

Struktur des Zweikernkomplexes aus (η^2 -Formaldehyd)-zirconocen-Dimer und t-Butylisothiocyanat

Gerhard Erker ^{*}, Miguel Mena

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Orleans-Ring 23, W-4400 Münster (Deutschland)

Carl Krüger und Ralf Noc

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)

(Eingegangen den 5. Juli 1990)

Abstract

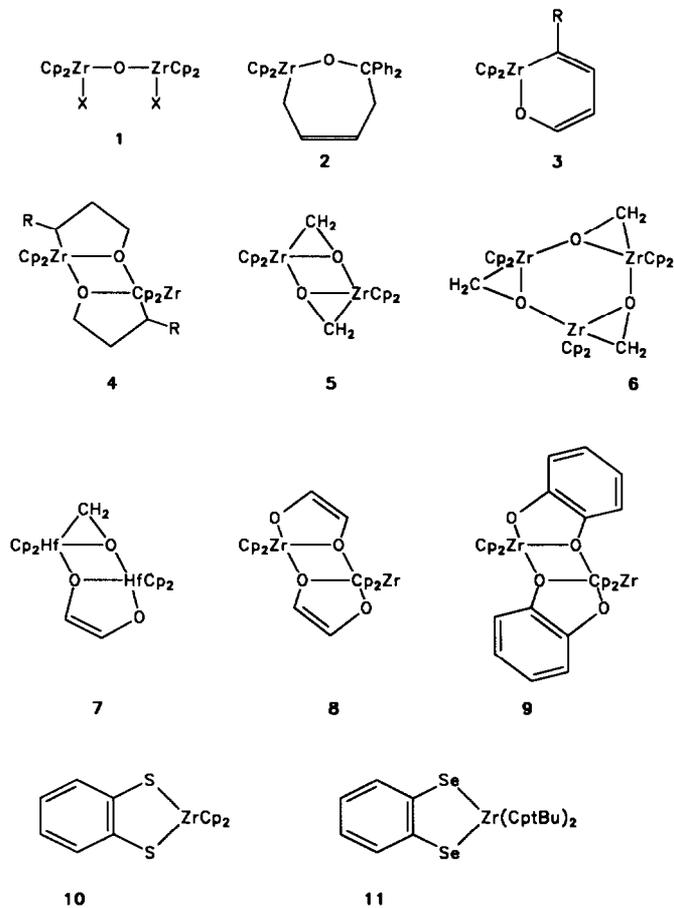
(η^2 -Formaldehyd)zirconocene dimer $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\overline{\text{OCH}_2})_2]$ (**5**) reacts with tert-butylisothiocyanat at 120 °C by sequential insertion of the heterocumulene S=C bond into the metallaoxirane Zr–C linkages. The mono-insertion product $[(\text{Cp}_2\text{Zr}(\overline{\text{OCH}_2}) \cdot (\text{Cp}_2\text{Zr}(\overline{\text{OCH}_2}\text{C}=\text{NCMe}_3)\overline{\text{S}})]$ (**13**) is detected as an intermediate by $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR spectroscopy. The final reaction product is $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\overline{\text{OCH}_2}\text{C}=\text{NCMe}_3)\overline{\text{S}}]_2$ (**14**). The five-membered metallacyclic subunits of **14** are connected by means of the ring oxygen atoms to give a metallatricyclic dimer with a Zr_2O_2 containing central four-membered ring system. Complex **14** was characterized by X-ray diffraction. It crystallizes with C_6D_6 solvent in space group $P2_1/c$ with cell parameters $a = 14.599(3)$, $b = 10.654(1)$, $c = 24.452(4)$ Å, $\beta = 103.22(1)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.054$, $R_w = 0.047$.

Zusammenfassung

(η^2 -Formaldehyd)zirconocen-Dimer $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\overline{\text{OCH}_2})_2]$ (**5**) reagiert mit tert-Butylisothiocyanat bei 120 °C unter stufenweise verlaufender Insertion der Heterokumulene-S=C-Funktion in die Zr–C Bindungen der Metallaoxiran-Bausteine. Das Mono-Insertionsprodukt $[(\text{Cp}_2\text{Zr}(\overline{\text{OCH}_2}) \cdot (\text{Cp}_2\text{Zr}(\overline{\text{OCH}_2}\text{C}=\text{NCMe}_3)\overline{\text{S}})]$ (**13**) wird als Zwischenprodukt anhand der $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR Spektren erkannt. Das Endprodukt der Reaktion ist das Dimer $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\overline{\text{OCH}_2}\text{C}=\text{NCMe}_3)\overline{\text{S}}]_2$ (**14**). Die metallacyclischen Fünfring-Untereinheiten von **14** sind über die Ringsauerstoffatome miteinander zu einem metallatricyclischen Dimer mit einem zentralen Zr_2O_2 -Vierringsystem verknüpft. Die Verbindung **14** wurde durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Sie kristallisiert mit Lösungsmittel C_6D_6 in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellkonstanten $a = 14.599(3)$, $b = 10.654(1)$, $c = 24.452(4)$ Å, $\beta = 103.22(1)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.054$, $R_w = 0.047$.

