

Zirkonadihydrofuran-Komplexe: Darstellung, Struktur und Reaktivitäts-Betrachtungen

Uwe Rosenthal ^{a,*}, Andreas Ohff ^a, Wolfgang Baumann ^a, Annegret Tillack ^a, Helmar Görls ^b, Vladimir V. Burlakov ^c, Vladimir B. Shur ^c

^a Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "Komplekxkatalyse" an der Universität Rostock, Buchbinderstraße 5-6, D-18055 Rostock, Deutschland

^b Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "CO₂-Chemie" an der Universität Jena, Lessingstraße 12, D-07743 Jena, Deutschland

^c Institut für Elementorganische Verbindungen der Russischen Akademie der Wissenschaften, Vavilovstr. 28, 117813 Moskau, Rußland

Eingegangen am 30. März 1994

Abstract

The zirconocene alkyne complexes $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (**1**) and $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (**2**) react with acetone to yield the new zirconadihydrofurane complex $\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{O}-\text{C}(\text{Me}_2)-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{SiMe}_3)$ (**3**). Reaction of **3** with tolan gives, under substitution of the alkyne moiety, a further dihydrofurane compound $\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{O}-\text{C}(\text{Me}_2)-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})$ (**4**). Complexes **3** and **4** are characterized by NMR and X-ray structure analyses. They are compared with the known titanocene complex $\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{O}-\text{C}(\text{Me}_2)-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})$ (**5**) to study the influence of the metals $M = \text{Ti}, \text{Zr}$ and the substituents $R = \text{Ph}, \text{SiMe}_3$ in selected metalladihydrofuranes $\text{Cp}_2\text{M}-\text{O}-\text{C}(\text{Me}_2)-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})$. Although the structures of complexes **3** and **4** are similar, the complexes display different reactivities. Thus **3** is capable of reacting with tolan, CO₂ and water at room temperature, while **4** is inactive towards these compounds under the same conditions.

Zusammenfassung

Die Zirkonocen-Alkin-Komplexe $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (**1**) und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Pyridin})(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (**2**) reagieren mit Aceton zu dem Zirkonadihydrofuran-Komplex $\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{O}-\text{C}(\text{Me}_2)-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{SiMe}_3)$ (**3**). Die Reaktion von **3** mit Tolan gibt unter Substitution der Alkin-Einheit eine weitere Zirkonadihydrofuran-Verbindung $\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{O}-\text{C}(\text{Me}_2)-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})$ (**4**). Die Komplexe **3** und **4** wurden mittels NMR und Kristallstrukturanalyse charakterisiert und mit dem schon beschriebenen Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{O}-\text{C}(\text{Me}_2)-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})$ (**5**) verglichen, um in ausgewählten Metalladihydrofuranen $\text{Cp}_2\text{M}-\text{O}-\text{C}(\text{Me}_2)-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})$ den Einfluß der Metalle $M = \text{Ti}, \text{Zr}$ und der Substituenten $R = \text{Ph}, \text{SiMe}_3$ zu untersuchen. Dabei zeigte sich, daß alle Verbindungen sehr ähnliche Strukturen haben, aber in unterschiedlicher Weise reagieren. So setzt sich beispielsweise nur **3** mit Tolan, CO₂ und Wasser zu bereits beschriebenen Produkten um, während **4** keine Reaktionen zeigt.

Keywords: Zirconium; Metallocenes; Metallacyde; Alkyne; Ketone; Trimethylsilyl

1. Einleitung

Alkinkomplexe von Metallocenen der vierten Nebengruppe ohne zusätzliche Liganden $\text{Cp}_2\text{M}(\text{RC}\equiv\text{CR})$ sind hochreaktiv, weshalb sie nur in seltenen Fällen isoliert werden konnten. Für $M = \text{Ti}$ sind erstmals der-

artige Komplexe mit ausgewählten Alkinen dargestellt und strukturell charakterisiert worden [1].

Analoge Komplexe des Zirkonocens $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{RC}\equiv\text{CR})$ sind dagegen bis heute unbekannt. Es ist jedoch möglich, Zirkonocen-Alkin-Komplexe durch Donator-Liganden zu stabilisieren, so daß z.B. eine Reihe solcher Komplexe mit Phosphanliganden $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PR}_3)_2(\text{RC}\equiv\text{CR})$ dargestellt worden ist [2]. Kürzlich konnten wir ähnliche Komplexe $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (**1**) [3] und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Pyridin})(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (**2**) [4]

* Corresponding author. Im Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e.V.

