

η^2 -Iminoacylmetallocen-substituierte Ylide durch Isonitril-Insertion in die $M\equiv C$ -Bindung von Zirconocen- und Hafnocenyliiden $Cp_2M(R)CHPh_3$ *

Gerhard Erker *, Uwe Korek

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

und Jeffrey L. Petersen

Department of Chemistry, West Virginia University, Morgantown 26506 WV (U.S.A.)

(Eingegangen den 25. April 1988)

Abstract

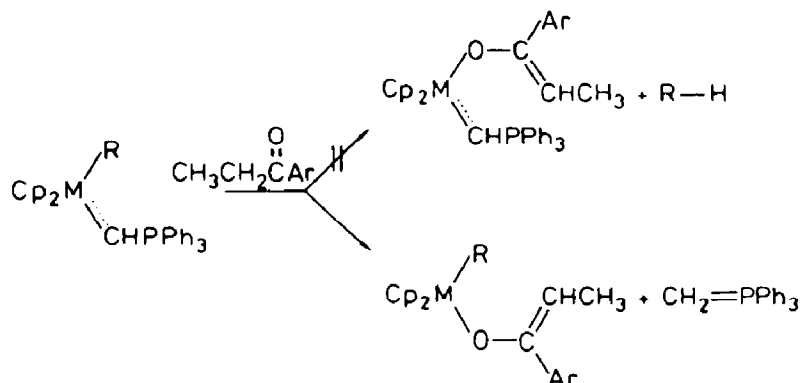
The zirconocene ylide $Cp_2Zr(Ph)CHPh_3$ (**1a**) reacts with benzyl isonitrile at temperatures above $0^\circ C$ by insertion into the $Zr-C$ (ylide) bond to give the (η^2 -iminoacyl)zirconocene complex $Cp_2Zr(Ph)[\eta^2-N(CH_2Ph)=C(CHPh_3)]$ (**2a**). Complex **2a** crystallizes in the space group $P\bar{1}$ with a 11.625(4), b 12.365(4), c 13.332(5) Å, α 109.50(3), β 93.58(3), γ 104.41(3)°. The X-ray diffraction study, showed **2a** the (η^2 -iminoacyl) metallocene stereoisomer to have an "RN-inside" arrangement. The bonding parameters of the $Ph_3P=CHC[Zr]=NCH_2Ph$ unit are consistent with **2a** being an internally Lewis-acid coordinated stabilized ylide. Similarly the hafnocene ylide $Cp_2Hf(C_2H_5)CHPh_3$ (**1c**) reacts with benzyl isonitrile to give **2c** which was identified by X-ray crystallography. It crystallizes in space group $\bar{1}1$ with a 14.833(4), b 15.117(5), c 16.397(3) Å, α 88.47(2), β 84.80(2), γ 64.23(2)°, $Z = 4$. The $M-C$ and $M-N$ bonds of the (η^2 -iminoacyl) metallocene moiety in **2c** are slightly shorter than those in **2a**.

Zusammenfassung

Das Zirconocenyliid $Cp_2Zr(Ph)CHPh_3$ (**1a**) reagiert bei Temperaturen oberhalb $0^\circ C$ mit Benzylisonitril. Es findet ausschließlich Insertion in die $Zr-C$ (Ylid)-Bindung statt. Man erhält den (η^2 -Iminoacyl)zirconocen-Komplex $Cp_2Zr(Ph)[\eta^2-N(CH_2Ph)=C(CHPh_3)]$ (**2a**). Die Verbindung **2a** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellkonstanten a 11.625(4), b 12.365(4), c 13.332(5) Å, α 109.50(3), β

* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

Die Metallocenylide $\text{Cp}_2\text{M}(\text{R})\text{CHPh}_3$ (**1**) gehen mit einfachen Ketonen und Aldehyden auch bei erhöhter Temperatur keine Wittig-Olefinierungsreaktion ein. Allerdings wirken sie gegenüber enolisierbaren Ketonen als selektive Basen. Der metallgebundene Ylidrest $-\text{CHPh}_3$ erweist sich dabei im intramolekularen Vergleich als stärker basisch als metallgebundene σ -Alkyl- oder σ -Aryl-Liganden [3].



Möglicherweise könnte die $\text{M}=\text{CH}[\text{P}]$ Gruppierung im intramolekularen Vergleich auch das bessere Kohlenstoff-Nucleophil sein. Da die Verbindungen **1** mit organischen Carbonylverbindungen bisher nicht unter Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung durch 1,2-Addition reagierten, lag es nahe, die Frage nach der relativen Nucleophilie der $\text{M}=\text{CHPh}_3$ Einheit bei den häufig viel leichter verlaufenden 1,1-Additionen [6] zu prüfen. In der Tat zeigt es sich, daß die Verbindungen **1a-c** unter milden Reaktionsbedingungen Insertionsreaktionen mit Benzylisocyanid eingehen.

Ergebnisse

Reaktionen der Metallocenylide mit Benzylisocyanid

Das (Phenyl)zirconocenylid **1a** reagiert oberhalb $+10^\circ\text{C}$ mit CNCH_2Ph . Es wird ein einheitliches Produkt gebildet. Auch bei Angebot eines Überschusses an Isonitril erhält man nur ein Addukt, das durch Verknüpfung der beiden Komponenten im stöchiometrischen Verhältnis 1/1 gebildet wird. Präparativ isoliert man das saubere Reaktionsprodukt **2a** nach Umsetzung von **1a** mit Benzylisocyanid in THF bei 40°C in 80% Ausbeute.

Nach den spektroskopischen Daten handelt es sich bei **2a** um einen (Iminoacyl)zirconocen-Komplex. Die Beobachtung nur jeweils eines Cp-Signals im ^1H (δ 5.41) und ^{13}C -NMR-Spektrum (δ 106.5) deutet auf C_3 -Molekülsymmetrie in Lösung hin. Der Ylidbaustein $-\text{CHPh}_3$ zeigt Signale im ^{13}C -NMR- (δ 48.3, $^1J(\text{CP})$ 138, $^1J(\text{CH})$ 150 Hz), ^1H -NMR- (δ 4.47, $^2J(\text{PH})$ 27 Hz) und ^{31}P -NMR-Spektrum (δ 16.5), die sich erheblich von denen des Ausgangsmaterials [3] unterscheiden (**1a**: ^{13}C : δ 106.2, $^1J(\text{CH})$ 117, $^1J(\text{CP})$ 28 Hz; ^1H : δ 5.65, $^2J(\text{PH})$ 12 Hz, ^{31}P : δ 16.0). Der an das Zirconium gebundene $\text{C}(\text{R})=\text{NCH}_2\text{Ph}$ Ligand ist durch eine $\nu(\text{CN})$ -Bande im IR-Spektrum bei 1479 cm^{-1} und durch die ^{13}C -NMR chemische Verschiebung des Acyl-Kohlenstoffs bei δ 209.5 gekennzeichnet [7]. Das Aufspaltungsmuster dieses ^{13}C -NMR-Signals (dd, $^2J(\text{CP})$ 42, $^2J(\text{CH})$ 10 Hz) zeigt klar das Vorliegen

eines $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{C}(\text{CHPPH}_3)$ -Liganden an. Es wurde demnach ausschließlich das Produkt der Insertion des Isonitrils in die Zirconium-Kohlenstoff-Bindung der $\text{Zr}\equiv\text{CHPPH}_3$ Einheit von **1a** erhalten.

Ganz entsprechend reagieren $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHPPH}_3$ (**1b**) und $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHPPH}_3$ (**1c**) mit Benzylisonitril. Auch hier kann nur die Insertion des Isonitrils in die $\text{M}\equiv\text{C}(\text{H})\text{PPH}_3$ Bindung festgestellt werden. Ausgehend von der Zirconiumverbindung **1b** wird so das Insertionsprodukt **2b** erhalten (82% isoliert), das noch die an das Metall gebundene Ethylgruppe enthält [$^{13}\text{C}/^1\text{H}$ NMR: δ 22.4/1.34 ($\text{M}-\text{CH}_2^-$); 19.0/1.99 ($-\text{CH}_3$); vergl. **1b**: δ 29.9/0.75 ($\text{M}-\text{CH}_2^-$); 19.9/1.68 ($-\text{CH}_3$)]. Der Iminoacyl-Ligand ist durch die typische ^{13}C -NMR-Resonanz bei δ 208.1 ($^2J(\text{CP})$ 42 Hz) gekennzeichnet. Die an den Iminoacylkohlenstoff gebundene Ylidfunktion $-\text{CHPPH}_3$ zeigt wiederum die gegenüber dieser Gruppierung im Edukt sehr charakteristisch verschobenen NMR-Signale bei δ 47.4 (^{13}C ; $^1J(\text{PC})$ 138, $^1J(\text{CH})$ 151 Hz), 4.44 (^1H ; $^2J(\text{PH})$ 29 Hz) und 17.0 (^{31}P) (vergl. **1b**; ^{13}C : δ 93.5; $^1J(\text{CH})$ 117, $^1J(\text{CP})$ 28 Hz; ^1H : δ 4.85, $^2J(\text{PH})$ 13 Hz; ^{31}P : δ 16.1).

