

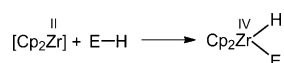
Einfacher Zugang zu modifizierbarem Schwartz-Reagens – Oxidative Addition von amidischen N-H-Bindungen an reduzierte Zirconocen-komplexe**

Martin Haehnel, Jacky C.-H. Yim, Laurel L. Schafer* und Uwe Rosenthal*

Professor Christoph Marschner zum 50. Geburtstag gewidmet

Basierend auf der Entwicklung des Schwartz-Reagens in den 70er Jahren und der darauf folgenden Verwendung bei Hydrozirconierungen^[1] rückten Zirconocen-Hydridokomplexe vermehrt in den Fokus von anorganischer und organischer Chemie.^[2] Während das Schwartz-Reagens lediglich als oligomere Struktur einsetzbar ist, waren einkernige endständige Hydridokomplexe substituierter Zirconocene $[\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{H})\text{E}]$ (Cp' = substituierte oder unsubstituierte Cp-Liganden, E = Alkoholat,^[3] Amide,^[4] Alkyle,^[5] Aryle,^[6] Silyle,^[7] Phosphanyle^[8]) bisher nur vereinzelt Gegenstand der Forschung. Die Synthese dieser Komplexe beschränkte sich in der Regel auf vereinzelte Reaktionen mit ausgewählten Substituenten an den Cp-Einheiten oder an dem Liganden E. Methodisch wurden diese Reaktionen durch Salzmetathese (ausgehend von $[\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]^{[4,5d]}$) oder Protonolyse (ausgehend von $[\text{Cp}'_2\text{ZrH}_2]^{[5c]}$) realisiert. Diese Arbeit erweitert das Methodenspektrum um die formale oxidative Addition von Carbonsäureamiden an ein maskiertes $[\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{II}}]$ -Gerüst. Durch diesen alternativen Ansatz wird die Synthese terminaler Zirconocen-Hydridokomplexe mit Amidatliganden in hohen Ausbeuten möglich.

Die oxidative Addition von E-H-Bindungen ($\text{E} = \text{OR}$, NR_2 , PR_2 , CR_3 , SiR_3 ; Schema 1) an in situ erzeugte Zr^{II} -Fragmente konnte bereits an verschiedenen Zirconocen-komplexen $[\text{Cp}'_2\text{ZrX}_2]$ beobachtet werden.^[5a,e,6,7a] Diese Untersuchungen zeigten, dass die Synthese von ausgewählten



Schema 1. Oxidative Addition von E-H-Bindungen an $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ -Fragmente ($\text{E} = \text{OR}$, NR_2 , PR_2 , CR_3 , SiR_3).

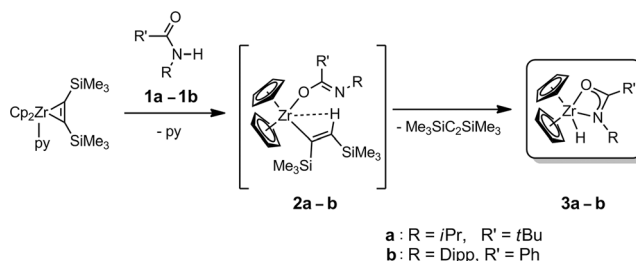
[*] Dipl.-Chem. M. Haehnel, Prof. Dr. U. Rosenthal
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: uwe.rosenthal@catalysis.de
B. Sc. J. C.-H. Yim, Prof. Dr. L. L. Schafer
Department of Chemistry, University of British Columbia
2036 Main Mall, Vancouver, BC, V6T 1Z1 (Kanada)
E-Mail: schaffer@chem.ubc.ca

[**] Wir danken Philippa Payne für die Unterstützung bei der Aufnahme der 600 MHz NMR-Spektren. Der DFG danken wir für finanzielle Unterstützung. J.C.H.Y. und L.L.S. danken der NSERC für ein Graduiertenstipendium und finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201305246> zu finden.

