(2,3-Bis(methylen)bicyclo[2.2.2]octan)zirconocen: Synthese, Struktur und elektrochemische Reduktion

(2,3-Bis(methylene)bicyclo[2.2.2]octane)zirconocene:
Synthesis, Structure, and Electrochemical Reduction

Gerhard Erker und Klaus Engel

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstr. 150, D-4630 Bochum

Carl Krüger und Yi-Hung Tsay

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/Ruhr

Edmond Samuel

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, Rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris

Pierre Vogel

Institut für Organische Chemie der Universität Lausanne, Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. mult. Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **40b**, 150–157 (1985); eingegangen am 17. September 1984

(*s-cis*-Conjugated diene)zirconocene Complexes, Diene Metallocene Automerization,
Diene Zirconocene Electrochemical Reduction

Photolysis of diphenylzirconocene and 2,3-bis(methylene)bicyclo[2.2.2]octane in toluene at -25°C yields biphenyl and (2,3-bis(methylene)bicyclo[2.2.2]octane)zirconocene (**1g**) (67.5% isolated yield). **1g** exhibits dynamic NMR spectra indicating rapid alternation of diene faces coordinated to zirconium (ring-flip mechanism). This degenerate intramolecular rearrangement is characterized by an extremely low activation barrier ($\Delta G^{\ddagger}_{-131^{\circ}\text{C}} = 7.1 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$). **1g** crystallizes in space group $P\bar{1}$ with $a = 7.215(1) \text{ \AA}$, $b = 9.654(1) \text{ \AA}$, $c = 11.831(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 94.97(1)^{\circ}$, $\beta = 91.81(1)^{\circ}$, and $\gamma = 103.22(1)^{\circ}$. The X-ray structure determination reveals a pronounced metal alkyl character of the (diene)ZrCp₂ moiety. Accordingly, **1g** is easily reduced electrochemically to give a Zr(III) radical anion (**7**) observed by esr ($g = 1.990$; $a(\text{H}) = 2.976 \text{ G}$; $a(\text{Zr}) = 18.36 \text{ G}$).

Dienkomplexe „früher“ Übergangsmetalle unterscheiden sich in vielen Eigenschaften von den Verbindungen konjugierter Diolefine der elektronenreicheren Elemente der rechten Seite des Periodensystems [1, 2]. Eine besondere Stellung nehmen dabei die Komplexe der gewinkelten Metallocene Bis(η -cyclopentadienyl)zirconium und -hafnium ein. Sie zeichnen sich nicht nur durch die Bildung stabiler, isolierbarer einkerniger (*s-trans*- η^4 -Dien)metall-Komplexe aus, auch die (*s-cis*-Dien)metallocen-Isomeren zeigen sehr ungewöhnliche Struktureigenschaften und Chemie [3, 4].

Die bisher bekannten substituierten (*s-cis*-Butadien)zirconocen- und -hafnocen-Verbindungen (**1**) besitzen sämtlich einen ausgeprägten Metallalkylcharakter. Von den für Dien-Übergangsmetallkomplexe möglichen Strukturalternativen decken sie das Kontinuum zwischen den Grenzen eines σ^2, π -Dien-

komplexes (B, Schema 1) und einem reinen σ -Komplex, dem Metallacyclopenten (C) ab [3c, g, 5].

In Lösung zeigen die Verbindungen **1** dynamisches Verhalten. NMR-spektroskopisch ergibt sich für die thermisch induzierte Automerisierung ein Ringinversionsmechanismus [6] durch die paarweise Äquilibrierung der terminalen Methylenwasserstoffe ($\text{H}^a \rightleftharpoons \text{H}^b$, *syn*- bzw. *anti*-ständig zum Substituenten R; siehe Schema 2) sowie der Cp-Liganden zu erkennen. Die Aktivierungsbarriere dieser schnellen (*s-cis*-Dien)metallocen-Topomerisierung kann sehr stark mit Substituenten an C2/C3 des Diengerüsts variieren. Ein ausgeprägter Grundzustandseffekt wurde durch Röntgenstrukturanalysen einer Serie von Verbindungen ($\text{M} = \text{Zr}$: **1a**, **b**, **d**, **e**, **f**, **h** ($\text{R} = \text{H}$))

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Dozent Dr. Gerhard Erker. *Neue Anschrift*: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/Ruhr.

als Ursache für diesen Substituenteneinfluß erkannt (siehe Tab. I) [3].

Für Alkylsubstituenten ist dieser Effekt jedoch im allgemeinen nur klein. Überraschenderweise zeigt die Titelverbindung **1g** ein gegenüber den Zirconocenkomplexen anderer 2,3-Dialkyl-substituierter konjugierter Diene deutlich abweichendes Verhalten. Dies veranlaßte uns zu einer detaillierteren Untersuchung dieser Verbindung.

