

- [3] a) T. J. Devon, G. W. Phillips, T. A. Puckette, J. L. Stavinoha, J. J. Vanderbilt (Eastman Kodak), US-A 4694109, **1987** [*Chem. Abstr.* **1987**, 108, 7890]; b) C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavney, Jr., D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5535–5543; c) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, H. Bahrmann, W. Konkol, *J. Mol. Catal.* **1992**, 73, 191–201; d) M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **1995**, 14, 3081–3089.
- [4] a) E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant (Union Carbide), US-A 4769498, **1988** [*Chem. Abstr.* **1989**, 111, 117287]; b) P. Lorz, W. Bertleff, M. Röper, D. Köffer (BASF), EP-B 472071, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, 117, 34513]; c) G. D. Cuny, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 115, 2066; d) A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, N. Veldman, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 494, C15; e) A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, N. Veldman, A. L. Spek, *Organometallics* **1996**, 15, 835; f) A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 535, 201.
- [5] Zur Synthese und Anwendung von Calixarenen siehe: „Calixarenes“: C. D. Gutsche in *Monographs in Supramolecular Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: J. F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**.
- [6] Übersicht: C. Wieser, C. Dieleman, D. Matt, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 165, 93. Diese OH-Funktionen sind, gegebenenfalls nach Derivatisierung, zur Komplexierung von Metallionen in einer Wirt-Gast-Reaktion befähigt.
- [7] Phosphorhalige Liganden auf der Basis von Calix[4]arenen: a) D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 813; b) C. Loeber, D. Matt (École Européenne des Hautes Études des Industries Chimiques de Strasbourg), FR-B 2717480, **1995** [*Chem. Abstr.* **1996**, 124, 133985]; c) C. Loeber, D. Matt, A. De Cian, J. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 297–305; d) C. Loeber, C. Wieser, D. Matt, A. De Cian, J. Fischer, L. Toupet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 166.
- [8] C. Wieser-Jeunesse, D. Matt, A. De Cian, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2861.
- [9] R. Paciello, M. Röper, H.-J. Kneuper, E. Langguth (BASF), DE-B 4321194, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, 122, 160937].
- [10] Regioselektivität [%] = [Ausbeute(1-Nonanal)/Gesamtausbeute(Nonanale)] × 100.
- [11] Die Molecular-Modeling-Methode ist beschrieben in: R. Paciello, L. Siggel, N. Walker, M. Röper, *J. Mol. Catal. A* **1999**, 143, 85.
- [12] Durch schnellen Ligandenaustausch erhält man $\text{PCl}_{3-x}(\text{OR})_x$ -Mischungen sofern kein ausreichender PCl_3 -Überschuß vorhanden ist; vgl.: K. Sasse, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed. 1952–, **1964**, Vol. XII/2, S. 12.
- [13] Inzwischen wurde von anderer Seite gezeigt, daß die Liganden **1–4** auch für die nickelkatalysierte Hydrocyanierung geeignet sind: T. Foo, J. M. Garner, R. Shapiro, W. Tam, WO-A 9622968 (Du Pont), **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, 125, 195996].
- [14] Methoden wie die Bestimmung des „natürlichen Bißwinkels“ behandeln implizit auch das Problem der elektronischen Eigenschaften, indem Liganden gesucht werden, die spezielle Strukturen wie trigonal-bipyramidale Rhodiumkomplexe stabilisieren; siehe auch Lit. [3b, 3d, 4f].