einkernigen endständigen Hydridokomplexe über die oxidative Addition von Si-H- oder C-H-Bindungen an reduzierte Zirconocene erreicht werden kann.^[6a,b,7a] Für die Umsetzung polarerer E-H-Bindungen, z. B. N-H-Bindungen, sind lediglich einige wenige Beispiele mit Metallen der 4. Gruppe beschrieben worden.^[9] Aus der oxidativen Addition einer N-H-Bindung eines Aminoborans resultierte dabei der einzige strukturell charakterisierte Komplex auf diesem Themengebiet: ein Zirconocen-Amidoborankomplex.^[10] Während oxidative Additionen von N-H-Bindungen an späte Übergangsmetalle mehrfach untersucht wurden,^[11] beschränkten sich die Charakterisierungen von amidischen N-H-Bindungen auf Pt,^[12] Ru^[13] und Ir.^[11c,14] Über die oxidative Addition von amidischen N-H-Bindungen an frühe Übergangsmetalle ist bislang nichts bekannt.

Es konnte gezeigt werden, dass viergliedrige Heterometallacyclen einen stabilisierenden Effekt auf Zirconocen-Hydridokomplexe ausüben.^[8] Dennoch hängt die Realisierbarkeit dieser Komplexe von den gewählten Substituenten am zentralen Vierring ab. Die Modifizierung der viergliedrigen Heterometallacyclen von Amidatliganden ist wesentlich weniger kompliziert, da durch geeignete Substitutionen am Stickstoff- oder am Carbonylkohlenstoffatom sowohl die elektronischen als auch die sterischen Eigenschaften eingestellt werden können.^[15] Zusätzlich koordinieren Amidate über verschiedene Modi, denn diese Liganden können nicht nur im κ^2 -gebundenen viergliedrigen Metallacyclus vorkommen, sondern auch als κ^1 -gebundene Liganden vorliegen. Diese Form schafft eine vergleichsweise flexible Koordinationsphäre um das Metallatom. Zur Synthese dieser Zirconocen-Hydridoamidatkomplexe wird die bekannte Zirconocenquelle $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]^{[16]}$ mit verschiedenen Amidinen umgesetzt (Schema 2). So lassen sich problemlos und mit hohen Ausbeuten einkernige und modifizierbare Alternativen zum Schwartz-Reagens synthetisieren.



Schema 2. Schlüsselschritte der formalen oxidativen Addition von Amidinen an $[\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{II}}]$.

ren. Dabei ist der stabilisierende Effekt der eingesetzten Heterometallacyklen maßgebend für die Realisierbarkeit der Synthese.^[17] Der beschriebene Syntheseweg ermöglicht demnach den unkomplizierten Zugang zu einer halogenfreien einkernigen Variante des Schwartz-Reagens, die potenziell über verschiedene Modifikationen am Amidatliganden verfügen kann. Diese Komplexe sind in der Lage, verzweigte Insertionsprodukte selektiv zu erzeugen.

Die Allgemeingültigkeit der oxidativen Addition von Amidon wird anhand zweier Amide mit verschiedenen elektronischen und sterischen Eigenschaften belegt. Amid **1a** verfügt ausschließlich über Alkylsubstituenten, während **1b** vollständig arylsubstituiert ist. Dabei ist die Diisopropylphenylgruppe (Dipp) am N-Atom von **1b** deutlich sperriger als die Isopropylgruppe am N-Atom von Amid **1a**. Im Reaktionsmechanismus der nun ablaufenden oxidativen Addition erfolgt zunächst die Substitution des stabilisierenden Pyridinliganden an der Zirkoniumquelle durch das koordinierende Amid. Diese Vermutung basiert auf Erkenntnissen zu ähnlichen Reaktionen mit N-alkylierten Lactamen.^[18] An die Koordinierung des Amids schließt sich die Bildung des Intermediats **2a** bzw. **2b** an, bei der ein Protonentransfer von dem durch die Lewis-Säure aktivierten Amid auf das Bis(trimethylsilyl)acetylen-Fragment erfolgt. Als Intermediat liegt dann ein σ -Alkenyl-Komplex vor. Die Bildung solcher Metall-Alkenyl-Komplexe ist bereits aus Reaktionen polarer, protischer E-H-Bindungen von Lactamen, Aminen, Wasser und Acetylen mit $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{L})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ ($\text{L} = \text{Pyridin, THF}$) bekannt.^[18–21]

