCpH), ca. 7.0 (m, 10H, Ph). (Toluol- d_8 , -80°C) δ 1.80 (bs, 12H, Me); 5.42, 5.54 (t, je 4H, RCpH), 6.9–7.2 (m, 10H, Ph).

Reaktion von Bis[η -(2-phenyl-2-propyl)cyclopentadienyl]zirconiumdichlorid (1) mit Butadien-Magnesium

2.7 g (5.1 mmol) **1** wurden in 80 ml Diethylether gelöst und auf -70°C abgekühlt. Dann wurde diese Mischung zu 1.7 g (7.7 mmol) ebenfalls auf -70°C abgekühltem Butadien-Magnesium gegeben. Man liess im Verlauf von 8 h auf Raumtemperatur aufwärmen und engte dann die entstandene orangefarbene Lösung im Ölpumpenvakuum zur Trockene ein. Der verbleibende farblose Rückstand wurde in 60 ml Pentan suspendiert und die Mischung nach 20 Min Rühren bei Raumtemperatur unter Argon filtriert. Das orangegelbe Filtrat wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Dabei wurden 1.92 g (3.7 mmol, 73%) eines farblosen, sehr flockigen Pulvers erhalten. Dieses wurde aus 40 ml Pentan bei -80°C umkristallisiert. Fp. 84°C (Zers.). Anal.: Gef.: C, 74.69; H, 7.19. $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{Zr}$ (511.9) ber.: C, 75.09; H, 7.09%. MS: m/e 455 ($M-\text{C}_4\text{H}_7^+$), 184 ($\text{PhCMe}_2\text{CpH}^+$); Chemische Ionisierung (Reaktandgas: NH_3); m/e 528 ($M + \text{NH}_4^+$), 511 ($M + \text{H}^+$), 472 ($M - \text{C}_4\text{H}_7$) + NH_3^+ , 455 ($M - \text{C}_4\text{H}_7^+$).

IR (KBr): ν 3050, 2965, 2930, 1635, 1595, 1578, 1490, 1442, 1360, 1040, 800, 760, 725, 700 cm^{-1} . ^1H NMR (Benzol- d_6 , 27°C) σ -Crotyl: δ 1.84 (m; 2H; H(allyl, terminal)), 4.61 (m, 1H, H(meso)), 3.58 (m, 1H, H(allyl,zentral)), 1.07 (d, 3 H, Me(allyl)). PhCMe_2Cp : δ 1.49 und 1.51 (s, je 3H, Me); 7.13 und 7.16 (m, 5H, Ph). ArCMe_2Cp : δ 1.46 und 1.32 (s, je 3H, Me); 7.37 und 7.06 (m, 4H, Ar): 5.68 (q, 1H), 5.39 (m, 1H), 5.10 (q, 1H), 5.04 (bm, 1H). ^{13}C NMR (Toluol- d_8 , 37°C , $^1J(\text{CH})$ in Hz) σ -Crotyl: δ 41.0 (t, Cl), 140.9 (d, 151, C(2)), 121.2 (d, 141, C(3)), 18.1 (q, C(4)). RCp: δ 100.4 (d, 170), 102.4 (d, 171), 104.7 (d, 168), 104.4 (d, 172), 114.5 (d, 168), 105.5, 106.0, 107.3; 150.4, 147.4 (s, ipso-C). Ph: δ 124.5, 124.3, 126.6; 130.4 (s, ipso-C(Ph)); 171.1 und 180.8 (s, ipso-C(Ar)). Me: δ 29.97, 30.79, 31.96, 32.38 (q). CMe_2Ph : δ 39.92, 42.98 (s).

Bis[η -(2-phenyl-2-propyl)cyclopentadienyl]diphenylzirconium (5)

Bei -40°C wurde zu einer Lösung von 3.0 g (5.6 mmol) des substituierten Zirconocendichlorids **1** in 100 ml Diethylether eine etherische Lösung von Phenyllithium (14 ml, 12.2 mmol) zugetropft. Diese Mischung wurde unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und dann in Ölpumpenvakuum von Lösungsmittel befreit. Der verbleibende gelblich gefärbte Rückstand wurde in 30 ml Benzol suspendiert und dann unter Argon vom entstandenen Lithiumchlorid abfiltriert. Das

klare Filtrat wurde zur Trockene eingengt. Dabei wurden 1.9 g (3.6 mmol, 64% Ausbeute) des Reaktionsproduktes in Form eines hellgelben, mikrokristallinen Feststoffs isoliert. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt. ^1H NMR (Toluol- d_8 , 24°C) δ 1.18 (s, 12H, Me), 5.73 (t, 4H, HCpR), 6.09 (t, 4H, HCpR), 7.04 (m, 16H, Ph), 7.38 (m, 4H, Ph (*ortho*-H)). (Toluol- d_8 , -80°C) δ 1.13 (bs, 12H, Me), 5.55 (bm, 4H, H-CpR), 6.17 (bm, 4H, H-CpR), 6.8–7.2 (m, 20H, Ph).

