

JOM 23537

Zirkonocenkomplexe mit einem funktionalisierten Cyclopentadienylliganden. Molekülstruktur von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5:\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{Zr}(\text{PMe}_3)$

Helmut G. Alt und Jung Su Han

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, W-8580 Bayreuth (Deutschland)

Ulf Thewalt

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, W-7900 Ulm (Deutschland)

(Eingegangen den 22. Dezember 1992)

Abstract

The reaction of 2-cyclopentadienyl-2-indenylpropane, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7$, with one equivalent of BuLi gives the anion $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7]^-$, that can be reacted with $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_3$ to afford the metallocene dichloride $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{ZrCl}_2$ (**1a**). Reduction of **1a** with sodium sand in the presence of PMe_3 yields the π -olefin complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5:\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{Zr}(\text{PMe}_3)$ (**2**). In the presence of the isonitrile CN^tBu the reduction affords the corresponding complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5:\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{Zr}(\text{CN}^t\text{Bu})$ (**3**). The reaction of **2** with HCl gas proceeds *via* an oxidative addition reaction to form $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_8)\text{ZrCl}$ (**4**) and $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_9)\text{ZrCl}_2$ (**5**). All products were characterized by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, and **2** also by an X-ray diffraction study.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von 2-Cyclopentadienyl-2-indenylpropan, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7$, mit einem Equivalent BuLi liefert das Anion $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7]^-$, das mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_3$ zum Metallocendichloridkomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{ZrCl}_2$ (**1a**) reagiert. Die Reduktion von **1a** mit Natriumstaub in Gegenwart von PMe_3 ergibt den π -Olefin-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5:\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{Zr}(\text{PMe}_3)$ (**2**). In Gegenwart des Isonitrils CN^tBu entsteht bei der Reduktion der analoge Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5:\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{Zr}(\text{CN}^t\text{Bu})$ (**3**). Die Umsetzung von **2** mit HCl-Gas verläuft unter oxidativer Addition und Bildung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_8)\text{ZrCl}$ (**4**) bzw. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_9)\text{ZrCl}_2$ (**5**). Alle Produkte wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Von **2** konnte eine Molekülstruktur erhalten werden.

1. Einleitung

Ansa-Metallocenkomplexe des Zirkoniums und Hafniums spielen als Katalysatorvorstufen bei der homogenen Olefinpolymerisation eine Schlüsselrolle (vgl. [1–10]). Substituenten am aromatisierten Fünfring sind dabei für die Symmetrie-Eigenschaften des jeweiligen Komplexes und somit für die Stereospezifität von Polymerisationsreaktionen von entscheidender Bedeutung.

Vor diesem Hintergrund haben wir den Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{ZrCl}_2$ synthetisiert, der einen Olefin-funktionalisierten Cyclopentadienylliganden aufweist, und haben diesen mit verschiedenen Substraten umgesetzt.

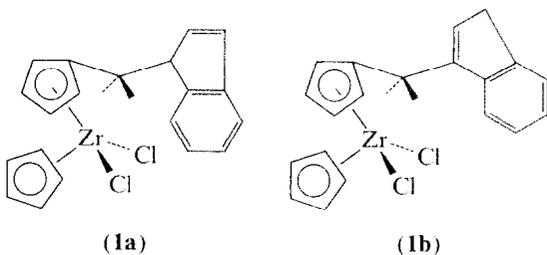
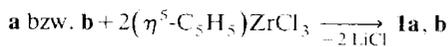
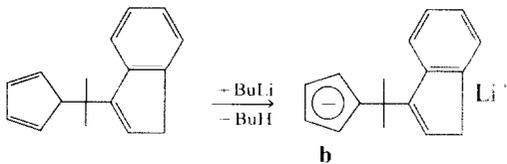
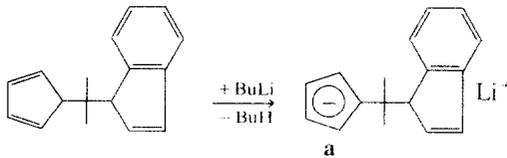
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese des Isomerengemisches von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{ZrCl}_2$ (**1a,b**)

Die monofunktionalisierten Metallocenkomplexe **1a** und **1b** entstehen, wenn ein Isomerengemisch von

Correspondence to: Prof. Dr. H.G. Alt or Dr. U. Thewalt.

