

CHEM 120 (1985) 387; für eine kürzliche Anwendung siehe d) T. Steinke, E. Hänsele, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9107.

- [13] Tomasis SCRF-Prozedur mit sphärischen Hohlräumen um die Atome wurde in der Convex-Version von Gaussian 82 installiert (J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Raghavachari, R. Seeger, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, J. A. Pople, L. Kahn, Gaussian 82, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, USA 1982). In dieser Version werden die Rechnungen auf SCF-Niveau durchgeführt. Die Kugelradien um die Atome waren 20% größer als die van-der-Waals-Radien. In den Solvensrechnungen wurden die Temperatur (298.15 K) und die folgenden physikalischen Konstanten verwendet: die Solvensdurchmesser, Dichten, thermische Ausdehnungskoeffizienten und die Dielektrizitätskonstanten aus: J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sahano: *Organic Solvents*, Vol. 2, Wiley, New York 1986.
- [14] a) L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 1486; b) J. G. Kirkwood, F. H. Westheimer, *J. Chem. Phys.* 6 (1938) 506.
- [15] Wir haben versucht, den direkten Einfluß von Solvensmolekülen durch Optimierung von  $H_2B \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$  in  $C_3$ -Symmetrie anzunähern (2, ein Minimum auf 6-31G\*-Niveau). MP2/6-31G\*-Abstände: B-N 1.614, NH...O 2.042, BH...HO 2.101 Å; IGLO  $\delta(^{11}B) = -18.9$ . Der IGLO-Wert für 1 unter Verwendung der Strukturparameter von 2 (d. h. 2 ohne  $H_2O$  Moleküle) ist  $\delta = -18.3$ . Man beachte die beträchtliche Bindungsverkürzung, die durch die Liganden hervorgerufen wird, sowie deren geringer direkter Einfluß auf  $\delta(^{11}B)$ :  $\Delta\delta \approx 0.6$ .
- [16] H. M. Colquhoun, G. Jones, J. M. Maud, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 63.
- [17] P. Cassoux, R. L. Kuczkowski, P. S. Bryan, R. C. Taylor, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 126.
- [18] Es wurde z. B. gezeigt, daß elektrische Felder nur sehr geringen Einfluß auf  $\delta(^{13}C)$  gesättigter Kohlenwasserstoffe haben: K. Seidman, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3254.

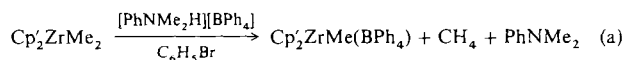
## BPh<sub>4</sub><sup>−</sup> als Ligand in kationischen Zirkonium-komplexen: neuartiger Bindungsmodus und Fluktuationsprozesse

Von Andrew D. Horton\* und John H. G. Frijs

Daß ein kationischer Komplex vom Typ  $[Cp_2MR]^+$ ,  $M = Ti, Zr$ , die aktive Verbindung in Metallocen/Alkylaluminumoxan-Katalysatoren bei der Alkenpolymerisation ist<sup>[1]</sup>, darf als gut abgesichert gelten. Überschüssiges Alkylaluminumoxan dient vermutlich zum Teil als Lewis-acide Vorstufe für ein schwach koordinierendes Anion, d. h. auch andere Anionen sind für Einkomponentenkatalysatoren von Interesse<sup>[2, 3]</sup>. Lewis-Base-Addukte wie  $[Cp_2MR(L)][BPh_4]$  sind zwar ausführlich untersucht worden<sup>[2]</sup>, doch Versuche zur Synthese reaktiver basenfreier Komplexe führten unter Phenylmetallierung zu  $[(C_5Me_5)_2Zr(C_6H_4BPh_3)]^{[3]}$ . Bochmann et al. erzeugten kürzlich die Komplexe  $[Cp_2MMe][BPh_4]$  bei niedriger Temperatur in Dichlormethan und konnten die Koordination von Lösungsmittelmolekülen nachweisen<sup>[4]</sup>. Im Gegensatz dazu koordiniert das Tetraphenylborat-Anion bei den hier vorgestellten Komplexen. Wie die Alkylaluminumoxansysteme sind die Komplexe in aromatischen Lösungsmitteln löslich und katalysieren die isotaktische Polymerisation von Propen.