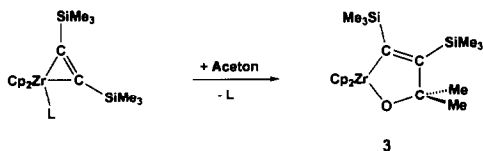
darstellen, die als stabilisierende Liganden THF bzw. Pyridin enthalten.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Reaktionen beider Zirkonocen-Alkin-Komplexe mit Carbonylverbindungen untersucht. In solchen Umsetzungen mit Aldehyden und Ketonen konnten die gebildeten Titana- [1d,5,6] oder Zirkonadihydrofurane [7] selten isoliert werden. Vielfach erfolgte deren Nachweis nur durch Folgereaktionen [2a,2b,8], obwohl die besondere Stabilität der Metalladihydrofurane herausgestellt wurde [9]. Bisher ist jedoch nur der Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{O}-\text{C}(\text{Me}_2)-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph}))$ (**5**) strukturell charakterisiert worden, der aus der Reaktion des Alkin-Komplexes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})$ mit Aceton hervorgeht [5].

Durch die bei der Reaktion der Zirkonocen-Alkin-Komplexe **1** und **2** mit Aceton isolierten und erstmalig röntgenographisch charakterisierten Zirkonadihydrofurane ist es uns jetzt möglich, in diesen Struktur- und Reaktivitätsvergleiche in Abhängigkeit der Metalle ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$) und der unterschiedlichen Alkinsubstituenten anzustellen.

2. Ergebnisse and Diskussion

Bei der Einwirkung von äquimolaren Mengen Aceton auf **1** und **2** in THF bei Raumtemperatur bildet sich unter Substitution des jeweiligen Liganden ($L = \text{THF}, \text{Pyridin}$) das Zirkonadihydrofuran **3** (Gl. 1):



Komplex **3** kristallisiert in orangefarbenen Plättchen, die beim Erhitzen im Bereich von 105°C bis 106°C unter Zersetzung schmelzen. Sie sind extrem empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit.

Die IR-Daten der Verbindung ergeben Absorptionen bei 1693 cm^{-1} und 1594 cm^{-1} , die im Bereich von C=C-Schwingungen liegen. Im Massenspektrum von **3** findet man—neben dem Molekülpeak bei einer Massenzahl von 449 mit sehr geringer Intensität—hauptsächlich Peaks für Massen, die den Abspaltungen von Aceton ($[M-59]^+$) und Bis(trimethylsilyl)acetylen ($[M-170]^+$) bzw. dem Zirkonocen ($[\text{Cp}_2\text{Zr}]^+ = 220$) zuzuordnen sind.

Laut Röntgenstrukturanalyse [10] entspricht die Struktur der Verbindung **3** (Fig. 1) weitgehend jener der analogen Titanocen-Verbindung **5** [5].

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigt **3** Singulets für die nichtäquivalenten Me_3Si -Gruppen (0.19 und 0.29 ppm), die Methyl-Gruppen des CMe_2 -Fragments ($\delta = 1.41$) und die Cp-Ringe ($\delta = 6.12$). In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren sind die Signale der C-Atome des Alkin-Teils bei 193.2 ppm und 213.3 ppm zu beobachten.

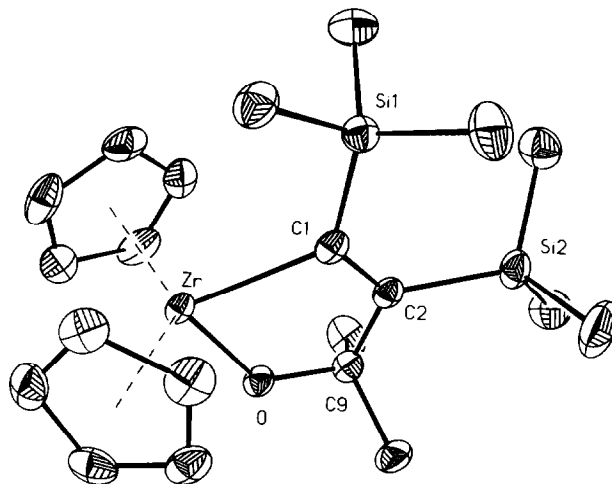
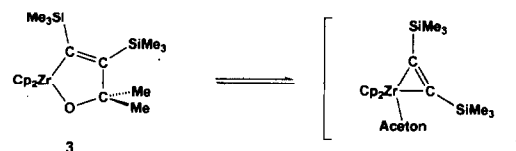


Fig. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall.