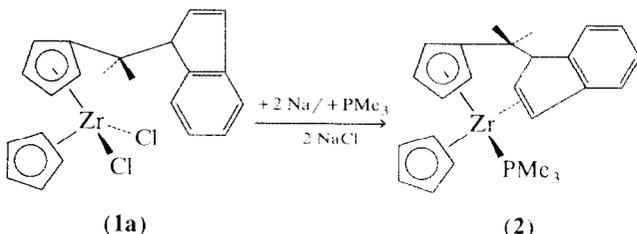
$C_5H_5CMe_2C_9H_7$ mit einem Äquivalent BuLi umgesetzt wird und die dann entstandenen Monoanionen **a** und **b** mit je einem Äquivalent $(\eta^5-C_5H_5)ZrCl_3$ zur Reaktion gebracht werden:



Das Produktgemisch von **1a, b** kann durch fraktionierte Kristallisation aus Chloroform separiert werden.

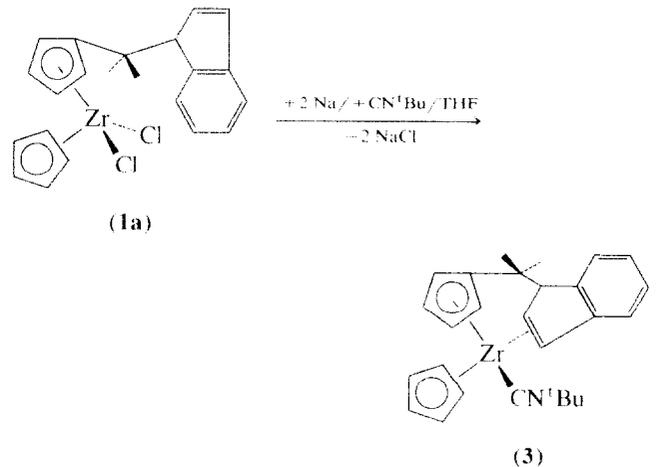
2.2. Reduktion von **1a** in Gegenwart von PMe_3 bzw. CN^tBu

Die Stammverbindung von **1a**, $(\eta^5-C_5H_5)_2ZrCl_2$, bildet bei der Reduktion in Gegenwart von PMe_3 den Bis(trimethylphosphan)-Komplex $(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(PMe_3)_2$ [11,12]. Dieser reagiert mit Olefinen, wie z.B. Ethylen, zum Monosubstitutionsprodukt $(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(\text{olefin})(PMe_3)$ [13]. Bei der Reduktion von **1a** mit Natriumstaub in Gegenwart von PMe_3 entsteht der Trimethylphosphan-Olefinkomplex **2**:



Bei der Reduktion des Zr^{IV} -Komplexes **1a** gelingt also eine intramolekulare Stabilisierung des entstehenden Metallocenfragments durch die Olefinfunktion des Cyclopentadienylsubstituenten und durch das Trimethylphosphan.

In analoger Weise führt die Reduktion von **1a** in Gegenwart von CN^tBu zum Isonitrilkomplex **3**.

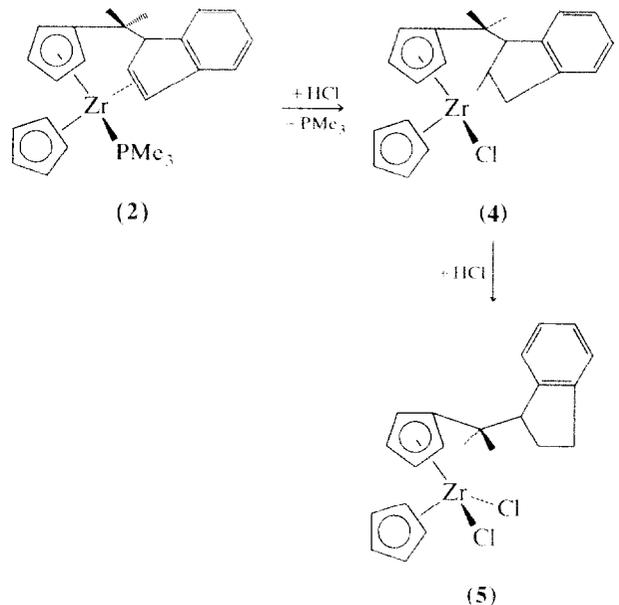


Vermutlich tritt bei dieser Reaktion als Zwischenprodukt $(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-\eta^2-C_5H_4CMe_2C_9H_7)Zr(THF)$ auf (vgl. [14]).

Wir hatten bereits früher gezeigt, daß bei der Reduktion von Zirconocendichlorid neben Trimethylphosphan auch Isonitrile sehr gut geeignet sind, das entstehende hochreaktive Metallocen zu stabilisieren [15,16].