Die ausschließliche Bildung des Produktes **2c** durch Benzylisonitril-Insertion in die Hafnium-Kohlenstoff-Bindung der $\text{Hf}\equiv\text{CHPPH}_3$ Einheit von **1c** gibt sich anhand analoger charakteristischer spektroskopischer Daten zu erkennen [$^{13}\text{C}/^1\text{H}$ der $\text{Hf}-\text{C}_2\text{H}_5$ -Einheit: δ 22.7/1.21 ($-\text{CH}_2^-$); 18.7/2.06 ($-\text{CH}_3$) für **2c**; vergl.: δ 34.9/0.68 ($-\text{CH}_2^-$); 19.7/1.90 ($-\text{CH}_3$) für das Edukt **1c**; $-\text{CHPPH}_3$ -Einheit des Produktes **2c**: δ 47.4 (^{13}C ; $^1J(\text{PC})$ 137, $^1J(\text{CH})$ 150 Hz), 4.56 (^1H ; $^2J(\text{PH})$ 29 Hz), 17.3 (^{31}P), des Eduktes **1c**: δ 91.6 (^{13}C ; $^1J(\text{CP})$ 33, $^1J(\text{CH})$ 120 Hz), 3.72 (^1H ; $^2J(\text{PH})$ 14 Hz), 21.5 (^{31}P)].

Unter den notwendigen Reaktionsbedingungen scheint die Isonitril-Insertion irreversibel zu verlaufen. Eine Mischung des (Ethyl)zirconocenyliids **1b** mit dem PhCH_2NC -Insertionsprodukt **2a**, erhalten aus dem (Phenyl)zirconocenyliid **1a**, zeigt auch bei längerem Erhitzen (90°C) keine merkliche Veränderung. Hinweise für die Bildung von **2b**, das intermolekulare Isonitrilübertragung anzeigen würde, werden nicht gefunden.

Zur Abschätzung relativer Geschwindigkeiten für die Isonitril-Insertion wurden zwei Konkurrenzexperimente durchgeführt. Im direkten Vergleich zwischen den (Ethyl)metallocenyliiden **1b** und **1c** reagiert die Zirconiumverbindung mit PhCH_2NC bei Raumtemperatur etwa fünfmal schneller als die Hafniumverbindung. Im Fall von **1a** und **1b** erweist sich die Anwesenheit des formal nicht an der Insertionsreaktion beteiligten σ -Ethyl-Liganden als beschleunigend. Im Konkurrenzexperiment reagiert das (Ethyl)zirconocenyliid **1b** gegenüber der Phenylverbindung **1a** deutlich bevorzugt mit dem Isonitril.

Röntgenstrukturanalyse der Isonitril-Insertionsprodukte

Die spektroskopischen Daten legen die Konstitution der PhCH_2NC -Insertionsprodukte eindeutig fest. Es wurden nur Verbindungen isoliert, die durch Einschlebung des Isonitrils in die $\text{M}\equiv\text{CHPPH}_3$ Gruppierung der Edukte gebildet wurden. Die zweifelsfreie Aufklärung der stereochemischen Verhältnisse der erhaltenen Iminoacyl-Komplexe konnte jedoch nur mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **2a** und **2c** erreicht werden.

Es handelt sich bei **2a** um einen (η^2 -Iminoacyl)zirconium-Komplex. Der durch CC-Verknüpfung aus der $-\text{CHPPH}_3$ Gruppierung mit Benzylisonitril entstandene

η^2 -C(CHPh₃)=NCH₂Ph Ligand ist in der den Cp₂Zr-Winkel halbierenden Hauptebene des gewinkelten Metallocens angeordnet. Es wird eine weitgehend koplanare Anordnung der zentralen Atome P, C(2), C(1), Zr, N, C(3) und C(10) gefunden. Die Phenylgruppe an C(3) ist annähernd senkrecht dazu angeordnet [Winkel zwischen den Ebenen C(4)–C(9) und Zr, N, C(1): 76.3°]. Demgegenüber ist die Ebene des σ -Aryl-Liganden [C(10)–C(15)] nur um 25.2° gegenüber der zentralen Zr,N,C(1) Ebene gedreht.

Von den für Komplexe der Zusammensetzung [R²N=C(R¹)]–Zr(R)Cp₂ möglichen Stereoisomeren [8] ist für **2a** im Festkörper die η^2 -Iminoacylstruktur mit Anordnung des Heteroatoms N in den zentralen Position ("RN-innen") zwischen C(1) und C(10) begünstigt. Gegenüber dem Ausgangsmaterial **1a** wird dadurch im Produkt **2a** der C(1),Zr,C(10) Winkel erheblich aufgeweitet (117.7(2)°; vergl. 98.0(2)° für **1a** [9]). Die Zr–C(10) Bindung des 18-Elektronen-Komplexes **2a** ist vergleichsweise lang (2.389(5) Å). Die Zr–C(1) (2.249(4) Å) und Zr–N (2.148(4) Å) Bindungen des η^2 -Iminoacyl–Zr Dreirings sind in der typischen Größenordnung von Cp₂–Zr–Kohlenstoff- bzw. –Stickstoff-Einfachbindungen. Der C(1)–N Abstand im Dreiring beträgt 1.312(6) Å. Der –C(H)PPh₃ Substituent findet sich ebenfalls in der Hauptebene des Metallocen-Systems fixiert. Auffallend sind der ungewöhnlich große Bindungswinkel Zr,C(1),C(2) von 166.1(4)° sowie der recht kurze C(1)–C(2) Bindungsabstand (1.388(6) Å). Die Vektoren C(1)–N und P–C(2) (1.710(5) Å) sind

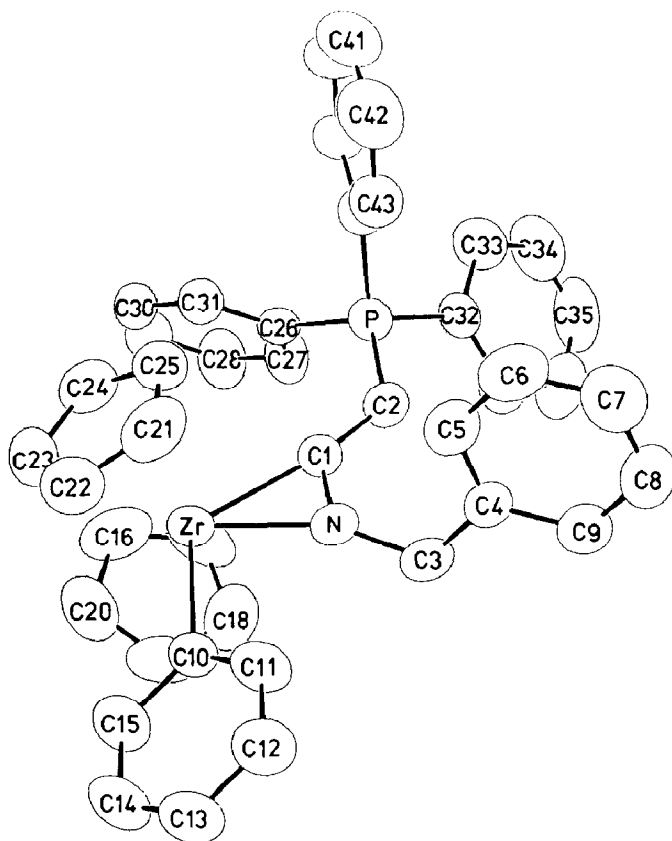


Fig. 1. Molekülgeometrie von **2a** im Kristall.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von 2a