Organische Chemie funktioneller Gruppen an Gruppe-4-Metallocengerüsten: Bildung eines starren Ansa-Metallocens durch C-C-Verknüpfung vom Typ der Mannich-Reaktion**

Stephanie Knüppel, Gerhard Erker* und Roland Fröhlich

Ansa-Metallocene der Gruppe-4-Metalle sind wegen ihrer enormen Bedeutung für die homogene Ziegler-Katalyse in großer Strukturvielfalt synthetisiert worden. In der Mehrzahl der beschriebenen Fälle wurde das spezifische Substitutionsmuster bereits am vorgebildeten organischen Ligandensystem festgelegt und eingeführt, bevor dieses schließlich mit dem elektrophilen Gruppe-4-Metall verbunden wurde.^[1] Beispiele für selektive Reaktionen aus dem Repertoire der organischen Synthese am Metallocen, insbesondere solche, die die Chemie typischer konventioneller organischer funktioneller Gruppen einschließen, sind nahezu unbekannt.^[2] Eigenschaften der Gruppe-4-Metallocene, z. B. die Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit vieler Verbindungen dieser Substanzklasse, vertragen sich eben oftmals nicht mit den typischen Reaktionsbedingungen klassischer C-C-Verknüpfungsreaktionen der synthetischen Organischen Chemie.

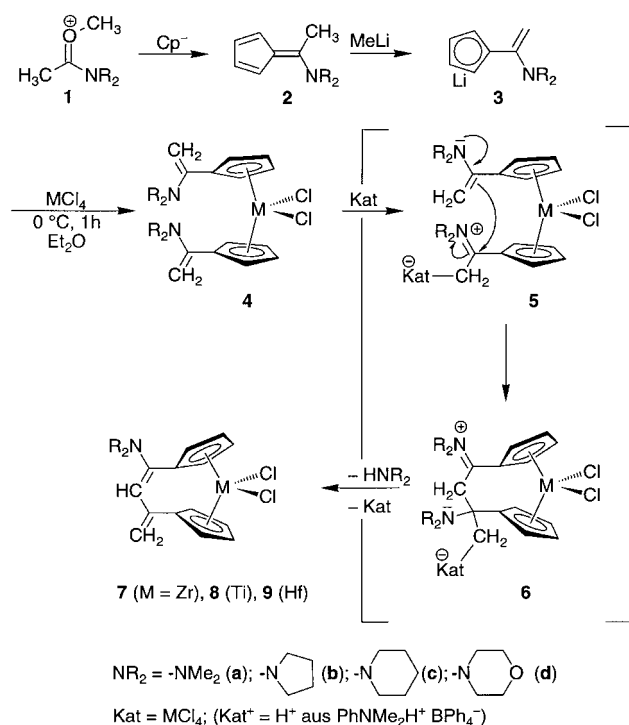
Es gab bisher nur wenige Berichte, die ansatzweise die Chemie und die präparative Nutzung funktioneller Gruppen am Gerüst gewinkelter Metallocene behandelten.^[3] Wir haben jetzt einen einfachen Weg gefunden, eine Ansa-Brücke an einem vorgebildeten, intakten Gruppe-4-Metallocen zu knüpfen. Wir haben dazu eine Variante einer klassischen organischen C-C-Verknüpfungsmethode, der Mannich-Reaktion, verwendet.

Unser einfacher Syntheseweg beginnt mit gut bekannter Fulvenchemie. *N,N*-Dimethylacetamid wurde zu **1a** O-methyliert und dann nach der Methode von Hafner et al.^[4] mit Natriumcyclopentadienid zum 6-Dimethylamino-6-methylfulven **2a** umgesetzt (Schema 1). Die Amin-Austauschreaktion z. B. mit den cyclischen sekundären Aminen Pyrrolidin, Piperidin oder Morpholin lieferte daraus die Fulvene **2b–d**. In einigen Fällen war die direkte Synthese ausgehend von den Acetamiden dieser cyclischen Amine günstiger.

Die Umsetzung des Fulvens **2a** mit Methylolithium in Diethylether (1 Moläquivalent) liefert **3a**. Diese Verbindung wurde isoliert (ca. 90% Ausbeute) und spektroskopisch charakterisiert (¹³C-NMR ([D₆]Benzol/[D₈]THF, 8/1): δ = 42.2 (NMe₂), 157.6 und 81.6 (C=CH₂), 119.1 (*ipso*-C), 104.6 und 103.7 (CH von C₅H₄); ¹H-NMR: δ = 4.33 und 3.91 (²J = 1 Hz, =CH₂)). Analog wurden die Enamino-substituierten Cyclopentadienide **3b–d** aus **2b–d** durch Umsetzung mit

[*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. S. Knüppel, Dr. R. Fröhlich
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster
Fax: (+49) 251-83-36503
E-mail: erker@uni-muenster.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Ministerium für Schule und Weiterbildung, Wissenschaft und Forschung des Landes NRW gefördert. Siehe zum gleichen Thema auch S.-D. Bai, X.-H. Wei, J.-P. Guo, D.-S. Liu, Z.-Y. Zhou, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2051–2054; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1926–1928.