2.3. Umsetzung von **2** mit HCl-Gas

Der Olefinkomplex **2** reagiert in Lösung mit HCl-Gas unter Protonierung der Doppelbindung im Indenyl-Fünfring zum Alkylkomplex **4**. Dieser kann isoliert und charakterisiert werden.

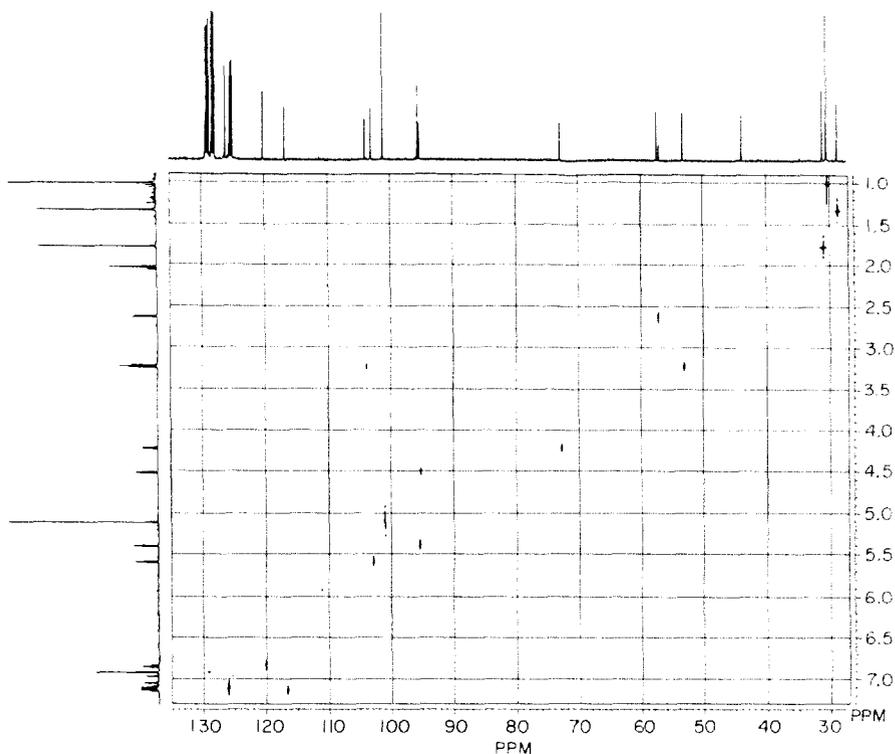


Bei Zugabe eines weiteren Äquivalents von HCl entsteht der Komplex **5**. Eine derartige oxidative Additionsreaktion ist auch beim Ethylenkomplex $(\eta^5-$

TABELLE 1. ¹H-NMR-Daten ^a, sowie Ausbeute- und Schmelzpunktbestimmungen der Komplexe 1–6

Komplex	¹ H-NMR		δ(C ₉ H ₇) bzw. δ(C ₉ H ₈) bzw. δ(C ₉ H ₉)	andere δ-Werte	Ausb. (%)	Zers. P. (Fp) (°C)
	δ(C ₃ H ₃) [J(PH) in Hz]	δ(C ₃ H ₄)				
1a (in CD ₂ Cl ₂) (500 MHz)	6.48 (s, 5) 6.27 (m, 1)	6.45 (m, 2), 6.39 (m, 1) 6.27 (m, 1)	7.24 (td, 1) [7.4/1.1], 7.19 (tt, 1) [7.4/0.6] 7.01 (dt, 1) [7.5/1.3], 6.73 (td, 1) [5.7/1.9/0.6], 6.66 (d(br), 1) [7.4], 6.32 (dd, 1) [5.7/1.9], 3.46 (t, 1) [1.9]	–	48	181
2 (in C ₆ D ₆) (500 MHz)	5.05 (d, 5) [1.4]	5.47 (m, 1), 5.23 (m, 1) 4.43 (m, 1), 3.64 (m, 1)	7.19 (d(br), 1) [7.3], 7.13 (tt, 1) [7.5/1.0] 6.93 (d(br), 1) [7.5], 6.90 (dt, 1) [7.3/1.1] 4.33 (d, 1) [8.1], 3.17 (dt, 1) [8.2/1.8] 2.37 (dd, 1) [8.2/5.8]	PMe ₃ : 0.83 (d, 3) [J(PH) = 5.6 Hz]	69	186
3 (Tol- <i>d</i> ₆) (500 MHz)	5.10 (s, 5) 4.52 (m, 1), 3.24 (m, 1)	5.58 (m, 1), 5.40 (m, 1) 4.52 (m, 1), 3.24 (m, 1)	7.12 (m, 3), 6.84 (dt, 1) [7.2/1.4], 4.22 (d, 1) [7.0], 3.22 (d, 1) [7.23], 2.62 (dd, 1) [7.4/0.4]	^t Bu: 1.02 (s, 9)	14	141
4 (in C ₆ D ₆) (300 MHz)	5.81 (s, 5)	6.60 (m, 1), 6.07 (m, 1) 5.08 (m, 1), 4.96 (m, 1)	7.15 (m), 4.47 (d, 1) [7.2], 3.17 (dd) [1], 2.95 (dd, 1), 0.84 (m, 1)	–	38	(145)
5 (in C ₆ D ₆) (300 MHz)	5.93 (s, 5) 5.66 (m, 1), 5.45 (m, 1)	6.00 (m, 1), 5.93 (m, 1) 5.66 (m, 1), 5.45 (m, 1)	7.07 (m, 3), 6.78 (d, 1) [7.2], 2.91 (dd, 1) [8.7/2.5], 2.36 (m, 1), 2.10 (m, 1), 1.72 (m, 2)	–	61	183