Einleitung

Offenkettige (Alkoxy)zirconocen-Komplexe mit formaler 16-Elektronenkonfiguration des Zentralmetalls verhalten sich allgemein wegen der π -Rückbindung des Sauerstoffs wie koordinativ gesättigte Verbindungen. Die (μ -Oxo)biszirconocene



1 sind hierfür typische Beispiele [1]. Auch in den cyclischen Sieben- und Sechsring-Oxazirconacycloalkanen (z.B. **2**, **3**) sind $\text{Zr},\text{O},\text{C}$ -Bindungswinkel $> 120^\circ$ noch möglich, was eine effektive π -Konjugation mit dem Lewis-sauren Metallzentrum zuläßt [2]. Diese Metallacyclen sind monomer. Ganz anders verhalten sich die sonst analogen Cp_2ZrOR -Komplexe mit Fünf-, Vier- und Dreiringstruktur. In den kleinen Ringen ist wegen der sonst zu großen Ringspannung die Sauerstoff \rightarrow Metall π -Rückbindung weitgehend aufgehoben. Das Zirconiumatom in diesen Komplexen ist daher eine starke Lewis-Säure. Die Verbindungen dieses Typs werden im allgemeinen als Cyclodimere (z.B. **4**, **5**) [3,4] oder -trimere (z.B. **6**) [5] isoliert oder bilden Addukte (z.B. **7**) [6]. Zirconocen-Endiolate (**8**) sowie die Zirconocenverbindung **9** des Brenzkatechin-Dianions bilden analog dimere Strukturen [7].

Im Gegensatz zu den dimeren sauerstoffhaltigen Fünfring-Metallacyclen sind unseres Wissens die analogen Thia- und Dithiabis(cyclopentadienyl)zirconacyclopentan und -pentenkomplexe (z.B. **10**) monomer. Das gleiche gilt auch für die Selenverbindung **11** [8]. Dieser prinzipielle strukturelle Unterschied könnte auf zwei verschiedene Ursachen zurückzuführen sein. Ausbleiben der Dimerenbildung bei den Schwefel- und Selenverbindungen könnte einerseits die schlechteren Donorei-

genschaften der schweren Chalcogene in diesen Zirconocenkomplexen im Vergleich zum Sauerstoff anzeigen. Andererseits könnte es sein, daß die Lewis-Acidität des Metallzentrums bei den Schwefel- und Selenverbindungen für die Dimerenbildung nicht mehr ausreicht, d.h. daß die hohe Elektronegativität des Sauerstoffs gebraucht wird, um den σ -Donor Zirconocen zu einer hinreichend starken Lewis-Säure zu machen.

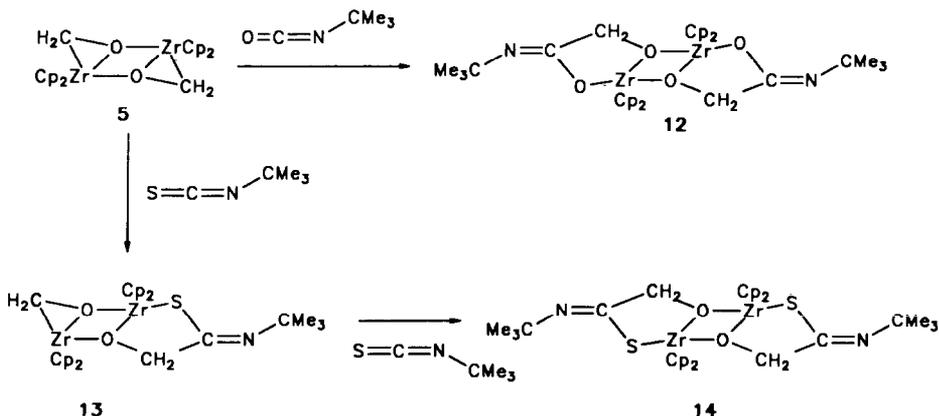
Um zwischen diesen möglichen Ursachen für das unterschiedliche Koordinationsverhalten der Oxa- und Thiazirconocyclopentane und verwandter Verbindungen unterscheiden zu können, haben wir metallacyclische Fünfringverbindungen des Zirconocens synthetisiert, die sowohl Schwefel als auch Sauerstoff ans Metall gebunden enthalten. Die detaillierte Strukturuntersuchung eines Beispiels wird nachfolgend beschrieben.