Schema 1.

Methylolithium erhalten. Die Reagentien **3a–d** wurden dann unter kontrollierten Bedingungen im Molverhältnis 2:1 mit Titan-, Zirkonium- und Hafniumtetrachlorid umgesetzt. Die Reaktion des (1-Pyrrolidinoethenyl)cyclopentadienylids **3b** mit ZrCl_4 wird als ein repräsentatives Beispiel nachfolgend beschrieben: Zirkoniumtetrachlorid (1 Moläquivalent) wurde bei 0°C in einer Portion zu einer Lösung von zwei Moläquivalenten **3b** in Diethylether gegeben. Die Mischung wird eine Stunde bei 0°C gerührt und ein Niederschlag dann durch Filtration (Cellite) entfernt. Aus dem Filtrat isoliert man das Metallocen Bis[(1-pyrrolidinoethenyl)cyclopentadienyl]- ZrCl_2 **4b** (Schema 1) als Feststoff in >50% Ausbeute. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die charakteristischen Signale der monosubstituierten $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$ -Einheit bei $\delta = 6.67$ und 6.18 (in CDCl_3) und die typischen Signale des intakten Enaminosubstituenten ($\delta = 4.29, 4.07$ ($=\text{CH}_2$)). Die Umsetzung von **3c** und **3d** mit ZrCl_4 führte unter analogen Bedingungen zu den Komplexen **4c** bzw. **4d**.

Eine geringfügige Änderung der Bedingungen der Reaktion von **3** mit ZrCl_4 führte zur Bildung eines anderen Produkttyps. In einem typischen Beispiel wurde das Reagens **3b** wiederum mit ZrCl_4 in Diethylether umgesetzt, aber diesmal wurde die Reaktionsmischung 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor aufgearbeitet wurde. In diesem Fall konnte das offene Metallocen **4b** nicht mehr gefunden werden, statt dessen erhält man das neue Ansa-Metallocen **7b** in guter Ausbeute (ca. 70% isoliert). Dieses Produkt zeigt die ^1H -NMR-Signale von zwei nichtäquivalenten monosubstituierten $\eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$ -ringen ($\delta = 6.72, 6.67, 6.17$ und 6.08 in CDCl_3) und ein typisches ABX-Spinsystem der kondensierten Ansa-Brücke bei $\delta = 5.44$ ($-\text{CH}=\text{}$), 4.92 und 4.84 ($=\text{CH}_2$) (^{13}C -NMR: $\delta = 99.5$ ($-\text{CH}=\text{}$), 109.3 ($=\text{CH}_2$)) sowie die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale eines einzigen Pyrrolidinyl-Substituenten.

Die Umsetzung der Enamino-substituierten Cyclopentadienide **3a, c** und **d** mit Zirkoniumtetrachlorid unter analogen Bedingungen (Raumtemperatur, Diethylether, 12 h Reaktionszeit) lieferte die entsprechend aufgebauten Ansa-Zirconocene **7a, c** und **d** mit der C_3 -Brücke meist in guter Ausbeute. Ganz entsprechend haben wir auch das analoge Ansa-Titanocen **8a** und die Ansa-Hafnocendichloride **9a** und **9b** durch die Reaktion der Enaminocyclopentadienide **3a** bzw. **3b** mit TiCl_4 und HfCl_4 unter diesen Standardbedingungen erhalten.