Thermolyse von Bis[η -(2-phenyl-2-propyl)cyclopentadienyl]diphenylzirconium (5)

Eine Lösung von 0.04 g (0.08 mmol) der substituierten Diphenylzirconocen-Verbindung **5** in 0.5 ml Toluol- d_8 wurde 2 bei 120°C thermolysiert. Im ^1H NMR Spektrum wurde die Bildung von Benzol und einer weiteren neuen Substanz festgestellt. ^1H NMR (Toluol- d_8 , 27°C) δ 1.27, 1.29 (s, 3H, Me(Brücke)); 1.47, 1.48 (s, 3H, Me(RCp)). RCp: δ 5.80, 6.17, 5.25, 5.68, 6.45, 5.80, 5.99, 5.88 (m, je 1H). Ph: δ 7.05 (M, 12H); 7.41, 7.80 (m, 1H, Ph (*ortho*-H, Brücke)).

Für einen präparativen Ansatz wurden 0.38 g (0.7 mmol) der Diphenyl-Verbindung **5** in 30 ml Toluol gelöst und dann diese Lösung für 2 h unter gutem Rühren auf 110°C im geschlossenen Schlenk-Gefäß erhitzt. Die Lösung färbte sich dabei gelb. Sie wurde im Ölpumpenvakuum bei 50°C zur Trockene eingengt. Der dabei verbleibende ölige Rückstand wurde in 30 ml Pentan aufgenommen, die gebildete Lösung wurde filtriert. Anschliessend wurde sie bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Dabei wurden 0.3 g eines bräunlich gefärbten, viskosen Öls erhalten. Versuche, diese Verbindung zu kristallisieren, schlugen fehl. Das Produkt wurde reproduzierbar in öliger Form erhalten. Das ^1H NMR Spektrum zeigte neben dem erwarteten Reaktionsprodukt **7** etwa 20% eines weiteren, nicht identifizierten Reaktionsproduktes.

*Bis(η -*t*-butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid*

Zu einer Suspension von 14.9 g (64 mmol) Zirconiumtetrachlorid in 50 ml Toluol wurde bei 0°C unter guten Rühren im Verlauf einer Stunde eine Lösung von 16.3 g (128 mmol) (*t*-Butylcyclopentadienyl)lithium in 200 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Es wurde eine halbe Stunde bei 0°C und etwa 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt und anschliessend die Lösungsmittelmischung im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und mit insgesamt 300 ml Dichlormethan extrahiert. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat auf -30°C abgekühlt. Dabei schied sich das Produkt in Form farbloser, sehr feiner, watteartiger Kristalle aus. Diese wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das Filtrat wurde erneut abgekühlt und so weitere Kristallfraktionen gewonnen. Insgesamt wurden 16.8 g (41.6 mmol, 65% Ausbeute) $(\text{CpCMe}_3)_2\text{ZrCl}_2$ erhalten. ^1H NMR (Toluol- d_8 , 35°C) δ 1.29 (s, 18H, *t*-Bu), 5.78 (t, 4H, RCpH), 6.07 (t, 4H, RCpH). (Toluol- d_8 , -80°C) δ 1.33 (s, 18H, *t*-Bu), 5.64 (t, 4H, RCpH), 5.88 (t, 4H, RCpH). ^{13}C NMR (Toluol- d_8 , 37°C) δ 31.4 (Me), 33.6 (CMe_3), 143.7 (CCMe_3), 116.0 (CHCCMe_3), 111.7 (CHCHCCMe_3). (THF- d_8 , 37°C) δ 31.6 (q, $^1\text{J}(\text{CH})$ 126 Hz, Me), 34.2 (s, CMe_3), 144.5 (s, CCMe_3), 116.8 (d, $^1\text{J}(\text{CH})$ 173 Hz, CHCCMe_3), 112.9 (d, $^1\text{J}(\text{CH})$ 174 Hz, CHCHCCMe_3).