Ergebnisse und Diskussion

Wir haben kürzlich gezeigt, daß $(\eta^2\text{-Formaldehyd})\text{zirconocen-Dimer (5)}$ mit zwei Moläquivalenten *t*-Butylisocyanat unter Einschiebung der C=O-Funktion des Heterokumulens in die Zirconium-Kohlenstoff-Bindung des Metallaoxirans reagiert. Man isoliert die tricyclische zweikernige Metallverbindung $(\text{Cp}_2\text{ZrOCH}_2\text{C}[\text{N}(\text{CMe}_3)\text{O}]_2)_2$ (12), bei der die metallacyclischen Fünfringe über einen zentralen planaren Zr_2O_2 -Vierring miteinander verknüpft sind. Von der Verbindung 12 liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor [9].

Die Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{ZrOCH}_2]_2$ (5) mit *t*-Butylisothiocyanat nimmt einen sehr ähnlichen Verlauf. Erhitzt man eine Mischung von $(\eta^2\text{-Formaldehyd})\text{zirconocen-Dimer}$ mit $\text{S}=\text{C}=\text{N}-\text{CMe}_3$ in Benzol- d_6 in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr auf 120°C , so beobachtet man nach einer Reaktionszeit von 4 Tagen den Metallatri-cyclus 13 als Primärprodukt der Insertionsreaktion.

Die Verbindung 13 zeigt charakteristische ^1H - und ^{13}C NMR Spektren. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial 5 [$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR in Chloroform- d : δ 5.89/107.8 ($^1J(\text{CH}) = 171$ Hz), Cp; δ 2.42/64.0 ($^1J(\text{CH}) = 153$ Hz), CH_2] werden für das



Monoinsetionsprodukt **13** zwei Cp-Resonanzen im Intensitätsverhältnis 1 : 1 beobachtet ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR in Benzol- d_6 δ : 5.80, 4.22/107.7, 112.5). Die $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ chemische Verschiebung einer der beiden CH_2 -Resonanzen (δ 2.57/65.9) ist typisch für das Vorliegen einer intakten ZrOCH_2 Metallaoxiran-Einheit. Die CH_2 -Gruppe in der Fünfring-Untereinheit erscheint, bedingt durch die benachbarte $\text{C}=\text{N}-\text{CMe}_3$ Gruppe, erheblich tieffeldverschoben (δ 4.22/83.4). Das ^{13}C NMR Signal des $\text{C}=\text{N}$ -Kohlenstoffatoms liegt bei δ 170.0.

Thermolyse des Reaktionsgemisches mit überschüssigem t-Butylisothiocyanat für weitere 3 Tage bei 120°C führt zur vollständigen Abreaktion von **13** zum Bis-Isocyanat-Insertionsprodukt $(\text{Cp}_2\text{ZrOCH}_2\text{C}(\text{N}=\text{CMe}_3)\text{S})_2$ (**14**). Bei der Durchführung dieser Reaktion im präparativen Maßstab haben wir die dimere zweikernige Verbindung **14** in $> 80\%$ Ausbeute isoliert.

Der Komplex **14** zeigt im IR-Spektrum eine $\nu(\text{C}=\text{N})$ Bande bei 1592 cm^{-1} . Die einfachen NMR Spektren sind in Übereinstimmung mit C_{2h} -Molekülsymmetrie von **14** in Lösung ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR in Chloroform- d : δ 6.17 (20H), 112.5 ($^1J(\text{CH}) = 174\text{ Hz}$), Cp; 4.43 (4H), 83.5 ($^1J(\text{CH}) = 144\text{ Hz}$), CH_2 ; 170.3, $\text{C}=\text{NR}$).

