

## Ethylkomplexe des Zirkonocens

Helmut G. Alt\* und Christine E. Denner

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth Universitätsstr. 30, D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 7. Februar 1990)

### Abstract

The ethylene complex  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$  (1) reacts readily with a variety of substrates: alcohols ROH (R = Me, Et, Ph) give the alkoxy ethyl complexes  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{OR})$ , the mercaptan  ${}^t\text{BuSH}$  gives the thiolate ethyl complex  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{S}^t\text{Bu})$ , water gives the dinuclear oxo-bridged complex  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})]_2\mu\text{-O}$ , and the acids HX (X = Cl, H(O)CO, and the  $\text{CH}_3(\text{O})\text{CO}$ ,  $\text{CF}_3(\text{O})\text{CO}$ ) give the complexes  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})\text{X}$  and  $\text{Cp}_2\text{ZrX}_2$ . The reaction of  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})[\text{OC}(\text{O})\text{H}]$  with water gives the dinuclear  $\{\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{OC}(\text{O})\text{H}]\}_2\mu\text{-O}$ .  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{S}^t\text{Bu})$  reacts with HX (X = H(O)CO,  $\text{CH}_3(\text{O})\text{CO}$ ) and ROH to yield the carboxylate ethyl complexes  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})\text{X}$  and the alkoxy ethyl complexes  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{OR})$ .

### Zusammenfassung

Der Ethylenkomplex  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$  (1) reagiert bereitwillig mit einer Reihe von Substraten: mit Alkoholen ROH (R = Me, Et, Ph) entstehen die Alkoxy-Ethylkomplexe  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{OR})$ , mit dem Mercaptan  ${}^t\text{BuSH}$  der Thiolat-Ethylkomplex  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{S}^t\text{Bu})$ , mit Wasser der Oxo-verbrückte Zweikernkomplex  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})]_2\mu\text{-O}$ , mit Säuren HX (X = Cl, H(O)CO,  $\text{CH}_3(\text{O})\text{CO}$ ,  $\text{CF}_3(\text{O})\text{CO}$ ) die Komplexe  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})\text{X}$  und  $\text{Cp}_2\text{ZrX}_2$ .  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})[\text{OC}(\text{O})\text{H}]$  reagiert mit Wasser zum zweikernigen Komplex  $\{\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{OC}(\text{O})\text{H}]\}_2\mu\text{-O}$ ,  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{S}^t\text{Bu})$  mit HX bzw. ROH zum Carboxylat-Ethylkomplex  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})\text{X}$  bzw. zum Alkoxy-Ethylkomplex  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{OR})$ .

### Einleitung

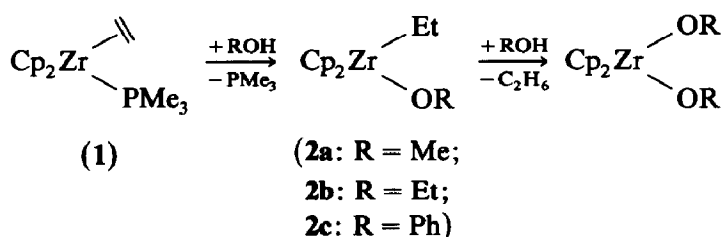
Metallorganische Verbindungen mit Metallen der 4. Nebengruppe sind als potentielle Katalysatoren für Polymerisationsreaktionen [1–3] und als Komponenten für organische Synthesen [4–6] von großem Interesse. Die Methylkomplexe  $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$  (M = Ti, Zr, Hf) haben sich als gute Modellverbindungen für Insertionsreaktionen in die Metall-Kohlenstoff-Bindung erwiesen [7,8].

Wir haben kürzlich gezeigt, daß der Ethylenkomplex  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$  (1) [9] mit Alkinen, 1,2-Dihydroxybenzol und Kohlendioxid fünfgliedrige Metallacyclen [10,11], mit Alkoholen dagegen Alkoxy-Ethylkomplexe bildet [10]. In dieser Arbeit berichten wir über die Darstellung und Reaktivität von Ethylkomplexen des Zirkonocens.