Basierend auf dem geringen sterischen Anspruch von *N*-Isopropyl-*tert*-butylamid (**1a**) erfolgte die Bildung des Intermediats **2a** vergleichsweise langsam in den ersten Stunden der Reaktion bei Raumtemperatur. Dadurch konnte der Protonentransfer, der zur Bildung des Intermediates führt, mittels ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt und belegt werden. Das Intermediat **2a** zeigt die zuvor beobachtete agostische Wechselwirkung des β -Wasserstoffatoms, die durch eine Tieffeldverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta = 8.08$ ppm) belegt wird.^[18] Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint die charakteristische Resonanz der σ -Alkenyleinheit bei 234.5 (C^α) und 113.8 ppm (C^β). Diese agostische Wechselwirkung scheint entscheidend für die nachfolgende Bildung des terminalen Hydridokomplexes **3a** zu sein. Die charakteristische Verschiebung des Amidatliganden in **2a** bei 168.1 ppm weist darauf hin, dass der Ligand als κ^1 -gebundenes Amidat vorliegt. Ergänzend zu den NMR-Messungen wurde **2a** massenspektrometrisch untersucht, wobei die Detektion des $[\text{M}+\text{H}]$ -Peaks bei m/z 534 erfolgte.^[22] In reiner Form konnte lediglich das Produkt **3a** der formalen Oxidation isoliert werden.

Abweichend von den bisherigen Ergebnissen aus Untersuchungen mit Lactamen und Aminen^[19] wurde beobachtet, dass aus den Komplexen **2** nach einem Hydridtransfer auf das Zr-Zentrum Bis(trimethylsilyl)acetylen freigesetzt wird, sodass sich die angestrebten Zirconocen-Hydridoamidatkomplexe **3** bilden (Abbildung 1). Als Triebkraft dieser Reaktion fungiert vermutlich die durch eine Bis(trimethylsilyl)acetylen-Eliminierung verringerte sterische Überfrachtung im Komplex. Dieser Ansatz wird dadurch bestätigt, dass

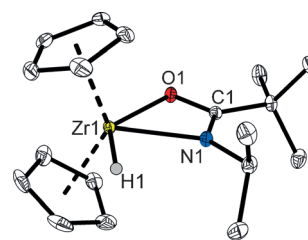
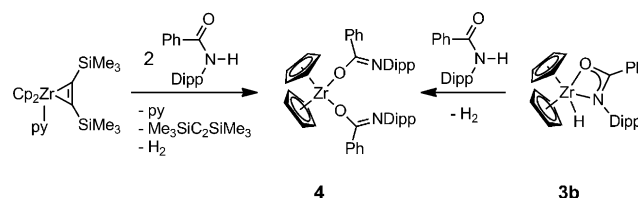


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3a** im Festkörper (Ellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 wurde verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–O1 1.2984(12), C1–N1 1.3096(13), Zr1–O1 2.2595(8), Zr1–N1 2.2784(9), Zr1–H1 1.768(17); O1–C1–N1 113.51(9), O1–Zr1–N1 57.45(3).

die Umsetzung des weniger sperrigen Amides **1a** höhere Reaktionstemperaturen (65 °C) erfordert, während die Eliminierung bei Verwendung des größeren Amides **1b** bereits bei Raumtemperatur erfolgte. Der spektroskopische Nachweis des Intermediates **2b** war daher nicht möglich.

Die Komplexe **3a** und **3b** wurden vollständig charakterisiert. Die Molekülstruktur von **3a** im Festkörper ist in Abbildung 1 dargestellt. In **3a** ist das zentrale Zirkoniumatom von zwei Cp-Liganden, dem chelatisierenden Amidat und dem Hydrid H1 umgeben. Ähnlich wie in anderen Zirkoniumamidatkomplexen ist der zentrale Metallacyclus annähernd planar (Torsionswinkel 1.3°).^[15,23] Das Wasserstoffatom H1 liegt nahezu auf dieser Ebene. Die Zr1–O1- (2.2595(8) Å) und Zr1–N1-Abstände (2.2784(9) Å) sind typisch für Zr-Amidatkomplexe.^[15,23,24] Die Bindungslängen C1–O1 (1.2984(12) Å) und C1–N1 (1.3096(13) Å) weisen auf einen partiellen Mehrfachbindungscharakter hin.^[25] Das Hydridsignal im ^1H -NMR-Spektrum befindet sich bei 5.01 ppm für **3a** und bei 5.72 ppm für **3b**. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale für C1 bei 185.8 ppm (**3a**) bzw. bei 176.9 ppm (**3b**). Die vergleichsweise starke Tieffeldverschiebung ist charakteristisch für κ^2 -gebundene Amidatliganden.^[15,23,24]