Die Verbindung **14** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Im Kristall weist **14** eine tricyclische Struktur auf, die der des Isocyanat-Insertionsproduktes **12** in vieler Hinsicht sehr ähnlich ist. Wie in **12** sind auch die metallacyclischen Fünfring-Systeme über Sauerstoffatome verbrückt. Dadurch bildet sich ein zentrales zwei Sauerstoffe und zwei Zirconiumatome enthaltendes Vierringsystem aus. In der zentralen Zr_2O_2 -Einheit beider Komplexe liegen trigonal planare Sauerstoffzentren vor. Die Metall-Sauerstoff-Bindungen im Fünfring [$\text{Zr}(1)-\text{O}(1)$ 2.173(3) Å, $\text{Zr}(2)-\text{O}(2)$ 2.190(3) Å; vergl. **12**: 2.173(3) Å] sind deutlich kürzer als die verbleibenden Bindungen im Vierring [$\text{Zr}(1)-\text{O}(2)$ 2.210(3) Å, $\text{Zr}(2)-\text{O}(1)$ 2.212(3) Å; vergl. **12**: 2.207(3) Å]. Das zentrale Zr_2O_2 -Ringsystem in **14** ist nur ganz geringfügig gefaltet (Winkelsumme 357.1°).

Die $\text{O}(2)-\text{C}(27)$ Bindung im Fünfring von **14** ist 1.416(7) Å, die entsprechende $\text{O}(1)-\text{C}(21)$ Bindungslänge ist 1.418(6) Å (**12**: 1.426(5) Å). Die Imidokohlenstoffe $\text{C}(28)$ und $\text{C}(22)$ sind trigonal planar. Die Abwinklung der t-Butylgruppe am Iminostickstoff über den idealen $\text{N}(\text{sp}^2)$ -Winkel hinaus ist bei **14** [$\text{C}(29), \text{N}(2), \text{C}(28)$ $125.9(5)^\circ$, $\text{C}(23), \text{N}(1), \text{C}(22)$ $125.4(4)^\circ$] nur wenig stärker als bei der Vergleichsverbindung **12** ($122.1(4)^\circ$). Auch die größten Öffnungswinkel in der Ebene der σ -Liganden am Zirconium sind in **14** [$\text{O}(2), \text{Zr}(1), \text{S}(1)$ $137.4(1)^\circ$, $\text{O}(1), \text{Zr}(2), \text{S}(2)$ $135.2(1)^\circ$] und **12** ($136.7(1)^\circ$) sehr ähnlich.

Signifikante Unterschiede zwischen **14** und **12** bestehen eigentlich nur in der Fünfringgeometrie des Heterocyclus. Während die Untereinheiten in **12** völlig planar sind (Winkelsumme im Fünfring 539.8°), weisen die $\text{Cp}_2\text{ZrOCH}_2\text{C}(\text{N}=\text{CMe}_3)\text{S}$ Ringsysteme von **14** eine deutlich von der Planarität abweichende Twistkonformation auf. Die Winkelsummen in den Fünfringen $\text{Zr}(2), \text{O}(2), \text{C}(27), \text{C}(28), \text{S}(2)$ und $\text{Zr}(1), \text{O}(1), \text{C}(21), \text{C}(22), \text{S}(1)$ betragen 525.9° und 523.9° . Der Grund für diesen strukturellen Unterschied von **12** und **14** scheint in erster Linie in den veränderten Bindungswinkeln am zweibindigen Chalcogenatom im Fünfring zu liegen [**12**: $\text{Zr}, \text{O}, \text{C}$ $124.0(3)^\circ$; **14**: $\text{Zr}(1), \text{S}(1), \text{C}(22)$ $102.7(2)^\circ$, $\text{Zr}(2), \text{S}(2), \text{C}(28)$ $99.3(2)^\circ$].

Die gegenüber **12** ($[\text{N}=\text{C}-\text{O}$ 1.313(6) Å) erwartungsgemäß längere (sp^2)C-Chalcogen-Bindung in **14** ($\text{C}(28)-\text{S}(2)$ 1.747(5) Å, $\text{C}(22)-\text{S}(1)$ 1.749(5) Å) vermag die so hervorgerufene Spannung in einem völlig planaren System nicht zu kompen-