Versuche,  $[Cp'_2ZrMe][BPh_4]$  aus aromatischen Lösungsmitteln zu isolieren, führten bisher in sterisch nicht überladenen Systemen ( $Cp' = C_5H_5$ )<sup>[5]</sup> entweder zur Phenylübertragung oder bei sterischer Überladung ( $Cp' = C_5Me_5$ )<sup>[3]</sup> zur Metallierung des Anions. Cyclopentadienylliganden mit mittlerem sterischem Anspruch sollten die Komplexe durch Anionenkoordination als Alternative zur sterisch anspruchsloseren C-H-Aktivierung<sup>[6]</sup> stabilisieren, gleichzeitig aber die sterisch anspruchsvollere Phenylübertragung verhindern. Komplexe mit chiralen Liganden waren im Zusammenhang mit stereospezifischen Katalysen von Polymerisationen von

Bedeutung<sup>[1a, 2b]</sup>. Die neuen Komplexe 1–4 wurden durch Protolyse von  $[Cp'_2ZrMe_2]$  zwischen −30 und 25 °C synthetisiert [Gl. (a)] und als orange (1) oder gelbe (2–4, THInd = Tetrahydroindenyl) Niederschläge erhalten, die bei −40 °C im festen Zustand unbegrenzt stabil sind<sup>[7]</sup>. Die Sta-



- 1:  $Cp'_2 = rac-C_2H_4(Ind)_2$   
 2:  $Cp'_2 = rac-C_2H_4(THInd)_2$   
 3:  $Cp' = (Me_3C)C_5H_4$   
 4:  $Cp' = (Me_3Si)C_5H_4$

bilität in Brombenzol nimmt in der Reihenfolge 2 (40 h) > 1 (20 h) > 3 (90 min) > 4 (50 min) ab ( $t_{1/2}$ , 25 °C).

Tieftemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen in aromatischen Lösungsmitteln zeigten, daß das Tetraphenylborat-Anion an das zentrale Zirkonium koordiniert ist. Die chemischen Verschiebungen der Protonen des koordinierten Phenylrings und der drei äquivalenten nichtkoordinierten Phenylringe von  $[BPh_4]^-$  sind in Tabelle 1 denen des freien

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen (300 MHz) von  $[BPh_4]^-$  in  $C_7D_8$  bei −30 °C.

Cp-Ligand	$\delta(o-H)$		$\delta(m-H)$		$\delta(p-H)$	
	Ph [a]	BPh <sub>3</sub>	Ph [a]	BPh <sub>3</sub>	Ph [a]	BPh <sub>3</sub>
$C_2H_4(Ind)_2$ [b]	8.24 o1	7.86	6.69 m1	7.34	5.50	7.36
1	6.53 o2		4.77 m2			
$C_2H_4(THInd)_2$	8.40 o1	8.01	6.81 m1	7.43	6.07	7.23
2	7.64 o2		6.22 m2			
$(Me_3C)C_5H_4$	8.09	7.96	6.80	7.52	6.31	7.35
3						
$(Me_3Si)C_5H_4$	8.09	7.96	6.71	7.49	6.25	7.32
4						
$[HNBu_3][BPh_4]$	7.89		7.21		7.00	

[a] Koordinierter Phenylring. [b] 1 wurde in  $C_7D_8/C_6D_5Cl$  gemessen.