Vom Ansa-Zirconocenkomplex **7a** und von seinem Hafniumanalogen **9a** erhielten wir für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Die Strukturen dieser Komplexe sind einander sehr ähnlich, abgesehen von den erwarteten Unterschieden hervorgerufen durch die beiden unterschiedlichen Metallzentren. Deshalb soll hier nur die Struktur des Zirkoniumkomplexes **7a** kurz beschrieben werden (Abbildung 1).^[5] Die Röntgenstrukturanalyse von **7a** zeigt, daß ein

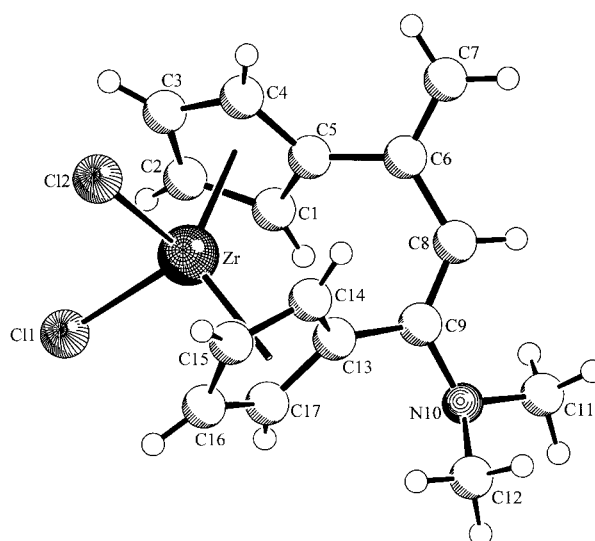


Abbildung 1. Molekülstruktur des Ansa-Zirconocenkomplexes **7a**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr-Cl1 2.432(1), Zr-Cl2 2.441(1), Zr-C_{Cp} 2.506(5), C5-C6 1.490(5), C6-C7 1.333(6), C6-C8 1.464(6), C8-C9 1.353(6), C9-N10 1.399(5), C9-C13 1.481(5), N10-C11 1.455(5), N10-C12 1.468(6); Cl1-Zr-Cl2 97.40(5), C5-C6-C7 119.9(4), C5-C6-C8 117.5(4), C7-C6-C8 122.2(4), C6-C8-C9 125.1(3), C8-C9-N10 122.9(3), C8-C9-C13 123.1(3), N10-C9-C13 114.0(3).

sehr starres Ansa-Metallocengerüst gebildet worden ist. Die Ansa-Brücke besteht aus einer *N,N*-Dimethylaminobutadien-Einheit, die an den Positionen C6 und C9 Cp-Gruppen trägt (Abbildung 1). Der Dienaminbaustein weist die typische Bindungsalternanz auf (C7-C6 1.333(6), C6-C8 1.464(6), C8-C9 1.353(6) Å).^[6] Das Gerüst dieser Einheit ist planar. Das Stickstoffatom N10 liegt in der Dienamin-Ebene; es ist geringfügig pyramidalisiert, aber klar elektronisch konjugiert mit dem benachbarten Dien- π -System.^[6a] Diese spezifische Orientierung bringt die beiden Methylsubstituenten an N10 in eine (*E*)- bzw. (*Z*)-Position an der N10-C9-C8-Einheit.

Die neu gebildete C_3 -Ansa-Brücke befindet sich auf der engen Rückseite des gewinkelten Metallocens. Dort findet sie sich in einer Anordnung, die deutlich von der erwarteten Orientierung senkrecht zu den Cp-Ringebenen abweicht. So

Tabelle 1. Ethen- und Propenpolymerisation mit den Katalysatorsystemen **7**/MAO–**9**/MAO.^[a]