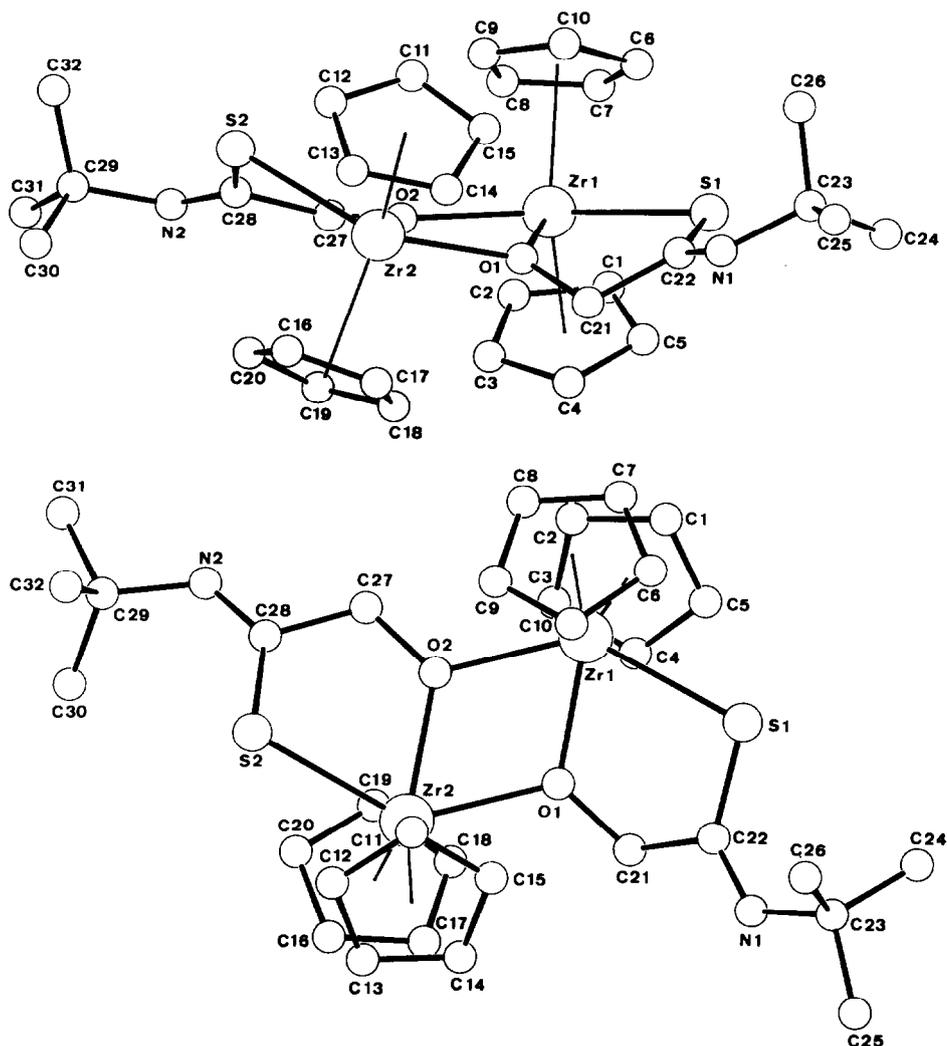
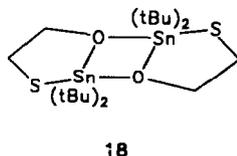
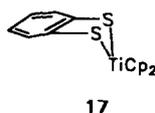
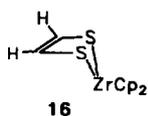
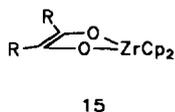


Fig. 1. Zwei Projektionen der Molekülstruktur von **14** im Kristall.

sieren. Für die Abweichung der Fünfringgeometrie von der Planarität in **14** gegenüber **12** scheinen demnach primär geometrische Gründe verantwortlich zu sein. Ein ähnlicher geometrischer Effekt wird beim Übergang von planaren oder nur schwach gewinkelten Zirconocen-Endiolaten **15** (Faltungswinkel zwischen den Ebenen O,Zr,O und OC=CO: $\theta = 16.8^\circ$ für R = CH₃, 0° für R = CMe₃) [10] zu den Metalloendithiolaten **16** ($\theta = 46.1^\circ$), **17** ($\theta = 46^\circ$) und **10** ($\theta = 56^\circ$) beobachtet [8,11].

Unsere Untersuchung zeigt, daß das Metallatom im Fünfring des Oxathiazirconacyclopentan-Systems von **14** hinreichend Lewis-sauer für die Dimerenbildung ist. Die Dimerisierung zum tricyclischen Produkt erfolgt ausschließlich über die Ringsauerstoffatome. Schwefelbrücken werden in diesem System nicht beobachtet. Anscheinend bestimmt hier die hohe Oxophilie des "frühen" Übergangsmetalls



Zirconium das Reaktionsgeschehen. Ein ähnliches Ergebnis wurde kürzlich bei der Zinnverbindung **18** für die Konkurrenz von Schwefel und Sauerstoff als Brückenatome erhalten [12].