Zr–N	2.148(4)	N–C(1)	1.312(6)
Zr–C(1)	2.249(4)	Zr–C(10)	2.389(5)
Zr–Cp(1)	2.24(1)	Zr–Cp(2)	2.26(1)
Zr–C(16)	2.510(10)	Zr–C(21)	2.541(8)
Zr–C(17)	2.529(8)	Zr–C(22)	2.550(6)
Zr–C(18)	2.541(9)	Zr–C(23)	2.557(6)
Zr–C(19)	2.528(12)	Zr–C(24)	2.530(7)
Zr–C(20)	2.513(9)	Zr–C(25)	2.553(7)
C(1)–C(2)	1.388(6)	C(10)–C(11)	1.367(8)
N–C(3)	1.453(7)	C(11)–C(12)	1.396(7)
P–C(2)	1.710(5)	C(12)–C(13)	1.365(9)
P–C(26)	1.798(5)	C(13)–C(14)	1.351(10)
P–C(32)	1.801(4)	C(14)–C(15)	1.396(8)
P–C(38)	1.809(6)	C(15)–C(10)	1.397(7)
C(3)–C(4)	1.502(9)	C(26)–C(27)	1.377(8)
C(4)–C(5)	1.372(9)	C(27)–C(28)	1.378(9)
C(5)–C(6)	1.374(11)	C(28)–C(29)	1.343(9)
C(6)–C(7)	1.368(10)	C(29)–C(30)	1.364(10)
C(7)–C(8)	1.344(13)	C(30)–C(31)	1.374(9)
C(8)–C(9)	1.382(10)	C(31)–C(26)	1.369(7)
C(9)–C(4)	1.371(7)	C(32)–C(33)	1.392(8)
C(16)–C(17)	1.341(12)	C(33)–C(34)	1.366(9)
C(17)–C(18)	1.384(13)	C(34)–C(35)	1.310(14)
C(18)–C(19)	1.355(11)	C(35)–C(36)	1.377(11)
C(19)–C(20)	1.356(13)	C(36)–C(37)	1.362(8)
C(20)–C(16)	1.382(12)	C(37)–C(32)	1.368(9)
C(21)–C(22)	1.380(11)	C(38)–C(39)	1.394(8)
C(22)–C(23)	1.351(10)	C(39)–C(40)	1.351(10)
C(23)–C(24)	1.385(9)	C(40)–C(41)	1.352(13)
C(24)–C(25)	1.361(11)	C(41)–C(42)	1.369(12)
C(25)–C(21)	1.405(9)	C(42)–C(43)	1.369(12)
		C(43)–C(38)	1.376(8)
C(1)–Zr–N	34.6(2)	N–Zr–C(10)	83.2(1)
C(1)–Zr–C(10)	117.7(2)	Cp(1)–Zr–Cp(2)	129.2(3)
Zr–C(1)–N	66.5(2)	Zr–N–C(1)	76.9(3)
Zr–C(1)–C(2)	166.1(4)	Zr–N–C(3)	157.9(3)
N–C(1)–C(2)	124.8(4)	C(1)–N–C(3)	123.3(3)
C(1)–C(2)–P	126.7(4)	N–C(3)–C(4)	116.3(5)
C(2)–P–C(26)	116.1(2)	C(26)–P–C(32)	106.0(2)
C(2)–P–C(32)	108.3(2)	C(26)–P–C(38)	103.9(3)
C(2)–P–C(38)	113.9(3)	C(32)–P–C(38)	108.2(2)
C(3)–C(4)–C(5)	122.3(5)	Zr–C(10)–C(11)	122.8(4)
C(3)–C(4)–C(9)	119.1(5)	Zr–C(10)–C(15)	122.7(4)
C(5)–C(4)–C(9)	118.6(6)	C(15)–C(10)–C(11)	114.3(5)
C(4)–C(5)–C(6)	121.1(5)	C(10)–C(11)–C(12)	123.6(5)
C(5)–C(6)–C(7)	119.4(7)	C(11)–C(12)–C(13)	120.2(6)
C(6)–C(7)–C(8)	120.1(8)	C(12)–C(13)–C(14)	118.5(6)
C(7)–C(8)–C(9)	120.8(6)	C(13)–C(14)–C(15)	120.9(6)
C(8)–C(9)–C(4)	120.0(6)	C(14)–C(15)–C(10)	122.5(6)
C(20)–C(16)–C(17)	108.6(8)	C(25)–C(21)–C(22)	107.5(7)
C(16)–C(17)–C(18)	108.1(7)	C(21)–C(22)–C(23)	108.6(6)
C(17)–C(18)–C(19)	107.1(7)	C(22)–C(23)–C(24)	108.2(6)
C(18)–C(19)–C(20)	109.4(8)	C(23)–C(24)–C(25)	108.8(6)
C(19)–C(20)–C(16)	106.8(6)	C(24)–C(25)–C(21)	106.9(6)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

P–C(26)–C(27)	120.4(4)	C(33)–C(32)–C(37)	117.3(4)
P–C(26)–C(31)	121.3(4)	C(34)–C(33)–C(32)	119.9(7)
P–C(32)–C(33)	121.0(4)	C(35)–C(34)–C(33)	121.8(7)
P–C(32)–C(37)	120.5(4)	C(36)–C(35)–C(34)	120.2(6)
P–C(38)–C(39)	123.3(4)	C(37)–C(36)–C(35)	119.1(7)
P–C(38)–C(43)	119.3(4)	C(32)–C(37)–C(36)	121.8(6)
C(27)–C(26)–C(31)	118.3(5)	C(39)–C(38)–C(43)	117.4(5)
C(28)–C(27)–C(26)	120.2(5)	C(40)–C(39)–C(38)	120.8(6)
C(29)–C(28)–C(27)	120.9(6)	C(41)–C(40)–C(39)	121.2(7)
C(30)–C(29)–C(28)	119.7(6)	C(42)–C(41)–C(40)	119.5(8)
C(31)–C(30)–C(29)	120.2(5)	C(43)–C(42)–C(41)	120.0(7)
C(26)–C(31)–C(30)	120.8(5)	C(38)–C(43)–C(42)	121.1(6)

antiperiplanar an C(1)–C(2) angeordnet. Gegenüber Zr,C(1),C(2) ist der Winkel C(1),C(2),P wieder in der für ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom erwarteten Größe ($126.7(4)^\circ$).

Die Bindungsverhältnisse des Hafniumkomplexes **2c** entsprechen nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse denen der Zirkoniumverbindung **2a**. Es

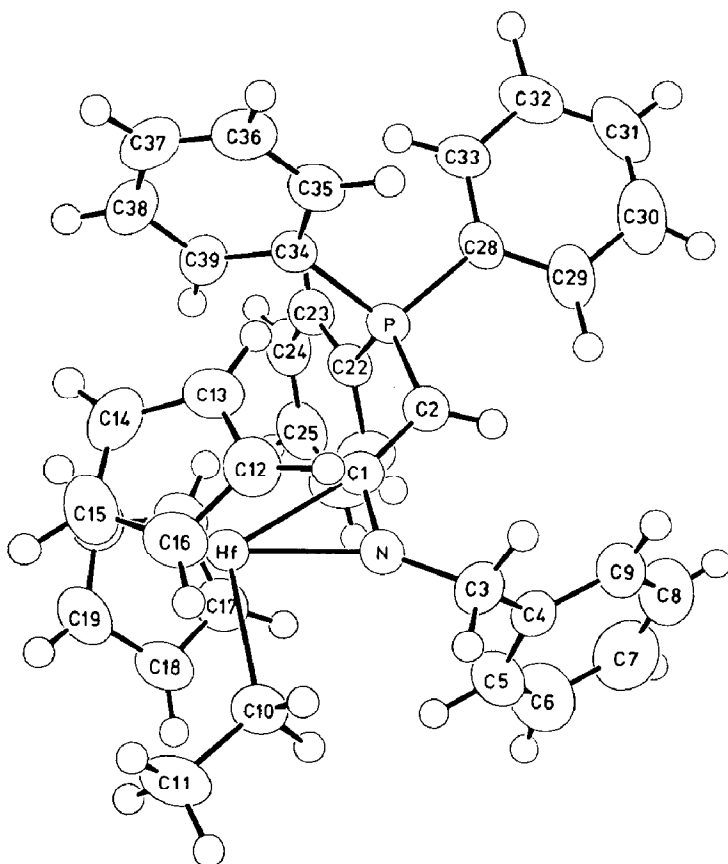
Fig. 2. Projektion der Molekülgeometrie von **2c**.