Synthese und NMR-Spektren

Die Reaktion *in situ* generierter koordinativ ungesättigter Metallkomplex-Fragmente mit den freien konjugierten Dienen ist die gebräuchlichste allgemeine Methode zur Darstellung von (1,3-Dien)übergangsmetall-Komplexen [2]. Von den bekannten Verfahren zur Generierung des in Substanz nicht faßbaren gewinkelten Metallocens $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ [7] hat sich die photochemisch induzierte reduktive Eliminierung von Biphenyl aus Diphenylzirconocen (**2**) als hervorragend geeignet zur Synthese von (*s-trans*-) wie auch (*s-cis*-Dien)zirconocen-Komplexen erwiesen [8].

Die Photolyse einer verdünnten Lösung von **2** in Toluol (ca. 2-proz.) bei -20°C in Gegenwart einer äquivalenten Menge des konjugierten Diens 2,3-Bis(methylen)bicyclo[2.2.2]octan (**3**) als „Abfänger“ führt zu Biphenyl und **1g**. Nach fraktionierter Kristallisation wird aus dem Reaktionsgemisch das (η^4 -2,3-Bis(methylen)bicyclo[2.2.2]octan)zirconocen **1g** in Form orangeroter Kristalle in guter Ausbeute (ca. 65%) erhalten.

1g zeigt bei Raumtemperatur sehr einfache NMR-Spektren. Das ^{13}C -NMR-Erscheinungsbild wäre mit einer C_{2v} -Molekülsymmetrie vereinbar. Es wird nur je ein Signal für die $-\text{CH}_2-$ (δ 27,1, t, $^1J_{\text{CH}} = 128$ Hz) bzw. CH-Gruppierung (40,6, d, 136 Hz) des bicyclischen Gerüsts beobachtet. Die Dieneinheit gibt Anlaß zu Absorptionen bei δ 128,9 (C2/C3) und 45,2 (t, 135 Hz, C1/C4). Dazu wird das Resonanzsignal der Cp-Kohlenstoffe bei δ 105,0 beobachtet. Das ^1H -NMR (in CHFCl_2 , -30°C , 60 MHz) ist damit in Einklang (δ 1,50, m, 8H, $-\text{CH}_2-$; 2,26, br.m, 2H, CH; 1,22, s, 4H, $=\text{CH}_2$; 5,55, s, 10H, Cp). Registrierung des ^1H -NMR-Spektrums bei zunehmend tieferen Temperaturen deckt für **1g** einen dynamischen Prozeß entsprechend Schema 2 auf. Die anscheinende Molekülsymmetrie erniedrigt sich zu

Tab. I. Vergleich der Aktivierungsbarriere der Automerisierung sowie ausgewählter Strukturparameter verschieden substituierter (*s-cis*-Dien)zirconocen-Komplexe **1**.

	$\Delta G^\ddagger_{\text{T}}^{\text{a}}$	Zr–C1 ^b	Zr=C2 ^b	Zr–C1–C2 ^c	$\theta_{\text{m}}^{\text{d}}$	$\theta_{\text{s}}^{\text{e}}$	Lit.
1a	14,3(+11)	2,317(3)	2,550(5)	81,8(1)	56,6	8,9	[3c, g, i]
b	–	2,318(2)	2,574(5)	82,7(2)	57,7	1,6	[3g, i]
c	12,6(–19,5)	–	–	–	–	–	[3a, c, h, i]
d	11,5(–42)	2,300(3)	2,597(3)	84,4(2)	67,2	7,1	[3a, c, h, i]
e	10,8(–57)	2,279(4)	2,635(4)	86,6(2)	62,2	6,1	[3h, i]
f	8,0(–112)	2,289(4)	2,714(5)	89,7(4)	60,4	4,7	[3c, 1]
g	7,1(–131)	2,29(1)	2,69(1)	88,7(1)	53,1	–1,8	diese Arbeit
h	6,5(–140) ^f	2,300(4) ^g	2,855(4)	95,8	53,9	5,6	[3c, i ^f , 5 ^g]

^a Aktivierungsbarriere der Automerisierung (kcal/mol); ¹H-NMR Cp-Koaleszenz (Koaleszenztemperatur in $^\circ\text{C}$); ^b in Å, Mittelwerte; ^c in $^\circ$, Mittelwerte; ^d Faltungswinkel des Gerüsts (Ebene C1, Zr, C4 vs. C1, C2, C3, C4) in $^\circ$; ^e Abwinkelung der Substituenten an C2, C3 vom Diengerüst (Ebene C1, C2, C3, C4) in $^\circ$, positive Werte geben eine Abwinkelung zum Metallzentrum an; ^f R = CH₃; ^g R = H.