Anions gegenübergestellt. Die Komplexe 3 und 4 haben eine äquatoriale Symmetrieebene, was die im NMR-Spektrum äquivalenten Cyclopentadienylliganden und die drei Resonanzsignale im Verhältnis 2:2:1 für die koordinierte Phenylgruppe belegen. Die ortho-Protonen des koordinierten Phenylrings werden um  $\Delta\delta \approx 0.15$  zu tieferem Feld verschoben als die der drei nichtkoordinierten Ph-Gruppen, während die Signale der meta- und para-Protonen um  $\Delta\delta \approx 0.75$  bzw. 1.05 bei höherem Feld detektiert werden. Die Komplexe 1 und 2 haben ein chirales Zirkoniumzentrum und zeigen fünf Signale für den koordinierten Phenylring. Die durchschnittlichen chemischen Verschiebungen der ortho-, meta- und para-Wasserstoffatome im Tetrahydroindenylkomplex 2 ähneln denen der  $C_5$ -symmetrischen Komplexe 3 und 4. Dies deutet auf ähnliche Wechselwirkungen zwischen den meta- und para-Kohlenstoffatomen und dem Zirkoniumatom. Die extreme Hochfeldverschiebung der Signale für  $H_{o2}$ ,  $H_{m2}$  und  $H_p$  in 1 können auf den Ringstromeffekt eines Indenylsechsrings auf diesen Teil des koordinierten Phenylrings zurückgeführt werden (Abb. 1).

Die Hochfeldverschiebung der meta- und para- sowie die Tieffeldverschiebung der ortho-Wasserstoffatome sprechen entweder für eine ungewöhnliche  $\eta^3(m,p)$ -Koordination des Phenylrings (Abb. 1)<sup>[8]</sup> oder für die schnelle Äquilibration zweier Enantiomere (3, 4) oder Diastereomere (1, 2) mit  $\eta^2(m,p)$ -koordinierten Phenylringen. Die Strukturen, bei de-

[\*] Dr. A. D. Horton, J. H. G. Frijs  
 Koninklijke/Shell-Laboratorium Amsterdam  
 P.O. Box 3003, NL-1000 AA Amsterdam (Niederlande)

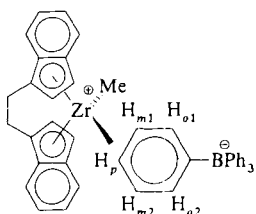


Abb. 1.  $[\{rac-C_2H_4(Ind)_2\}ZrMe(BPh_4)]$  1.

nen die B-C<sub>ipso</sub>-C<sub>p</sub>-Achse des koordinierten Phenylrings in der äquatorialen Ebene liegt, wobei der BPh<sub>3</sub>-Rest von den Cyclopentadienylringen wegzeigt, entsprechen sich in beiden Fällen. Prozesse der gegenseitigen Umwandlung  $\eta^2$ -koordinierter Aromaten können mit nur geringen Energieänderungen verbunden sein<sup>[9]</sup>. Die Verbreiterungen der <sup>1</sup>H-NMR-Signale des Cyclopentadienylrings und des Anions in **3** und **4** bei  $-70^\circ\text{C}$  können durchaus auf eine eingeschränkte Rotation des RC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Liganden zurückzuführen sein. Daß die entsprechenden Resonanzsignale für eine statische  $\eta^2$ -Struktur von **3** und **4** auch nicht bei  $-70^\circ\text{C}$  beobachtet werden, und daß scharfe Resonanzlinien für nur ein Diastereomer von **2** (statt für erwartete zwei) bei  $-65^\circ\text{C}$  gesehen werden, läßt uns noch nicht vollständig das Vorliegen zweier sich schnell ineinander umwandelnden  $\eta^2$ -Formen ausschließen. Die  $\eta^6$ -<sup>[10]</sup> und  $\eta^2$ -<sup>[11]</sup> Koordination von  $[BPh_4]^-$  ist schon früher, vor allem in Komplexen später Übergangsmetalle, beobachtet worden.