Tabelle 2

Atomkoordinaten für **2a**

Atom	x	y	z
Zr	0.17231(4)	0.33969(4)	0.20362(4)
P	0.45490(10)	0.71518(10)	0.30090(10)
N	0.1445(3)	0.4976(3)	0.3173(3)
C(1)	0.2485(4)	0.5386(4)	0.2902(4)
C(2)	0.3213(4)	0.6559(4)	0.3362(4)
C(3)	0.0961(5)	0.5688(5)	0.4055(4)
C(4)	0.0421(4)	0.6586(4)	0.3834(4)
C(5)	0.0259(5)	0.6642(5)	0.2826(5)
C(6)	-0.0239(5)	0.7472(6)	0.2646(5)
C(7)	-0.0588(6)	0.8249(6)	0.3484(7)
C(8)	-0.0436(5)	0.8204(5)	0.4477(6)
C(9)	0.0058(5)	0.7368(5)	0.4663(4)
C(10)	-0.0227(4)	0.2460(4)	0.2316(4)
C(11)	-0.1066(4)	0.3061(5)	0.2607(4)
C(12)	-0.2225(5)	0.2519(5)	0.2736(5)
C(13)	-0.2581(5)	0.1322(5)	0.2557(5)
C(14)	-0.1798(5)	0.0681(5)	0.2232(5)
C(15)	-0.0640(5)	0.1232(5)	0.2108(5)
C(16)	0.3486(7)	0.2586(9)	0.2135(7)
C(17)	0.3700(6)	0.3539(7)	0.3051(9)
C(18)	0.2845(9)	0.3283(8)	0.3680(5)
C(19)	0.2122(6)	0.2161(8)	0.3123(8)
C(20)	0.2494(7)	0.1713(6)	0.2166(7)
C(21)	0.0510(6)	0.3555(7)	0.0464(5)
C(22)	0.0392(6)	0.2350(6)	0.0194(5)
C(23)	0.1473(6)	0.2165(5)	0.0026(5)
C(24)	0.2296(5)	0.3261(6)	0.0206(5)
C(25)	0.1715(6)	0.4123(5)	0.0454(5)
C(26)	0.5464(4)	0.6159(4)	0.2562(4)
C(27)	0.6387(5)	0.6169(5)	0.3269(5)
C(28)	0.7097(5)	0.5420(6)	0.2917(6)
C(29)	0.6891(5)	0.4656(5)	0.1891(6)
C(30)	0.5974(6)	0.4628(5)	0.1183(5)
C(31)	0.5260(5)	0.5371(5)	0.1519(4)
C(32)	0.5446(4)	0.8382(4)	0.4173(4)
C(33)	0.6381(5)	0.9282(5)	0.4083(5)
C(34)	0.7129(6)	1.0117(6)	0.4988(8)
C(35)	0.6979(7)	1.0115(6)	0.5953(7)
C(36)	0.6055(7)	0.9251(7)	0.6080(5)
C(37)	0.5303(5)	0.8403(5)	0.5190(5)
C(38)	0.4386(4)	0.7702(4)	0.1924(4)
C(39)	0.5340(5)	0.8089(4)	0.1425(4)
C(40)	0.5173(7)	0.8527(5)	0.0641(5)
C(41)	0.4071(9)	0.8565(6)	0.0293(6)
C(42)	0.3109(6)	0.8160(6)	0.0745(6)
C(43)	0.3267(5)	0.7732(5)	0.1553(5)

liegt wiederum ein (η^2 -Iminoacyl)metallocen-Komplex mit formal $d^0/18$ -Elektronen-Konfiguration des Metalls vor. Die Stereochemie von **2c** ist durch eine "RN-innen" Anordnung des Heteroatoms gekennzeichnet. Die P-C(2)-C(1)-N

(Fortsetzung s. S. 131)

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von **2c**

Hf–N	2.117(4)	N–C(1)	1.298(4)
Hf–C(1)	2.237(5)	Hf–C(10)	2.319(4)
Hf–Cp(1)	2.246(5)	Hf–Cp(2)	2.251(6)
Hf–C(12)	2.529(5)	Hf–C(17)	2.556(9)
Hf–C(13)	2.532(5)	Hf–C(18)	2.555(6)
Hf–C(14)	2.551(5)	Hf–C(19)	2.541(7)
Hf–C(15)	2.545(6)	Hf–C(20)	2.534(5)
Hf–C(16)	2.536(5)	Hf–C(21)	2.536(4)
C(1)–C(2)	1.409(7)	C(3)–C(4)	1.513(7)
N–C(3)	1.450(7)	P–C(2)	1.708(4)
P–C(22)	1.815(5)	P–C(28)	1.811(5)
P–C(34)	1.808(5)	C(10)–C(11)	1.526(9)
C(4)–C(5)	1.381(8)	C(22)–C(23)	1.391(5)
C(5)–C(6)	1.363(10)	C(23)–C(24)	1.378(7)
C(6)–C(7)	1.372(15)	C(24)–C(25)	1.367(8)
C(7)–C(8)	1.377(13)	C(25)–C(26)	1.366(8)
C(8)–C(9)	1.377(11)	C(26)–C(27)	1.370(9)
C(9)–C(4)	1.376(10)	C(27)–C(22)	1.390(6)
C(28)–C(29)	1.381(9)	C(34)–C(35)	1.395(7)
C(29)–C(30)	1.380(11)	C(35)–C(36)	1.367(8)
C(30)–C(31)	1.361(10)	C(36)–C(37)	1.370(11)
C(31)–C(32)	1.373(12)	C(37)–C(38)	1.360(8)
C(32)–C(33)	1.366(10)	C(38)–C(39)	1.384(8)
C(33)–C(28)	1.384(6)	C(39)–C(34)	1.372(8)
C(12)–C(13)	1.393(6)	C(17)–C(18)	1.388(8)
C(13)–C(14)	1.385(10)	C(18)–C(19)	1.394(9)
C(14)–C(15)	1.391(8)	C(19)–C(20)	1.398(7)
C(15)–C(16)	1.385(9)	C(20)–C(21)	1.383(9)
C(16)–C(12)	1.393(9)	C(21)–C(17)	1.401(7)
C(1)–Hf–N	34.5(1)	N–Hf–C(10)	79.2(2)
C(1)–Hf–C(10)	113.4(2)	Cp(1)–Hf–Cp(2)	128.2(2)
Hf–C(1)–N	67.7(3)	Hf–N–C(1)	77.8(3)
Hf–C(1)–C(2)	166.1(3)	Hf–N–C(3)	155.1(3)
N–C(1)–C(2)	126.1(4)	C(1)–N–C(3)	126.8(4)
C(1)–C(2)–P	120.9(4)	N–C(3)–C(4)	113.8(4)
C(2)–P–C(22)	114.5(2)	C(22)–P–C(28)	104.0(2)
C(2)–P–C(28)	110.3(2)	C(22)–P–C(34)	107.9(2)
C(2)–P–C(34)	112.5(2)	C(28)–P–C(34)	107.1(2)
Hf–C(10)–C(11)	123.1(4)	P–C(22)–C(23)	123.2(3)
C(3)–C(4)–C(5)	120.7(5)	P–C(22)–C(27)	118.5(3)
C(3)–C(4)–C(9)	121.3(5)	C(27)–C(22)–C(23)	118.2(4)
C(9)–C(4)–C(5)	118.0(5)	C(22)–C(23)–C(24)	120.2(4)
C(4)–C(5)–C(6)	120.9(7)	C(23)–C(24)–C(25)	120.5(4)
C(5)–C(6)–C(7)	121.1(8)	C(24)–C(25)–C(26)	119.9(6)
C(6)–C(7)–C(8)	118.5(8)	C(25)–C(26)–C(27)	120.6(5)
C(7)–C(8)–C(9)	120.4(9)	C(26)–C(27)–C(22)	120.6(5)
C(8)–C(9)–C(4)	121.0(7)	P–C(34)–C(35)	116.6(9)
P–C(28)–C(29)	121.0(3)	P–C(34)–C(39)	123.7(3)
P–C(28)–C(33)	120.7(4)	C(39)–C(34)–C(35)	119.5(4)
C(33)–C(28)–C(29)	118.1(5)	C(34)–C(35)–C(36)	119.6(6)
C(28)–C(29)–C(30)	119.7(6)	C(35)–C(36)–C(37)	120.4(5)
C(29)–C(30)–C(31)	120.9(8)	C(36)–C(37)–C(38)	120.5(6)
C(30)–C(31)–C(32)	120.2(7)	C(37)–C(38)–C(39)	119.9(6)
C(31)–C(32)–C(33)	118.9(5)		

Tabelle 3 (Fortsetzung)

C(32)–C(33)–C(28)	122.1(6)	C(38)–C(39)–C(34)	120.1(5)
C(16)–C(12)–C(13)	107.2(5)	C(21)–C(17)–C(18)	107.5(5)
C(12)–C(13)–C(14)	108.4(5)	C(17)–C(18)–C(19)	108.8(4)
C(13)–C(14)–C(15)	108.0(5)	C(18)–C(19)–C(20)	107.1(5)
C(14)–C(15)–C(16)	107.7(7)	C(19)–C(20)–C(21)	108.5(5)
C(15)–C(16)–C(12)	108.6(4)	C(20)–C(21)–C(17)	108.1(5)