C₅. Unterhalb $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine deutliche Verbreiterung des $=\text{CH}_2$ -Signals beobachtet. Bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann für die Dien-Methylenwasserstoffe kein Signal mehr lokalisiert werden. Bei dieser Temperatur findet zusätzlich Verbreiterung der Protonenresonanzen der $-\text{CH}_2$ -Gruppen des bicyclischen Kohlenwasserstoff-Gerüsts sowie der Cp-Liganden statt. Bei weiterer Temperaturniedrigung werden unterhalb der Koaleszenztemperatur von $-131\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwei getrennte Cp-Resonanzen gleicher Intensität registriert ($\Delta\delta = 17\text{ Hz}$ bei $-139\text{ }^{\circ}\text{C}$). Für die Koaleszenztemperatur errechnet sich daraus eine Aktivierungsenergie von $\Delta G^{\ddagger}_{-131\text{ }^{\circ}\text{C}} = 7,1 \pm 0,3\text{ kcal/mol}$ für die Automerisierung von **1g**.

Wie ein Vergleich zeigt (Tab. I), liegt dieser Wert deutlich niedriger als für die degenerierte Umlagerung eines 2,3-Dialkyl-substituierten (*s-cis*-Dien)-zirconocen-Komplexes erwartet. Die Automerisierungsbarriere von **1g** unterscheidet sich nur noch geringfügig von einem limitierenden Wert, bestimmt durch die Aktivierungsenergie der Ringinversion eines reinen Metallacyclopentens. Aus der Topomerisierung des Zirconaindans **1h** ist dafür ein $\Delta G^{\ddagger}$ -Wert von 6–7 kcal/mol anzunehmen (s. Tab. I).

Als eine Ursache der niedrigen Automerisierungsbarriere ist für das (*s-cis*-2,3-Diphenylbutadien)-zirconocen (**1f**) nach der Röntgenstrukturanalyse ein sehr stark ausgeprägter Metallacyclopenten-Charakter anzunehmen [3]. Im Gegensatz zu **1f** [3c] ist für **1g** eine ähnliche Bevorzugung der σ -Komplex-Struktur aufgrund eines in erster Linie elektronischen Substituenteneinflusses nicht anzunehmen. Um zu prüfen, ob dennoch auch für **1g**-Grundzustandseffekte für die niedrige Automerisierungsbarriere verantwortlich sind, haben wir die Struktur des (2,3-Bis(methylen)bicyclo[2.2.2]octan)zirconocens im Kristall durch Röntgenbeugung bestimmt.

Röntgenstrukturanalyse

1g kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 7,215(1)$, $b = 9,654(1)$, $c = 11,831(1)\text{ \AA}$, $\alpha = 94,97(1)$, $\beta = 91,81(1)$, $\gamma = 103,22(1)^{\circ}$, $Z = 2$. Die Molekülgeometrie und wichtige Bindungsabstände sind in Abb. 1 angegeben. Die Strukturparameter der an das Zirconocenfragment ($\angle\text{Cp}$, Zr, Cp = $125,3^{\circ}$) gebundenen Dieneinheit sind wesentlich verschieden von denen freier konjugierter Diene [9]; sie unterscheiden sich ebenfalls deutlich von den typischen Daten der Dienkomplexe der Elemente der rechten Seite des Periodensystems [2]. Der Dienzirconocen-Komplex **1g** zeichnet sich durch einen ausgeprägten Metallacyclopenten-Charakter aus. Das Dien-Kohlenstoff-Gerüst zeigt eine lang-kurz-lang-CC-Bindungslängensequenz ($\text{C1}-\text{C2} = 1,474(2)$, $\text{C2}-\text{C3} = 1,385(2)$, $\text{C3}-\text{C4} = 1,469(2)\text{ \AA}$). Die Bindungsabstände des Zirconiumatoms zu den terminalen Dien-Kohlenstoffen sind kurz. Mit Werten von $\text{Zr}-\text{C1} = 2,298(2)$ und $\text{Zr}-\text{C4} = 2,279(2)\text{ \AA}$ liegen sie in einem Bereich typisch für Cp_2Zr -Kohlenstoff- σ -Bindungen [10]. Deutlich größer sind die Bindungsabstände des Metalls zu den internen Kohlenstoffatomen des konjugierten Diens. Die gefundenen Werte von $\text{Zr}-\text{C2} = 2,700(2)$ und $\text{Zr}-\text{C3} = 2,685(2)\text{ \AA}$ kennzeichnen eine relativ schwache Zirconium-Kohlenstoff- π -Wechselwirkung [8b] (vgl. Abb. 2). Viel präziser als der Faltungswinkel des $\text{Zr}-\text{C}(\text{Dien})$ -Gerüsts ($\theta_m = 53,1^{\circ}$) erlauben die $\text{Zr}-\text{C2}/\text{C3}$ -Bindungsabstände zusammen mit den Winkeln $\text{Zr}-\text{C1}-\text{C2} = 88,6(1)$ und $\text{Zr}-\text{C4}-\text{C3} = 88,8(1)^{\circ}$ eine Abschätzung des Metallalkyl-Charakters [3g, h, i] von **1g**. Ein Vergleich dieser Parameter weist dem (2,3-Bis(methylen)bicyclo[2.2.2]octan)zirconocen eine Struktur zu, die sich von einem reinen Zirconacyclopenten (z. B. **1h**) viel weniger unterscheidet als die Mehrzahl der

Abb. 1. Röntgenstrukturanalyse von **1g**: Molekülgeometrie und ausgewählte Bindungsabstände.