Kat.	M	Al:M ^[b]	[7] [mmol]	PE ^[c] [g]	PP ^[d] [g]	<i>T</i> [°C]	<i>a</i> ^[e]	Schmp. [°C]	\overline{M} ^[f] [kg mol ⁻¹]
7a	Zr	750	0.044	29	–	20	320	127	
7a	Zr	670	0.049	55 ^[g]	–	60 ^[h]	840	125	
8a	Ti	600	0.055	8	–	60	70	130	
9a	Hf	670	0.049	41	–	60 ^[h]	420	126	
7d	Zr	1180	0.028	10	–	20	175	132	
7d	Zr	1100	0.030	62	–	60 ^[h]	1040	125	
7a	Zr	530	0.062	–	36 ^[i]	20	90		185
7b	Zr	760	0.043	–	1.4 ^[i]	0	5		230
7d	Zr	890	0.037	–	1.2 ^[i]	–5	8		370
7d	Zr	1030	0.032	–	2.8	20	14		– ^[k]
7d	Zr	1100	0.030	–	7.3	60	121		– ^[k]

[a] Reaktionen in Toluol (Büchi Glasautoklav) bei 2 bar, Reaktionszeit 60 min, falls nicht anders angegeben. [b] M = Ti, Zr, Hf. [c] Ausbeute an Polyethylen. [d] Ausbeute an Polypropylen. [e] Integrale Katalysatoraktivität *a* in g (Polymer)[mmol (Kat)]⁻¹ bar⁻¹ h⁻¹. [f] Mittleres Molekulargewicht (PP). [g] Nach 40 min. [h] Anfangstemperatur, erhöhte sich um 30–40 °C im Verlauf der sehr exothermen Reaktion. [i] Nach 180 min. [j] Nach 120 min. [k] Nicht bestimmt.

beträgt der Winkel zwischen der Ebene des Cp-Rings (C1–C5) und der Ebene C6–C8–C9 ca. 119°. Der Winkel zwischen den Ebenen der Cp-Liganden beträgt 126°, das sind ca. 3° weniger als in unverbrückten Gruppe-4-Metallocenen allgemein beobachtet. Komplex **7a** ist als typische Verbindung dieser Substanzklasse durch ein sehr starres Ansa-Metall-ocengerüst gekennzeichnet.^[7] Im Kristall ist diese Verbindung chiral, aber sie invertiert in Lösung sehr schnell.

In einer Serie von Experimenten konnten wir zeigen, daß die Ansa-Metallocene **7** aus ihren Vorstufen **4** durch eine säurekatalysierte intramolekulare Kondensation entstehen. So lieferte die Umsetzung des (1-Piperidinoethenyl)-substituierten Zirconocendichlorids **4c** mit einer katalytischen Menge an ZrCl₄ in Diethylether in 12 h bei Raumtemperatur glatt das Kondensationsprodukt **7c** (84% isoliert). Die **4d**→**7d**-Kondensation wurde entsprechend durch Zugabe der Brønsted-Säure Dimethylanilinium-tetraphenylborat (ca. 30 Mol-%, CD₂Cl₂, 24 h, Raumtemperatur, quantitativer Umsatz) bewirkt. Dies deutet darauf hin, daß die Kondensation **4**→**7** als ein Beispiel für eine säurekatalysierte Umsetzung vom Typ der Mannich-Reaktion aufzufassen ist (eine plausible mechanistische Beschreibung findet sich in Schema 1). Es ist anzunehmen, daß überschüssiges ZrCl₄ als Lewis-Säure-Katalysator im entscheidenden Kondensationsschritt der einleitend beschriebenen Eintopfsynthesen der Komplexe **7** fungiert hat.

Die Aktivierung der Ansa-Metallocene **7**–**9** mit Methylalumoxan (MAO)^[8] in Toluol liefert homogene Ziegler-Katalysatoren. Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung charakteristischer Daten von Ethen- und Propen-Polymerisationsreaktionen mit diesen Ansa-Metallocen-Katalysatorsystemen. Die Zirconiumkatalysatoren führen wie erwartet zur Bildung von ataktischem Polypropylen. Die **7a**/MAO- und **8a**/MAO-Katalysatoren können auch für Ethen/Norbornen- und Ethen/1-Hexen-Copolymerisationen eingesetzt werden. Mit **7a**/MAO (Al:Zr ≈ 700) wurde ein Ethen/Norbornen-Copolymer mit einer Katalysatoraktivität von *a* ≈ 220 gebildet. Die ¹H-NMR-Analyse ergab ein Ethen/Norbornen-Verhältnis von ca. 57:1 im Produkt (Schmp. 116 °C). Ein etwas niedrigerer Norbornen-Einbau wurde unter ähnlichen Bedingungen mit dem titanhaltigen Katalysatorsystem **8a**/MAO erhalten (70:1, Schmp. 102 °C, *a* = 92). Ein statistisches Ethen/

1-Hexen-Copolymer (Monomerverhältnis ca. 60:1) wurde mit **7a**/MAO bei 60 °C in Toluol erhalten (*a* = 800).