*Bis(η -*t*-butylcyclopentadienyl)diphenylzirconium **8***

Eine Lösung von 6.1 g (15.2 mmol) Bis (η -*t*-butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid in 100 ml Diethylether wurde auf -40°C abgekühlt. Bei dieser Tempera-

tur wurde unter Rühren eine etherische Lösung von Phenyllithium (45 ml, 30.4 mmol) im Verlauf einer halben Stunde zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde dann während etwa 3 h auf Raumtemperatur aufgewärmt, wobei sie eine hellgelbe Färbung annahm. Dann wurde im Vakuum das Lösungsmittel entfernt und der verbleibende Rückstand in Benzol aufgenommen. Die gebildete Suspension wurde filtriert und das Filtrat i.Vac. zur Trockene eingeeengt. Es blieben 4.8 g (9.8 mmol, 65%) eines farblosen Pulvers zurück. $^1\text{H NMR}$ (Toluol- d_8 , 24°C) δ 0.89 (s, 18H, t-Bu), 5.82 (t, 4H, HCpR), 6.21 (t, 4H, HCpR), 7.07 (m, 6H, Ph(*m*, *p*-H)), 7.36 (m, 4H, Ph(*o*-H)). (Toluol- d_8 , -80°C) δ 0.88 (s, t-Bu); 5.78, 6.17 (bs, HCpR); 7.00, 7.39 (bm, Ph).

Thermolyse von $(\text{CpCMe}_3)_2\text{ZrPh}_2$

Eine Lösung von 0.05 g (0.1 mmol) $(\text{t-BuCp})_2\text{ZrPh}_2$ **8** in 0.5 ml Toluol- d_8 wurde für 4 h bei 80°C thermolysiert. Die Farbe der Lösung wurde rötlichbraun. $^1\text{H NMR}$ spektroskopisch konnte die Bildung von Benzol und einer weiteren Verbindung nachgewiesen werden. Mehr als 90% des Edukts waren diese Reaktion eingegangen. Die restlichen 10% lagen noch nicht umgesetzt in der Mischung vor. $^1\text{H NMR}$ (Toluol- d_8 , 27°C) δ 0.99 (s, 9H, t-Bu), 1.13 (s, 3H, Me), 1.32 (s, 3H, Me), 0.33, -1.95 (AB-System, $^2J(\text{H,H})$ -11.5 Hz, 2H, CH_2Zr); 6.08 (doppelte Intensität), 5.33, 5.00, 6.15, 5.80, 5.42, 5.67 (m, je 1H; HCpR); 7.03 (m, 3H, Ph), 7.41 (m, 2H, Ph, *o*-H).

1.3 g (2.7 mmol) der Diphenylzirconocen-Verbindung **8** wurden in Benzol 5 h bei 80°C thermolysiert. Die gelb gefärbte Lösung wurde dann im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit (50 ml Benzol). Der verbleibende Rückstand wurde in 30 ml Pentan aufgenommen und die Lösung filtriert. Das Filtrat wurde auf -20°C abgekühlt und bei dieser Temperatur zur Trockene eingeeengt. Dabei wurde 1.0 g (2.5 mmol, 92% Ausbeute) eines hellgelben Pulvers isoliert, dessen Schmelzpunkt bei etwa 5°C lag, und das bei Raumtemperatur ein gelbliches Öl bildete. $^1\text{H NMR}$ -spektroskopisch konnte neben dem Reaktionsprodukt **10** noch etwa 20% des Eduktes nachgewiesen werden. Längere Thermolysezeiten führten unter Verbrauch des Komplexes **10** zu Folgeprodukten.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Fritz Thyssen Stiftung gefördert. Priv.-Doz. Dr. R. Benn, Dr. R. Mynott und ihren Mitarbeitern danken wir für die NMR Spektren.

Literatur

- 1 S.A. Cohen, P.R. Auburn und J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 1136; H. Lehmkuhl und R. Schwickardi, J. Organomet. Chem., 303 (1986) C43. Siehe auch: M.L. Steigerwald und W.A. Goddard III, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 5028.
- 2 G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti und M. Mellini, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1978) 1398; B.H. Edwards, R.D. Rogers, D.J. Sikora, J.L. Atwood und M.D. Rausch, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 416; G. Erker, U. Dorf, C. Krüger und K. Angermund, J. Organomet. Chem., 301 (1986) 299.
- 3 J.X. McDermott, M.E. Wilson und G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 6529; J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner und J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 2716; G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J.L. Atwood und W.E. Hunter, Angew. Chem., 94 (1982) 915; U. Dorf, K. Engel und G. Erker, Angew. Chem., 94 (1982) 916; V. Skibbe und G. Erker, J. Organomet. Chem., 241 (1983) 15 und dort angegebene Literatur.

