

Synthese und Strukturen von (Monoorganyl)amiden und -imiden des Zirkoniums und Hafniums

Yüniu Bai, Herbert W. Roesky*, Mathias Noltemeyer und Michael Witt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

Eingegangen am 28. August 1991

Key Words: Zirconium amides, imides / Hafnium amides, imides. / Amides / Imides / ZrN double bond

Synthesis and Structures of (Monoorganyl)amides and -imides of Zirconium and Hafnium

The tetrahalides MCl_4 ($M = Zr$ **1a**, Hf **1b**) react with $LiNHtBu$ with elimination of $LiCl$ to yield $[(tBuNH)_2MNTBu]_2$ (**3**) ($M = Zr$ **3a**, Hf **3b**). Compounds **3** are thermally unstable and oligomerise above $100^\circ C$ with elimination of H_2NtBu . The reactions of $(\eta^5-C_5Me_5)MCl_3$ ($M = Zr$ **1c**, Hf **1d**) with $LiNHR$ ($R = tBu$ **2a**, $2,4,6-Me_3C_6H_2$ **2b**, $2,6-iPr_2C_6H_3$ **2c**) lead to $(\eta^5-C_5Me_5)M(NHR)_3$ (**4**) ($R = tBu$, $M = Zr$ **4a**, Hf **4b**; $R = 2,4,6-Me_3C_6H_2$, $M = Zr$ **4c**, Hf **4d**; $R = 2,6-iPr_2C_6H_3$, $M = Zr$ **4e**, Hf **4f**). Compounds **4** are thermally very stable and melt with-

out decomposition. When **1c** and **1d** react with $LiNPh$ (**2d**), dimers of composition $[(\eta^5-C_5Me_5)M(NPh)NPh]_2$ ($M = Zr$ **5a**, Hf **5b**) are obtained. The complexes $(\eta^5-C_5Me_5)_2MCl_2$ ($M = Zr$ **1e**, Hf **1f**) react with **2b** to form $(\eta^5-C_5Me_5)_2M(NHR)_2$ (**6**) ($M = Zr$ **6a**, Hf **6b**). Pyridine reacts with **4e** at $85^\circ C$ and replaces one molecule of $2,6-iPr_2C_6H_3NH_2$ to give $(\eta^5-C_5Me_5)Zr-(NHR)NR \cdot Py$ (**7**). The single crystal X-ray structures of **4a**, **5b** and **7** are described.

(Monoorganyl)amide von Metallen der 4. Nebengruppe des Periodensystems, $(RNH)_xMX_{4-x}$, haben in jüngster Zeit ein verstärktes Interesse in der präparativen anorganischen Chemie gefunden. Bei geeigneter Substitution sind hieraus monomere Imide des Typs $X_2M=NR$ ($M = Ti, Zr$) zugänglich^[1-7]. Während (Diorganyl)amide von Elementen der Titangruppe ($R_2N_xTiX_{4-x}$) intensiv untersucht worden sind^[8], existieren nur wenige Beispiele von (Monoorganyl)amiden dieser Metalle^[1-7,9-11]. Wir konnten (Monoorganyl)amino-titanverbindungen des Typs $(\eta^5-C_5R_5)TiCl_2NHR$ durch Transaminierung mit Me_3SnNHR ($R = tBu, iPr$) darstellen^[2], jedoch läßt sich diese Reaktion nicht auf Zr und Hf übertragen. Als gängige Methode zur Darstellung von Übergangsmetallamiden haben sich Aminolyse und Transaminierung der entsprechenden Halogenide mit Alkali-, Trialkylsilyl- und -stannyliamiden erwiesen^[8]. Bisher bekannte Zr- und Hf-(monoorganyl)amide sind meist durch Aminolyse von Halogeniden oder Organylen dargestellt worden^[4,7,9-11], teilweise wurde keine Substitution, sondern nur Addition beobachtet^[9]. Wolczanski et al. beschrieben vor kurzem die Reaktion von $ZrCl_4$ mit einem monosubstituierten Lithiumamid^[6].