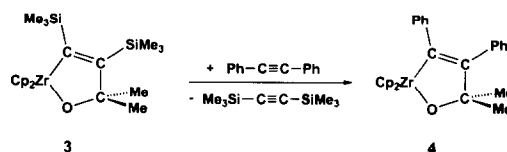
NMR-Messungen von **3** in Benzol- d_6 ergeben keine temperaturabhängigen Linienformen, wie sie für **1** und **2** wegen der Rotation des Alkin-Liganden zu finden sind [3,4]. Im $^{13}\text{C}, ^1\text{H-COLOC}$ -Experiment [11] ist eine Kopplung zwischen den Methylprotonen des Acetons und einem quartären C-Atom des Alkins (193.2 ppm) nachzuweisen. Alkin und Aceton sollten demnach kovalent verknüpft sein.

Weitergehende NMR-Untersuchungen (auch im Vergleich Festzustand-Lösung) an Komplexen des Typs $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{L})(\text{RC}\equiv\text{CR})$ ($L = \text{THF}, \text{Pyridin}, \text{Aceton}$) werden derzeit ausgeführt.

Interessant ist die Tatsache, daß bei NMR-Messungen in Deutero-Aceton ein Austausch von komplexiertem Aceton des Zirkonadihydrofurans gegen freies Aceton- d_6 zu beobachten ist, was eine geringe Stabilität des fünfgliedrigen Ringes in **3** anzeigt. Dieses könnte in Lösung auf ein Gleichgewicht zwischen **3** und einem entsprechenden Alkin-Aceton-Komplex (vergleichbar mit den Zirkonocen-Alkin-Komplexen **1** und **2**) hindeuten (Gl. 2).



Dieses angenommene Gleichgewicht würde die Reaktivität von **3** erklären, die bei der Umsetzung mit der äquimolaren Menge Tolan unter Substitution des Bis(trimethylsilyl)acetylens zum Zirkonadihydrofuran **4** (Gl. 3) führt:



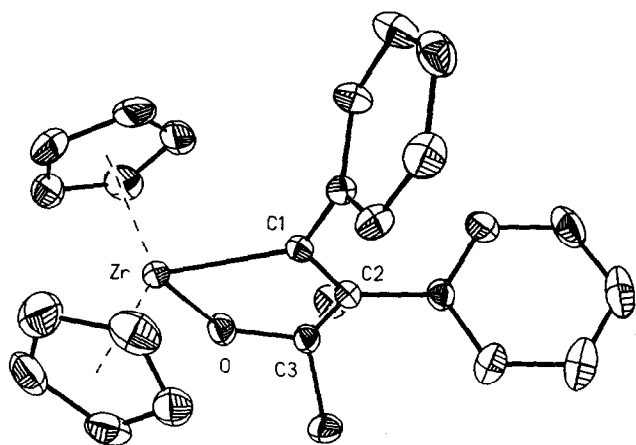


Fig. 2. Molekülstruktur von 4 im Kristall.

Komplex 4 kristallisiert in gelben Prismen, die unter Zersetzung bei 268–270°C schmelzen und im Unterschied zu 3 unempfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit sind. Die Struktur der Verbindung wurde durch NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse [10] bestimmt (Diskussion s.u.) (Fig. 2).

Die Reaktion von 3 mit CO₂ verläuft unter Ersatz des Aceton-Fragments und nicht der Alkin-Gruppe, wobei der bekannte dimere Zirkonafuranon-Komplex 6 [12] gebildet wird. Ähnlich verläuft die Umsetzung von 3 mit Wasser in THF unter Bildung des schon beschriebenen Zirkonoxans 7 [12] (Schema 1).