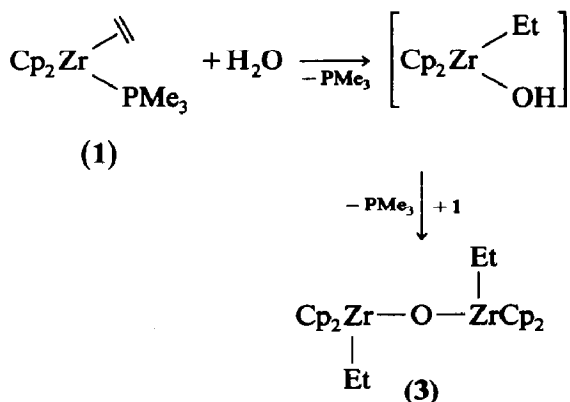
## Ergebnisse und Diskussion

### Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ mit Alkoholen und Wasser

Der Ethylenkomplex  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$  (1) reagiert mit einer äquimolaren Menge Alkohol ROH (R = Me, Et, Ph) in Lösung zu monomeren Alkoxy-Ethylkomplexen, die mit überschüssigem Alkohol zu den schon bekannten Dialkoxykomplexen  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OR})_2$  weiterreagieren.

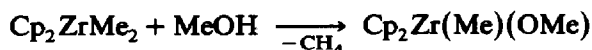


Mit Wasser bildet 1 den sauerstoffverbrückten Zweikernkomplex 3.



Bei dieser Umsetzung wird der monomere Hydroxy-Ethylkomplex  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{OH})$  als Zwischenverbindung angenommen, der aber im Gegensatz zu  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ph})(\text{OH})$  [12] und  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OH})_2$  [13] nicht stabil ist. Auch der Ethylenkomplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4)$  [14] reagiert analog wie 1 mit Alkoholen und Wasser zu den entsprechenden Ethylkomplexen [15].

Alkoxy-Alkylkomplexe des Zirkonocens [8,16] sind bisher nur wenige bekannt und wurden meist durch Umsetzung des Bis-Methylkomplexes mit einem Äquivalent Alkohol hergestellt [8]. z.B.:

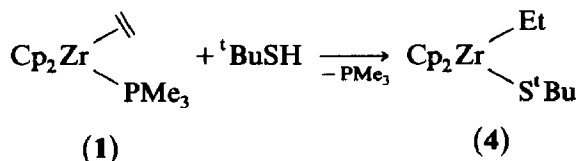


Die bisher untersuchten Alkoxykomplexe des Zirkonocens sind Bis-Alkoxykomplexe vom Typ  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OR})_2$  (R = H, Me, Et, Ph) [17–20] oder Alkoxy-Halogenverbindungen der Zusammensetzung  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OR})\text{X}$  (X = F, Cl, Br, I)

[17,21–23]. Auch vom Titan wurden bis auf wenige Ausnahmen [15] nur Bis-Alkoxy- [24] bzw. Alkoxy-Halogenkomplexe [13,24–26] beschrieben.

*Umsetzung von  $Cp_2Zr(C_2H_4)(PMe_3)$  mit  $^tBuSH$*

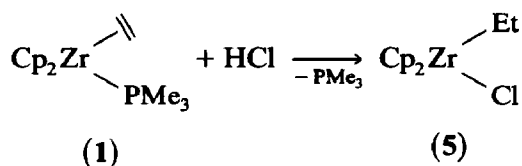
Bei der Umsetzung von  $Cp_2Zr(C_2H_4)(PMe_3)$  (1) mit der äquimolaren Menge  $^tBuSH$  entsteht der Thiolat-Ethylkomplex  $Cp_2Zr(Et)(S^tBu)$  (4).



Der Reaktionsmechanismus sollte dem der Umsetzung von 1 mit Alkoholen gleichen. Als Thiolat-Komplexe des Zirkonocens sind  $Cp_2Zr(S^tBu)_2$  [27,28] und der sauerstoffverbrückte Zweikernkomplex  $[Cp_2Zr(S^tBu)]_2\mu\text{-O}$  [29] erwähnenswert.

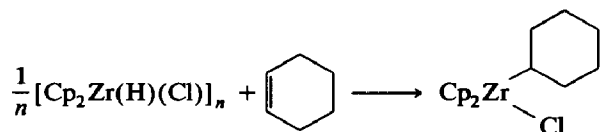
*Umsetzungen von  $Cp_2Zr(C_2H_4)(PMe_3)$  mit Säuren  $HX$  ( $X = Cl, H(O)CO, CH_3(O)CO, CF_3(O)CO$ )*

Mit einem Äquivalent gasförmigem HCl reagiert  $Cp_2Zr(C_2H_4)(PMe_3)$  (1) zu  $Cp_2Zr(Et)(Cl)$  (5).