Abb. 2. Seitenansicht der Molekülstruktur von **1g**.

$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{dien})$ -Komplexe, für die bisher Röntgenstrukturanalysen vorliegen (Tab. I).

Der besonders niedrige Wert der Automerisierungsbarriere von **1g** ist nach diesem Ergebnis der Bestimmung der Struktur im Kristall wohl als Ausdruck eines ausgeprägten Grundzustandsstruktur-Effektes zu interpretieren. Es bleibt die Frage zu klären, warum **1g** einen so deutlich stärker ausgeprägten Metallacyclopenten-Charakter aufweist als die (2,3-Dialkyl-1,3-dien) ZrCp_2 -Komplexe **1a**, **b**, **d** und **e**.

Die Röntgenstrukturanalyse des (2,3-Bis(methylen)bicyclo[2.2.2]octan)zirconocen gibt Hinweise auf sterische Wechselwirkungen zwischen dem Cp_2Zr -Fragment und der Ethylenbrücke (C9, C10) der Bicyclo[2.2.2]octan-Einheit (Abstand HCp1-C9 : 2,64(3); HCp1-C10 : 2,89(3)) als möglicher Grund für die Aufweitung des Zr-Dien-Gerüsts. In Dienzirconocen-Komplexen mit polycyclischen Diensubstituenten (**1a**, **b**, **g**) sind gegenüber den freien Liganden veränderte Strukturparameter des Kohlenwasserstoff-Gerüsts zwar stets zu beobachten (z. B.

für **1g**: α [Ebene C2, C3, C5, C8 vs. C5, C8, C9, C10] = 126,2; β [C2, C3, C5, C8 vs. C5, C6, C7, C8] = 117,1; γ [C5, C6, C7, C8 vs. C5, C8, C9, C10] = 116,7°; C3–C5–C10 = 112,2(1), C2–C8–C9 = 113,4(1)°; im Vergleich zu **1a** (α = 141,2, β = 133,7, γ = 85,1°) hat die Komplexierung des 2,3-Bis(methylen)bicyclo[2.2.2]octans an die Zirconoceneinheit jedoch eine besonders starke Gerüstdeformation zur Folge [11].

Auch die allein beobachtete Bildung nur des *exo*-Isomeren des (2,3-Bis(methylen)bicyclo[2.2.1]heptan)zirconocens (**1b**, Cp₂Zr steht der Methylen- nicht der Ethylen-Gruppierung gegenüber [3g]) deutet auf eine vergleichsweise ungünstige sterische –CH₂–CH₂–/Cp₂Zr-Wechselwirkung.

Eine weitere Beobachtung ist mit dieser Interpretation eines abstoßenden sterischen Effektes als Ursache für das besondere Verhalten von **1g** in Einklang. Für die Mehrzahl der Dienzirconocen-Komplexe **1** haben wir eine z. T. erhebliche Abwinkelung der Substituenten an C2/C3 des Diens aus der Ebene der Dien-Kohlenstoffe in Richtung auf das Metallzentrum festgestellt [3g, h, i]. Bei **1a** ist dieser Effekt sehr stark, bei **1b**, dem Komplex mit dem sicherlich sterisch anspruchsvolleren Liganden dagegen praktisch nicht mehr nachweisbar; bei der Verbindung **1g** sind die Vektoren C3–C5 und C2–C8 zu diesen Diensubstituenten bereits darüber hinaus geringfügig zu der dem Metall abgewandten Seite abgewinkelt (siehe Tab. I).

Elektrochemische Reduktion

Ein so hoher Metallalkylcharakter, wie er für **1g** nach den Strukturdaten im Kristall anzunehmen ist, läßt deutliche Auswirkungen auf die chemische Reaktivität erwarten. Einen direkten Struktur/Reaktivitäts-Zusammenhang konnten wir für das Beispiel der Reaktion der Dienzirconocen-Komplexe **1a**, **c**, **d**, **f** und **h** mit Kohlenmonoxid demonstrieren [3c].

Alkylzirconocen-Verbindungen gehen nicht nur bereitwillig CO-Insertionsreaktionen ein [12], die Verfügbarkeit eines energetisch günstigen freien Valenzorbitals der koordinativ ungesättigten pseudotetraedrischen Cp₂Zr(IV)-Komplexe [13] begünstigt ganz allgemein die Elektronenaufnahme, z. B. von geeigneten Reduktionsmitteln unter Bildung der entsprechenden Zirconium(III)-Verbindungen.