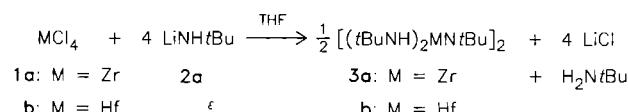
Wir berichten im folgenden über die Darstellung von (Monoorganyl)amiden des Zirkoniums und Hafniums durch Transaminierung mit monosubstituierten Lithiumamiden und deren Folgechemie.

Ergebnisse und Diskussion

In den sechziger Jahren erschienen zwei Berichte über (Monoorganyl)amide des Zirkoniums^[9,10]. Da die Identifizierung der Verbindungen nur auf Elementaranalysen basierten, kann man über chemische und physikalische Eigenschaften dieser Verbindungsklasse nur wenig aus den Ar-

beiten entnehmen. Bartlett vermutete, daß Verbindungen des Typs $Zr(NHR)_4$ ($R = Ph, Bu, Pr, Et$) unter normalen Bedingungen instabil sind und unter Abspaltung von RNH_2 zu Produkten kondensieren^[10], die das Zr—N—Zr-Fragment aufweisen. Es ist jedoch bekannt, daß sterisch anspruchsvolle Substituenten Hauptgruppen-^[12] und Übergangsmetallverbindingen^[13] gegen Kondensation stabilisieren können. Um einkernige (Monoorganyl)amide dieser Metalle darzustellen, werden daher Reagenzien mit sperrigen Substituenten eingesetzt.

Die tBu -Gruppe weist einen größeren Raumbedarf als z.B. Ph, Bu, Pr und Et auf. Wir haben deshalb zunächst Reaktionen von $LiNHtBu$ mit Zirkonium- und Hafnium-tetrachlorid durchgeführt. Im Molverhältnis von 1:4 reagieren die Tetrachloride MCl_4 (**1a,b**) mit $LiNHtBu$ in THF glatt zu **3**.

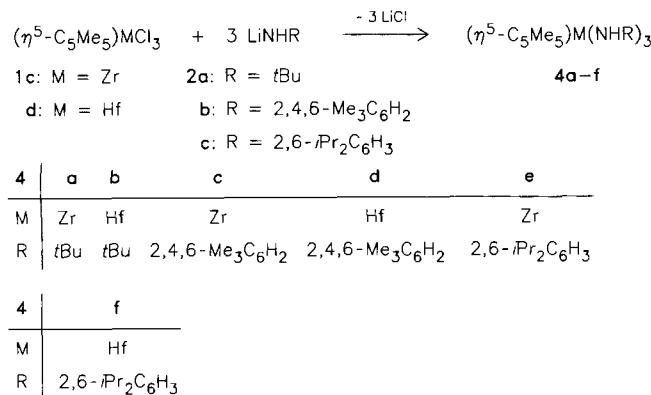


Die tetrasubstituierten Spezies $M(NHtBu)_4$ lassen sich nicht nachweisen. Wir vermuten, daß einerseits die sterische Belastung eines solchen Moleküls zu groß, andererseits der Raumanspruch der $NtBu$ -Gruppen zu gering ist, um Monomere zu stabilisieren, so daß sich nur die dimeren Imide **3** isolieren lassen.

Die Verbindungen **3** sind gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich und nicht besonders thermostabil. Aufgrund der weiteren $NHtBu$ -Substituenten in den Molekülen findet ab ca. $100^\circ C$ unter Butylamin-Abspaltung Kondensation zu höheren Aggregaten statt. Diese sind im Gegensatz zu den

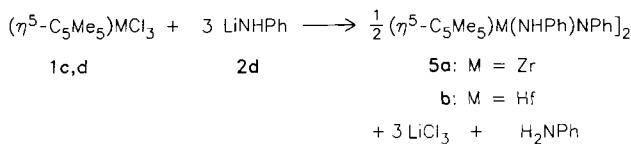
Dimeren **3** in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich und lassen sich deswegen nicht NMR-spektroskopisch untersuchen. Gezielte Kondensationsversuche zu löslichen Produkten scheiterten.

Die Cyclopentadienylgruppen werden als sterisch anspruchsvolle Substituenten häufig verwendet, um kinetisch instabile Fragmente zu stabilisieren^[2,4,12,13]. Läßt man $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_3$ (**1c,d**) mit den Lithiumamiden **2a–c** im Molverhältnis 1:3 reagieren, erhält man die Monomeren **4**.