^a bei Raumtemperatur. Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, m = Multiplett; dd = doppeltes Dublett, dt = dreifaches Dublett, tt = dreifaches Triplet; br = breit.

Abb. 1. C,H-korreliertes NMR-Spektrum von **3**.

$C_5H_5)_2Zr(C_2H_4)(PMe_3)$ beobachtet worden, der mit HCl-Gas den Ethylkomplex $(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(C_2H_5)(Cl)$ bildet [17].

Im Gegensatz zu **2** repräsentiert **4** formal einen 16-Elektronenkomplex. Dieser ist trotz Wasserstoff in der β -Position kinetisch stabil. Offenbar ist der π -Donoreffekt des Chlorliganden ausschlaggebend für dieses Verhalten.

Die Folgereaktion von **4** zu **5** ist typisch für Metall-Alkylkomplexe. In diesem Fall kann das zu erwartende "Alkan" intramolekular fixiert werden.

2.4. NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 1–5

In den Komplexen **1–5** kann der Indenyl-Fünfring unkoordiniert vorliegen (**1a**), über die Doppelbindung

TABELLE 2. ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe 1–5

Komplex	$\delta(C_5H_5)$	$\delta(C_5H_4)$	$\delta(CMe_2)$	$\delta(C_9H_7)$ bzw. $\delta(C_9H_8)$ bzw. $\delta(C_9H_9)$ [J(PC) in Hz]	andere δ -Werte
1a (in CD_2Cl_2)	116.5	145.8, 117.5, 117.4 114.6, 111.2	39.6, 27.2/23.5	144.7, 142.2, 137.2, 132.5, 127.1 125.0, 124.7, 121.2, 64.2	–
2 (in C_6D_6)	101.8	161.5, 103.2, 102.6 96.8, 95.3	43.6, 31.3/28.5	145.7, 143.2, 126.8, 125.6, 119.8 119.0, 74.2, 52.7 (d) [4.4], 51.5 (d) [9.6]	PMe_3 : 17.0 (d) ^a [J(PC) = 15.5 Hz]
3 (in Tol- d_8)	101.0	159.4, 103.9, 103.8 96.0, 95.1	43.6, 31.0/28.6	144.4, 142.3, 126.0 (2C's), 120.1 116.6, 72.8, 57.3, 53.1	t Bu: 186.2, 56.9 30.4
4 (in C_6D_6)	111.7	155.0, 114.5, 114.3 103.6, 102.7	42.6, 29.1/22.1	148.9, 147.9, 129.3, 127.6, 124.1 123.6, 78.7, 75.0, 46.2	–
5 (in C_6D_6)	115.7	146.0, 117.0, 116.8 115.4, 109.2	40.6, 26.9/24.2	144.1, 141.6, 127.2, 126.8, 125.6 124.5, 59.0, 31.7, 28.2	–

^a ^{31}P -NMR: δ = 6.0 ppm (rel. ext. H_3PO_4/D_2O).

als π -Ligand an das Metall koordiniert sein (**2**, **3**), als monohydrierter Ring η^1 -gebunden fungieren (**4**) oder als dihydrierter Ring (**5**) vorliegen. Diese unterschiedlichen Besonderheiten spiegeln sich in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wider.