Bei der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ mit zwei Äquivalenten des Amides **1b** bildet sich der Bis(amidat)-Komplex **4** (Schema 3). Die Bildung vergleichbarer Bis(amidat)-Komplexe ist aus ähnlichen Reaktionen mit Aminen bekannt.^[19] Bei der Synthese des Komplexes **4** konnte sowohl



Schema 3. Bildung von Komplex **4**.

die Entwicklung von molekularem Wasserstoff ($\delta = 4.47$) als auch die Freisetzung von Bis(trimethylsilyl)acetylen ($\delta = 0.16$) durch ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Dabei gab es keinerlei Hinweise auf das Vorkommen von Bis(trimethylsilyl)ethylen ($\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHSiMe}_3$) als Produkt

einer potenziellen Reduktion. Es ist daher zu vermuten, dass der Reaktionsmechanismus über den Zirconocen-Hydrido-komplex **3b** als Intermediat verläuft. Diese Vermutung wird durch die Bildung von **4** als Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von **3b** mit einem Äquivalent **1b** bestätigt. Auch bei dieser Reaktion konnte molekularer Wasserstoff nachgewiesen werden.

Die Molekülstruktur von **4** ist in Abbildung 2 dargestellt. Das zentrale Zr-Atom ist von zwei Cp-Liganden sowie zwei κ^1 -O-gebundenen Amidatliganden umgeben und befindet sich somit in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. In dem

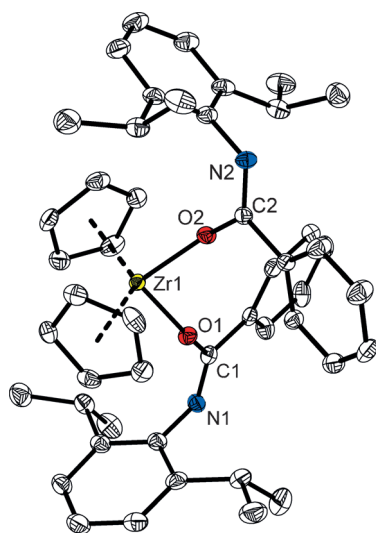
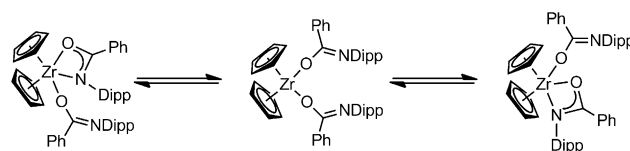


Abbildung 2. Molekülstruktur **4** im Festkörper (Ellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome sowie des zweiten Moleküls der Elementarzelle wurde verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (entsprechende Werte des zweiten Moleküls sind in eckigen Klammern angegeben): C1–O1 1.334(3) [1.336(3)], C2–O2 1.333(3) [1.339(3)], C1–N1 1.275(3) [1.277(3)], C2–N2 1.276(3) [1.275(3)], Zr1–O1 2.0073(16) [2.0191(15)], Zr1–O2 2.0096(15) [2.0145(15)]; O1–C1–N1 124.4(2) [125.1(2)], O2–C2–N2 124.5(2) [124.8(2)], O1–Zr1–O2 95.71(6) [97.69(6)].

hier vorliegenden κ^1 -O-Bindungsmodus deuten die C–O-Bindungslängen (gemittelt zu 1.336 Å) auf das Vorliegen einer Einfachbindung hin, während die C–N-Bindungslängen für eine C=N-Doppelbindung sprechen.^[18]

Die im ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **4** verbreitert auftretenden Resonanzen führen zu der Schlussfolgerung, dass in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen einem κ^2 -gebundenen Metallacyclus und einem κ^1 -O-gebundenen Amidatisomer vorliegt. Tieftemperatur-NMR-Studien (-75°C) bestätigen die in Schema 4 dargestellte Umwandlung durch zwei unabhängige Signalsätze sowohl für den κ^1 -O-gebundenen als auch für den κ^2 -N,O-gebundenen Liganden.^[26] Einen ergänzenden Datensatz dazu liefert das ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem sich die Verschiebungen der zentralen Kohlenstoffatome der Amidatliganden deutlich unterscheiden. Während das Signal des Metallacyclus eine Verschiebung von $\delta = 172.1$ aufweist, ist das Signal des κ^1 -O-gebundenen Liganden hochfeldverschoben ($\delta = 163.3$ ppm). Des Weiteren geht aus dem ^1H -NMR-Spektrum hervor, dass die beiden Amidat-