Während die meisten Amide der Titangruppe oligomer über Stickstoffbrücken vorliegen^[8,14,24], handelt es sich bei den Verbindungen **4a–f** um Monomere, wie die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **4a** und **4f** belegen. Der Grund für die kinetische Stabilität dieser einkernigen Komplexe liegt in dem im Vergleich zu den Verbindungen **3** erhöhten sterischen Anspruch des $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Liganden. Auch ihre Hydrolyseempfindlichkeit ist gegenüber **3** deutlich verringert. Bemerkenswert ist ferner ihre thermische Stabilität. Sie lassen sich unverändert nach Erhitzen in siedendem Xylool (24 h) zurückgewinnen und schmelzen ohne Zersetzung.

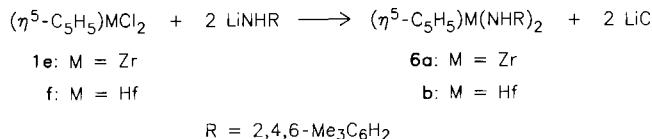
Auch die Substituenten am Stickstoff spielen eine entscheidende Rolle für die Aggregation der Komplexe. Läßt man $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_3$ (**1c, d**) mit LiNHPh (**2d**) im Molverhältnis 1:3 reagieren, so erhält man die Dimeren **5**.



Aus den beiden letzten Gleichungen wird ersichtlich, daß eine Verringerung des Raumbedarfs des Arylamins eine verminderte kinetische Stabilität monomerer Spezies zur Folge hat. Eine Abhängigkeit des Kondensationsgrades von der Größe der Substituenten wurde bereits von Bradley und Torrible im Falle von Titanimiden festgestellt^[14]. Basierend auf obigen Ergebnissen ist zu vermuten, daß es sich bei den von Bartlett publizierten Verbindungen nicht um Dimere, sondern um Oligomere handelt^[10].

Die Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2$ (**1e,f**) reagieren mit **2b** im Molverhältnis 1:2, wie erwartet, zu den Monomeren $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{NHR})_2$ (**6**).

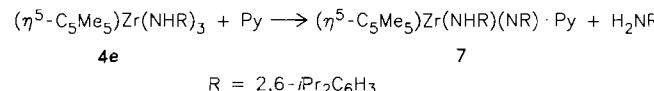
Y. Bai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, M. Witt



Die Verbindungen **6** sind thermostabil. Beim Erhitzen unter Rückfluß in Xylool findet keine Veränderung statt. Offenbar sind hier die Gruppen genügend sperrig, um die Monomeren zu stabilisieren.

Bergman et al.^[4] berichteten über Reaktionen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}=\text{NR}]$ -Intermediaten, die durch RNH₂-Abspaltung aus den entsprechenden Diamiden entstanden sind. Rothwell et al.^[17] publizierten 1990 die ersten Beispiele als Pyridinaddukte stabilisierter monomerer Verbindungen mit Zr=N-Doppelbindungen.

Wegen der kinetischen Instabilität von Verbindungen der 4. Nebengruppe mit M=N-Doppelbindungen müssen diese von Donorliganden und sterisch oder elektronisch anspruchsvollen Substituenten umgeben sein^[1–7,15–17]. Die Verbindungen **4e** und **4f** erschienen uns am besten geeignet, um durch baseninduzierte Aminabspaltung zu den Zielverbindungen zu gelangen. Beim Erhitzen einer Lösung von **4e** und Pyridin in Toluol auf 85 °C erfolgt eine glatte Reaktion zu **7**.



Die Bildung von **7** läßt sich anhand von ¹H-NMR- und Massenspektren belegen. Das ¹H-Spektrum des entstandenen Feststoffs zeigt im Bereich aromatischer Protonen zusätzliche Signale, die Pyridin zugeordnet werden können, das Massenspektrum weist **7** – Py (\cong **4e** – NH₂R) als Spezies mit der höchsten Masse aus. Der monomere Aufbau von **7** konnte mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden.