2.4.1. ^1H -NMR-Spektren

In allen untersuchten Komplexverbindungen zeigt der C_5H_4 -Ring aufgrund der asymmetrischen Indenylgruppe vier unterschiedlich abgeschirmte Protonen. Wegen dieser Asymmetrie erfahren auch die beiden Methylsubstituenten in der CMe_2 -Brücke eine unterschiedliche Abschirmung. Dieser Effekt wird besonders im Komplex **4** sichtbar, in dem ein Methylsubstituent aufgrund der abschirmenden Wirkung des Indenyl-Sechsring- π -Systems deutlich nach hohem Feld ($\delta = 0.62$ ppm) verschoben wird.

In den π -Komplexen **2** und **3** können die chemischen Verschiebungen der olefinischen Protonen anhand ihrer Kopplungsmuster problemlos zugeordnet werden (vgl. Abb. 1). Im Komplex **2** wird die Zuordnung durch zwei unterschiedlich große ^{31}P - ^1H -Kopplungen ("cis" und "trans") bestätigt.

2.4.2. ^{13}C -NMR-Spektren

Die ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen die ^1H -NMR-Befunde: Für jedes C-Atom in den Komplexen **1**–**5** wird ein eigenes Signal beobachtet. Die unterschiedlich starke Abschirmung der Methylsubstituenten in der CMe_2 -Brücke schlägt sich wiederum im Komplex **4** deutlich nieder. Die Zuordnung der "olefinischen" C-Atome im Komplex **2** gelingt aufgrund der beobachteten $J(\text{PC})$ -Kopplungen. Im Gegensatz zum Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ mit einer chemischen

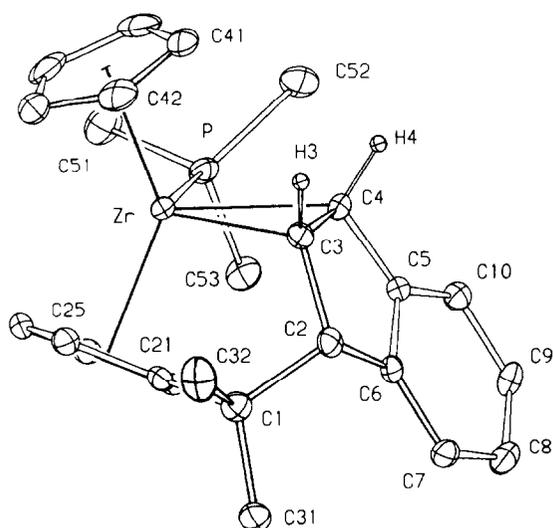


Abb. 2. Molekülstruktur von **2**.

TABELLE 3. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) für **2**^a

Zr–P	2.702(2)	P–C(51)	1.828(8)
Zr–C(3)	2.324(6)	P–C(52)	1.819(7)
Zr–C(4)	2.391(6)	P–C(53)	1.825(7)
Zr–C(21)	2.460(6)	C(1)–C(2)	1.55(1)
Zr–C(22)	2.473(5)	C(1)–C(21)	1.53(1)
Zr–C(23)	2.520(6)	C(1)–C(31)	1.52(1)
Zr–C(24)	2.519(6)	C(1)–C(32)	1.52(1)
Zr–C(25)	2.484(6)	C(2)–C(3)	1.54(1)
Zr–C(41)	2.530(7)	C(2)–C(6)	1.50(1)
Zr–C(42)	2.501(7)	C(3)–C(4)	1.49(1)
Zr–C(43)	2.488(7)	C(3)–H(3)	1.01
Zr–C(44)	2.491(7)	C(4)–H(4)	1.03
Zr–C(45)	2.537(7)	C(4)–C(5)	1.46(1)
Zr–Z(21)	2.19	C(5)–C(6)	1.41(1)
Zr–Z(41)	2.22	C(6)–C(2)	1.50(1)
C(3)–Zr–C(4)	36.9(2)	H(4)–C(4)–C(5)	109.0
P–Zr–C(3)	114.8(1)	H(4)–C(4)–C(3)	121.8
P–Zr–C(4)	78.1(1)	H(4)–C(4)–Zr	121.0
Zr(21)–Zr–Z(41)	132.2	C(2)–C(1)–C(21)	107.1(6)
Zr–C(3)–C(4)	74.0(3)	C(1)–C(2)–C(3)	109.8(5)
Zr–C(3)–C(2)	117.1(4)	C(1)–C(2)–C(6)	117.5(5)
Zr–C(4)–C(3)	69.1(3)	C(2)–C(3)–C(4)	107.4(5)
Zr–C(4)–C(5)	122.8(4)	C(3)–C(4)–C(5)	107.3(5)
H(3)–C(3)–C(2)	125.5	Zr–P–C(51)	117.3(2)
H(3)–C(3)–C(4)	115.2	Zr–P–C(52)	117.9(2)
H(3)–C(3)–Zr	106.4	Zr–P–C(53)	116.6(2)

^a Z(21) und Z(41) sind die Zentren der C(21) und C(41) enthaltenden Cp-Ringe.

