

Schema 3.

Schema 3 dargestellte Verlauf des SO-Zerfalls in der Gasphase hat damit eine Analogie in der Komplexchemie in Lösung.

Ein eingegangen am 11. November 1985 [Z 1529]

- [1] K. S. Arulsamy, K. K. Pandey, U. C. Agarwala, *Inorg. Chim. Acta* 54 (1981) L 51.
- [2] a) W. A. Schenk, J. Leißner, C. Burschka, *Angew. Chem.* 96 (1984) 787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 806; b) *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1264.
- [3] I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, K. Haug, *Angew. Chem.* 97 (1985) 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 228.
- [4] *Arbeitsvorschrift:* 2: Eine Lösung von 897 mg (1.2 mmol) 1 in 50 mL Toluol verfärbt sich nach Zugabe von 91 mg (1.2 mmol) C_2H_4SO von gelb nach orange; es wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, im Vakuum stark eingeengt und mit 100 mL Petrolether (30/50°C) versetzt, wobei hellgelbes, feinkristallines 2 ausfällt, das filtriert, mit Diethylether und Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. $F_p = 91^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute: 868 mg (91%). - 4: 868 mg (1.1 mmol) 2 werden in 40 mL Toluol gelöst und 5 h bei 110°C gerührt, wobei allmähliche Farbvertiefung und Niederschlagsbildung eintreten. Nach dem Abkühlen der zum Schluß roten Lösung auf Raumtemperatur wird wie oben versfahren, wobei oranges, luftstables 4 anfällt. $F_p = 171^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute: 290 mg (65%).
- [5] P. W. Schenk, R. Steudel, *Angew. Chem.* 77 (1965) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 402; *Inorg. Sulfur Chem.* 1968, 367; J. T. Herron, R. E. Huie, *Chem. Phys. Lett.* 76 (1980) 322.
- [6] G. Schmid, G. Ritter, T. Debaerdemaeker, *Chem. Ber.* 103 (1975) 3008.
- [7] J. E. Hoots, D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3130.
- [8] C. Eaborn, K. Kundu, A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 933.
- [9] P. S. Pergosin, R. W. Kunz: *Phosphorus-31 and Carbon-13 NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*, Springer, Berlin 1979.
- [10] A. Sen, J. Halpern, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1073.
- [11] F. J. Lovas, E. Tiemann, D. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 5005.
- [12] J. Messelhäuser, I.-P. Lorenz, K. Haug, W. Hiller, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1064.

Neuartige Fulvalen-Komplexe des Zirconiums – ein einfacher Zugang zur Organozirconium(III)-Chemie**

Von Terence V. Ashworth, Tomas Cuenca Agreda, Eberhardt Herdtweck und Wolfgang A. Herrmann*

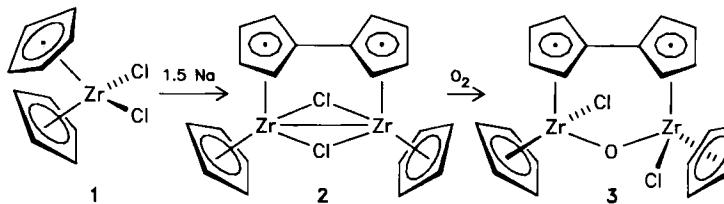
Die Organometallchemie niedervalenter Titan-Verbindungen hatte in den letzten Jahren beachtliche Erfolge zu verzeichnen^[1,2]; verglichen damit führt die entsprechende Zirconium-Chemie immer noch ein Schattendasein^[1,2,5]. Während sich in der Chemie des dreiwertigen Titans^[3] beispielsweise der Klammereffekt des $\eta^5:\eta^5$ -Fulvalen-Liganden als sehr nützlich erwiesen hat^[4], gibt es bisher nur eine einzige Zirconium-Verbindung, in der das Vorliegen dieses Ligandensystems wenigstens wahrscheinlich gemacht werden konnte^[6]. Bei Arbeiten zur Entwicklung verallgemeine-

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. T. V. Ashworth, Dr. T. Cuenca Agreda, Dr. E. Herdtweck
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Bundesministerium für Forschung und Technologie, die Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendien an T. V. A. und T. C. A.) sowie die Hoechst Aktiengesellschaft gefördert.

rungsfähiger Syntheserouten zu niedervalenten Organozirconium-Verbindungen haben wir nun eine einfache Synthese entwickelt, die hohe Ausbeuten der Schlüsselverbindung 2 ergibt. 2 ist das erste unstrittige Beispiel einer zweikernigen Zr^{III}-Verbindung, die einen Fulvalen-Liganden enthält und die zugleich einen Zugang zu anderen zweikernigen, niedervalenten Zirconium-Komplexen eröffnet.