Normalerweise verhalten sich Hafnium und Zirkonium chemisch ähnlich, im folgenden Fall jedoch nicht. Wenn **4f** analog wie **4e** umgesetzt wird, läßt sich das Edukt unverändert wieder isolieren. Sogar in siedendem Xylool reagiert **4f** mit Pyridin nicht. Unter noch extremeren Bedingungen, z.B. in siedendem 1,2,3,4-Tetramethylbenzol, reagiert **4f** mit Pyridin unter Zersetzung. Somit bleibt die Synthese von Verbindungen mit Hf=N-Doppelbindungen eine reizvolle Aufgabe.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **4a**, **4f**, **5b** und **7**

Für Strukturuntersuchungen geeignete Kristalle von **4a**, **4f**, **5b** und **7** erhält man durch Kristallisation aus Toluol. Die Kristalldaten und Angaben zu den Intensitätsmessungen und zur Verfeinerung befinden sich im experimentellen Teil. Die Atomkoordinaten sind in den Tabellen 1–4, die Strukturen in den Abbildungen 1–4 gezeigt.

Verbindung **4a** (Abb. 1) besitzt eine verzerrte Pianostuhl-Struktur. Das Molekül ist in der Ebene C(1)–Zr(1)–N(2) spiegelsymmetrisch. Die Zr–N-Abstände sind außergewöhnlich kurz [200.2(10) bzw. 201.5(11) pm]. Mit 200.2(10)

pm findet sich in **4a** unseres Wissens der bisher kürzeste Zr–N-Abstand für eine formale Zr–N-Einfachbindung^[6,7,8b,18–20].

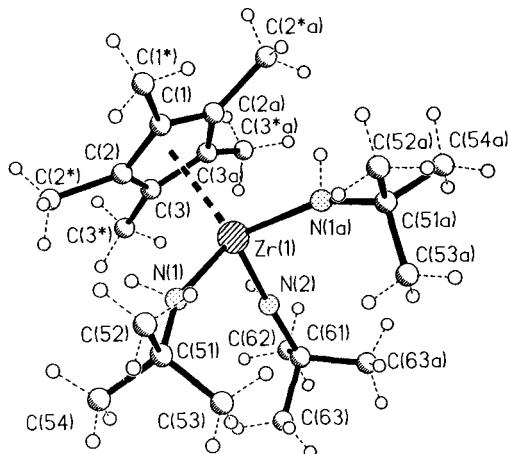


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Zr(1)–N(1) 200.2(10), Zr(1)–N(2) 201.5(11), Zr(1)–C(1) 256.0(12), Zr(1)–C(2) 253.4(10), Zr(1)–C(3) 252.4(12); N–Zr(1)–N (Mittel) 105.5, Zr(1)–N(1)–C(51) 158.3(8), Zr(1)–N(2)–C(61) 162.3(10)

Die Zr–N–C–Winkel [158.3(8) und 162.3(10) $^{\circ}$] sind ebenfalls die größten, die für Verbindungen mit Zr–NHR-Gruppierungen gefunden worden sind^[6,7]. Für diese Strukturmerkmale dürften nicht nur sterische, sondern auch elektronische Faktoren verantwortlich sein. Die Bindungen zwischen dem Metall und den Stickstoffatomen besitzen große Mehrfachbindungsanteile, die am besten durch die zwei Resonanzformen $\text{Zr}=\text{NHR} \leftrightarrow \text{Zr}-\text{NHR}^+$ wiedergegeben werden können. Aus sterischen Gründen befindet sich das Zr-Atom nicht direkt unter dem Zentrum des $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Ringes. Die Zr–C-Bindungslängen variieren von 256.0(12) bis 252.4(12) pm.

Eine ähnliche räumliche Anordnung besitzt die Hf-Verbindung **4f** (Abb. 2). Aus dem, verglichen mit den *t*Bu-Gruppen in **4a**, gesteigerten Platzbedarf der 2,6-iPr₂C₆H₃-Reste resultiert eine verzerrte Geometrie um das Hf-Atom, die Substituenten nehmen sterisch günstige Positionen ein. Die Hf–N-Bindungen sind geringfügig länger [204.1(4), 204.8(4) und 206.5(3) pm] als in dem einzigen bislang untersuchten monomeren (Monoorganyl)amidokomplex des Hafniums, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Hf(H)NHMe}$ [202.7(8) pm]^[11]. Dies kann auf die größeren Resonanzmöglichkeiten der drei Amidoliganden in **4f** zurückgeführt werden. Die Hf–N–C-Winkel [140.4(3) bis 147.0(3) $^{\circ}$] sind vergleichbar mit dem im obigen Komplex [145.5(7) $^{\circ}$]^[11].