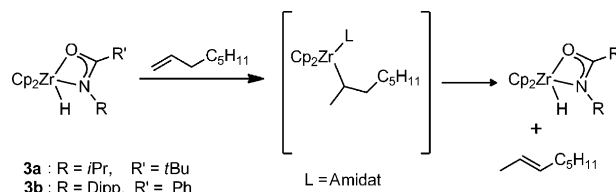


Schema 4. Mögliche Isomere des Komplexes **4** in Lösung.

liganden zwei verschiedene Ligandenumgebungen erzeugen. So treten die Methinsignale der Isopropylgruppen (Dipp) bei der cyclischen Ligandenform als Septett bei 3.27 ppm (2H) auf, wohingegen sie bei der offenen Ligandenform in zwei unabhängige Septetts bei 3.63 ppm (1H) und 3.54 ppm (1H) gespalten werden.

Hydrozirconierungen spielen in der Synthesechemie eine essenzielle Rolle, da sie die direkte Funktionalisierung von unreaktiven Olefinen ermöglichen.^[1b,c] Die Verwendung von terminalen Alkenen führt zu sterisch nahezu ungehinderten primären Zirconocen-Alkylkomplexen.^[27] Diese linearen Reaktionsprodukte können ebenfalls durch die Umsetzung interner Alkene erhalten werden. Die Reaktion läuft dabei über eine β -Hydrideliminierung sowie eine Re-Insertion, aus der die Wanderung der $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ -Einheit zur terminalen Position resultiert.^[27] Die Verwendung von Arylalkenen führt zu einer Störung der Regioselektivität, sodass sowohl lineare als auch verzweigte Produkte entstehen.^[28]

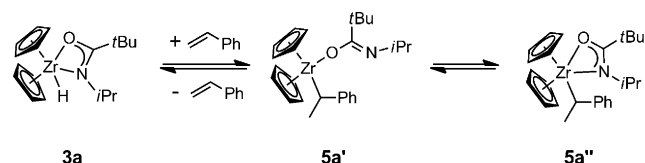
Das Schwartz-Reagens weist eine exzellente Regioselektivität für lineare Insertionsprodukte auf. Somit ist ein selektiver Zugang zu den verzweigten Isomeren mithilfe dieses Reagens nicht möglich. Indem sie einen Halbsandwich-Zirconiumkomplex einsetzten, konnten Sita und Mitarbeiter jedoch zeigen, dass die asymmetrische Hydrozirconierung von Alkenen durchaus möglich ist und somit die alternativen verzweigten Produkte hergestellt werden können.^[29] Experimentelle Ansätze, in denen diese verzweigten Isomere mit herkömmlichen Zirconocenkomplexen erzeugt werden sollten, waren bisher nicht erfolgreich.^[2b] Wird hingegen der Cl^- -Ligand des Schwartz-Reagens über den erläuterten Syntheseweg durch einen Amidatliganden ersetzt, kann so eine variable Reaktivität erzielt werden, die den selektiven Zugang zu den aktuell unterrepräsentierten verzweigten Insertionsprodukten ermöglicht. Im Gegensatz zum Schwartz-Reagens führt die Umsetzung der Komplexe **3** mit einem Überschuss 1-Octen bei erhöhter Temperatur zu einer glatten Isomerisierung von 2-Octen (Schema 5). Isomerisierungen dieser Art sind mit Zirconiumkomplexen durchaus bekannt,^[30] jedoch blieb der Nachweis der erwarteten Hydridintermediate bislang erfolglos. In dem hier erläuterten Umsatz mit 1-Octen wirken die Hydridokomplexe **3a** und **3b** selbst als Katalysa-



Schema 5. Selektive Isomerisierung von 1-Octen zu 2-Octen durch einen 2,1-Insertionsmechanismus.

toren. Anders als bei der Verwendung des Schwartz-Reagens stellt die intermediäre Bildung des verzweigten Insertionsproduktes den Schlüsselschritt der Reaktion dar. Aus der darauf folgenden β -Hydrideliminierung resultiert abschließend die Bildung von 2-Octen.