Läßt man Natriumamalgam (1% Na) bei Raumtemperatur auf eine Toluollösung des Cyclopentadienyl-Komplexes 1 im Na/Zr-Molverhältnis 3/2 einwirken, so bildet sich in 75% Ausbeute ein tiefroter Feststoff, der analytisch und spektroskopisch als Fulvalen-Komplex 2 charakterisiert werden konnte^[7]. Während das Massenspektrum eine



zweikernige Struktur bestätigt, beweisen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren das Vorliegen eines $\eta^5:\eta^5$ -Fulvalen-Liganden; das Molekül hat eine Spiegelebene, welche die zentrale Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung des Fulvalen-Liganden und den Metall-Metall-Vektor halbiert. Hieraus folgt, daß die Chloroliganden die beiden Zirconiumatome symmetrisch überbrücken.

Die schlechte Kristallqualität von 2 verhinderte bisher eine Röntgen-Strukturanalyse. Der Konstitutionsbeweis gelang anhand der quantitativen Folgereaktion mit Sauerstoff zum blaßgelben Oxidationsprodukt 3, dessen Struktur röntgendiffraktometrisch bestimmt wurde^[8]. Abbildung 1 zeigt, daß die beiden Zirconiumatome in 3 sowohl über

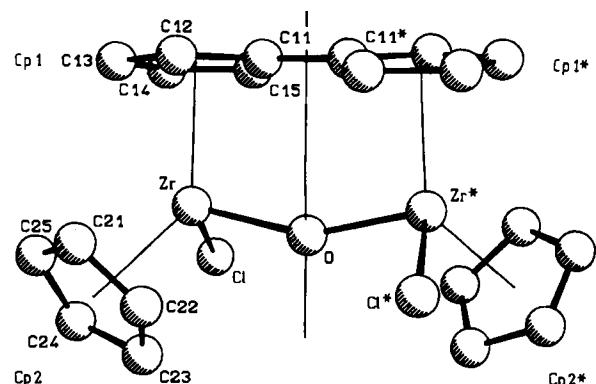
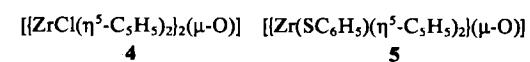


Abb. 1. PLUTO-Zeichnung [9] der Struktur von 3 im Kristall. 3 kristallisiert mit 0.5 mol Toluol, das um ein Symmetriezentrum fehlgeordnet ist. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Zr-Cl 247.1(1), Zr-O 194.3(1), Zr-Cp1 223.0(4), Zr-Cp2 222.7(5); Cl-Zr-O 98.1(1), Zr-O-Zr* 156.0(1); Cp = Zentrum der jeweiligen Cp-Liganden.

ein Sauerstoffatom als auch über einen $\eta^5:\eta^5$ -koordinierten, nahezu ebenen Fulvalen-Liganden zusammengehalten werden. Die verbleibenden Koordinationsstellen an den Metallatomen nehmen jeweils ein π -gebundener C_5H_5 - und ein terminaler Cl-Ligand ein. Dies erinnert an die Struktur der verwandten Komplexe 4^[10] und 5^[11],



doch führt der starre Fulvalen-Ligand zu interessanten konformativen Konsequenzen: Während in 4 und 5 die

um die zentrale $ZrOZr$ -Einheit gruppierten Liganden zueinander auf Lücke stehen, sind sie im neuen Komplex **3** verdeckt angeordnet (Abb. 2). Außerdem ist der Torsionswinkel a auf 13.5° und der Abstand zwischen den beiden Metallatomen auf $3.801(1)$ Å herabgesetzt. Hieraus resultiert in **3** ein deutlich kleinerer $ZrOZr$ -Winkel als in **4** (156.0° bzw. 168.9°); somit liegt in **3** die größte Abweichung von der Linearität vor, die man bisher in oxoverbrückten Zweikernkomplexen der Cyclopentadienylmetall-Serie beobachtet hat^[11].