Zwei neuartige Fluktuationsprozesse sind beobachtet worden: Die chirale Umgebung am Zirkonium im thermisch stabilen Komplex **2** erlaubt die Untersuchung des Austauschs der Wasserstoffatome am koordinierten Phenylring oberhalb und unterhalb der äquatorialen Ebene. Jedes der beiden Signale für die *ortho*- und *meta*-H-Atome der koordinierten Phenylgruppe ist bei  $-65^\circ\text{C}$  scharf, verbreitert sich aber bei  $-30^\circ\text{C}$  und koalesziert zwischen  $-10$  und  $-5^\circ\text{C}$ . Bei  $25^\circ\text{C}$  erhält man zwei relativ scharfe Signale (relative Intensität 2). Dieser Prozeß benötigt nur eine geringe Energie ( $\Delta G^\ddagger \approx 12.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und beeinflusst die Lage der *p*-Ph- und der BPh<sub>3</sub>-Resonanzsignale zwischen  $-65^\circ\text{C}$  und  $25^\circ\text{C}$  nicht. Oberhalb  $25^\circ\text{C}$  tritt eine Verbreiterung der Ph- und BPh<sub>3</sub>-Signale ein, wobei manche Signale nicht mehr aufgelöst werden können. Oberhalb  $75^\circ\text{C}$  ist die Zersetzung offensichtlich, bevor der Grenzfall des schnellen Austauschs bei hoher Temperatur erreicht wird. Dies bedeutet, daß alle Phenylgruppen des Anions ausgetauscht werden, wobei die Lage der Tetrahydroindenyl-Resonanzsignale unverändert bleibt.

Die NMR-Ergebnisse zeigen, daß in **2** die Änderung der Umgebung jedes der beiden *ortho*- sowie der beiden *meta*-Wasserstoffatome schneller abläuft als der Phenyl austausch. Da die oxidative Addition der Phenyl-*para*-C-H-Bindung zu Zr<sup>IV</sup> nicht möglich ist, laufen bemerkenswerte Fluktuationsprozesse ab. Der koordinierte Phenylring klappt um  $180^\circ$  um, bleibt aber dabei an das Zirkoniumzentrum gebunden. Dieser dynamische Prozeß läuft möglicherweise über eine Zr-H-C-Wechselwirkung unter Beteiligung von H<sub>p</sub> (Abb. 2) oder H<sub>m</sub> ab. Eine solche, durch elektrostatische Faktoren unterstützte intermolekulare Wechselwirkung ist bereits bei  $[(EtC_5Me_4)_2ZrMe(C_2B_9H_{12})]^{[3]}$  bekannt; hier ist das Carboran-Anion lediglich über eine Zr-H-B-Bindung koordiniert. Daß das Umklappen des jeweils koordinierten Phenylrings in **2** schneller erfolgt als der Ringaustausch, ist überraschend, mag aber auf die sterische Überladung am Zirkonium zurückzuführen sein, die der gleichzeitigen Koordination zweier Phenylgruppen entgegenwirkt.

Wird das recht polare 1,1,2,2-Tetrachlorethan<sup>[12]</sup> als Lösungsmittel für <sup>13</sup>C-NMR-Proben verwendet, so können Si-

gnale des Anions, die in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br teilweise nicht oder nur schwach detektiert wurden, beobachtet werden. Die Signale des koordinierten Ph-Rings in **1–4** – *ipso*- und *ortho*-C-Atome werden bei tiefem Feld, *meta*- und *para*-C-Atome im allgemeinen bei hohem Feld registriert – stehen wiederum im Einklang mit einer  $\eta^3$ - oder (fluktuierenden)  $\eta^2$ -Koordination eines Phenylrings. Doch werden in diesem Lösungsmittel auch zusätzliche Signale für das freie Anion beobach-