Die Verbindung **5b** kristallisiert mit zwei Molekülen (A und B) in der asymmetrischen Einheit. Die geringen Unterschiede in den Bindungsparametern sind auf Packungseffekte zurückzuführen. Verbindung **5b** (Abb. 3) besitzt ein Inversionszentrum in der Mitte eines exakt planaren viergliedrigen Hf₂N₂-Ringes. Während eine Vielzahl von dimeren Ti- und Zr-Imiden dargestellt und einige strukturell untersucht worden sind^[4,8,15,18,21–25], ist **5b** unseres Wissens die erste Hf-Verbindung mit diesem Strukturmerkmal. Die Me-

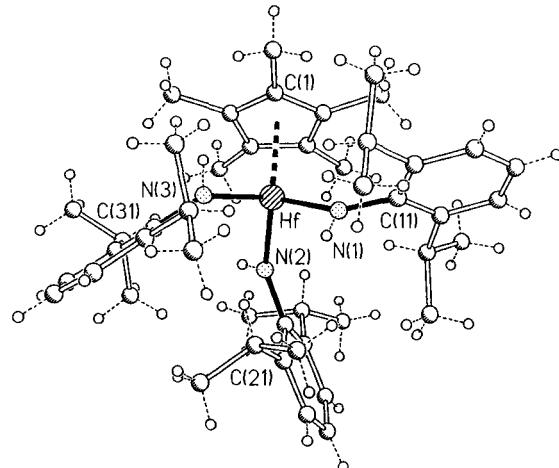


Abb. 2. Molekülstruktur von **4f** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Hf–N(1) 304.8(4), Hf–N(2) 204.1(4), Hf–N(3) 206.5(3), Hf–C (Mittel) 254.0; N(1)–Hf–N(2) 104.8(2), N(1)–Hf–N(3) 100.3(2), N(2)–Hf–N(3) 106.1(1), Hf–N(1)–C(11) 147.0(3), Hf–N(2)–C(21) 140.4(3), Hf–N(3)–C(31) 144.4(3)

tallatome sind pseudotetraedrisch von den Liganden umgeben.

Die viergliedrigen Ringe in **5b** zeigen einen asymmetrischen Aufbau. Die Bindungsabstände der verbrückenden Hf–N-Bindungen haben Werte von 203.3(5) und 211.7(5) pm für das Molekül A und 203.3(5) und 208.5(5) pm für das Molekül B. Die Differenzen betragen 8.3 bzw. 5.2 pm. Während die meisten der bislang untersuchten dimeren Ti- und Zr-Imide annähernd gleiche Bindungslängen im zentralen M₂N₂-Ring aufweisen^[4,8,18,21–23] existieren drei Beispiele mit paarweise stark differierenden Bindungsabständen. Im Falle des von Alcock et al. beschriebenen $[(\text{Cl}_2\text{Ti}-\text{NSiMe}_3)_2]_x$ ^[24] könnte dies auf Fehlordnungen zurückzuführen sein, bei den von uns dargestellten Phosphor-substituierten dimeren Titanimiden^[15,25] wird eine Tendenz zur Ausbildung von Ti=N-Doppelbindungen deutlich. So lässt sich z. B. aus $[\text{iPr}_2\text{P(S)N}-\text{TiCl}_2]_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ [Ti–N-Bindungslängen 186.3(2) bzw. 206.0(2) pm] in Pyridin $\text{iPr}_2\text{P(S)N}=\text{TiCl}_2 \cdot 3 \text{ Py}$ isolieren^[15]. Auch wenn die Bildung von momomeren Imiden im Falle des Hafniums nicht beobachtet werden konnte, mag dies als Begründung für die unterschiedlichen Bindungslängen in **5b** dienen. Für die Aufweitung sowohl der endo- als auch der exocyclischen [209.7(6) bzw. 208.1(6) pm] Hf–N-Bindungslängen gegenüber **4f** und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Hf(H)NHMe}$ ^[11] dürften elektronische Gründe ausschlaggebend sein. Die exocyclischen Hf–N–C-Winkel betragen im Mittel 141.1(5) $^{\circ}$ und liegen im Bereich der beiden obengenannten.