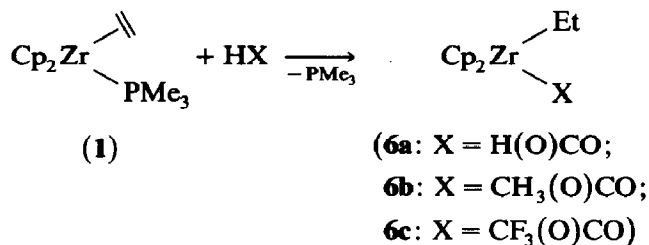


Der Komplex 5 wurde schon vor einiger Zeit auf anderem Weg hergestellt, jedoch nicht NMR-spektroskopisch charakterisiert [30].

Derartige Chloro-Alkylkomplexe [30,31] sind auch durch die Umsetzung des Chloro-Hydridkomplexes  $[Cp_2Zr(H)(Cl)]_n$  mit Alkenen zugänglich [32]. Z.B.

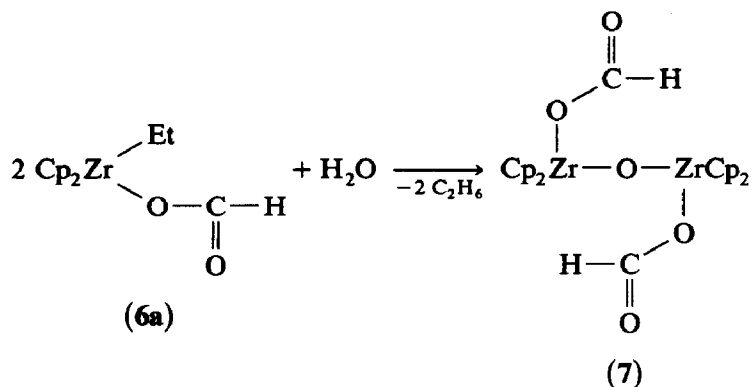


Bei der Reaktion von 1 mit Carbonsäuren entstehen entsprechende Carboxylat-Ethylkomplexe.

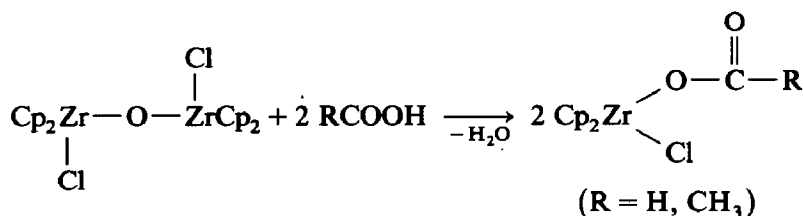


Das Produkt 6c konnte nur  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisch charakterisiert werden. Der Komplex 6a reagiert mit Spuren von Wasser zum sauerstoffverbrückten Zwei-

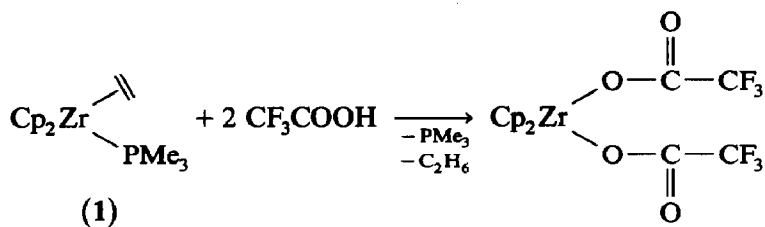
## kernkomplex 7.



Biscarboxylatverbindungen des Typs  $\text{Cp}_2\text{M}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$  existieren sowohl vom Zirkonium [33,34] als auch vom Titan [35]. Gemischte Komplexe der Zusammensetzung  $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{OC}(\text{O})\text{R}](\text{X})$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) sind nur für  $\text{X} = \text{Chlor}$  und  $\text{Brom}$  bekannt [34,36,37]. So reagiert z.B. der sauerstoffverbrückte Zweikernkomplex  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}]_2\text{O}$  [21,24] mit Carbonsäuren zu Chlorocarboxylatkomplexen [36].