ESR-spektroskopisch wurde die Bildung des Zr(III)-Radikalanions **6a** (R = –CH₂Ph; g = 1,986;

quint., $a(\text{H}) = 2,45$ G; $a(\text{Zr}) = 17,5$ G) durch chemische Reduktion (Naphthalin-Natrium) von Lapert nachgewiesen [14a]. Samuel beobachtete die Bildung von **6b** (R = –CH₃; g = 1,991; sept., $a(\text{H}) = 4,76$ G; $a(\text{Zr}) = 21,9$ G) durch elektrochemische Reduktion von Dimethylzirconocen [14b, 15].

Abb. 3. ESR-Spektrum von **7**, erhalten durch elektrochemische Reduktion von **1g**.

Die Elektrolyse des (2,3-Bis(methylen)bicyclo[2.2.2]octan)zirconocens **1g** wurde in einer thermostatisierten Zelle im Probenraum eines ESR-Spektrometers durchgeführt. Die Bildung transientser paramagnetischer Spezies kann so direkt verfolgt werden. Unter diesen Bedingungen konnten wir keine Oxidationsreaktionen von **1g** feststellen, dagegen registriert man bei kathodischem Stromfluß (–20 °C) innerhalb von wenigen Sekunden ein starkes ESR-Signal (siehe Abb. 3). Das Erscheinungsbild kann leicht als Wechselwirkung eines ungepaarten Elektrons mit einem Zirkonium-Kern ($I = 5/2$, 11,23%) und vier einander äquivalenten Wasserstoffatomen ($g = 1,990$; quint., $a(\text{H}) = 2,97$ G; $a(\text{Zr}) = 18,3$ G) interpretiert werden. Dem elektrochemischen Re-

duktionsprodukt von **1g** schreiben wir daher die Struktur des Radikalanions **7** zu (eine bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf der ESR-Zeitskala rasche Ringinversion des metallacyclischen Fünfringsystems erklärt die chemische Äquivalenz der Methylenwasserstoffe).

Die außerordentlich leichte Bildung der Zirkonium(III)-Spezies **7** durch elektrochemische Reduktion unterstreicht deutlich den ausgeprägten Metallacyclopenten-Charakter des (*s-cis*-Dien)zirconocen-Komplexes **1g**.

Experimenteller Teil

Darstellung und Handhabung der Organozirkonium-Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argon-Atmosphäre (Schlenk-Technik). Vor Gebrauch wurden die verwendeten Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren absolutiert und mit dem Schutzgas gesättigt. – Verwendete NMR-Spektrometer: Varian NV 14 (^1H , 60 MHz, Messungen bei variabler Temperatur), Bruker WP 250 FT (^{13}C , 62,9 MHz). – Diphenylzirconocen (**2**) wurde nach Literaturangaben hergestellt und charakterisiert [8, 16]. – 2,3-Bis(methylen)bicyclo[2.2.2]octan **3** wurde nach Literaturvorschrift hergestellt [17].

(2,3-Bis(methylen)bicyclo[2.2.2]octan)-zirconocen (**1g**)

Eine Lösung von 3,8 g (10,0 mmol) Diphenylzirconocen (**2**) und 1,5 g (11,2 mmol) 2,3-Bis(methylen)bicyclo[2.2.2]octan (**3**) in 200 ml Toluol wird für 16 h bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ photolysiert (Philips HPK 125, Pyrex Filter). Die resultierende rote Lösung wird filtriert. Man destilliert das Lösungsmittel anschließend i. Vak. ab und extrahiert die Hauptmenge des entstandenen Biphenyls (**4**) durch zweimalige Extraktion mit Pentan (je 50 ml) bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nach fraktionierter Kristallisation aus Toluol/Pentan bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhält man 2,68 g (67,5%) **1g** als dunkel orangerotes feinkristallines Material, praktisch frei von **4**. Fp = $166\text{--}168\text{ }^{\circ}\text{C}$. – MS (70 eV): $m/e = 354\text{ (M}^+)$, 220 (100%, Cp_2Zr); – ^1H NMR (Benzol- D_6 , $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$; δ 5,4 (s, 10 H, Cp), 2,3 (br.s, 2 H, CH), 1,6 (m, 8 H, $-\text{CH}_2-$), 1,3 (s, 4 H, $=\text{CH}_2$); – ^{13}C NMR (Benzol- D_6 , $+35\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ 105,0 (Cp), 128,9, 45,2 (Dien-C), 40,6, 27,1.

Röntgenstrukturanalyse

Geeignete Kristalle zur Strukturbestimmung von **1g** wurden nach mehrmaligem Umkristallisieren aus

Tab. II. Kristalldaten, Datensammlung und Lösung der Struktur von **1g**.