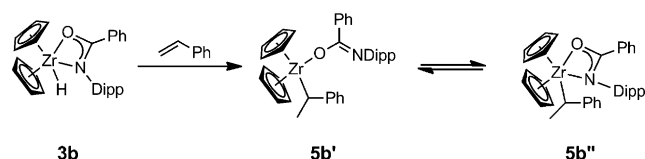
Um das verzweigte Reaktionsprodukt zu erhalten, wurde 1-Octen in einem weiteren Experiment durch Styrol ersetzt. Da Styrol keine allylischen Wasserstoffatome enthält, konnte die Reaktion ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht werden. Mit Styrol liefert das Schwartz-Reagens eine Mischung aus verzweigten und linearen Insertionsprodukten.^[28] Bei der Verwendung von **3a** hingegen stellt sich bei Raumtemperatur das in Schema 6 dargestellte Gleichgewicht zwischen dem



Schema 6. Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren von **5a** und **3a**/Styrol.

verzweigten Insertionsprodukt **5a** und der Ausgangsverbindung **3a** ein. Scharfe NMR-Signale zeigten nach vier Tagen die Gleichgewichtseinstellung bei einem Verhältnis von 42:58 von freiem Styrol zu **5a**. Das ^{13}C -NMR-Spektrum stimmt mit den erwarteten Signalen eines κ^1 -gebundenen Amidatliganden für **5a'** ($\delta = 166.4$ ppm) überein. Bei 70 °C verschiebt sich das Gleichgewicht jedoch, sodass lediglich freies Styrol und **3a** beobachtet werden können. Aus diesem Grunde konnte der Komplex **5a** nicht isoliert und vollständig charakterisiert werden.

Im Gegensatz zu der in Schema 6 dargestellten Reaktion von **3a** reagiert der größere Hydridokomplex **3b** mit Styrol bei Raumtemperatur in sieben Tagen vollständig zu dem verzweigten Insertionsprodukt **5b**. Durch eine Erhöhung der Temperatur auf 70 °C erfolgt die in Schema 7 ausgeführte regioselektive Reaktion in lediglich vier Stunden. Dabei trat keine erkennbare Polymerisation des Styrols auf.



Schema 7. Insertionsreaktion von Styrol mit **3b** zu **5b**.

In Analogie zu dem ^1H -NMR-Spektrum von **4** erscheinen die Signale des Komplexes **5b** bei Raumtemperatur in verbreiteter Form. Entsprechend den Ausführungen zu Verbindung **4** resultiert diese Verbreiterung aus dem in der Lösung vorliegenden Gleichgewicht zwischen den beiden κ^1 - und κ^2 -Amidat-Isomeren (**5b'**/**5b''**). Tieftemperatur-NMR-Messungen belegen die Existenz des κ^1 -O-gebundenen Amidatisonomers bei –35 °C. Im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt die Resonanz des zentralen Kohlenstoffatoms des Amidatliganden bei 156.1 ppm auf, während im ^1H -NMR-Spektrum die Methin-

signale der Isopropylgruppen des Amidates (Dipp) als unabhängige Septetts bei 3.07 ppm und 3.00 ppm erscheinen. Den zentralen Nachweis für ein verzweigtes Insertionsprodukt stellt das Dublett der Methylgruppe bei 1.55 ppm ($^3J = 7.0$ Hz) dar, das aus der Kopplung mit dem Methinproton des verzweigten Insertionsproduktes ($\delta = 3.17$ ppm) resultiert. Die Daten der Tieftemperatur-NMR-Messung in Lösung entsprechen der Struktur von **5b** im Festkörper. Die Molekülstruktur von **5b** (Abbildung 3) zeigt eines der seltenen

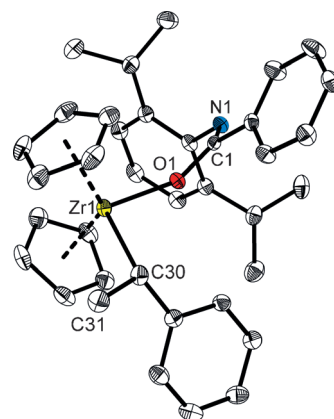


Abbildung 3. Molekülstruktur von **5b** im Festkörper (Ellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–O1 1.336(2), C1–N1 1.276(2), Zr1–O1 2.0173(12), Zr1–C30 2.3613(19); O1–C1–N1 124.95(16), Zr1–C30–C31 118.10(13).