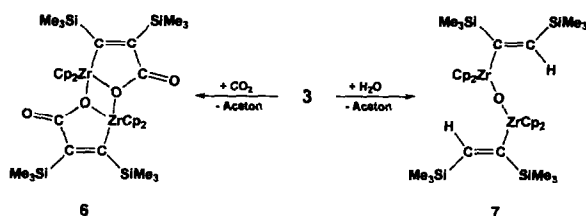
Beide Komplexe 6 und 7 sind kürzlich bei Reaktionen von 1 und 2 mit CO₂ bzw. Wasser erhalten worden, was anzeigt, daß sich das Dihydrofuran 3 in diesen Reaktionen wie die Zirkonocen-Alkin-Komplexe 1 und 2 verhält.

Bemerkenswert ist, daß das phenylsubstituierte Zirkonadihydrofuran 4 im Gegensatz zu 3 unter den gleichen Bedingungen nicht mit CO₂ und Wasser reagiert und auch keine Austauschreaktion mit Deutero-Aceton zeigt.

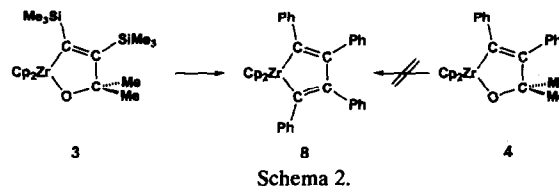
Der Komplex 3 bildet bei der Umsetzung mit einem Überschuß Tolan neben dem Zirkonadihydrofuran 4 auch das tetrasubstituierte Zirkonacyclopentadien 8 [13]. Überraschenderweise läßt 8 sich nicht aus 4 und Tolan (Schema 2) darstellen.

Daraus kann geschlossen werden, daß die Bildung von 8 nicht über ein Zwischenprodukt 4 erfolgt.

In Tabelle 1 sind einige ¹³C-NMR-spektroskopische



Schema 1.



Schema 2.

und strukturelle Daten der Komplexe 3 und 4, sowie der analogen Titanverbindung 5 [5] zusammengestellt. Dabei zeigt sich für die chemischen Verschiebungen der alkinischen C-Atome kaum ein Metallinfluß im Vergleich von 4 mit 5. Demgegenüber führt der Substituenten-Wechsel vom Ph in 4 zum SiMe₃ in 3 zu einer drastischen Tieffeldverschiebung, die sowohl für Si-substituierte Alkine [14] als auch für ähnliche Komplexe [15] typisch ist. Die strukturellen Daten ergeben für alle drei Metalladihydrofurane die gleiche Grundstruktur eines nahezu planaren Fünfringes. Auch hinsichtlich der meisten Abstände und Winkel stimmen die Verbindungen überein, mit leichten Abweichungen in 5, die auf den geringeren Radius des Zentralatoms zurückzuführen sind. Signifikante Unterschiede treten jedoch in den Winkeln der Substituenten am Ring auf, die wohl sterische Gründe haben und besonders bei der α -ständigen-Gruppe zum Tragen kommen (vgl. Tabelle 1, R-C1-Zr und R-C2-C1).

Die trotz der großen strukturellen Übereinstimmungen des Zirkonadihydrofuran-Ringes in 3 und 4 aufgefundene unterschiedliche Stabilität und Reaktivität läßt sich durch sterische oder elektronische Einflüsse begründen.

Tabelle 1

Spektroskopische und strukturelle Vergleiche von Metalladihydrofuran-Komplexen Cp₂M-O-C(Me₂)-C(R)=C(R): 3 (M = Zr, R = SiMe₃), 4 (M = Zr, R = Ph) und 5 (M = Ti, R = Ph) [5]