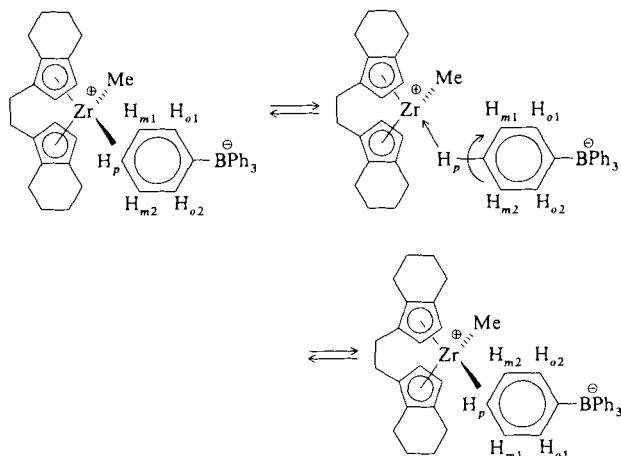


Abb. 2. Ein möglicher Mechanismus für das Umklappen der Phenylgruppe in Komplex **2**.

tet. Die Lage der NMR-Signale für freies  $[BPh_4]^-$  (**1**: ca. 35; **2**: ca. 25; **3**: ca. 20; **4**: ca. 10%) stimmen mit denen von Lewis-Base-Addukten des Typs  $[Cp'_2ZrMe(L)][BPh_4]$  (gebildet etwa durch Addition von THF an die Komplexe) überein. Die Signale des zugehörigen Kations können nicht zweifelsfrei zugeordnet werden, aber vermutlich ist es  $[Cp'_2ZrMe(C_2D_2Cl_4)]^+$  mit  $\eta^1$ - oder  $\eta^2$ -koordiniertem Lösungsmittel. Frühere Untersuchungen an ähnlichen in situ in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erzeugten Metallocen-Kationen ergaben, daß das  $[BPh_4]^-$ -Anion nicht an das Metall koordiniert ist, sondern als eine Mischung aus solvatisierten und Ionenpaar-Verbindungen vorliegt<sup>[4]</sup>; im Gegensatz dazu bleibt das fluktuierende Anion in  $[Zr(CH_2Ph)_3(\eta^6-PhBPh_3)]$  in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an das Zr-Atom koordiniert<sup>[10c]</sup>.

Die Komplexe **1** und **2** reagieren mit Propen bei  $15^\circ\text{C}$  unter Bildung von isotaktischem Polypropylen mit Schmelzpunkten (**1**:  $142^\circ\text{C}$ ; **2**:  $143^\circ\text{C}$ ) ähnlich denen von Polymeren, die mit Methylalumoxan als Cokatalysator entstanden sind<sup>[13]</sup>. Die nur mäßige Polymerisationsgeschwindigkeit folgt aus der schwierigen Verdrängung des Anions durch das schwach koordinierende Alken. Die elektrostatische Anziehung zwischen Anion und Kation kompensiert eindeutig den Verlust an aromatischer Stabilisierung bei Koordination des Anions. Hochaktive Einkomponentenkatalysatoren erfordern wohl schwächer koordinierende Anionen.

### Experimentelles

4 mL C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br wurden bei  $-30^\circ\text{C}$  zu einer Mischung aus 150 mg (0.40 mmol)  $rac-[C_2H_4(Ind)_2ZrMe_2]$  und 172 mg (0.39 mmol)  $[PhMe_2NH][BPh_4]$  gegeben; danach wurde die Mischung auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt und für 10 min gerührt. Filtration und Zugabe von Hexanen gab ein oranges Öl, das unter kräftigem Rühren zweimal mit Hexan gewaschen wurde, wonach **1** als oranger Feststoff (280 mg, 77%) anfiel.