Formel	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Zr}$
Molgewicht	355,6
Kristalldimensionen	$0,43 \times 0,36 \times 0,07\text{ mm}$
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
<i>a</i>	$7,215(1)\text{ \AA}$
<i>b</i>	$9,654(1)\text{ \AA}$
<i>c</i>	$11,831(1)\text{ \AA}$
α	$94,97(1)^{\circ}$
β	$91,81(1)^{\circ}$
γ	$103,22(1)^{\circ}$
<i>V</i>	$798,10\text{ \AA}^3$
<i>Z</i>	2
$d_{\text{ber.}}$	$1,480\text{ g/cm}^3$
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$6,68\text{ cm}^{-1}$
Meßtemperatur	$21\text{ }^{\circ}\text{C}$
Meßgerät	Enraf-Nonius CAD 4
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71069\text{ \AA}$, Szintillationszähler, Graphitmonochromator)
Meßbereich	$1^{\circ} < \theta < 30^{\circ}$
Meßmethode	$\theta\text{--}2\theta$
Zahl der Reflexe	4599, davon 4095 mit $I > 2,0\sigma(I)$
Zahl der Variablen	286
Strukturlösung	Patterson zur Lokalisierung des Zr-Atoms; C-Atome und H-Atome aus Differenz-Fouriersynthesen
Verfeinerung	Kleinste Quadrate mit voller Matrix (FMLS); H-Atome isotrop
Gewichtsschema	$w = 1/\sigma^2(F_o)$
<i>R</i>	0,0252
<i>R_w</i>	0,0322

Tab. IV. Molekülstruktur von **1g**: Bindungswinkel.

D1–Zr–D2	125,3	C2–C3–C4	125,2(2)
C1–Zr–C2	33,1(1)	C2–C3–C5	112,5(1)
C1–Zr–C3	60,6(1)	C4–C3–C5	122,2(1)
C1–Zr–C4	84,5(1)	Zr–C4–C3	88,8(1)
C2–Zr–C3	29,8(1)	C3–C5–C6	105,8(1)
C2–Zr–C4	60,5(1)	C3–C5–C10	112,2(1)
C3–Zr–C4	33,2(1)	C6–C5–C10	107,6(2)
C1–Zr–D1	116,4	C5–C6–C7	108,9(2)
C1–Zr–D2	104,5	C6–C7–C8	109,0(2)
C2–Zr–D1	103,1	C7–C8–C2	105,6(1)
C2–Zr–D2	129,9	C7–C8–C9	106,4(2)
C3–Zr–D1	101,7	C2–C8–C9	113,4(1)
C3–Zr–D2	130,3	C8–C9–C10	109,2(2)
C4–Zr–D1	113,2	C9–C10–C5	109,3(2)
C4–Zr–D2	105,0		
Zr–C1–C2	88,6(1)		
Zr–C2–C1	58,3(1)		
Zr–C2–C3	74,5(1)		
C1–C2–C3	125,0(1)		
C1–C2–C8	122,2(1)		
C3–C2–C8	112,8(1)		
Zr–C2–C8	151,6(1)		
Zr–C3–C2	75,7(1)		
Zr–C3–C4	58,1(1)		
Zr–C3–C5	148,9(1)		

Tab. III. Röntgenstrukturanalyse von **1g**: Atomkoordinaten und thermische Parameter.