Tabelle 4

Atomkoordinaten für **Zc**

Atom	x	y	z
Hf	0.07297(1)	0.05791(1)	0.27190(1)
P	0.41073(7)	–0.03587(7)	0.25749(7)
N	0.1293(2)	0.1493(2)	0.3231(2)
C(1)	0.2107(3)	0.0778(3)	0.2905(2)
C(2)	0.3089(3)	0.0701(3)	0.2895(3)
C(3)	0.1215(4)	0.2376(3)	0.3626(3)
C(4)	0.1719(3)	0.2189(3)	0.4425(3)
C(5)	0.1451(4)	0.1711(4)	0.5070(4)
C(6)	0.1924(6)	0.1515(6)	0.5783(4)
C(7)	0.2683(6)	0.1781(6)	0.5880(5)
C(8)	0.2952(5)	0.2264(6)	0.5243(5)
C(9)	0.2475(4)	0.2464(4)	0.4524(4)
C(10)	–0.0707(3)	0.1705(4)	0.3463(4)
C(11)	–0.1726(4)	0.1681(6)	0.3477(5)
C(12)	0.0500(4)	0.1719(4)	0.1503(3)
C(13)	0.1265(4)	0.0815(4)	0.1232(3)
C(14)	0.0855(5)	0.0153(4)	0.1187(3)
C(15)	–0.0166(5)	0.0638(5)	0.1437(3)
C(16)	–0.0384(4)	0.1603(4)	0.1624(3)
C(17)	0.1256(4)	–0.0608(4)	0.3927(3)
C(18)	0.0252(4)	–0.0378(4)	0.3861(3)
C(19)	0.0169(4)	–0.0755(4)	0.3110(3)
C(20)	0.1139(4)	–0.1232(3)	0.2715(3)
C(21)	0.1805(4)	–0.1137(3)	0.3211(3)
C(22)	0.4383(3)	–0.1369(3)	0.3292(3)
C(23)	0.5105(3)	–0.2321(3)	0.3103(3)
C(24)	0.5281(4)	–0.3053(4)	0.3678(3)
C(25)	0.4752(4)	–0.2853(4)	0.4440(4)
C(26)	0.4053(5)	–0.1917(5)	0.4639(4)
C(27)	0.3869(4)	–0.1178(4)	0.4077(3)
C(28)	0.5237(3)	–0.0171(3)	0.2484(3)
C(29)	0.5332(4)	0.0502(4)	0.2987(5)
C(30)	0.6207(5)	0.0621(5)	0.2910(6)
C(31)	0.6992(5)	0.0063(5)	0.2362(5)
C(32)	0.6925(4)	–0.0636(6)	0.1878(4)
C(33)	0.6051(4)	–0.0739(4)	0.1942(3)
C(34)	0.3997(3)	–0.0784(3)	0.1573(3)
C(35)	0.4049(3)	–0.0217(4)	0.0893(3)
C(36)	0.3885(4)	–0.0449(4)	0.0128(3)
C(37)	0.3690(4)	–0.1244(4)	0.0024(3)
C(38)	0.3637(4)	–0.1802(4)	0.0682(3)
C(39)	0.3790(4)	–0.1572(3)	0.1463(3)

Tabelle 5

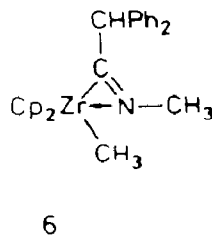
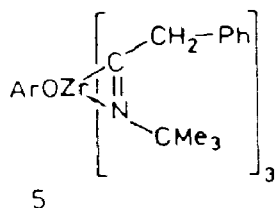
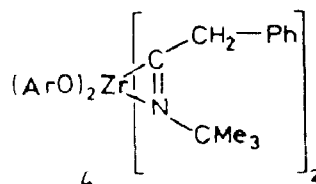
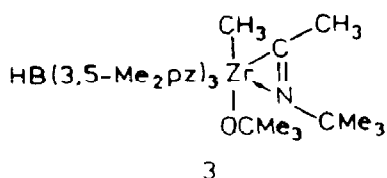
Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2a** und **2c**^a

Formel	C ₄₃ H ₃₈ NPZr	C ₃₉ H ₃₈ NPHf
Molmasse	690.98	730.20
Kristallsystem	triklin	triklin
Kristallgröße (mm)	0.43 × 0.33 × 0.20	0.23 × 0.25 × 0.68
Raumgruppe	P $\bar{1}$	$\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	11.625(4)	14.833(4)
<i>b</i> (Å)	12.365(4)	15.117(5)
<i>c</i> (Å)	13.332(5)	16.397(3)
α (°)	109.50(3)	88.47(2)
β (°)	93.58(3)	84.80(2)
γ (°)	104.41(3)	64.23(2)
<i>V</i> (Å ³)	1726(1)	3256.8(1)
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1.330	1.489
μ (cm ⁻¹)	3.93	34.53
<i>Z</i>	2	4
Strahlung (Å)	0.71069	0.71069
Meßtemperatur (°C)	21 ± 1	21 ± 1
Theta-Bereich	5° < 2 θ < 45°	5° < 2 θ < 52°
gemessene Reflexe	4540 [$\pm h \pm k l$]	6778 [$\pm h \pm k l$]
davon beobachtet	3688	6019
($F_0^2 > \sigma(F_0^2)$)		
verfeinerte Parameter	529	494
Strukturlösung	Schweratom	Schweratom
<i>R</i> (<i>F</i> ₀)	0.057	0.031
<i>R</i> (<i>F</i> ₀ ²)	0.066	0.049
<i>R_w</i> (<i>F</i> ₀ ²)	0.080	0.077
Restelektronendichte (eÅ ⁻³)	0.65	ca. 1.0

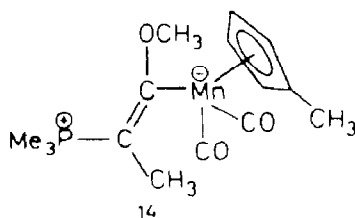
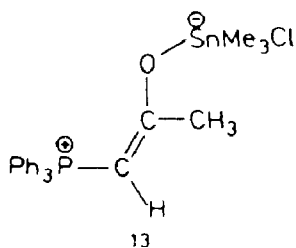
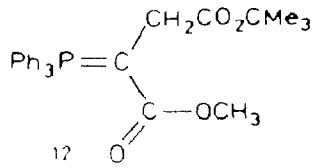
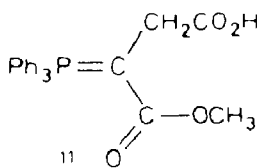
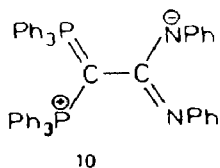
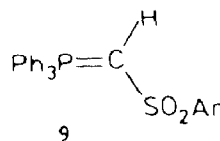
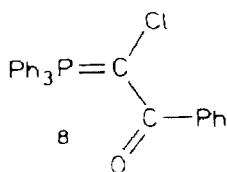
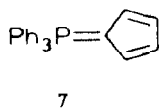
^a Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53082, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Einheit ist wie bei **2a** koplunar transoid angeordnet. Die Strukturparameter sind denen des entsprechenden Bausteins in **2a** sehr ähnlich [**2c**: *d*(P–C(2)) 1.708(4), C(2)–C(1) 1.409(7), C(1)–N 1.298(4) Å; Winkel Hf,C(1),C(2) 166.1(3)°]. In einander vergleichbaren Verbindungen sind die σ -Bindungen zum Hafnium im allgemeinen etwas kürzer als zum Zirkonium [10]. Dieser Trend findet sich auch hier bestätigt. In **2c** ist die Metall–Kohlenstoff-Bindung im η^2 -Iminoacyl-Metall-Dreiring mit *d*(Hf–C(1)) 2.237(5) Å um mehr als 0.01 Å kürzer als in **2a**. Ähnliches gilt für die Hf–N (2.117(4) Å) und Hf–C(10) (2.319(4) Å) Bindungslängen. Die Komplexe **2a** und **2c** unterscheiden sich geringfügig in der Anordnung der N-gebundenen Benzylgruppe (**2c**: Winkel zwischen den Ebenen Hf,C(1),N und C(4)–C(9): 84.6°).

Besonderheiten der Ylid-substituierten (η^2 -Iminoacyl)metallocene werden beim Vergleich mit Verbindungen deutlich, die jeweils nur eine dieser beiden funktionellen Gruppen enthalten. (η^2 -Iminoacyl)zirkonium-Komplexe haben meist sehr ähnliche Zr–C(*sp*²) σ -Bindungslängen wie in **2a**. Typische Beispiele sind die Verbindungen **3** (*d*(Zr–C(iminoacyl)) 2.20(1) Å), **4** (2.228(3) Å), **5** (drei geringfügig unterschiedliche η^2 -Iminoacylliganden, *d*(Zr–C(*sp*²)): 2.241(3), 2.249(4), 2.251(3) Å) und der (η^2 -Iminoacyl)zirconocen-Komplex **6**, dessen Zr–C(iminoacyl)Bindungslänge (2.247(5) Å) mit der von **2a** praktisch identisch ist [11].