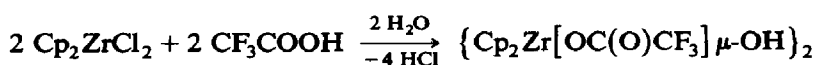


Mit einem Überschuß an  $\text{CF}_3\text{COOH}$  reagiert **1** zum schon bekannten  $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]_2$  [34]:



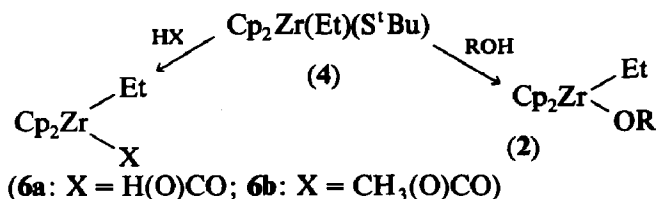
Im Gegensatz dazu entstehen bei der Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  mit Salzen von Monocarbonsäuren keine  $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ -Komplexe, sondern unter Eliminierung von Cyclopentadienylliganden bevorzugt dreikernige ionische Komplexe der Zusammensetzung  $\{[\text{CpZr}(\mu_2\text{-O})(\mu_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{COO})]_3\mu_3\text{-O}\}^+ [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}]^- \cdot \text{OEt}_2$  [38].

Lediglich bei der Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  in wässriger Chloroformlösung gelingt es, einen zweikernigen, Hydroxy-verbrückten Carboxylatkomplex zu erhalten [39].



Umsetzungen von  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{S}^i\text{Bu})$  (**4**) mit Alkoholen  $\text{ROH}$  ( $R = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ) und Carbonsäuren  $\text{HX}$  ( $X = \text{H}(\text{O})\text{CO}, \text{CH}_3(\text{O})\text{CO}$ )

Bei der Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{S}^i\text{Bu})$  (**4**) mit Alkoholen oder Carbonsäuren entstehen die bereits erwähnten Alkoxy-Ethylverbindungen **2** bzw. die Carboxylat-Ethylverbindungen **6**.

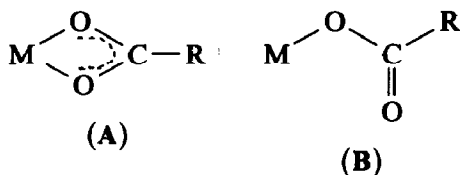


Die Stabilität des  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})$ -Fragments dominiert offenbar über die des  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{S}^i\text{Bu})$ -Rests.

### Spektroskopische Charakterisierung

#### IR-Spektren

Von den dargestellten Komplexen weisen nur **6** und **7** im Carbonylbereich Absorptionen auf. So zeigen **6a** und **6b** bei  $1564$  bzw.  $1537 \text{ cm}^{-1}$  je eine Bande, die von einer symmetrischen  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung stammt und bei  $1424$  bzw.  $1470 \text{ cm}^{-1}$  je eine Bande, die auf eine asymmetrische  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung zurückgeführt wird. Der Zweikernkomplex **7** ergibt eine  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bei  $1654 \text{ cm}^{-1}$ . Die Lage der Banden spricht dafür, daß bei den Komplexen **6** der Carboxylat-Bindungstyp **A** bevorzugt wird, während beim Zweikernkomplex **7** der Estertyp **B** vorherrscht.



Als Referenz-Komplexverbindungen für den Fall **A** kann  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]$  ( $\nu(\text{CO}) = 1528 \text{ cm}^{-1}$ ) [36], für den Fall **B** können  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrOC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_8(\text{O})\text{CO}$  ( $\nu(\text{CO}) = 1660 \text{ cm}^{-1}$ ) [40] und  $\text{Cp}_2\text{ZrC}_2\text{H}_4(\text{O})\text{CO}$  ( $\nu(\text{CO}) = 1687 \text{ cm}^{-1}$ ) [10] angeführt werden.

#### $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Produkte **2–6** lassen aufgrund des Aufspaltungsmusters der Signale eine eindeutige Identifizierung zu (vgl. Tab. 1). Die Cp-Signale der Komplexe liegen zwischen  $5.66$  und  $5.82 \text{ ppm}$ . Der Ethyl-Ligand weist erwartungsgemäß ein Quartett- und Triplettsignal auf, doch erscheint dabei das Quartettsignal der Methylengruppe – aufgrund der Abschirmung durch das Metall – bei höherem Feld als das Triplettsignal der Methylgruppe.