Die Komplexe **2–4** wurden auf ähnliche Weise erhalten, nur wurde **4** bei  $10^\circ\text{C}$  ausgefällt. Spuren von Verunreinigung durch PhNMe<sub>2</sub> wurden durch Umfällen beseitigt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale von **1** und **2** wurden mit 2D-COSY-NMR-Techniken zugeordnet. Ausgewählte <sup>1</sup>H-NMR-Daten für die Kationen (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Cl:C<sub>7</sub>D<sub>8</sub> (1:1),  $-30^\circ\text{C}$ ): **1**:  $\delta = 6.22, 5.05, 4.83, 3.52$  (d, 1 H; Ind-C<sub>5</sub>),  $-0.70$  (s, 3 H; Zr-Me); (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>,  $-30^\circ\text{C}$ ): **2**:  $\delta = 5.72, 4.36, 4.32, 3.26$  (d, 1 H; THind-C<sub>5</sub>), 0.18 (s, 3 H; Zr-Me); **3**:  $\delta = 5.82, 5.18, 4.95, 4.64$  (br, 2 H; (Me<sub>3</sub>C)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 0.88 (s, 18 H; (Me<sub>3</sub>C)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 0.33 (s, 3 H; Zr-Me); **4**:  $\delta = 5.98, 5.26, 5.17, 5.03$  (br, 2 H; Me<sub>3</sub>SiC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 0.32 (s, 3 H; Zr-Me), 0.02 (s, 18 H;

$\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4$ ). Ausgewählte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für das Anion ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ,  $-35^\circ\text{C}$ ): freies  $\text{BPh}_4^-$ :  $\delta = 164.5$  (*ipso*-C),  $136.5$  (*o*-C),  $126.3$  (*m*-C),  $122.0$  (*p*-C); **2**:  $\delta = 180.8$  (*ipso*-Ph),  $161.7$  (*ipso*-BPh<sub>3</sub>),  $144.8$ ,  $139.7$  (*o*-Ph),  $136.1$  (*o*-BPh<sub>3</sub>),  $133.1$  (*m*-Ph),  $127.0$  (*m*-BPh<sub>3</sub>),  $123.1$  (*p*-BPh<sub>3</sub>),  $120.4$  (*m*-Ph),  $116.0$  (*p*-Ph),  $46.9$  (*Zr-Me*); **4**:  $\delta = 181.0$  (*ipso*-Ph),  $161.3$  (*ipso*-BPh<sub>3</sub>),  $141.5$  (*o*-Ph),  $136.0$  (*o*-BPh<sub>3</sub>),  $126.9$  (*m*-BPh<sub>3</sub>),  $123.6$  (*m*-Ph),  $123.1$  (*p*-BPh<sub>3</sub>),  $120.0$  (*p*-Ph),  $44.9$  (*Zr-Me*). Die Anionen in **1** und **3** zeigen jeweils ähnliche Resonanzsignale wie die in **2** bzw. **4**.

Polymerisationsversuche: Eine Lösung von 100 mg **1** in 20 mL  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ /Toluol (**1/4**) wurde bei  $15^\circ\text{C}$  zu 150 mL Toluol und Propen (ca. 6 atm) in einem Stahlautoklaven gegeben. Nach 1.9 h wurde Propen entfernt, 150 mL Isooctan und 100 mL MeOH zugesetzt, worauf sich ein feiner Niederschlag von Polypropylen (3.6 g) bildete. Auf ähnliche Weise ergab Komplex **2** (2.6 h) 7.2 g Polypropylen. Polymer **1**:  $M_n = 25\,500$ ;  $M_w = 45\,600$ ;  $M_z = 63\,500$ ;  $M_w/M_n = 1.8$ . Polymer **2**:  $M_n = 10\,900$ ;  $M_w = 28\,600$ ;  $M_z = 43\,800$ ;  $M_w/M_n = 2.6$ .