- 4 J.L. Petersen und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6422; Y. Dusausoy, J. Protas, P. Renaut, B. Gautheron und G. Tainturier, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 167.
- 5 R.A. Howie, G.P. McQuillan und D.W. Thompson, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 149; R.A. Howie, G.P. McQuillan, D.W. Thompson und G.A. Lock, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 213.
- 6 G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, a. Ruffinska, Y.-H. Tsay und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 336.
- 7 U. Dorf, K. Engel und G. Erker, *Organometallics*, 2 (1983) 462; G. Erker, K. Engel, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 506; G. Erker und U. Dorf, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 800; P. Czisch, G. Erker, H.-G. Korth und R. Sustmann, *Organometallics*, 3 (1984) 945.
- 8 A.N. Nesmeyanov, R.B. Materikova, E.M. Brainina und N.S. Kochetkova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1969) 1323, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, (1969) 1220.
- 9 G. Tainturier, B. Gautheron, P. Renaut und P. Etievant, *C.R. Acad. Sc. Paris, Sér. C*, 281 (1975) 951, P. Renaut, G. Tainturier und B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 148 (1978) 35.
- 10 H.E. Ramsden, *U.S. Patent* 3 388 179 (1968); S.S. Wreford und J.F. Whitney, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3918; H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee und A. Nakamura, *Organometallics*, 1 (1982) 388.
- 11 G. Erker, J. Wicher, K. Engel, A.-P. Chiang und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3300, 3311; G. Erker, K. Engel, C. Krüger und G. Müller, *Organometallics*, 3 (1984) 128; G. Erker, C. Krüger und G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 1.
- 12 H.A. Martin, P.J. Lemaire und F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 149. E.G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle und G. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) 183; H.J. Kablitz und G. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, 51 (1973) 241; K. Mashima, H. Yasuda, K. Asami und A. Nakamura, *Chem. Lett.*, (1983) 219; J. Blenkins, H.J. de Liefde Meijer und J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 383; G. Erker, K. Berg, C. Krüger, G. Müller, K. Angermund, R. Benn und G. Schroth, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 445; G. Erker, K. Berg, R. Benn und G. Schroth, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 621; K. Berg und G. Erker, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C53; G. Erker, K. Berg, R. Benn und G. Schroth, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1383.
- 13 M. Berry, K. Elmitt und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1950; A.H. Janowicz und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 352; J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3723; P.L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6491.
- 14 G. Erker, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 189; C. McDade und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) 281; S.A. Cohen und J.E. Bercaw, *Organometallics*, 4 (1985) 1006; G. Erker, P. Czisch und R. Mynott, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1177; G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, Y.-H. Tsay und C. Krüger, *Organometallics*, 4 (1985) 1310; G. Erker, P. Czisch, C. Krüger und J.M. Wallis, *Organometallics*, 4 (1985) 2059; H.J.R. de Boer, O.S. Akkerman, F. Bickelhaupt, G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, J.M. Wallis und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 641.
- 15 E.G. Berkovich, V.B. Shur, M.E. Vol'pin, B. Lorenz, S. Rummel und M. Wahren, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 70; K. Kropp und G. Erker, *Organometallics*, 1 (1982) 1246; G. Erker und K. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3659; G. Erker, U. Dorf, R. Mynott, Y.-H. Tsay und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 572.
- 16 Zusammenfassungen: R.G. Bergman, *Science*, 223 (1984) 902; R.H. Crabtree, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 245; I.P. Rothwell, *Polyhedron*, 4 (1985) 177; siehe auch: W.D. Jones und F.J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 620 und dort zitierte Literatur.
- 17 B. Gautheron, G. Tainturier, S. Pouly, F. Theobald, H. Vivier und A. Laarif, *Organometallics*, 3 (1984) 1495.
- 18 Ähnliche Cyclometallierungsprodukte wurden beim Zirconium durch die intramolekulare Reaktion von aktiven Metallzentren bzw. Metall-Ligand σ -Bindungen mit CpCMe₃CH Einheiten erhalten: D.R. McAlister, D.K. Erwin und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5966; I.P. Rothwell, persönliche Mitteilung.
- 19 W. Freiesleben, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 576; J. Thiele, *Chem. Ber.*, 33 (1900) 666; J. Thiele und H. Balhorn, *Liebigs Ann. Chem.*, 348 (1906) 1.