#### $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren

Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten ergänzen die  $^1\text{H-NMR}$ -Befunde und erlauben eine eindeutige Charakterisierung der Produkte (vgl. Tab. 2). Alle Komplexe zeigen für die

Tabelle 1

<sup>1</sup>H-NMR-Daten <sup>a</sup> der Komplexe 2–7

Komplex	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{CH}_2)^e$ ( $J(\text{HH})$ Hz)	$\delta(\text{CH}_3)^e$ ( $J(\text{HH})$ Hz)	$\delta(\text{Ligand})$ ( $J(\text{HH})$ Hz)
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)$ ( <b>2a</b> )	5.74	0.76(q) (7.7)	1.50(t) (7.7)	$\text{OCH}_3$ : 3.65(s)
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ( <b>2b</b> )	5.75	0.96(q) (7.6)	1.49(t) (7.6)	$\text{OCH}_2$ : 3.79(6.9); $\text{CH}_3$ : 0.98(t) (6.9)
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_5)$ ( <b>2c</b> )	5.73	1.10(q) (7.5)	1.53(t) (7.5)	$\text{OC}_6\text{H}_5$ : 7.13–6.50(5,m)
$[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{O}$ ( <b>3</b> )	5.73	0.86(q) (7.6)	1.49(t) (7.6)	
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{S}^i\text{Bu})$ ( <b>4</b> )	5.82	0.77(q) (6.0)	1.49(t) (6.0)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ : 1.53(9,s)
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})$ ( <b>5</b> )	5.74	1.02(q) (7.7)	1.39(t) (7.7)	
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)[\text{OC}(\text{O})\text{H}]^b$ ( <b>6a</b> )	5.67	0.96(q) (6.0)	1.43(t) (6.0)	$\text{OC}(\text{O})\text{H}$ : 7.90(s)
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]^c$ ( <b>6b</b> )	5.71	0.99(q) (6.0)	1.49(t) (6.0)	$\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ : 1.58(s)
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$ ( <b>6c</b> )	5.66	0.96(q) (7.5)	1.31(t) (7.5)	
$\{\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{OC}(\text{O})\text{H}]\}_2\text{O}^d$ ( <b>7</b> )	6.00			$\text{OC}(\text{O})\text{H}$ : 8.39(s)

<sup>a</sup> In Toluol-*d*<sub>8</sub>, bei 20 °C,  $\delta$ (ppm), rel. Toluol ( $\delta$  2.09 ppm). <sup>b</sup> IR:  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1564, 1424  $\text{cm}^{-1}$  (in Toluol).<sup>c</sup> IR:  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1537, 1470  $\text{cm}^{-1}$  (in Toluol). <sup>d</sup> IR:  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1654  $\text{cm}^{-1}$  (in Toluol). <sup>e</sup> s = Singulett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett.

Tabelle 2

<sup>13</sup>C-NMR-Daten <sup>a</sup> der Komplexe 2–7

Komplex	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{Ligand})$
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)$ ( <b>2a</b> )	110.3	32.0	17.5	$\text{OCH}_3$ : 61.3
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ( <b>2b</b> )	110.2	31.8	17.7	$\text{OCH}_2$ : 68.6; $\text{CH}_3$ : 20.1
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_5)$ ( <b>2c</b> )	111.1	35.9	17.6	$\text{OC}_6\text{H}_5$ : 165.4/129.5/119.5/118.2
$[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{O}$ ( <b>3</b> )	110.7	33.9	17.6	
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{S}^i\text{Bu})$ ( <b>4</b> )	110.1	41.5	14.2	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ : 47.5; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ : 36.4
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})$ ( <b>5</b> )	112.4	46.5	18.5	
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)[\text{OC}(\text{O})\text{H}]$ ( <b>6a</b> )	111.4	43.6	16.8	$\text{OC}(\text{O})$ : 175.4
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]$ ( <b>6b</b> )	111.1	42.5	16.8	$\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ : 187.3; $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ : 22.6
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$ ( <b>6c</b> )	112.4			
$\{\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{OC}(\text{O})\text{H}]\}_2\text{O}$ ( <b>7</b> )	113.6			$\text{OC}(\text{O})$ : 166.1