Insertionsprodukte mit Zirconocenkomplexen. Das Zr-Atom ist dabei von zwei Cp-Liganden, dem verzweigten Insertionsprodukt und dem Sauerstoffatom des Amidatliganden verzerrt tetraedrisch umgeben. Es gibt keinen spektroskopischen Hinweis auf die Bildung des linearen Regioisomers.

Der Amidatligand von **3b** ist vergleichsweise groß und schirmt somit das Metallzentrum besser ab. Auf diese Weise beeinflusst er bei der Reaktion mit Styrol sowohl die Regioselektivität als auch das Reaktivitätsverhalten von **3b** im Vergleich zu **3a**. Generell führt die Verwendung eines Amidatliganden bei der Synthese eines modifizierten Schwartz-Reagens dazu, dass bei Insertionen bevorzugt verzweigte Regioisomere gebildet werden. Die verzweigten Produkte treten dabei entweder als isolierte Substanzen oder als Intermediate mit aryl- und alkylsubstituierten Alkenen auf. Das mechanistische Verständnis für die bevorzugte Verzweigung ist Gegenstand aktueller Untersuchungen. Bemerkenswert ist die verbesserte Hemilabilität in **3b**, die aus dem vergrößerten sterischen Anspruch des Amidatliganden resultiert und zu hohen Ausbeuten bei der Synthese von **5b** führt. Demnach ist der κ^1 -gebundene Amidatligand mit Alkoxyimineinheit eine notwendige Voraussetzung für die hohe Reaktivität des Intermediates.

Zusammenfassend konnte ein unkomplizierter Syntheseweg für ein alternatives und modifizierbares Schwartz-Reagens präsentiert werden, der über die direkte Aktivierung von amidischen N-H-Bindungen verläuft. Die modifizierte Form des Schwartz-Reagens ist das Produkt einer formalen oxida-

tiven Addition von Amidinen an reduzierte frühe Übergangsmetalle. Bei der Verwendung des kleinen Amides **1a** lässt sich eine Metall-Alkyliden-Spezies als Intermediat NMR-spektroskopisch nachweisen. Der einkernige Zirconocen-Hydridokomplex wurde sowohl in Lösung mit NMR-Spektroskopie als auch in fester Phase per Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert. Reaktivitätsstudien zeigen, dass **3a** und **3b** regioselektive Insertionen mit 1-Octen und Styrol eingehen, die bevorzugt zu verzweigten Insertionsprodukten führen. Im Fall von **5b** wurde das Insertionsprodukt durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert. Anhand dieser einfach zugänglichen amidatgestützten terminalen Zirconocen-Hydridokomplexe konnte die regulierbare Reaktivität dieser Systeme demonstriert werden. Gegenwärtige Untersuchungen richten sich auf mechanistische Details der Reaktion, um die Entwicklung weiterer modifizierbarer Schwartz-Reagentien mit leicht zu integrierenden Amidatliganden für neue Anwendungen in der Synthesechemie zu fördern.

Eingegangen am 18. Juni 2013

Online veröffentlicht am 3. September 2013

Stichwörter: Amide · Insertionen · Metallacyklen · Oxidative Additionen · Zirconocene