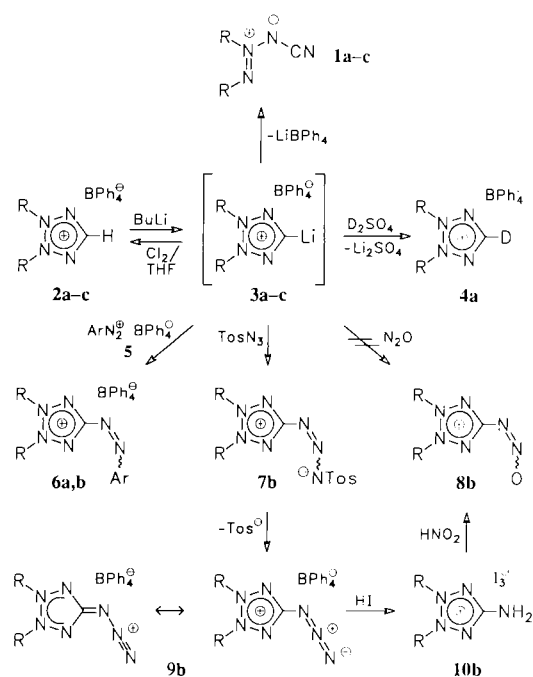
Eingegangen am 15. März 1991 [Z 4506]

- [1] a) J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6355; b) P. G. Gassman, M. R. Callstrom, *ibid.* **109** (1987) 7875; c) J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *ibid.* **107** (1985) 7219.
- [2] a) R. F. Jordan, P. K. Bradley, N. Beenziger, R. E. LaPointe, *Organometallics* **8** (1989) 2892; b) R. F. Jordan, R. E. LaPointe, N. Baenziger, G. D. Hitch, *ibid.* **9** (1990) 1539; c) M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *ibid.* **7** (1988) 1148; d) R. Taube, L. Krukowka, *J. Organomet. Chem.* **347** (1988) C9.
- [3] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2728.
- [4] M. Bochmann, A. J. Jaggar, J. C. Nicholls, *Angew. Chem.* **102** (1990) 830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 780.
- [5] Schlecht lösliches  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrMe}][\text{BPh}_4]$  kann in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  erzeugt werden, zersetzt sich aber,  $t_{1/2}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) = 5 min, zu  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{Me})\text{Ph}]$ .
- [6] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 203.
- [7] Die isolierten Komplexe enthalten bis zu 1.0 Äquivalent  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ; **1** und **2** enthalten 0.5–1.0 Äquivalent  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ . Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum führt zur Zersetzung.
- [8] a) K. Jonas, G. Koepe, L. Schieferstein, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **95** (1983) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 620; b) D. R. Neithamer, L. Párkányi, J. F. Mitchell, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4421.
- [9] a) J. R. Sweet, W. A. G. Graham, *Organometallics* **2** (1983) 135; b) R. Cordone, W. D. Harman, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2896.
- [10] a) P. Albano, M. Aresta, M. Manassero, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1069; b) G. J. Kruger, A. L. du Prez, R. J. Haines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1302; c) M. Bochmann, G. Karger, A. J. Jaggar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1038.
- [11] M. Pasquali, C. Floriani, A. Gaetani-Manfredotti, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1191.
- [12] Die Zersetzung der Komplexe zu  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})\text{Cl}]$  und  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  (ca. 2:1) ist in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  viel langsamer als in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .
- [13] B. Rieger, X. Mu, D. T. Mallin, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Macromolecules* **23** (1990) 3559.

## 5-Lithio-2H-tetrazolium-Carbenoide: NMR-spektroskopischer Nachweis und Reaktionen mit Stickstoffelektrophilen\*\*

Von Robert Weiss\* und Rainer H. Lowack

2H-Tetrazolium-Ionen vom Typ **2** sind Teil des Tetrazolium/Formazanid-Redoxsystems, das sich durch eine außergewöhnlich gute Ladungsstabilisierung sowohl der kationischen als auch der anionischen Oxidationsstufe auszeichnet. Als Folge davon sollte ein 2H-Tetrazoliosubstituent Redoxumpolungen erleichtern<sup>[1]</sup>. Wir untersuchten nucleophile Reagentien, mit denen sich die 2H-Tetrazoliogruppe in elektrophile Substrate einführen läßt<sup>[2]</sup> und berichten über Ab-



Schema 1. a: R = *p*-Tolyl, b: R = *p*-Anisyl, c: R = *p*-Dimethylaminophenyl, Tos = *p*-Toluolsulfonyl, Ar = *p*-Dimethylaminophenyl.

fangreaktionen des 5-Lithiotetrazolium-Ions **3** sowie dessen  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Nachweis.