Experimentelles

Die Arbeiten mit Organometallverbindungen wurden unter Argon (Schlenk-Technik) oder Stickstoff (Glovebox) durchgeführt. Lösungsmittel wurden vor

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von **14**

Zr(1)–S(1)	2.644(2)	Zr(1)–C(10)	2.553(7)	Zr(2)–C(19)	2.575(6)
Zr(1)–O(1)	2.173(3)	Zr(2)–S(2)	2.622(1)	Zr(2)–C(20)	2.565(6)
Zr(1)–O(2)	2.210(3)	Zr(2)–O(1)	2.212(3)	S(1)–C(22)	1.749(5)
Zr(1)–C(1)	2.513(7)	Zr(2)–O(2)	2.190(3)	S(2)–C(28)	1.747(5)
Zr(1)–C(2)	2.496(6)	Zr(2)–C(11)	2.557(6)	O(1)–C(21)	1.418(6)
Zr(1)–C(3)	2.564(6)	Zr(2)–C(12)	2.570(5)	O(2)–C(27)	1.416(7)
Zr(1)–C(4)	2.578(6)	Zr(2)–C(13)	2.568(6)	N(1)–C(22)	1.250(7)
Zr(1)–C(5)	2.562(6)	Zr(2)–C(14)	2.535(6)	N(1)–C(23)	1.467(7)
Zr(1)–C(6)	2.562(7)	Zr(2)–C(15)	2.565(6)	N(2)–C(28)	1.266(7)
Zr(1)–C(7)	2.560(7)	Zr(2)–C(16)	2.511(6)	N(2)–C(29)	1.468(7)
Zr(1)–C(8)	2.529(8)	Zr(2)–C(17)	2.508(6)	C(21)–C(22)	1.508(7)
Zr(1)–C(9)	2.538(7)	Zr(2)–C(18)	2.558(6)	C(27)–C(28)	1.500(8)
O(2)–Zr(1)–O(1)	65.6(1)	C(27)–O(2)–Zr(1)	123.2(3)		
O(2)–Zr(1)–S(1)	137.4(1)	Zr(2)–O(2)–Zr(1)	112.8(1)		
O(1)–Zr(1)–S(1)	73.3(1)	C(23)–N(1)–C(22)	125.4(4)		
O(2)–Zr(2)–S(2)	72.6(1)	C(29)–N(2)–C(28)	125.9(5)		
O(2)–Zr(2)–O(1)	65.3(1)	C(22)–C(21)–O(1)	112.6(4)		
S(2)–Zr(2)–O(1)	135.2(1)	C(21)–C(22)–N(1)	116.9(4)		
C(22)–S(1)–Zr(1)	102.7(2)	C(21)–C(22)–S(1)	111.7(4)		
C(28)–S(2)–Zr(2)	99.3(2)	N(1)–C(22)–S(1)	131.3(4)		
Zr(2)–O(1)–C(21)	123.0(3)	C(28)–C(27)–O(2)	116.0(5)		
Zr(2)–O(1)–Zr(1)	113.4(1)	C(27)–C(28)–N(2)	114.0(5)		
C(21)–O(1)–Zr(1)	123.6(3)	C(27)–C(28)–S(2)	114.0(4)		
C(27)–O(2)–Zr(2)	124.0(3)	N(2)–C(28)–S(2)	131.9(4)		

Gebrauch getrocknet und unter Argon destilliert. Für weitere allgemeine Angaben und verwendete Spektrometer siehe [9] and [13]. (η^2 -Formaldehyd)zirconocen-Dimer wurde nach einer Literaturvorschrift [4a] hergestellt.