Atom	x	y	z	U _{1,1}	U _{2,2}	U _{3,3}	U _{1,2}	U _{1,3}	U _{2,3}
Zr	986(1)	3465(1)	2408(1)	31.	30.	31.	7.	1.	2.
C1	– 109(2)	5521(2)	2662(1)	31.	36.	38.	10.	1.	5.
C2	1338(2)	6345(2)	2773(1)	33.	29.	29.	9.	2.	2.
C3	3383(2)	5904(2)	3280(1)	31.	34.	30.	7.	–1.	0.
C4	3214(3)	4561(2)	3806(1)	39.	39.	33.	10.	–4.	6.
C5	5283(2)	6983(2)	3247(2)	32.	40.	40.	5.	–2.	2.
C6	5056(3)	8364(2)	3947(2)	47.	42.	41.	–1.	–1.	–3.
C7	3337(3)	8852(2)	3424(2)	53.	31.	45.	7.	8.	1.
C8	2504(3)	7829(2)	2356(1)	41.	32.	38.	10.	2.	6.
C9	4109(3)	7947(2)	1520(2)	49.	39.	38.	5.	7.	8.
C10	5739(3)	7359(2)	2030(2)	38.	43.	44.	4.	9.	2.
Cp1	2697(3)	4288(2)	638(2)	58.	44.	32.	10.	11.	1.
Cp2	959(3)	3380(2)	257(2)	55.	58.	33.	15.	–3.	–2.
Cp3	1010(4)	2002(2)	508(2)	78.	44.	51.	–1.	15.	–16.
Cp4	2776(5)	2078(3)	1070(2)	100.	60.	59.	52.	33.	16.
Cp5	3818(3)	3502(3)	1156(2)	44.	71.	43.	20.	11.	3.
Cp6	–2326(3)	2489(2)	3162(2)	38.	48.	70.	6.	15.	16.
Cp7	–1953(3)	1446(2)	2362(2)	47.	46.	65.	–9.	4.	2.
Cp8	–445(4)	928(2)	2820(2)	60.	30.	89.	6.	22.	11.
Cp9	124(4)	1668(3)	3884(2)	54.	51.	66.	7.	6.	29.
Cp10	–1043(3)	2637(2)	4100(2)	58.	48.	50.	4.	18.	12.
H1A	–939(33)	5973(26)	2203(20)	53.					
H1B	–645(31)	5283(24)	3312(20)	44.					
H4A	4428(33)	4357(24)	4014(19)	48.					
H4B	2339(32)	4426(24)	4390(19)	46.					
H5	6280(33)	6582(25)	3544(20)	51.					
H6A	6233(36)	9145(28)	3934(21)	60.					
H6B	4879(31)	8226(24)	4785(19)	44.					
H7A	3696(29)	9813(23)	3221(18)	39.					
H7B	2463(30)	8862(23)	3939(19)	41.					
H8	1343(30)	8093(23)	2005(18)	44.					
H9A	4541(34)	8999(27)	1370(20)	55.					
H9B	3666(30)	7451(23)	738(19)	44.					
H10A	6956(31)	8065(23)	2004(18)	43.					
H10B	5927(33)	6507(26)	1562(20)	52.					
HCp1	3015(40)	5314(30)	521(23)	70.					
HCp2	–70(39)	3690(29)	–108(23)	71.					
HCp3	127(44)	1271(34)	381(27)	87.					
HCp4	3171(44)	1421(35)	1341(27)	88.					
HCp5	3033(42)	3850(31)	1441(24)	69.					
HCp6	–3239(40)	3084(31)	3082(23)	70.					
HCp7	–2687(36)	1175(27)	1568(22)	59.					
HCp8	198(42)	182(33)	2455(25)	83.					
HCp9	1081(39)	1579(31)	4301(25)	73.					
HCp10	–970(36)	3329(28)	4750(22)	62.					

Toluol erhalten. Allgemeine Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung finden sich bei [3h] ausführlich beschrieben. Spezifische Angaben zu den Kristalldaten, zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von **1g** finden sich in Tab. II. Tab. III gibt eine Aufstellung der Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren, Tab. IV die Bindungswinkel von **1g**. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnum-

mer CSD 51121, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Elektrochemische Reduktion von **1g**

ESR-Messungen wurden an einem Bruker ER-10-Spektrometer durchgeführt. In der ESR-elektrochemischen Zelle [13b] wird Platin als Arbeitselektrode und Ag/AgCl/KCl als Referenz verwendet. Frisch von Lithiumaluminiumhydrid destilliertes Tetrahydrofuran diente als Lösungsmittel, (NBu₄)PF₆ (0,3 M) wurde als Leitelektrolyt verwendet. Die

Stromstärke wurde durch einen Tacussel Chronoamperostat CEAMD 6 konstant gehalten, ein Minimalwert von 100 μ A reichte zur Messung des ESR-Signals von 7 aus.

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit (Sachbeihilfen an G. E.).