Wie  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen, werden die in Tetrahydrofuran gelösten Tetrazoliumsalze **2** bei  $-90^\circ\text{C}$  durch *m*- oder *tert*-Butyllithium quantitativ deprotoniert. Die entstehenden 5-Lithiotetrazoliumsalze **3** können als Carbenoide aufgefaßt werden<sup>[3]</sup>. Sie sind bei  $-100^\circ\text{C}$  genügend stabil, um  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufzunehmen<sup>[4]</sup>. Während das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2b** zwischen  $\delta = 165$  und  $250$  kein Signal zeigte, trat nach der Lithiierung in diesem Bereich ein einziges unstrukturiertes Multipllett bei  $\delta = 202.4$  auf, das beim Erwärmen auf Raumtemperatur wieder verschwand. IGLO/DZ//6-31G\*-Rechnungen<sup>[5]</sup> legen nahe, daß es sich dabei um das Tetrazolium- $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des solvatisierten Carbenoids **3** handelt<sup>[6]</sup>. Diese Tieffeldverschiebung des Tetrazolium- $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals um  $\delta = 48$  bei der Lithiierung von **2b** läßt sich gemäß den Berechnungen im wesentlichen durch die Abnahme der  $\pi$ -Elektronendichte am Tetrazolium-C-Atom und die Lockerung der beiden N-C-Bindungen des Rings erklären<sup>[7]</sup>. Entsprechende Tieffeldverschiebungen wurden auch bei der Deprotonierung eines Imidazoliumsalzes<sup>[3]</sup> sowie der Lithiierung von Benzol<sup>[7]</sup> oder Halogenalkanen<sup>[8]</sup> beobachtet.

Die 5-Lithiotetrazoliumsalze **3** öffnen sich durch eine intramolekulare  $\text{E}_{1\text{cB}}$ -Eliminierung ab etwa  $-60^\circ\text{C}$  zu den gemäß  $^1\text{H}$ -NMR-NOE-Experimenten (2*Z*)-konfigurierten 1-Cyan-2,3-diaryl-triaz-2-en-2-ium-1-iden **1**<sup>[1]</sup>. Jedoch ließ sich **3** bei  $-90^\circ\text{C}$  durch  $\text{D}_2\text{SO}_4$ , Aryldiazoniumtetraphenylborat **5**<sup>[9]</sup> oder Tosylazid in guten Ausbeuten abfangen<sup>[10]</sup>. Die dabei entstandenen neuen Tetrazoliumsalze **6** und **9b** waren bislang u. a. aufgrund der geringen Kupplungsaktivität<sup>[11]</sup> von **5** gegenüber 1,5-Diarylformazanen nicht zugänglich. Diese erste Methode, Tetrazolium-Ionen vom Typ **2** zu derivatisieren, versagte dagegen bei Verwendung stark oxidierender Elektrophile wie Chlor oder Brom, da hierbei in einer Ausbeute von 67% bzw. 79% das Ion **2** als Chlorid bzw. Bromid isoliert wurde. Vermutlich wurde **3** durch das Halogen zum entsprechenden Radikalkation oxidiert, das seinerseits ein H-Atom vom Solvens THF abstrahierte, um **2** zurückzubilden<sup>[12]</sup>.

[\*] Prof. Dr. R. Weiss, Dr. R. H. Lowack  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dr. W. Bauer, Dr. T. Clark und M. Bühl danken wir für die Unterstützung bei NMR-Messungen oder ab-initio-Rechnungen.