Tabelle 2

Atomkoordinaten von **14**

Atom	x	y	z
Zr(1)	0.1537(1)	0.0811(1)	0.2100(1)
Zr(2)	0.3242(1)	0.3369(1)	0.2478(1)
S(1)	0.0796(2)	0.0586(2)	0.2986(1)
S(2)	0.4532(1)	0.2767(1)	0.1934(1)
O(1)	0.1942(2)	0.2478(3)	0.2610(1)
O(2)	0.2627(2)	0.1965(3)	0.1846(1)
N(1)	0.1167(3)	0.2284(4)	0.3850(2)
N(2)	0.3931(3)	0.2424(4)	0.0790(2)
C(1)	0.0069(5)	0.0182(6)	0.1397(3)
C(2)	0.0638(4)	0.0777(7)	0.1101(2)
C(3)	0.0653(4)	0.2043(6)	0.1240(3)
C(4)	0.0130(4)	0.2200(6)	0.1633(3)
C(5)	-0.0243(4)	0.1046(7)	0.1727(3)
C(6)	0.1852(6)	-0.1377(6)	0.2537(4)
C(7)	0.1648(6)	-0.1567(6)	0.1979(5)
C(8)	0.2346(7)	-0.1029(7)	0.1757(3)
C(9)	0.3001(5)	-0.0536(6)	0.2207(5)
C(10)	0.2709(6)	-0.0727(6)	0.2681(3)
C(11)	0.4319(4)	0.1984(5)	0.3206(2)
C(12)	0.4861(4)	0.3023(6)	0.3142(2)
C(13)	0.4481(4)	0.4045(6)	0.3352(3)
C(14)	0.3695(5)	0.3665(7)	0.3534(2)
C(15)	0.3608(4)	0.2358(7)	0.3456(2)
C(16)	0.3408(4)	0.5702(5)	0.2396(3)
C(17)	0.2577(5)	0.5512(5)	0.2559(3)
C(18)	0.1954(4)	0.4989(6)	0.2116(3)
C(19)	0.2386(5)	0.4817(5)	0.1681(2)
C(20)	0.3303(4)	0.5275(5)	0.1846(3)
C(21)	0.1413(3)	0.2972(4)	0.2980(2)
C(22)	0.1140(3)	0.1980(4)	0.3353(2)
C(23)	0.0944(5)	0.1457(6)	0.4281(2)
C(24)	0.0005(5)	0.0873(8)	0.4138(3)
C(25)	0.105(1)	0.220(1)	0.4801(3)
C(26)	0.1646(7)	0.044(1)	0.4410(4)
C(27)	0.2874(4)	0.1831(6)	0.1322(2)
C(28)	0.3805(3)	0.2375(4)	0.1285(2)
C(29)	0.4773(4)	0.2905(5)	0.0628(2)
C(30)	0.4937(6)	0.4273(7)	0.0779(3)
C(31)	0.4575(5)	0.2759(7)	-0.0006(3)
C(32)	0.5641(5)	0.2168(7)	0.0888(3)
C(33)	0.6595(5)	0.090(1)	-0.0414(4)
C(34)	0.6795(6)	0.206(1)	-0.0546(3)
C(35)	0.7615(9)	0.2581(9)	-0.0304(5)
C(36)	0.8229(8)	0.192(1)	0.0102(6)
C(37)	0.8024(8)	0.076(1)	0.0220(5)
C(38)	0.7210(7)	0.0244(7)	-0.0032(4)

Reaktion von (η^2 -Formaldehyd)zirconocen-Dimer **5** mit t-Butylisothiocyanat: a) Zu einer Suspension von 60 mg (119 μ mol) $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCH}_2)]_2$ (**5**) in 600 μ L Benzol- d_6 gibt man 30 μ L (238 μ mol) t-Butylisothiocyanat. Die gelbe Reaktionsmischung wird in einem abgeschmolzenen NMR Rohr in einem Autoklaven auf 120 °C erhitzt. Nach vier Tagen wird ^1H NMR spektroskopisch eine Mischung der Ausgangsmaterialien (ca. 50%) mit den Verbindungen **13** und **14** (ca. 1 : 1) beobachtet. Thermolyse des Gemisches für weitere 3 Tage führt zur praktisch vollständigen Umwandlung von **5** in das Produkt **14**. Die Zwischenstufe dieser Reaktion (**13**) wurde in situ generiert NMR-spektroskopisch identifiziert. ^1H NMR (Benzol- d_6 , 200 MHz): δ 5.80, 5.56 (s, je 10H, Cp), 4.22 (s, 2H, $[\text{Zr}]\text{OCH}_2\text{C}[\text{=NR}]$), 2.57 (s, 2H, $[\text{Zr}]\text{OCH}_2$), 1.85 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). ^{13}C NMR (Benzol- d_6 , 50 MHz): δ 170 (C=NR), 112.5, 107.7 (Cp), 83.4 ($[\text{Zr}]\text{OCH}_2\text{C}[\text{=NR}]\text{R}$), 65.9 ($[\text{Zr}]\text{OCH}_2$), 55.8, 29.6 (t-Butyl).