Verbindung	3	4	5
<i>¹³C-NMR (δ [ppm])</i>			
M-C=C	213.3	185.2	191.9
=C-C(Me ₂)	193.2	165.2	159.3
C(Me ₂)-O	90.5	88.2	91.2
<i>Abstände [\AA]</i>			
M-O	1.936(3)	1.932(3)	1.830(2)
M-C1	2.324(5)	2.287(3)	2.190(4)
C1-C2	1.371(7)	1.348(4)	1.332(6)
C2-C(Me ₂)	1.544(7)	1.538(4)	1.525(6)
O-C(Me ₂)	1.426(6)	1.436(4)	1.434(5)
<i>Winkel [$^\circ$]</i>			
O-M-C1	76.4(2)	76.6(1)	78.7(1)
M-O-C(Me ₂)	126.3(3)	125.5(2)	126.3(3)
M-C1-C2	109.9(4)	110.7(2)	110.1(3)
C1-C2-C(Me ₂)	118.2(5)	118.5(2)	118.9(4)
O-C(Me ₂)-C2	108.7(4)	108.0(2)	105.6(3)
R-C1-M	121.6(2)	129.4(2)	128.5(3)
R-C1-C2	128.4(4)	119.8(2)	121.4(4)
R-C2-C1	125.6(4)	123.2(3)	123.2(4)
R-C2-C(Me ₂)	116.1(3)	118.3(2)	117.9(3)

Einerseits kann eine Abstoßung der beiden SiMe_3 -Gruppen die Öffnung des Fünfringes (Gl. 2) von **3** im Vergleich zu **4** erklären. Eine dementsprechende Begründung ist bei der Dissoziation des Zirkonacyclopentadiens $\text{Cp}_2\text{ZrC}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{SiMe}_3)$ [7] als Erklärung herangezogen worden.

Andererseits könnten elektronische Effekte der SiMe_3 -Einheiten die Bindung zwischen Alkin- und Aceton-Teil in einer Weise schwächen, wie es für ähnliche Systeme mit einer Ladungstrennung und Positivierung des Carbonyl-C-Atoms schon diskutiert worden ist [16].

Die Struktur-Reaktivitäts-Betrachtungen der beiden Zirkonadihydrofuranon-Komplexe **3** und **4** zeigen einmal mehr, daß allein über strukturelle Befunde ein unterschiedliches Reaktionsverhalten nicht erklärt werden kann.

Durch seine überraschend große Reaktivität unter milden Reaktionsbedingungen läßt sich **3** in Folgereaktionen mit verschiedenen Substraten einsetzen, so z.B. mit Diinen und aktivierten Alkinen. Dabei kommt es zu neuartigen Verknüpfungsreaktionen und ungewöhnlichen Umlagerungen, über die an späterer Stelle berichtet werden soll.

3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in einer Argon-Atmosphäre unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel sind über Natriumtetraethylaluminat getrocknet und vor Gebrauch destilliert worden. In gleicher Weise wurden die verwendeten deuterierten Lösungsmittel behandelt. Die spektroskopischen Messungen erfolgten mit folgenden Geräten: Nicolet Magna 550-IR-, AMD 402-MS- und Bruker ARX 300-NMR-Spektrometer.

3.1. Darstellungsvorschriften

3.1.1. Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{O}-\text{C}(\text{Me})_2-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{SiMe}_3)$ (**3**)

(a) Zu einer orangefarbenen Lösung von 1.43 g (3.08 mmol) $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ **1** [3] in 15 mL THF gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren 0.3 mL Aceton. Nach 15 min werden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile abkondensiert. Das orangefarbene Produkt wird in *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und in der Kälte kristallisiert. Man erhält 0.95 g von **3** (2.1 mmol, 70%). Fp = 105–106°C (Zers.). $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}-\text{Si}_2\text{Zr}$, Elementaranalyse, ber.: C, 56.06; H, 7.62; Si, 12.49; gef.: C, 55.46; H, 7.58; Si, 12.81%. IR (Nujol) 1693, 1594 cm^{-1} . MS: $m/e = 449$ (M^+). NMR (C_6D_6 , 300 K), ^1H : $\delta = 0.19, 0.29$ (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.41 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 6.12 (s, 10H, Cp), ^{13}C : $\delta = 4.5, 5.4$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 29.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 90.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 113.4 (Cp), 193.2 ($=\text{C}_\beta$), 213.3 ($=\text{C}_\alpha$).

(b) Komplex **3** läßt sich ebenfalls aus $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ **2** [4] nach der unter (a) beschriebenen Vorschrift darstellen (Ausbeute 90%).