Wie unsere orientierenden Polymerisationsexperimente ergeben haben, sind durch die säurekatalysierte intramolekulare Mannich-Reaktion (**4**→**7**) starre Ansa-Metallocensysteme zugänglich, die sich als geeignete Vorstufen für die Bildung aktiver homogener Ziegler-Katalysatoren erwiesen haben. Die auf den Systemen **7**–**9** basierenden Katalysatorsysteme ähneln in ihrem Polymerisationsverhalten den „Constrained-geometry“-Ziegler-Katalysatoren, die sich von dem silylverbrückten Cp*/Amido-Zirconium-Halbsandwich-Komplexen ableiten.^[9] Darüber hinaus deuten unsere Untersuchungen darauf hin, daß man Varianten klassischer organischen C-C-Verknüpfungsreaktionen erfolgreich in der Chemie sehr empfindlicher Organometallverbindungen der Gruppe-4-Metalle anwenden kann, wenn man ein paar einfache Schutzmaßnahmen ergreift, um unerwünschte Nebenreaktionen auszuschließen. Wir sind zuversichtlich, daß weitere Anwendungen des klassischen organisch-chemischen Syntheserepertoires in zunehmendem Maße in der Organometallchemie genutzt werden, um so neue Katalysatoren und Reagentien auf der Basis neuer Organometallverbindungen zugänglich zu machen.

Experimentelles

Die Synthese des Hafniumkomplexes **9a** wird als ein typisches Beispiel beschrieben: **2a**^[4] wurde durch Umsetzung mit 1 Moläquiv. Methylolithium in THF bei –78 °C deprotoniert. Die resultierende Lithiumverbindung **3a** wurde in 89% Ausbeute isoliert. ¹H-NMR ([D₆]Benzol/[D₈]THF, 8/1, 200 MHz): δ = 6.26, 6.05 (m, je 2 H, C₅H₄), 4.33, 3.91 (d, ²J = 1 Hz, je 1 H, =CH₂), 2.77 (s, 6 H, CH₃); ¹³C-NMR ([D₆]Benzol/[D₈]THF, 8/1, 50 MHz): δ = 157.6, 81.6 (C=CH₂), 119.1 (*ipso*-C), 104.6, 103.7 (CH von C₅H₄), 42.2 (CH₃). Die Verbindung **3a** (1.50 g, 10.6 mmol) wurde in 60 mL Diethylether suspendiert und auf –78 °C gekühlt. Festes HfCl₄ (1.70 g, 5.3 mmol) wurde in einer Portion unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt. Ein Niederschlag wurde durch Filtration entfernt und mit etwas Diethylether und Dichlormethan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde von den vereinigten Filtraten im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus Diethylether umkristallisiert. Ausbeute an **9a**: 1.48 g (59%). Schmp. 174 °C (Zersetzung, DSC); Elementaranalyse (%): ber. für C₁₆H₁₇NCl₂Hf (472.7): C 40.65, H 3.62, N 2.96; gef.: C 40.56, H 4.14, N 3.34%. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 6.60 (m, 4 H), 6.03 (m, 2 H), 5.94 (m, 2 H, C₅H₄), 5.58 (s, 1 H, –CH=), 4.96, 4.91 (br. s, je 1 H, =CH₂), 2.60 (s, 6 H, CH₃); ¹³C-NMR