<sup>a</sup> In Toluol-*d*<sub>8</sub>, bei 20 °C,  $\delta$ (ppm), rel. Toluol ( $\delta$  20.4 ppm).

beiden Cp-Liganden erwartungsgemäß nur ein Signal im Bereich von 110.1–113.6 ppm. Von den Ethylliganden erscheinen die CH<sub>2</sub>-Signale im Bereich von 31.8–46.5 ppm, die CH<sub>3</sub>-Signale zwischen 14.2–18.5 ppm. Diese im Vergleich zu den <sup>1</sup>H-NMR-Befunden umgekehrten Abschirmungsverhältnisse werden auf einen verstärkten  $\sigma$ -*para*-Term der CH<sub>2</sub>-Kohlenstoffatome zurückgeführt. Die Signale der Alkoxy-Kohlenstoffatome werden im erwarteten Bereich beobachtet. Die <sup>13</sup>C-Signale der Carboxylatliganden von **6a** bzw. **6b** erscheinen bei  $\delta$  175.4 bzw. 187.3 ppm und liegen damit in einem ähnlichen Bereich wie die entsprechenden Signale von  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]$  ( $\delta$  187.1 ppm [36]). Lediglich der sauerstoffverbrückte Zweikernkomplex **7** besitzt ein deutlich nach höherem Feld ( $\delta$  166.1 ppm) verschobenes Signal.

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in Argon-Atmosphäre unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei und

frisch destilliert. Die spektroskopische Charakterisierung erfolgte mit folgenden Instrumenten: IR: Perkin Elmer 983G, NMR: Jeol FX 90Q bzw. Bruker AC 300. Die Ausgangsverbindung  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$  (**1**) [9] wurde nach Literaturangabe dargestellt.

*Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{OR})$  (**2a–c**) bzw.  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{S}'\text{Bu})$  (**4**)*

200 mg (0.61 mmol)  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$  (**1**) werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst, zur Lösung wird dann unter Rühren eine äquimolare Menge Alkohol bzw. Thiol gegeben. Dabei verfärbt sich die orange Lösung hellgelb. Das Tetrahydrofuran wird im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert.

Die Pentanlösung wird eingengt und auf Trockeneis gestellt. Dabei fällt das Produkt flockig aus. Die Lösung wird dekantiert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Die Alkoxy-Ethylverbindungen **2** sind farblos, die Thiolat-Ethylverbindung **4** ist gelb gefärbt. Ausbeuten: 30–45%.

**2b**: Fp: 85 °C. Gef.: C, 55.99; H, 5.59.  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OZr}$  (295.51) ber.: C, 56.95; H, 6.78%.

**4**: Fp: 76 °C. Gef.: C, 56.35; H, 7.29.  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{SZr}$  (339.64) ber.: C, 56.64; H, 7.08%.

*Darstellung von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})]_2\text{O}$  (**3**)*

150 mg (0.46 mmol) **1** werden in 30 ml Toluol gelöst und die Lösung auf 0 °C abgekühlt. Unter Rühren wird die äquimolare Menge Wasser zugegeben, wobei sich die orange Lösung hellgelb verfärbt. Das Toluol wird im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand mit Pentan gewaschen und anschließend in Toluol gelöst. Die Lösung wird eingengt und in kaltes Pentan getropft. Dabei fällt das Produkt aus. Die Lösung wird dekantiert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 52%. Zers.: 150 °C. Gef.: C, 56.01; H, 6.00.  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{OZr}_2$  (516.91) ber.: C, 55.81; H, 5.81%.

*Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})\text{X}$  (**6a–c**)*

200 mg (0.61 mmol) **1** werden in Toluol gelöst und bei 0 °C mit einer in Tetrahydrofuran gelösten äquimolaren Menge Säure versetzt. Nach 10 Minuten Reaktionszeit hat sich die Lösung von orange nach hellgelb verfärbt und das Toluol/Tetrahydrofuran-Gemisch wird im Hochvakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit Pentan extrahiert, eingengt und auf Trockeneis gestellt. Dabei fällt das Produkt **6** aus. Die Lösung wird dekantiert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Ausbeuten: ca. 70%. **6b**: Fp: 95 °C. MS (70 eV) *m/e* 308 ( $M^+$ ), 279 ( $\text{Cp}_2\text{ZrOC}(\text{O})\text{CH}_3^+$ ), 235 ( $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3^+$ ), 220 ( $\text{Cp}_2\text{Zr}^+$ ).