b) Eine Suspension von 430 mg (0.86 mmol) **5** in 20 mL Toluol versetzt man unter Rühren mit 0.23 mL (1.81 mmol) t-Butylisothiocyanat. Die Reaktionsmischung wird unter Lichtausschluß im verschlossenen Gefäß für 1 Woche auf 120 °C gehalten. Das Lösungsmittel wird anschließend bei Raumtemperatur im Vakuum abkondensiert. Das resultierende dunkelbraune Öl wird mehrmals mit Pentan behandelt, man erhält **14** (0.52 g, 83%) als ein grau-weißes Pulver. Anal. Gef.: C, 52.07; H, 6.06; N, 3.45. $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Zr}_2$ (733.26), ber.: C, 52.42; H, 5.77; N, 3.82%. IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1592 cm^{-1} . ^1H NMR (Chloroform- d , 200 MHz): δ 6.17 (s, 20H, Cp), 4.43 (s, 4H, $[\text{Zr}]\text{OCH}_2\text{C}[\text{=NR}]$), 1.48 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). ^{13}C NMR (Chloroform- d , 50 MHz): δ 170.3 (C=NR), 112.5 ($^1J(\text{CH}) = 174$ Hz, Cp), 83.5 ($^1J(\text{CH}) = 144$ Hz, $[\text{Zr}]\text{OCH}_2\text{C}[\text{=NR}]$), 55.5 (CMe $_3$), 28.8 ($^1J(\text{CH}) = 126$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Röntgenstrukturanalyse von **14**

$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Zr}_2 \cdot \text{C}_6\text{D}_6$, Mol. Gewicht: 817.4, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 14.599(3)$, $b = 10.654(1)$, $c = 24.452(4)$ Å, $\beta = 103.22(1)^\circ$, $V = 3702$ Å 3 , $d_{\text{ber}} = 1.47$ g cm^{-3} , $\mu = 6.96$ cm^{-1} , $Z = 4$, $\lambda = 0.71069$ Å, gemessene Reflexe 9109 ($\pm h, + k, + l$), $\sin \theta / \lambda_{\text{max}} 0.65$, unabhängige Reflexe 8461, beobachtete Reflexe 5878, verfeinerte Parameter 415, $R = 0.054$, $R_w = 0.047$, max. Restelektronendichte 0.9 eÅ $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54706, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung gefördert. Dr. M. Mena dankt dem Ministerio de Educacion y Ciencia, Madrid, und der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Literatur

- 1 J.L. Petersen, J. Organomet. Chem. 166 (1979) 179; J.F. Clarke, M.B. Drew, Acta Crystallogr. B, 30 (1974) 2267; W.E. Hunter, D.C. Hrcir, R.V. Bynum, R.A. Penttila, J.L. Atwood, Organometallics, 2 (1983) 750; G. Erker, U. Dorf, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *ibid.*, 6 (1987) 680.

- 2 G. Erker, K. Engel, J.L. Atwood, W.E. Hunter, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 506; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 494; G. Erker, R. Petrenz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 345.
- 3 H. Takaya, M. Yamakawa, K. Mashima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1283.
- 4 (a) G. Erker, U. Hoffmann, P. Betz, C. Krüger, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 644; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 630; (b) G.S. Bristow, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 162; R.M. Waymouth, B.D. Santarsiero, R.J. Coots, M.J. Bronikowski, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1427; G. Erker, U. Dorf, P. Czisch, J.L. Petersen, *Organometallics*, 5 (1986) 668.
- 5 K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3353.
- 6 G. Erker, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 103; G. Erker, P. Czisch, R. Schlund, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 356; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 364; G. Erker, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 411; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 397.
- 7 S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1690. G. Erker, F. Rosenfeldt, R. Noe, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 8 T. Klapötke, *Phosphorus Sulfur*, 41 (1989) 105; H. Köpf, T. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 101 (1986) 303; B. Gautheron, G. Tainturier, S. Pouly, *Organometallics*, 3 (1984) 1495; P. Meunier, B. Gautheron, A. Mazouz, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) C 39.
- 9 G. Erker, M. Mena, St. Werner, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 323.
- 10 P. Hofmann, M. Frede, P. Stauffert, W. Lasser, U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 693; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 712; P. Hofmann, P. Stauffert, M. Frede, K. Tatsumi, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1559.
- 11 A. Kotoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 390 (1972) 195; *Acta Crystallogr. B*, 29 (1973) 2664, 2891.
- 12 P.A. Bates, M.B. Hursthouse, A.G. Davies, S.D. Slater, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) 45.
- 13 G. Erker, R. Schlund, C. Krüger, *Organometallics*, 8 (1989) 2349; G. Erker, F. Sosna, R. Noe, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 821.