(CDCl₃, 50 MHz): δ = 147.4 (N=C=), 138.9, 135.0, 124.5, (*ipso*-C von C₅H₄ und C=CH₂), 122.5, 121.9, 112.1, 108.9 (CH von C₅H₄), 111.1 (=CH₂), 104.6 (–CH=), 41.7 (CH₃); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1604 cm^{–1}. Der Komplex **9a** wurde auch durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.^[5b]

Eingegangen am 7. Januar 1999 [Z12878]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1923–1926

Stichwörter: Ansaverbindungen • C-C-Kupplungen • Sandwichkomplexe • Ziegler-Katalysatoren • Zirkonium

- [1] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143, zit. Lit.
- [2] a) G. Erker, S. Wilker, C. Krüger, R. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10983; G. Erker, S. Wilker, C. Krüger, M. Nolte, *Organometallics* **1993**, 12, 2140; b) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233; F. R. W. P. Wild, M. Wasiucionek, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288, 63.
- [3] a) W. P. Hart, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1196; M. D. Rausch, J. F. Lewison, W. P. Hart, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 161; M. Ogasa, D. T. Mallin, D. W. Macomber, M. D. Rausch, R. D. Rogers, A. N. Rollins, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 405, 41; A. Gorfti, M. Salmay, G. Jaouen, M. J. McGlinchey, A. Bennouna, A. Mousser, *Organometallics* **1996**, 15, 142; M. Oberhoff, L. Duda, J. Karl, R. Mohr, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *Organometallics* **1996**, 15, 4005; für Beispiele von (Enamido-Cp)Zr-Komplexen siehe: L. Duda, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1153; b) Übersichtsartikel: D. W. Macomber, W. P. Hart, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, 21, 1; N. J. Coville, K. E. du Plooy, W. Pickl, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 116, 1.
- [4] K. Hafner, G. Schultz, K. Wagner, *Chem. Ber.* **1964**, 768, 539; K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss, C. König, *Organic Synthesis, Collect. Vol. 5*, Wiley, New York, **1973**, S. 431.
- [5] a) Röntgenstrukturanalyse von **7a**: C₁₆H₁₇NCl₂Zr, *M_r* = 385.43, gelber Kristall, 0.50 × 0.40 × 0.15 mm, *a* = 10.774(1), *b* = 10.501(1), *c* = 13.930(1) Å, β = 101.52(1)°, *V* = 1544.3(2) Å³, ρ_{ber} = 1.658 g cm^{–3}, *F*(000) = 776 e, μ = 10.47 cm^{–1}, empirische Absorptionkorrektur via φ -Scan-Daten (0.945 ≤ *C* ≤ 0.999), *Z* = 4, monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*n* (Nr. 14), λ = 0.71073 Å, *T* = 223 K, $\omega/2\theta$ -Scans, 3261 gemessene Reflexe ($\pm h$, $-k$, $-l$), [(*sin* θ)/ λ] = 0.62 Å^{–1}, 3132 unabhängige und 2744 beobachtete Reflexe [*I* ≥ 2 σ (*I*)], 183 verfeinerte Parameter, *R* = 0.045, *wR*² = 0.165, max./min. Restelektrendichte 0.76/–0.97 e Å^{–3}, Wasserstoffatome berechnet und als reitend verfeinert.^[5c] b) Röntgenstrukturanalyse von **9a**: C₁₆H₁₇NCl₂Hf, *M_r* = 472.70, gelber Kristall, 0.25 × 0.20 × 0.20 mm, *a* = 10.756(2), *b* = 10.458(2), *c* = 13.909(3) Å, β = 101.71(2)°, *V* = 1532.0(5) Å³, ρ_{ber} = 2.049 g cm^{–3}, *F*(000) = 904 e, μ = 71.46 cm^{–1}, empirische Absorptionkorrektur via φ -Scan-Daten (0.737 ≤ *C* ≤ 0.998), *Z* = 4, monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*n* (Nr. 14), λ = 0.71073 Å, *T* = 223 K, $\omega/2\theta$ -Scans, 3244 gemessene Reflexe ($\pm h$, $-k$, $-l$), [(*sin* θ)/ λ] = 0.62 Å^{–1}, 3116 unabhängige und 2903 beobachtete Reflexe [*I* ≥ 2 σ (*I*)], 184 verfeinerte Parameter, *R* = 0.028, *wR*² = 0.087, max./min. Restelektrendichte 1.58/–1.95 e Å^{–3}, Wasserstoffatome berechnet und als reitend verfeinert.^[5c] c) Alle Datensätze wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4- oder MACH3-Diffraktometer im verschlossenen Röhren oder mit rotierender Anode gemessen. Folgende Programme wurden verwendet: zur Datenreduktion MolEN, zur Strukturlösung SHELXS-86, zur Strukturverfeinerung SHELXL-97, zur graphischen Darstellung SCHAKAL-92. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-112078 (**7a**) und 112077 (**9a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [6] Für verwandte Enamin- und Dienamin-Strukturen siehe z. B.: a) K. L. Brown, L. Damm, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, R. Hobi, C. Kratky,