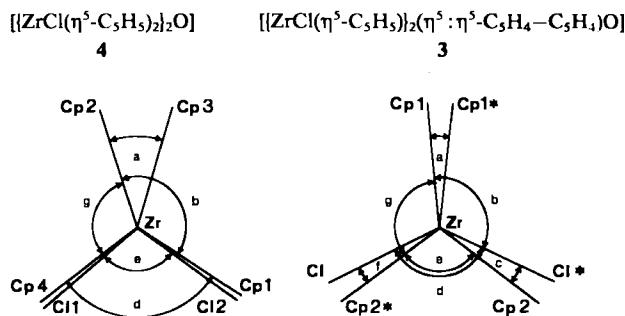


Abb. 2. Molekülkonformation der μ -Oxo-Komplexe **4** (links) und **3** (rechts) entlang des $Zr-Zr^*$ -Vektors. Torsionswinkel [$^\circ$]:

	a	b	c	d	e	f	g
4	34.7	143.5	1.9	109.2	105.4	1.8	109.2
3	13.5	121.4	13.8	130.7	103.0	13.8	121.7

In **4** befinden sich die Winkel c bzw. f zwischen $Cp1$ und $Cl2$ bzw. $Cl1$ und $Cp4$. Die Atome $Cl2$, $Cp3$, $Cp4$ sind an das Atom Zr^* koordiniert.

Nach den spektroskopischen Daten^[7] behält **3** auch in Lösung die in Abbildung 1 wiedergegebene Festkörperstruktur bei. Die Spiegelsymmetrie der Vorstufe **2** in Lösung ist in **3** verloren gegangen (ABCD-Spinsystem im 1H -NMR-Spektrum^[7]!).

Daß der starre Fulvalen-Brückenligand zwei Metallatome eng miteinander verklammern kann, ist bekannt^[12]. Wie die Synthese von **2** zeigt, ist dies nun auch bei den bisher kaum untersuchten Zr^{III} -Komplexen gelungen. **2** dürfte sich durch Austausch der verbrückenden Chloroliganden gegen andere funktionelle Gruppen vielfältig abwandeln lassen.

Eingegangen am 12. November,
ergänzte Fassung am 18. Dezember 1985 [Z 1534]

- [1] K. I. Gell, T. V. Harris, J. Schwartz, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 481.
- [2] K. I. Gell, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2687; G. Fochi, G. Guidi, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1253; T. Cuenca, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **293** (1985) 61; S. R. Wade, M. G. H. Wallbridge, G. R. Willey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2555.
- [3] G. P. Pez, J. N. Armor, *Adv. Organomet. Chem.* **19** (1981) 1; M. Bottrill, P. D. Gavens, J. McMeeking in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982, S. 281.
- [4] Fulvalen-Titan-Komplexe: a) H. H. Brintzinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6182; b) A. Davison, S. S. Wreford, *ibid.* **96** (1974) 3017; c) L. J. Guggenberger, F. N. Tebbe, *ibid.* **95** (1973) 7870; d) *ibid.* **98** (1976) 4137; e) J. J. Salzmann, P. Mosiman, *Helv. Chim. Acta* **50** (1976) 1831; f) G. J. Olthof, *J. Organomet. Chem.* **128** (1977) 367; g) E. G. Perelova, I. F. Urazowski, D. A. Lemenovskii, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *ibid.* **289** (1985) 319.
- [5] D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, P. I. Riley in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982, S. 606.
- [6] Für $[[Zr(C_5H_4)(\eta^5-C_5H_5)_2]_n]$ ($n > 2$) hatte man eine mit **2** analoge Struktur vorgeschlagen [1], obwohl kein Massenspektrum erhalten werden konnte und kryoskopische Molmassebestimmungen eine konzentrationsabhängige Oligomerisierung nahegelegt hatten.