3.1.2. Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{O}-\text{C}(\text{Me})_2-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})$ (**4**)

Zu einer orangefarbenen Lösung von 0.96 g (2.1 mmol) $\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{O}-\text{C}(\text{Me})_2-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{SiMe}_3)$ **4** in 15 mL *n*-Hexan werden 0.38 g (2.1 mmol) Tolan in 5 mL *n*-Hexan gegeben. Die gelbe Lösung läßt man bei Raumtemperatur stehen, wobei ein gelber Feststoff kristallisiert. Nach 4 Tagen wird die Mutterlauge dekantiert, das entstandene Produkt mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute **4**: 0.26 g (0.57 mmol, 27%). Fp = 268–270°C. $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{OZr}$, Elementaranalyse, ber.: C, 70.85; H, 5.73; gef.: C, 70.62; H, 5.70%. MS: $m/e = 456$ (M^+). NMR (C_6D_6 , 300 K), ^1H : $\delta = 1.44$ (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 6.02 (s, 10H, Cp), 6.71–7.09 (m, 10H, Ph), ^{13}C : $\delta = 28.7$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 88.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 113.6 (Cp), 122.9, 125.7 (*p*-Ph), 126.5, 127.3, 127.7, 130.0 (*o,m*-Ph), 143.3, 150.0 (*i*-Ph), 165.2 ($=\text{C}_\beta$), 185.2 ($=\text{C}_\alpha$).

3.1.3. Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{O}-\text{C}(\text{Me})_2-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{SiMe}_3)$ (**3**) mit CO_2

346 mg (0.77 mmol) von **3** werden unter Argon in 15 mL THF gelöst. Danach wird das Schlenkgefäß evakuiert, mit CO_2 befüllt und über Nacht stehen gelassen. Dabei entfärbt sich die orangefarbene Lösung, und es kristallisiert ein gelbliches Produkt, das isoliert, mit kaltem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 0.285 g (0.33 mmol, 85%) [$\text{Cp}_2\text{ZrC}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}$]**6**, Fp = 176–178°C [12].

3.1.4. Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{O}-\text{C}(\text{Me})_2-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{SiMe}_3)$ (**3**) mit H_2O

Zu einer Lösung von 530 mg (1.18 mmol) **3** in 20 mL THF werden unter Rühren 0.05 mL H_2O gegeben. Nach 60 min bei 50°C werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert und das zurückbleibende gelbe Produkt wird aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 0.378 g (0.47 mmol, 80%) [$\text{Cp}_2\text{ZrC}(\text{SiMe}_3)=\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\text{O}$]**7**, Fp = 202°C [12].

3.1.5. Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{O}-\text{C}(\text{Me})_2-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{SiMe}_3)$ (**3**) mit Tolan

0.541 g (3.04 mmol) Tolan werden in 10 mL *n*-Hexan gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 0.686 g (1.52 mmol) **3** in 15 mL *n*-Hexan gegeben. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur stehen gelassen, wobei ein orangerotes Produktgemisch kristallisiert. Nach 2 Tagen wird das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand mit kaltem *n*-Hexan gewaschen. Ausbeute: 0.421 g, die nach ^1H -NMR-Analyse 0.235 g (0.41 mmol) **8** und 0.186 g (0.41 mmol) **4** im Verhältnis 1:1 enthalten (je 30% bezogen auf **3**).

Dank

Herrn Prof. Dr. G. Oehme wird für die Aufnahme der Arbeitsgruppe im Institut gedankt, der Max-Planck-Gesellschaft und den Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Literatur und Bemerkungen