- [1] G. Wilke, *Fundam. Res. Homogen. Catal.* **3**, 1 (1979); G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **200**, 349 (1980); J. Blenkins, H. J. deLiefde Meijer und J. Teuben, *Organometallics* **2**, 1483 (1983); S. Datta, S. S. Wreford, R. P. Beatty und T. J. McNeese, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1053 (1979); S. S. Wreford und J. F. Whitney, *Inorg. Chem.* **20**, 3918 (1981); G. Erker, K. Berg, C. Krüger, G. Müller, K. Angermund, R. Benn und G. Schroth, *Angew. Chem.* **96**, 445 (1984); H. Yasuda, K. Mashima, T. Okamoto und A. Nakamura, XI. Internat. Conf. Organomet. Chem., Pine Mountain, GA, USA, Abstr. Nr. 79 (1983); P. S. Skell und M. J. McGlinchey, *Angew. Chem.* **87**, 215 (1975); W. Gausing und G. Wilke, *ibid.* **93**, 201 (1981).
- [2] D. M. P. Mingos, *Adv. Organomet. Chem.* **15**, 1 (1977); *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 20; M. Elian und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **14**, 1058 (1975); M. R. Churchill und R. Mason, *Adv. Organomet. Chem.* **5**, 93 (1967); C. Krüger, B. L. Barnett und D. Brauer, in E. A. Koerner von Gustorf, F. W. Grewels und I. Fischler (eds): *The Organic Chemistry of Iron*, Academic Press, New York (1978), Vol. 1, S. 1–112.
- [3] a) G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich und C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6344 (1980);
b) G. Erker, J. Wicher, K. Engel und C. Krüger, *Chem. Ber.* **115**, 3300 (1982);
c) G. Erker, K. Engel, C. Krüger und A.-P. Chiang, *ibid.* **115**, 3311 (1982);
d) G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J. L. Atwood und W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **94**, 915, 916 (1982);
e) G. Erker, K. Engel, J. L. Atwood und W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **95**, 506 (1983); G. Erker und U. Dorf, *ibid.* **95**, 800 (1983);
f) U. Dorf, K. Engel und G. Erker, *Organometallics* **2**, 462 (1983);
g) G. Erker, K. Engel, C. Krüger und G. Müller, *Organometallics* **3**, 128 (1984);
h) C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf und K. Engel, *Organometallics*, im Druck;
i) G. Erker, C. Krüger und G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [4] a) H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee und A. Nakamura, *Organometallics* **1**, 388 (1982);
b) H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Nagasuna, K. Mashima und A. Nakamura, *Chem. Lett.* **1981**, 671, 719; Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, K. Mashima, K. Nagasuna, H. Yasuda und A. Nakamura, *ibid.* **1982**, 1979; M. Akita, H. Yasuda und A. Nakamura, *ibid.* **1983**, 217.
- [5] M. F. Lappert, T. R. Martin, J. L. Atwood und W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 476.
- [6] J. W. Faller und A. M. Rosan, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4858 (1977).
- [7] G. P. Pez und J. N. Armor, *Adv. Organomet. Chem.* **19**, 1 (1981).
- [8] a) G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **134**, 189 (1977);
b) siehe auch: G. Erker, K. Engel und P. Vogel, *Angew. Chem.* **94**, 791 (1982); G. Erker, K. Kropp, J. L. Atwood und W. E. Hunter, *Organometallics* **2**, 1555 (1983); sowie die unter [3] zitierten Arbeiten.
- [9] W. Hagen und M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1726 (1966); C. F. Aten, L. Hedberg und K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2463 (1968).
- [10] W. E. Hunter, D. C. Hrnecir, R. V. Bynum, R. A. Penttila und J. L. Atwood, *Organometallics* **2**, 750 (1983) und dort zitierte Literatur.
- [11] H.-U. Pfeffer und M. Klessinger, *Chem. Ber.* **112**, 890 (1979).
- [12] G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti und S. Merlino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 522; G. Fachinetti, G. Fochi und C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1946 (1977); G. Fachinetti, C. Floriani und H. Stoeckli-Evans, *ibid.* **1977**, 2297; G. Erker und F. Rosenfeldt, *Angew. Chem.* **90**, 640 (1978); *J. Organomet. Chem.* **188**, C1 (1980).
- [13] a) C. J. Ballhausen und J. P. Dahl, *Acta Chem. Scand.* **15**, 1333 (1961); N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 2001; J. C. Green, M. L. H. Green und C. K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 421;
b) J. C. Green, S. E. Jackson und B. Higginson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 403; J. L. Petersen und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6416, 6422 (1975);
c) H. H. Brintzinger und L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1105 (1970); J. W. Lauher und R. Hoffmann, *ibid.* **98**, 1729 (1976).
- [14] a) M. F. Lappert, P. I. Riley und P. I. W. Yarrow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 305; M. F. Lappert, C. J. Pickett, P. I. Riley und P. I. W. Yarrow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 805;
b) E. Samuel, D. Guery und J. Vedel, XI. Internat. Conf. Organomet. Chem., Pine Mountain, GA, USA, Abstr. Nr. 22 (1983); E. Samuel, *Organometallics* (1984), zur Publikation eingereicht;
c) siehe auch: N. E. Schore und H. Hope, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4251 (1980).
- [15] ESR neutraler Cp₂Zr(III)-Verbindungen: A. Hudson, M. F. Lappert und R. Pichon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 374; J. M. Atkinson, P. B. Brindley, A. G. Davies und J. A.-A. Hawari, *J. Organomet. Chem.* **264**, 253 (1984); G. M. Williams und J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1122 (1982); S. B. Jones und J. L. Petersen, *ibid.* **105**, 5502 (1983); P. Czisch, G. Erker, H.-G. Korth und R. Sustmann, *Organometallics* **3**, 945 (1984).
- [16] E. Samuel und M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6263 (1973).
- [17] a) D. N. Butler und R. A. Snow, *Can. J. Chem.* **53**, 256 (1975); *ibid.* **50**, 795 (1971);
b) U. Steiner, H.-J. Hansen, K. Bachmann und W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **60**, 643 (1977); K. Bachmann und W. von Philipsborn, *Org. Magn. Reson.* **8**, 648 (1976).