Verschiebung von $\delta(\text{C}_2\text{H}_4) = 17.3$ [15.7] und 17.1 ppm [3.3] (in Toluol- d_8) [13] findet man im Komplex **2** die "olefinischen" C-Atome bei niedrigerem Feld (δ 52.7 [4.4] und 51.5 ppm [9.6] in Benzol- d_6). Nahezu im selben Bereich wie von **2** werden auch die "olefinischen" C-Atome von **3** registriert. Die Zuordnung der anderen C-Atome geht aus dem C,H-korrelierten Spektrum von **3** hervor.

2.5. Molekülstruktur von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5:\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{Zr}(\text{PMe}_3)$ (**2**)

Der Komplex **2** besitzt die in Abb. 2 dargestellte Struktur.

Auffallend ist die Orientierung der olefinischen C–C-Achse (C3–C4): Sie liegt in der Ebene, die das $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Zr}$ -Fragment "halbiert". Ganz ähnliche Befunde sind von der Molekülstruktur von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ [13] und anderen Zirkonocen-Olefinkomplexen [18–22] bekannt.

Diese Vorzugsorientierung des Olefins in solchen Metallocenkomplexen wird von der Symmetrie der Hybridorbitale des Zirkoniums vorgegeben und ist für die homogene stereoselektive Propylenpolymerisation mit Hilfe von Metallocenkomplexkationen von ausschlaggebender Bedeutung (vgl. [23]).

Die Atomabstände (vgl. Tab. 3) Zr–C3 (2.324(6) Å) sind mit den entsprechenden Zr–C-Abständen im

Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ (2.334(8) bzw. 2.373(8) Å) vergleichbar, wobei die geringfügigen Unterschiede wahrscheinlich auf die starre Einbindung des Olefinliganden in dem Metallocenophankomplex **2** zurückzuführen sein dürften. Die stark aufgeweitete "Olefin"-Bindung C3–C4 (1.49(1) Å) in **2** spricht für eine ausgeprägte Metallacyclopropan-Grenzstruktur.

3. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argon mit frisch destillierten und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Produkte wurden die Geräte Jeol FX 90Q, Bruker AC 300 und AM 500 eingesetzt. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Zersetzungspunkte der Produkte sind in Tab. 1 aufgeführt.

3.1. Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{-ZrCl}_2$ (**1a**)

13.38 g (60.2 mmol) des Isomerengemisches von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7$ werden in 200 ml Tetrahydrofuran gelöst. Zur Lösung werden bei 0°C 60.2 mmol BuLi, gelöst in Hexan, getropft. Unter Butanenwicklung entsteht dabei das Monoanion-Gemisch von $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7]^-$ (a,b). Nach drei Stunden werden 15.82 g (60.2 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_3$ in einer Portion zur gekühlten Lösung gegeben. Die rotbraune Lösung verfärbt sich dabei innerhalb weniger Minuten nach gelb. Nach 30 Minuten wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (10^{-2} Torr) abgezogen. Der gelbe Rückstand wird mit Methylenchlorid extrahiert und die Lösung über wasserfreies Natriumsulfat filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibt das Isomerengemisch von **1a** und **1b**. Zur Darstellung von reinem **1a** wird das Isomerengemisch in einer Soxhlet-Apparatur mit 150 ml Chloroform vier Stunden lang extrahiert. Dann wird die Lösung auf 80 ml eingeeengt und auf 0°C abgekühlt. Dabei fällt das Produkt **1a** in reiner Form aus und wird nach dem Abfiltrieren im Hochvakuum getrocknet.

3.2. Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Zr}(\text{PMe}_3)$ (**2**)

0.42 g (0.93 mmol) **1a** und 0.43 g (18.6 mmol) Natriumstaub werden in 100 ml Tetrahydrofuran suspendiert und anschließend werden sofort 0.45 ml (4.65 mmol) Trimethylphosphan zur Reaktionsmischung gegeben. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (10^{-2} Torr) abgezogen. Der Rückstand wird mit 50 ml Toluol extrahiert. Die orange gefärbte Lösung wird über wasserfreies Natriumsulfat filtriert und dann auf 10 ml eingeeengt. Zur Toluollösung werden 10 ml

Pentan gegeben. Aus diesem Gemisch kristallisieren bei -78°C orange Kristalle, die nach dem Abfiltrieren im Hochvakuum getrocknet werden. **2**, gef.: C 65.88, H 6.85. $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{PZr}$ (453.72) ber.: C 66.18, H 6.89%.