- [7] *Arbeitsvorschrift*: Eine Lösung von 1.17 g (4 mmol) **1** in 50 mL Toluol wird mit 1proz. Natriumamalgam (138 mg Na; 6 mmol) versetzt und dann 12 h unter N_2 bei Raumtemperatur gerührt. Die während dieser Zeit tiefrot werdende Lösung wird anschließend noch 8 h unter Rückfluß erhitzt. Das Produkt **2** läßt sich nach Filtration, Eindampfen des Filtrats im Vakuum und Umkristallisation des Rohprodukts aus Toluol/ *n*-Hexan in 75% Ausbeute (0.76 g) isolieren. Analysenrein erhält man die Substanz durch Sublimation im Hochvakuum; das Oxo-Derivat **3** sublimiert bei ca. 120°C , reines **2** aber erst bei 190°C . - *Spektren*: *EL-MS*: **2**, $M^+ 508$; **3**, $M^+ 524$; beide Molekül-Ionen weisen die korrekten Isotopenmuster für Zr_2Cl_2 -haltige Spezies auf. - *IR* von **3** (KBr), $\tilde{\nu}(ZrOZr)$ [cm^{-1}]: 735 s, 702 s. - *NMR* (270 MHz, C_6D_6 , 34°C): **2**: 1H : $\delta = 5.57$ (s, 10 H, C_5H_5), 4.93 (Pseudotriplett, 4 H), 3.97 (Pseudotriplett, 4 H). Die Pseudotriplets stammen aus einem AA'BB'-Spinsystem mit $J_{exp.} = J_{AB} \approx 2.7$ Hz. - ^{13}C : $\delta = 104.7$ (C_5H_5), 104.6 und 101.1 (C_2 , C_3), 106.2 (C_1). - **3**: 1H (270 MHz, $CDCl_3$, 28°C): $\delta = 6.27$ (s, 10 H, C_5H_5), 6.75 (m^* , 2 H), 6.56 (m^* , 2 H), 6.32 (m^* , 2 H), 5.97 (m^* , 2 H); m^* = Multipletts eines ABCD-Spinsystems. - ^{13}C : $\delta = 114.2$ (C_5H_5), 104.2, 111.8, 113.7, 114.6 (C_2 -5), C_1 nicht beobachtet.

- [8] B. A. Frenz et al.: *SDP, Structure Determination Package*, College Station, TX 77840 (USA). 3: blaßgelbe Kristalle (aus Toluol): $a = 1552.8(2)$, $b = 1235.9(2)$, $c = 1429.3(2)$ pm, $\beta = 109.61(1)^\circ$, $V = 2583.9 \cdot 10^6$ pm 3 , C_2/c , $Z = 4$, $F_{000} = 794$, $\rho = 1.59$ g cm $^{-3}$, $\mu = 10.2$ cm $^{-1}$; CAD-4 (Enraf Nonius), Mo $K\alpha$, Graphitmonochromator, ω -Scan ($\Delta\omega = 0.80^\circ + 0.30 \cdot \tan \theta$, $2^\circ < \theta < 22^\circ$), $t_{max} = 60$ s, $h = (-16/16)$, $k = (0/13)$, $l = (15/15)$, 1471 Reflexe ($I \geq 1\sigma(I)$). - Strukturlösung: Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden; alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; die Wasserstoffatome wurden in Idealpositionen angenommen und so bei der Berechnung der Strukturfaktoren zwar berücksichtigt, aber nicht verfeinert; $R = 0.046$, $R_w = 0.055$. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51661, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

- [9] S. Motherwell: *PLUTO, Program for Plotting Molecules and Crystal Structures*, Cambridge (UK).

- [10] J. F. Clarke, M. G. B. Drew, *Acta Crystallogr. B* **30** (1974) 2267.

- [11] J. L. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **166** (1979) 179, zit. Lit.

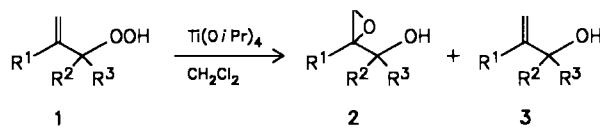
- [12] K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, *Organometallics* **3** (1984) 82; J. C. Smart, C. J. Curtis, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1788, zit. Lit.

Ein einfacher Zugang zu 2-Epoxyalkoholen: Titan(IV)-katalysierter Sauerstofftransfer von Allylhydroperoxiden**

Von Waldemar Adam*, Axel Griesbeck und Eugen Staab

Während die Chemie gesättigter Hydroperoxide in Gegenwart von Metallen Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war^[1], ist über das Verhalten ungesättigter Hydroperoxide noch wenig bekannt^[2]. Reaktionen mit Titan(IV)-isopropylalkoholat sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben.

Die Allylhydroperoxide **1a-d**^[3] werden unter milden Bedingungen in Gegenwart stöchiometrischer wie auch katalytischer Anteile (1–5 Mol-%) $Ti(OiPr)_4$ in die 2-Epoxyalcohole **2a-d** übergeführt.



[*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. A. Griesbeck, Dipl.-Chem. E. Staab
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 172: Molekulare Mechanismen kanzerogener Primärveränderungen), der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.