- [1] (a) V.B. Shur, V.V. Burlakov und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 77; (b) V.V. Burlakov, U. Rosenthal, P.V. Petrovskij, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *Organomet. Chem., USSR*, 1 (1988) 526; (c) V.V. Burlakov, U. Rosenthal, R. Beckhaus, A.V. Polyakov, Yu.T. Struchkov, G. Oehme, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *Organomet. Chem., USSR*, 3 (1990) 237; (d) H.G. Alt und G.S. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 159; (e) U. Rosenthal, H. Görls, V.V. Burlakov, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 426 (1992) C53–C57; (f) V.V. Burlakov, A.V. Polyakov, A.I. Yanovsky, Yu.T. Struchkov, V.B. Shur, M.E. Vol'pin, U. Rosenthal und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 1994, im Druck.
- [2] (a) S.L. Buchwald, B.T. Watson und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2544; (b) T. Takahashi, D.R. Swanson und E. Negishi, *Chem. Lett.*, (1987) 623; (c) H.G. Alt, H.E. Engelhardt, M.D. Rausch und L.B. Kool, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 61; (d) S.L. Buchwald und R.B. Nielsen, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1047; (e) P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger und P. Betz, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1035; (f) P. Binger, P. Müller, F. Langhauser, F. Sandmeyer, P. Philipps, B. Gabor und R. Mynott, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1541.
- [3] U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V.V. Burlakov und V.B. Shur, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1228; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, 32 (1993) 1193.
- [4] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görls, V.V. Burlakov und V.B. Shur, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1994 angenommen.
- [5] V.B. Shur, V.V. Burlakov, A.I. Yanovsky, P.V. Petrovskij, Yu.T. Struchkov und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) 51.
- [6] H.G. Alt, G.S. Herrmann, M.D. Rausch und D.T. Mallin, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C53–C56.
- [7] G. Erker und R. Zwettler, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) 179.
- [8] (a) E. Negishi und T. Takahashi, *Synthesis* (1988) 1; (b) E. Negishi, S.J. Holmes, J.M. Tour, J.A. Miller, F.E. Cederbaum, D.R. Swanson und T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 3336.
- [9] G. Erker, U. Dorf und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 7 (1988) 138.
- [10] Kristalldaten: Mo-K α , $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, CAD4-Diffraktometer, ω - 2θ -Scan, $T = 183 \text{ K}$, keine Absorptionskorrektur, Lösung: Schweratom-Methode (SHELXS-86), Verfeinerung mit MOLEN, Wasserstoffatome in ideale Positionen berechnet. 3: C₂₁H₃₄OSi₂Zr, $M_r = 449,9 \text{ g mol}^{-1}$, orange, $0.40 \times 0.38 \times 0.36 \text{ mm}$, $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 18,499(4) \text{ \AA}$, $b = 7,953(2) \text{ \AA}$, $c = 16,659(6) \text{ \AA}$, $\beta = 109,17(1)^\circ$, $V = 2315(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1,29 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 5,7 \text{ cm}^{-1}$, 5820 gemessene Reflexe, 5264 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 3866 beobachtet, ($I > 2\sigma(I)$), 226 verfeinerte Parameter, $R_{\text{av}} = 0,026$, $R = 0,059$, $R_w = 0,067$, ($w = 1/\sigma^2(F_o)$), Restelektronendichte $0,59 \text{ e \AA}^{-3}$. 4: C₂₇H₂₆OZr, $M_r = 457,7 \text{ g mol}^{-1}$, gelbe Quader, $0,38 \times 0,38 \times 0,36 \text{ mm}$, Cc (Nr. 9), $a = 13,746(4) \text{ \AA}$, $b = 9,732(1) \text{ \AA}$, $c = 16,716(5) \text{ \AA}$, $\beta = 105,34(1)^\circ$, $V = 2156(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1,41 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 5,1 \text{ cm}^{-1}$, 3926 gemessene Reflexe, 3731 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 3618 beobachtet, ($I > 2\sigma(I)$), 260 verfeinerte Parameter, $R_{\text{av}} = 0,023$, $R = 0,034$, $R_w = 0,051$, ($w = 1/\sigma^2(F_o)$), Restelektronendichte $0,83 \text{ e \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58241, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] H. Kessler, C. Griesinger, J. Zarbock und H.R. Loosli, *J. Magn. Reson.*, 57 (1984) 331.
- [12] U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V.V. Burlakov und V.B. Shur, *Organometallics*, 12 (1993) 5016.
- [13] H.G. Alt und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5936; B. Demerseman, G. Bouquet und M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 223; W.E. Hunter, J.L. Atwood, G. Fachinetti und C. Floriani, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1981) 67.
- [14] H. Bock und H. Siedl, *J. Chem. Soc., B* (1968) 1158.
- [15] U. Rosenthal, G. Oehme, V.V. Burlakov, P.V. Petrovskij, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 391 (1990) 119.
- [16] H. Yasuda und A. Nakamura, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 745.