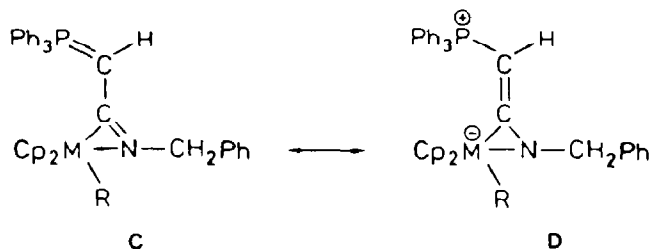


Durchgängig sind jedoch bei diesen typischen Vergleichsverbindungen im ZrCN-Dreiring die Zr–N Bindungen länger [3: 2.2194(8); 4: 2.221(3); 5: 2.211(3)/2.257(3)/2.248(3); 6: 2.210(4) Å] und die C=N Bindungen deutlich kürzer [3: 1.27(2); 4: 1.286(4); 5: 1.277(4)/1.284(4)/1.256(4); 6: 1.260(6) Å] als in 2a. Das heterocyclische Dreiringsystem in den Ylid-substituierten Komplexen 2 scheint weniger stark ungesättigt zu sein, als es bei η^2 -Iminoacyl-Verbindungen der Metalle der Gruppe 4 sonst üblich ist. Es könnte sein, daß die Verringerung des C=N-Doppelbindungsanteils im Dreiring auf die Wechselwirkung mit dem Ylidsubstituenten an C(1) zurückzuführen ist.



Ein Vergleich mit den Verbindungen 7–12 zeigt [12], daß der P–C(2) Abstand von **2a** durchaus noch im typischen Bereich für Phosphor–(*sp*²)-Kohlenstoff Bindungsabstände bei stabilisierten Yliden liegt [7: *d*(P–C(Ylid)) 1.718(2) Å; **8**: 1.736(14); **9**: 1.709(19); **10**: 1.726(2); Ph₃P=CH₂: 1.66]. Bemerkenswert ist jedoch die Verkürzung der der Ylideinheit direkt benachbarten Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindung. Der bei **2a** gefundene C(2)–C(1) Abstand deutet auf einen signifikanten π -Bindungsanteil hin. Die resultierende CC-Bindungslängenverkürzung ist bei den organometallischen Yliden **2** sogar noch stärker als bei den organischen Yliden **11** [*d*(P–C(ylid)) 1.732(4), C(ylid)–C(carbonyl) 1.392(6) Å] und **12** [*d*(P–C) 1.715(5); C–C: 1.415(7) Å]. Die lang–kurz–lang Bindungslängensequenz P–C(2)–C(1)–N ist in **2a** ähnlich ausgeprägt wie im Lewis-Säure-Addukt **13** des stabilisierten Ylids Ph₃P=CHC[Me]=O [*d*(P–C) 1.75; C(H)–C(Me) 1.36 Å] oder bei den metallorganischen Yliden des Typs **14** [*d*(P–C) 1.766(11), C–C 1.386(14) Å [13].

Es erscheint gerechtfertigt, die Verbindungen **2** als Beispiele intern Lewis-Säure koordinierter stabilisierter Ylide aufzufassen. Dies kann durch eine hohe Beteiligung der Grenzstruktur **D** beschrieben werden, die hier offenbar thermodynamisch günstige Bindungseigenschaften der η^2 -Iminoacylylid-Komplexe **2** ausdrückt.

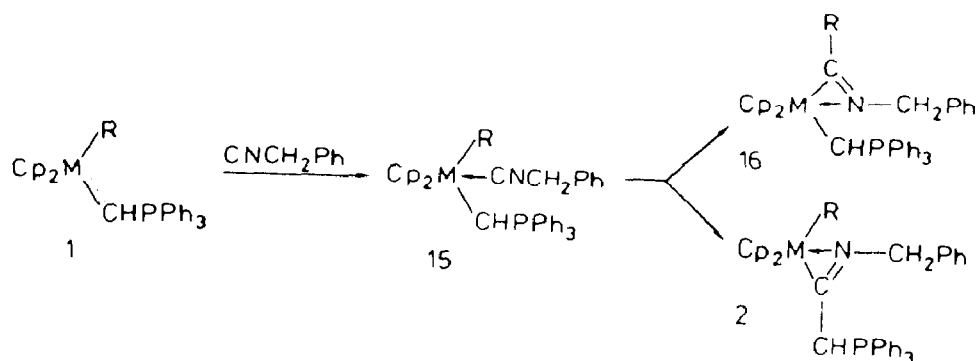


Dabei wirkt sich die Anbindung des Iminoacyl-Stickstoffs an das *d*⁰-konfigurierte Metallzentrum im Falle des Hafniums etwas weniger stark als beim Zirkonium auf das orthogonal angeordnete PCCN π -System aus. Im direkten Vergleich erweist sich bei den Verbindungen **2** die Cp₂ZrPh-Einheit als die intramolekular etwas stärker wirksame Lewis-Säure als die Cp₂HfEt-Gruppierung.

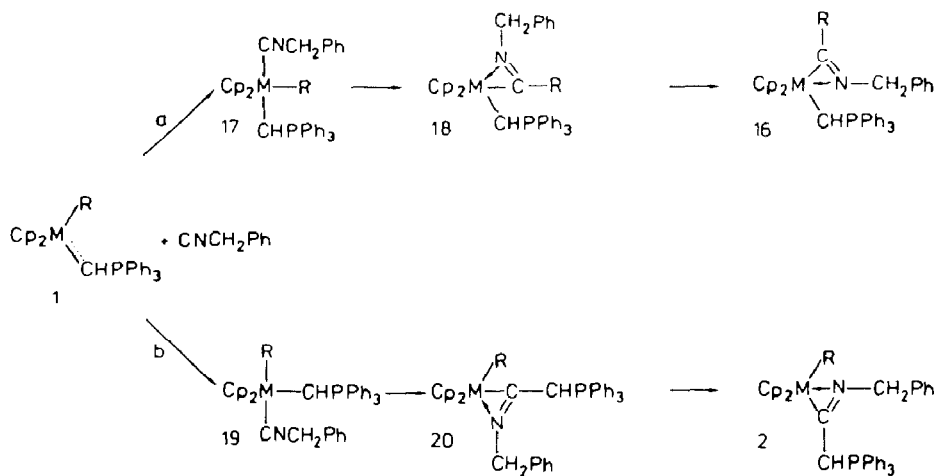
Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse der Konkurrenzexperimente deuten an, daß die Insertion des Isonitrils in die sehr kurzen Metall–C(ylid)-Bindungen der Metallocenylide **1** sowohl thermodynamisch als auch kinetisch begünstigt ist. Die Bildung der stabilen Produkte **2** kann dabei plausibel durch zwei stereochemisch unterschiedliche Wege beschrieben werden. Diese differieren zunächst nur in der Position der Anlagerung des Isonitrils an den *d*⁰-konfigurierten Metallkomplex **1**. Nach Koordination von CNCH₂Ph in der zentralen Position zwischen den Liganden –CHPh₃ und –R könnten im anschließenden entscheidenden CC-Verknüpfungsschritt die isomeren (η^2 -Iminoacyl)metallocene **16** und **2** gebildet werden. In diesem Fall wäre das resultierende Produktverhältnis ein direktes Maß für die relative Wanderungstendenz der um das Isonitril konkurrierenden Liganden bei der “Insertionsreaktion” (s. Schema 1).

Wegen des nachgewiesenen von dieser Beschreibung abweichenden mechanistischen Verlaufs der CO-Insertion in M–C Bindungen bei Cp₂MR₂-Komplexen



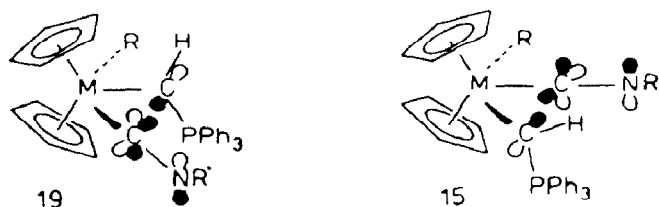
Schema 1



Schema 2

der Metalle der Gruppe 4 [14] muß alternativ dazu ein Reaktionsweg der Bildung von **2** nach einleitender Isonitril-Koordination in lateraler Position am gewinkelten Metallocen in Betracht gezogen werden. Möglicherweise wird dabei das Produkt des Reaktionsweges (a) deshalb nicht beobachtet, weil die Bildung des zu **16** (via **18**) führenden Adduktes **17** sterisch ungünstiger ist als die CNCH_2Ph -Anlagerung an die "offene" Seite des Eduktes (zu **19**) (s. Schema 2).

Zur Bildung der Addukte mit pentakoordiniertem Zentralmetall und 18-Elektronen-Konfiguration ist die Aufhebung der Metall-Kohlenstoff π -Wechselwirkung der Edukte **1** nötig [15]. Es ist denkbar, daß intermediär auftretende Isonitrilkomplexe der formal nicht rückbindungsfähigen d^0 -konfigurierten Zirkonium- und Hafnium-Verbindungen die Konjugationsfähigkeit des ylidischen π -Systems zur Stabilisierung nutzen [16]. Auf diese Weise könnte die Bildung von **19** (aus dem zwangsläufig das beobachtete stabile Endprodukt **2** resultiert) elektronisch gegenüber der Bildung von **17** begünstigt sein.