- [1] a) D. W. Hart, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 8115–8116; Übersichten zur Hydrozirconierung in der organischen Synthese: b) B. H. Lipshutz, S. S. Pfeiffer, K. Noson, T. Tomioka in *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis* (Hrsg.: I. Marek), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 110–148; c) P. Wipf, C. Kendall in *Topics in Organometallic Chemistry*, Band 8 (Hrsg.: P. Wipf), Springer, Berlin, **2004**, S. 1–25.
- [2] a) G. A. Luinstra, U. Rief, M. H. Prosenc, *Organometallics* **1995**, *14*, 1551–1552; b) P. Perrotin, I. El-Zoghbi, P. O. Oguadinma, F. Schaper, *Organometallics* **2009**, *28*, 4912–4922.
- [3] A. J. Hoskin, D. W. Stephan, *Organometallics* **2000**, *19*, 2621–2624.
- [4] L. J. Procopio, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 177–185.
- [5] a) H. Lee, P. J. Desrosiers, A. L. Rheingold, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3255–3256; b) H. Lee, B. M. Bridgewater, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4490–4493; c) B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10973–10979; d) B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 727–731; e) J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2003**, *22*, 2797–2805; f) C. A. Bradley, I. Keresztes, E. Lobkovsky, V. G. Young, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16937–16950.
- [6] a) C. A. Bradley, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8110–8111; b) D. P. Krut'ko, R. S. Kirsanov, S. A. Belov, M. V. Borzov, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, *Polyhedron* **2007**, *26*, 2864–2870; c) J. Bareš, Z. Padělková, P. Meunier, N. Pirio, D. Poinso, A. Růžicka, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1512–1514.
- [7] a) T. Takahashi, M. Hasegawa, N. Suzuki, M. Saburi, C. J. Rousset, P. E. Fanwick, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8564–8566; b) K. A. Kreutzer, R. A. Fisher, W. M. Davis, E. Spaltenstein, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1991**, *10*, 4031–4035.
- [8] M. Haehnel, S. Hansen, J. B. Priebe, A. Spannenberg, P. Arndt, A. Brückner, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7568–7574.
- [9] T. E. Hanna, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2677–2685.
- [10] T. D. Forster, H. M. Tuononen, M. Parvez, R. Roesler, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6689–6691.
- [11] Übersichtsartikel über oxidative Additionen an späte Übergangsmetalle: a) T. Braun, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5138–5140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5012–5014. Aktuelle Beispiele: b) C. GuhaRoy, R. J. Butcher, S. Bhattacharya, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3923–3931; c) M. G. Crestani, A. Steffen, A. M. Kenwright, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Organometallics* **2009**, *28*, 2904–2914; d) I. Mena, M. A. Casado, P. García-Orduña, V. Polo, F. J. Lahoz, A. Fazal, L. A. Oro, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11939–11942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11735–11738; e) A.-K. Jungton, C. Herwig, T. Braun, C. Limberg, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10009–10013.
- [12] D. R. Schaad, C. R. Landis, *Organometallics* **1992**, *11*, 2024–2029.
- [13] a) S. Nag, R. J. Butcher, S. Bhattacharya, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1251–1260; b) M. Arndt, K. S. M. Salih, A. Fromm, L. J. Goossen, F. Menges, G. Niedner-Schatteburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7428–7449.
- [14] a) A. C. Sykes, P. White, M. Brookhart, *Organometallics* **2006**, *25*, 1664–1675; b) M. Dasgupta, H. Tadesse, A. J. Blake, S. Bhattacharya, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3281–3288; c) C. S. Sevov, J. Zhou, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11960–11963.
- [15] A. V. Lee, L. L. Schafer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2245–2255.
- [16] a) U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 77–83; b) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884–900.
- [17] T. Beweries, M. Haehnel, U. Rosenthal, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 18–28.
- [18] P. Arndt, C. Lefebvre, R. Kempe, A. Tillack, U. Rosenthal, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1281–1285.
- [19] P. Arndt, V. V. Burlakov, U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, *72*, 475–491.
- [20] U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Goerls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Organometallics* **1993**, *12*, 5016–5019.
- [21] D. Thomas, N. Peulecke, V. V. Burlakov, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, R. Beckhaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 919–924.
- [22] Vollständige Charakterisierung in den Hintergrundinformationen.
- [23] a) R. K. Thomson, F. E. Zahariev, Z. Zhang, B. O. Patrick, Y. A. Wang, L. L. Schafer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8680–8689; b) R. K. Thomson, L. L. Schafer, *Organometallics* **2010**, *29*, 3546–3555.
- [24] a) M. C. Wood, D. C. Leitch, C. S. Yeung, J. A. Kozak, L. L. Schafer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 358–362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 354–358; b) R. K. Thomson, J. A. Bexrud, L. L. Schafer, *Organometallics* **2006**, *25*, 4069–4071.
- [25] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [26] Das NMR-Spektrum befindet sich in den Hintergrundinformationen.
- [27] I. Marek, N. Chinkov, A. Levin, *Synlett* **2006**, 0501–0514.
- [28] T. Gibson, *Organometallics* **1987**, *6*, 918–922.
- [29] Y. Zhang, R. J. Keaton, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8746–8747.
- [30] C. Averbuj, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8755–8759.