3.3. Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Zr}(\text{CN}^t\text{Bu})$ (**3**)

0.76 g (1.7 mmol) **1a** und 0.78 g (3.4 mmol) Natriumstaub werden in 100 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Nach einstündigem Rühren hat sich die ursprünglich orange Mischung braun gefärbt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, das Filtrat auf -78°C abgekühlt und mit 383 μl (3.40 mmol) CN^tBu zur Reaktion gebracht. Dann wird die Lösung allmählich auf Raumtemperatur erwärmt. Nach etwa sieben Stunden liegt eine orangefarbene Lösung vor. Das Solvens wird nun unter vermindertem Druck (10^{-2} Torr) abgezogen und der Rückstand wird mit 70 ml Toluol extrahiert. Dann wird die Lösung auf 60 ml eingeeengt. Nach Zugabe von 10 ml Pentan kristallisiert **3** bei -78°C in Form roter Kristalle und kann von der Mutterlauge abgetrennt und getrocknet werden. **3**, gef.: C 69.79, H 6.69, N 2.95. $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NZr}$ (460.78) ber.: C 70.38, H 6.78, N 3.04%.

3.4. Umsetzung von **2** mit HCl-Gas. Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_8)\text{Zr}(\text{Cl})$ (**4**) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_9)\text{ZrCl}_2$ (**5**)

0.31 g (0.68 mmol) **3** werden in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wird bei -78°C mit 15 ml (0.68 mmol) HCl-Gas umgesetzt. Beim anschließenden Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur ändert sich die orange Farbe nach hellgelb. Zur Darstellung von **4** wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (10^{-2} Torr) abgezogen und der Rückstand wird mit 50 ml Toluol extrahiert. Das Produkt kristallisiert aus der auf 40 ml eingeeengten Lösung bei -78°C und kann dann abgetrennt und getrocknet werden. Zur Darstellung von **5** wird analog verfahren: Es werden allerdings zwei Äquivalente HCl-Gas zur Umsetzung benötigt. Die Aufarbeitung des Ansatzes erfolgt analog wie bei **4**.

3.5. Röntgenkristallographie von **2**

Das zu den Röntgenmessungen benutzte Kristallfragment mit den Abmessungen 0.2, 0.3, 0.6 mm war in einem Lindemann-Glasröhrchen eingeschlossen. Die Messungen erfolgten mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung (λ 0.71069 Å) bei Raumtemperatur auf einem Philips PW1100-Einkristalldiffraktometer. Kristalldaten: $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{PZr}$ monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (No. 14); a 16.110(5), b 9.642(3), c 13.700(4) Å, β = 100.40(3)°. Für $Z = 4$ berechnete Dichte: 1.440 g cm^{-3} . Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Messmodus, θ_{max} 25°, Lp-, jedoch keine Absorptionskorrektur angebracht (μ