Der gleiche Effekt könnte allerdings auch bei dem in Schema 1 skizzierten Reaktionsweg auftreten und so auch für den Fall einleitend erfolgreicher Koordination des Isonitrils in zentraler Position [17] eine plausible Erklärung für die im Vergleich festgestellte hohe relative Wanderungstendenz des Metall-gebundenen -CHPh_3 -Liganden liefern.

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argon-Atmosphäre. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch absolutiert. Für weitere allgemeine Angaben siehe [5]. Benzylisonitril (Aldrich) wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Die Metallocenylide **1a–c** wurden wie in der Literatur beschrieben hergestellt [3].

Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Zr(Ph)(CHPh}_3)$ (**1a**) mit Benzylisonitril

Eine Lösung von 0.55 g (0.96 mol) **1a** und 0.12 ml (0.98 mmol) Benzylisonitril in 50 ml Tetrahydrofuran wird für 3 h bei 40 °C gerührt. Die zunächst gelbe Reaktionslösung färbt sich nach kurzer Zeit tiefrot. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der braune Rückstand in wenig Toluol gelöst und unter starkem Rühren mit 50 ml Pentan versetzt. Der orangerote Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet, Ausbeute **2a** 0.53 g (80%), Fp. 154 °C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{C=N})$ 1479 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 4.47 (d, $^2J(\text{PH})$ 27 Hz, 1H, CH=P), 4.93 (s, 2H, NCH_2), 5.41 (s, 10H, Cp), 6.94–7.66 (m, arom. H), 8.18–8.25 (m, 2H, arom. H). $^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol- d_8): δ 48.3 (dd, $^1J(\text{CP})$ 138 Hz, $^1J(\text{CH})$ 150 Hz, CH=P), 49.7 (t, $^1J(\text{CH})$ 138 Hz, NCH_2), 106.5 (d, $^1J(\text{CH})$ 170 Hz, Cp), 209.5 (dd, $^2J(\text{CP})$ 42, $^2J(\text{CH})$ 10 Hz, C=N), (Signale der aromatischen Kohlenstoffatome teilweise durch das Lösungsmittel überlagert). $^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 16.5. Orangefarbene Kristalle für die Kristallstrukturanalyse von **2a** wurden aus einer 1/1/1 Mischung von Toluol, Heptan und Pentan bei –25 °C erhalten.

Elementaranalyse: Gef.: C, 74.22; H, 5.56. $\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{NPZr}$ (691.0) ber.: C, 74.74; H, 5.54%.

Zusätzlich wurde die Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Zr(Ph)(CHPh}_3)$ (**1a**) mit Benzylisonitril unter $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Kontrolle durchgeführt. Dazu wurden ca. 30 mg **1a** in Toluol- d_8 gelöst und auf –78 °C abgekühlt. Die Lösung wurde in einem NMR-Röhrchen mit 10 μl Benzylisonitril versetzt. Von der abgeschmolzenen Probe wurden bei verschiedenen Temperaturen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen. Langsame Reaktion setzte erst oberhalb 0 °C ein. Bei +10 °C wurde nur die direkte Bildung von **2a** registriert.

Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Zr(Et)(CHPh}_3)$ (**1b**) mit Benzylisonitril

Eine Lösung von 0.05 g (0.095 mmol) **1b** und 0.012 ml (0.10 mmol) Benzylisonitril in 20 ml Toluol wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Toluols im Vakuum wird der ölige Rückstand mit 10 ml Pentan versetzt und die Mischung über Nacht heftig gerührt. Nach dem Dekantieren wird das gelbe Pulver erneut mit 10 ml Pentan versetzt, die Lösung filtriert, der

Rückstand mit 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet, Ausbeute an **2b** 0.05 g (82%). IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1495 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 1.34 (q, $^3J(\text{HH})$ 7.7 Hz, 2H, CH_2); 1.99 (t, $^3J(\text{HH})$ 7.7 Hz, 3H, CH_3); 4.44 (d, $^2J(\text{HP})$ 29 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{P}$); 4.80 (s, br, 2H, NCH_2); 5.41 (s, 10H, Cp); 6.94–7.24 und 7.44–7.63 (m, arom. H). $^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 19.0 (q, $^1J(\text{CH})$ 121 Hz, CH_3), 22.4 (t, $^1J(\text{CH})$ 118 Hz, CH_2), 47.4 (dd, $^1J(\text{CP})$ 138, $^1J(\text{CH})$ 151 Hz, $\text{HC}=\text{P}$), 48.3 (t, $^1J(\text{CH})$ 135 Hz, NCH_2), 105.7 (d, $^1J(\text{CH})$ 169 Hz, Cp), 208.1 (dd, $^2J(\text{CP})$ 42 Hz), (Signale der aromatischen Kohlenstoffatome teilweise durch das Lösungsmittel überlagert). $^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 17.0.

Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{Et})(\text{CHPh})_3$ (**1c**) mit Benzylisonitril

Eine Lösung von 0.30 g (0.48 mmol) **1c** in einer Mischung von 60 ml Hexan und 20 ml Toluol wird mit 0.06 ml (0.50 mol) Benzylisonitril versetzt und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der resultierende orangefarbene Niederschlag wird abfiltriert, in wenig Toluol gelöst und mit 50 ml Pentan versetzt. Unter starkem Rühren fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der abfiltriert und einmal mit Pentan gewaschen wird. Ausbeute an **2c** 0.27 g (74%), Fp. 143 °C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1489 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 1.21 (q, $^3J(\text{HH})$ 7.5 Hz, 2H, CH_2), 2.06 (t, $^3J(\text{HH})$ 7.5 Hz, 3H, CH_3), 4.56 (d, $^2J(\text{HP})$ 29 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{P}$), 4.79 (s, 2H, NCH_2), 5.39 (s, 10H, Cp), 6.94–7.63 (m, arom. H). $^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 18.7 (q, $^1J(\text{CH})$ 121 Hz, CH_3), 22.7 (t, $^1J(\text{CH})$ 124 Hz, CH_2), 47.4 (dd, $^1J(\text{CP})$ 137 Hz, $^1J(\text{CH})$ 150 Hz, $\text{HC}=\text{P}$), 47.8 (t, $^1J(\text{CH})$ 134 Hz, NCH_2), 105.2 (d, $^1J(\text{CH})$ 172 Hz, Cp), 213.5 (dd, $^2J(\text{CP})$ 44 Hz, $^2J(\text{CH})$ 7 Hz, $\text{C}=\text{N}$), (Signale der aromatischen Kohlenstoffatome teilweise durch das Lösungsmittel überlagert). $^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 17.3. Kristalle für die Kristallstrukturanalyse von **2c** wurden durch Umkristallisation aus Toluol/Hexan (1/10) erhalten.

Elementaranalyse: Gef.: C, 64.19; H, 5.46; N, 1.83; $\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{NPHf}$ (730.15) ber.: C, 64.15; H, 5.25; N, 1.91%.

Kristallstrukturanalysen von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ph})[\eta^2\text{-N}(\text{CH}_2\text{Ph})=\text{C}(\text{CHPh})_3]$ (**2a**) und $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{C}_2\text{H}_5)[\eta^2\text{-N}(\text{CH}_2\text{Ph})=\text{C}(\text{CHPh})_3]$ (**2c**)

Gelbe Kristalle der Verbindungen **2a** und **2c** wurden unter Stickstoff eingeschmolzen. Die Datensammlung erfolgte wie in [18] beschrieben mit einem Picker Diffraktometer bei 21 °C. Die Intensitätsdaten wurden hinsichtlich Lorentz-Polarisation und im Falle von **2c** zusätzlich hinsichtlich Absorption (Programm DTALIB) und Extinktion [19] korrigiert.

Die Strukturklärung [20] erfolgte nach Schweratommethode. Nachfolgende Fouriersynthesen lieferten die Lagen der Nichtwasserstoffatome. Die Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert. Full-matrix-least-squares Verfeinerung (mit anisotropen Faktoren der Nichtwasserstoffatome, x, y, z -Koordinaten der Wasserstoffatome) ergab für **2a** einen R -Wert von 0.066, für **2c** von 0.049. Restelektronendichten in der Nähe der Schweratome 0.6 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ (**2a**) bzw. 1.0 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ (**2c**).