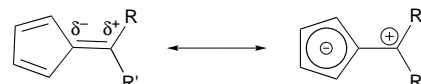
Helv. Chim. Acta **1978**, 61, 3108; A. G. Cook in *Enamines: Synthesis, Structure, and Reactions*, 2. Aufl. (Hrsg.: A. G. Cook), Marcel Dekker, New York, **1988**, S. 1–101, zit. Lit.; b) D. Kowalski, R. Fröhlich, G. Erker, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 1053; G. Erker, R. Pfaff, D. Kowalski, E.-U. Würthwein, C. Krüger, R. Goddard, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6771; G. Erker, R. Pfaff, C. Krüger, M. Nolte, R. Goddard, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1669.

- [7] Das Gerüst von **7** scheint starrer als das der gesättigten (CH₂)₃-verbrückten Ansa-Metallocene zu sein: J. A. Smith, J. von Seyerl, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 173, 175; W. Röhl, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 322, 65.
- [8] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.
- [9] P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4623.

Bildung neuartiger allylverbrückter Zirconocen- und Hafnocenkomplexe durch intramolekulare NMe₂H-Eliminierung und Fulvenkupplung**

Sheng-Di Bai, Xue-Hong Wei, Jian-Ping Guo, Dian-Sheng Liu* und Zhong-Yuan Zhou

Fulvene lassen sich durch mehrere Resonanzstrukturen,^[1] die das Vorliegen eines beträchtlichen Dipolcharakters stützen, beschreiben (Schema 1).^[2] Die exocyclische Doppelbindung ist daher einer nucleophilen Addition (beispielsweise



Schema 1. Resonanzstrukturen von Fulven.

von Alkylmetallverbindungen wie LiMe, ClMgC₃H₅, LiC₆H₅ und KCH₂C₆H₅),^[3,4] einer Reduktion,^[5] einer reduktiven Kupplung^[6] oder einer Deprotonierung an der 6-Methylgruppe (R = CH₃) bei Umsetzung mit einer metallorganischen

[*] Prof. D.-S. Liu, S.-D. Bai, Dr. X.-H. Wei
Chemistry Department
Shanxi University
Shanxi Province (Volksrepublik China)
Fax: (+86) 351-7011688
E-mail: dsliu@sxu.edu.cn

J.-P. Guo
The State Key Laboratory of Elemental Organic Institute of Nankai University, Tianjin (Volksrepublik China)

Prof. Z.-Y. Zhou
Institute of Organic Chemistry of Chengdu Branch of the Academy of Sciences of China, Sichuan Province (Volksrepublik China)

[**] Diese Arbeit wurde von der Shanxi Returned-Scholar Foundation (1996, Nr. 2, 1997) und der Natural Science Foundation of China (29872024, D.-S.L.) unterstützt. Besonderer Dank gilt Professor Gerhard Erker für seine Bereitschaft, seine und unsere Ergebnisse zu diesem Thema in aufeinanderfolgenden Veröffentlichungen zu publizieren (S. Knüppel, G. Erker, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2048–2051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1923–1926).