TABELLE 4. Atomparameter für 2

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zr	0.03651(3)	0.24595(6)	0.23932(4)	0.029(1)
P	0.06013(9)	0.51643(17)	0.28818(13)	0.040(1)
C(1)	-0.1510(4)	0.0757(6)	0.1641(4)	0.039(2)
C(2)	-0.1392(3)	0.1761(6)	0.0790(4)	0.035(2)
C(3)	-0.0445(4)	0.2056(6)	0.0836(4)	0.036(2)
C(4)	-0.0327(3)	0.3589(6)	0.0915(4)	0.034(2)
C(5)	-0.1165(3)	0.4212(6)	0.0824(4)	0.031(2)
C(6)	-0.1790(3)	0.3173(6)	0.0779(4)	0.033(2)
C(7)	-0.2627(3)	0.3543(7)	0.0655(4)	0.039(2)
C(8)	-0.2856(4)	0.4928(7)	0.0572(5)	0.046(3)
C(9)	-0.2245(4)	0.5936(7)	0.0629(4)	0.044(3)
C(10)	-0.1410(4)	0.5579(6)	0.0753(4)	0.040(2)
C(21)	-0.0954(3)	0.1293(6)	0.2587(4)	0.034(2)
C(22)	-0.0991(3)	0.2628(6)	0.2992(4)	0.030(2)
C(23)	-0.0369(3)	0.2721(6)	0.3859(4)	0.035(2)
C(24)	0.0044(4)	0.1434(7)	0.3974(4)	0.042(3)
C(25)	-0.0300(4)	0.0551(6)	0.3196(4)	0.040(2)
C(31)	-0.2416(4)	0.0647(8)	0.1804(5)	0.054(3)
C(32)	-0.1216(5)	-0.0675(6)	0.1382(6)	0.062(3)
C(41)	0.1511(4)	0.2036(8)	0.1386(5)	0.055(3)
C(42)	0.1336(4)	0.0773(8)	0.1785(6)	0.058(3)
C(43)	0.1604(4)	0.0889(9)	0.2805(6)	0.067(3)
C(44)	0.1906(4)	0.2182(10)	0.3022(6)	0.070(3)
C(45)	0.1865(4)	0.2901(8)	0.2141(7)	0.064(3)
C(51)	0.1394(4)	0.5575(8)	0.3975(5)	0.066(3)
C(52)	0.0918(4)	0.6325(7)	0.1969(5)	0.060(3)
C(53)	-0.0302(4)	0.6090(7)	0.3198(5)	0.049(3)
H(3) und H(4) aus abschliessender ΔF -Synthese:				
H(3)	-0.0065	0.1558	0.0436	
H(4)	0.0014	0.4125	0.0466	

5.3 cm^{-1}); 3488 unabhängige Reflexe. Bei den folgenden Rechnungen wurden die 3060 Reflexe mit $F_o \geq 3\sigma(F_o)$ benutzt. Die Struktur wurde mittels der Patterson-Methode gelöst. Nach der Verfeinerung der Nicht-H-Atome waren sämtliche H-Atome in einer F -Synthese lokalisierbar. Bei der abschließenden Verfeinerung wurden die Beiträge aller H-Atome außer von H(3) und H(4) zu den F_c -Werten berücksichtigt. Die H-Atome wurden dabei mit idealisierten Positionen angenommen; Methylgruppen als starre Gruppen verfeinert. Die Atomparameter sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die dort angegebenen Positionen von H(3) und H(4) entsprechen den beiden höchsten Maxima in der abschließenden ΔF -Synthese. R 0.065, $R_w(F)$ 0.063. Die Rechnungen wurden mit dem SHELX76-System [24] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55606,

der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, sowie der Fa. Hoechst/Knapsack für die großzügige Spende von Trimethylphosphoniumchlorid.

Literatur

- 1 W. Kaminsky, K. Kulper, H.H. Brintzinger und F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 507; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 507.
- 2 J.A. Ewen, L. Haspesslagh, J.L. Atwood und H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6544.
- 3 J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi und J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6255.
- 4 M.V. Gaudet, M.J. Zaworotko, T.S. Cameron und A. Linden, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 267.
- 5 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck und A. Winter, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1536; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1511.
- 6 W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann und A. Winter, *New J. Chem.*, 14 (1990) 499.
- 7 H. Lang und D. Seyferth, *Organometallics*, 10 (1991) 347.
- 8 D.T. Mallin, M.D. Rausch, Y.-G. Lin, S. Dong und J.C.W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2030.
- 9 J.C.W. Chien, W.-M. Tsai und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 8570.
- 10 J. Okuda, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 49; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 47.
- 11 L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt und B. Wolf, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 425; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 394.
- 12 L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt und B. Honold, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) 37.
- 13 H.G. Alt, C.E. Denner, U. Thewalt und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C83.
- 14 R.F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.*, 32 (1991) 325.
- 15 L.B. Kool, M.D. Rausch, M. Herberhold, H.G. Alt, U. Thewalt und B. Honold, *Organometallics*, 5 (1986) 2465.
- 16 L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, H.E. Engelhardt und M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) C38.
- 17 H.G. Alt und C.E. Denner, *J. Organomet. Chem.*, 391 (1990) 53.
- 18 T. Takahashi, D.R. Swanson und E. Negishi, *Chem. Lett.*, (1987) 623.
- 19 E. Negishi, *Acc. Chem. Res.*, 20 (1987) 65.
- 20 S.L. Buchwald, B.T. Watson und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2544.
- 21 P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger und P. Betz, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1035.
- 22 S.L. Buchwald und R.B. Nielsen, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1047.
- 23 L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello und P. Corradini, *Macromolecules*, 24 (1991) 1784.
- 24 G.M. Sheldrick, *SHELX76-Programmsystem*, Göttingen, 1976.