*Darstellung von  $\{\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{OC}(\text{O})\text{H}]\}_2\text{O}$  (**7**)*

100 mg (0.33 mmol)  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})[\text{OC}(\text{O})\text{H}]$  werden in 20 ml Toluol gelöst und mit einer äquimolaren Menge Wasser versetzt. Nach 5 min wird das Toluol im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand mit Pentan gewaschen und erneut in Toluol gelöst. Beim Eintropfen in kaltes Pentan fällt das Produkt flockig aus. Die Lösung wird dekantiert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 48%. Fp: 110 °C. Gef.: C, 47.62; H, 4.13.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Zr}_2$  (548.79) ber.: C, 48.17; H, 4.01%.

## Dank

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

## Literatur

- 1 R.J.H. Clark, J.A. Stockwell und J.D. Wilkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 120.
- 2 D.G.H. Ballard, W.H. Janes und T. Medinger, *J. Chem. Soc. B*, (1968) 1168.
- 3 D.G.H. Ballard, E. Janes und A.J.P. Pioli, *Makromol. Chem.*, 148 (1971) 176.
- 4 C.A. Bertelo und J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 262.
- 5 D.C. van Horn und E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2252.
- 6 E. Negishi und T. Takahashi, *Aldrichimica Acta*, 2 (1985) 31.
- 7 P.C. Wailes, H. Weigold und A.P. Bell, *J. Organomet. Chem.*, 33 (1971) 181.
- 8 P.C. Wailes, H. Weigold und A.P. Bell, *J. Organomet. Chem.*, 34 (1972) 155.
- 9 H.G. Alt und C.E. Denner, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C83.
- 10 H.G. Alt und C.E. Denner, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) C15.
- 11 H.G. Alt und C.E. Denner, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 53.
- 12 E.M. Brainina, G.G. Dvoryantseva, R.K. Freidlina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 156 (1964) 1375.
- 13 M.A. Chaudhari und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 838.
- 14 H.G. Alt, K.-H. Schwind, M.D. Rausch und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) C7.
- 15 G.S. Herrmann, H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, JOM20817.
- 16 G. Erker, K. Kropp, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *Organometallics*, 2 (1983) 1555.
- 17 D.R. Gray und C.H. Brubaker, Jr., *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2143.
- 18 K. Andrä und E. Hille, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 169.
- 19 M.K. Minacheva und E.M. Brainina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1972) 139.
- 20 E.M. Brainina, L.A. Fedorov und M.K. Minacheva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 196 (1971) 1085.
- 21 E.M. Brainina, R.K. Freidlina und A.N. Nesmeyanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 154 (1964) 1113.
- 22 S.L. Buchwald, R.B. Nielsen und J.C. Dewan, *Organometallics*, 8 (1989) 1593.
- 23 G. Fachinetti, C. Floriani, A. Roselli und S. Pucci, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 269.
- 24 K. Andrä, *J. Organomet. Chem.*, 11 (1968) 567.
- 25 M.A. Chaudhari, P.M. Treichel und F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 206.
- 26 J.C. Huffman, K.G. Moloy, J.A. Marsella und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3009.
- 27 H. Köpf, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 353.
- 28 G. Chandra und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1940.
- 29 J.L. Petersen, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) 179.
- 30 H. Sinn und G. Oppermann, *Angew. Chem.*, 21 (1966) 986; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 962.
- 31 R.F. Jordan, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 321.
- 32 P.C. Wailes, H. Weigold und A.P. Bell, *J. Organomet. Chem.*, 43 (1972) C32.
- 33 P.C. Wailes und H. Weigold, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 413.
- 34 E.M. Brainina und L.I. Strunkina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 7 (1976) 1611.
- 35 D.M. Hoffman, N.D. Chester und R.C. Fay, *Organometallics*, 2 (1983) 48, sowie darin enthaltene Zitate.
- 36 A. Cutler, M. Raja und A. Todaro, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2877.
- 37 P. Etievant, B. Gautheron und G. Tainturier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5-6 (1978) 292.
- 38 U. Thewalt, K. Döppert und W. Lasser, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 303.
- 39 S. Klima und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 354 (1988) 77.
- 40 H. Yasuda, T. Okamoto, Y. Matsuoka, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa und N. Kasai *Organometallics*, 8 (1989) 1139.