Konkurrenzexperimente

Die Metallocenylide $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{Et})(\text{CHPh})_3$ (**1c**) und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{CHPh})_3$ (**1b**) wurden im Verhältnis 2.5/1 in Benzol- d_6 gelöst. Die Lösung wurde im NMR-Röhrchen bei 0 °C mit einem Überschuss Benzylisonitril (4 μl) versetzt und das

Röhrchen abgeschmolzen. Die Bildung der Produkte **2c** und **2b** wurde im ^1H -NMR-Spektrum (25°C) verfolgt, Reaktionszeit (min)/Produktverhältnis **2b**:**2c**: 6/1.88: 1; 22/2.13: 1; 62/1.95: 1; 93/1.96: 1; 123/2.07: 1; 158/2.18: 1; 189/2.15: 1. Aus dem Experiment geht hervor, daß die Geschwindigkeit der Reaktion des Zirconocenylids **1b** mit Benzylisonitril circa fünfmal größer ist als die des Hafnocenylids **1c**.

Die Metallocenylide $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{CHPh}_3)$ (**1b**) und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ph})(\text{CHPh}_3)$ (**1a**) wurden im Verhältnis 1.25/1 in Benzol- d_6 gelöst und in ein NMR-Röhrchen überführt. Die Lösung wurde bei 0°C mit einem Überschuß Benzylisonitril ($5\ \mu\text{l}$) versetzt und das Röhrchen abgeschmolzen. Die Bildung von **2b** und **2a** wurde im ^1H -NMR-Spektrum bei 25°C verfolgt, Reaktionszeit (min)/Verhältnis der Edukte **1b**:**1a**: 0/1.25: 1; 5/1.00: 1; 8/0.90: 1; 13/0.79: 1; 16/0.73: 1; 30/0.62: 1; 43/0.56: 1; 52/0.42: 1; 60/0.42: 1; 85/0.31: 1.

Das Metallocenylid $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{CHPh}_3)$ (**1b**) und das Insertionsprodukt **2a** wurden im Verhältnis 1/2 in Benzol- d_6 gelöst. Die Lösung wurde bei 5°C in ein NMR-Röhrchen überführt und das Röhrchen abgeschmolzen. ^1H -NMR-spektroskopisch konnte auch nach Thermolyse bis 90°C (30 min) kein Anzeichen für den Austausch von Benzylisonitril festgestellt werden.

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung (G.E.) und der NATO (grant Nr. 86/346).

Literatur

- 1 J.C. Baldwin, N.L. Keder, C.E. Strouse und W.C. Kaska, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 1289; W.C. Kaska, Coord. Chem. Rev., 48 (1983) 1.
- 2 (a) H. Schmidbaur, R. Pichl und G. Müller, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 395; H. Schmidbaur, R. Pichl und G. Müller, Angew. Chem., 98 (1986) 572; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25 (1986) 574; H. Schmidbaur, R. Pichl und G. Müller, Chem. Ber., 120 (1987) 39 und dort zitierte Literatur; (b) K.I. Gell und J. Schwartz, Inorg. Chem., 19 (1981) 3207; G.W. Rice, G.B. Ansell, M.A. Modrick und S. Zentz, Organometallics, 2 (1983) 154.
- 3 (a) G. Erker, P. Czisch und R. Mynott, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 1177; (b) G. Erker, P. Czisch, C. Krüger und J.M. Wallis, Organometallics, 4 (1985) 2059; (c) G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, Y.-H. Tsay und C. Krüger, Organometallics, 4 (1985) 1310; (d) G. Erker, P. Czisch und R. Mynott, J. Organomet. Chem., 334 (1987) 91; (e) 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; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25 (1986) 639; (f) G. Erker, U. Dorf, P. Czisch und J.L. Petersen, Organometallics, 5 (1986) 668.
- 4 K. Kropp und G. Erker, Organometallics, 1 (1982) 1246; G. Erker und K. Kropp, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 3659; G. Erker und K. Kropp, J. Organomet. Chem., 194 (1980) 45; S.L. Buchwald, B.T. Watson und J.C. Huffman, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 7411 und dort zitierte Literatur.
- 5 (a) U. Dorf, K. Engel und G. Erker, Angew. Chem., 94 (1982) 916; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 913; G. Erker, U. Dorf und A. Rheingold, Organometallics, 7 (1988) 138; (b) vergl. S.A. Cohen, P.R. Auburn und J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 1136.
- 6 F. Calderazzo, Angew. Chem., 89 (1977) 305; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 299; H. Berke und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 7224 und dort angegebene Literatur.
- 7 (a) L.D. Durfee, A.K. McMullen und I.P. Rothwell, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 1463; B.K. Campion, J. Falk und T.D. Tilley, *ibid.*, 109 (1987) 2049; W. Frömberg und G. Erker, J. Organomet. Chem., 280 (1985) 355; (b) M. Bochmann, L.M. Wilson, M.B. Hursthouse und R.L. Short,

- Organometallics, 6 (1987) 2556; (c) M.D. Curtis und J. Real, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 4668; L.R. Chamberlain, I.P. Rothwell und J.C. Huffman, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1986) 1203; A.M. Carrier, J.G. Davidson, E.K. Barefield und D.V. van Derveer, Organometallics, 6 (1987) 454; K.H. den Haan, G.A. Luinstra, A. Meetsma und J.H. Teuben, *ibid.*, 6 (1987) 1509; K.G. Moloy, P.J. Fagan, J.M. Manriquez und T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 56; (d) R.D. Adams, D.F. Chodosh, N.M. Golembeski und E.C. Weissman, J. Organomet. Chem., 172 (1979) 251; R.A. Adams und D.F. Chodosh, Inorg. Chem., 17 (1978) 41 und in diesen Arbeiten zitierte Literatur.
- 8 P. Hofmann, P. Stauffert, K. Tatsumi, A. Nakamura und R. Hoffmann, Organometallics, 4 (1985) 404; J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 4440; Siehe auch: K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, R. Hoffmann, K.G. Moloy und T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 4467.
 - 9 Vergl. G. Erker, R. Schlund und C. Krüger, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1986) 1403.
 - 10 W.E. Hunter, D.C. Hrnair, R.V. Bynum, R.A. Pentilla und J.L. Atwood, Organometallics, 2 (1983) 750; C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf und K. Engel, Organometallics, 3 (1985) 215.
 - 11 G.S. Bristow, M.F. Lappert, J.L. Atwood und W.E. Hunter, unveröffentlicht, zitiert in D.J. Cardin, M.F. Lappert, C.L. Raston (Hrsg.), Chemistry of Organozirconium and -Hafnium Compounds, Wiley, New York, 1986, S. 223; L.R. Chamberlain, L.D. Durfee, P.E. Fanwick, L. Kobriger, S.L. Latesky, A.K. McMullen, I. P. Rothwell, K. Folting, J.C. Huffman, W.E. Streib und R. Wang, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 390; A.K. McMullen, I.P. Rothwell und J.C. Huffman, *ibid.*, 107 (1985) 1072; D.L. Reger, M.E. Tarquini und L. Lebioda, Organometallics, 2 (1983) 1763.
 - 12 (a) H.L. Ammon, G.L. Wheeler und P.H. Watts, Jr., J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 6158; A.J. Speziale und K.W. Ratts, *ibid.*, 87 (1965) 5603; A.F. Cameron, F.D. Duncanson, A.A. Freer, V.W. Armstrong und R. Ramage, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, (1975) 1030; (b) J.C.J. Bart, J. Chem. Soc. (B), (1969) 350.
 - 13 (a) J. Buckle, P.G. Harrison, T.J. King und J.A. Richards, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1972) 1104; (b) W. Malisch, H. Blau und U. Schubert, Angew. Chem., 92 (1980) 1065.
 - 14 G. Erker und F. Rosenfeldt, Angew. Chem., 90 (1978) 640; G. Erker und F. Rosenfeldt, J. Organomet. Chem., 188 (1980) C1; G. Erker, Acc. Chem. Res., 17 (1984) 103.
 - 15 J.W. Lauher und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 1729 und dort zitierte Arbeiten.
 - 16 Ähnliche Effekte werden zur Stabilisierung von Carbonyl-Komplexen d^0 -konfigurierter Metallzentren diskutiert: L. Zhu und N.M. Kostic, J. Organomet. Chem., 335 (1987) 395; J.A. Marsella, C.J. Curtis, J.E. Bercaw und K.G. Caulton, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 7244; H.H. Brintzinger, J. Organomet. Chem., 171 (1979) 337.
 - 17 P.T. Wolczanski, R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 218; P.T. Wolczanski und J.E. Bercaw, Acc. Chem. Res., 13 (1986) 121.
 - 18 S.B. Jones und J.L. Petersen, Inorg. Chem., 20 (1981) 2889.
 - 19 W.H. Zachariasen, Acta Crystallogr., 23 (1967) 558; P. Coppens und W.C. Hamilton, Acta Crystallogr., Sect. A, 26 (1970) 71.
 - 20 Computer Programm siehe: G.A. Nicholson, J.L. Petersen und B.J. McCormick, Inorg. Chem., 19 (1980) 195.