Die Stickstoffatome im Ring besitzen eine annähernd trigonal-planare Umgebung. Die $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Ringe sind nicht exakt über den Hf-Atomen zentriert, sie sind mit den Phenylresten an den N-Atomen im Ring koplanar angeordnet. Dies ist die sterisch günstigste Position. Die Interplanarwinkel zwischen den viergliedrigen Ringen und den Phenylsubstituenten betragen 48.8 $^{\circ}$ im Molekül A und 49.3 $^{\circ}$ im Molekül B.

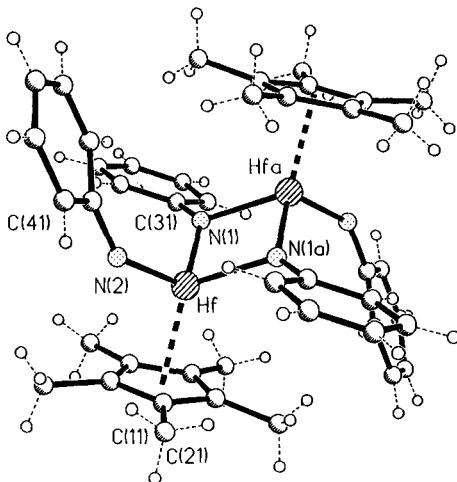


Abb. 3. Molekülstruktur von **5b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]:

Molekül A: Hf–N(1) 203.3(5), Hf–N(1a) 211.7(5), Hf–N(2) 209.7(6), Hf–C von 248.0(6) bis 256.0(7); Hf–N(1)–Hf(a) 97.4(2), N(1)–Hf–N(1a) 82.6(2), N(1)–Hf–N(2) 112.6(2), N(1a)–Hf–N(2) 108.4(2), Hf–N(1)–C(31) 138.5(4), Hf(a)–N(1)–C(31) 123.3(4), Hf–N(2)–C(41) 141.2(4).

Molekül B: Hf–N(1) 208.5(5), Hf–N(1a) 203.3(5), Hf–N(2) 208.1(6), Hf–C von 249.4(8) bis 256.2(7); Hf–N(1)–Hf(a) 98.4(2), N(1)–Hf–N(1a) 81.6(2), N(1)–Hf–N(2) 108.2(2), N(1a)–Hf–N(2) 112.0(2), Hf–N(1)–C(31) 126.9(4), Hf(a)–N(1)–C(31) 133.3(4), Hf–N(2)–C(41) 141.0(5)

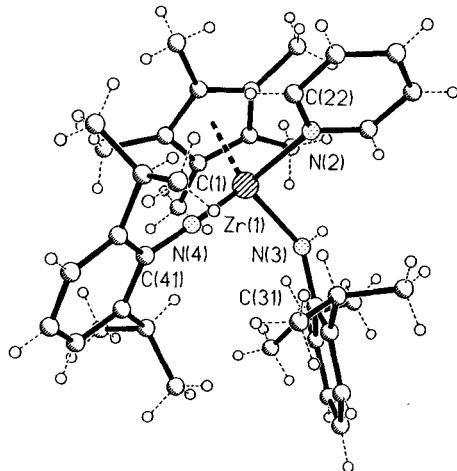


Abb. 4. Molekülstruktur von **7** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Zr(1)–N(3) 210.6(5), Zr(1)–N(4) 187.6(4), Zr(1)–C(1) 251.8(6), Zr(1)–C(2) 251.2(6), Zr(1)–C(3) 255.3(7), Zr(1)–C(4) 260.2(6), Zr(1)–C(5) 258.3(6), N(2)–Zr(1)–N(3) 99.9(2), N(2)–Zr(1)–C(5) 258.3(6), N(2)–Zr(1)–N(3) 99.9(2), N(2)–Zr(1)–N(4) 105.0(2), N(3)–Zr(1)–N(4) 108.2(2), Zr(1)–N(3)–C(31) 138.7(4), Zr(1)–N(4)–C(41) 171.4(4)

Verbindung **7** (Abb. 4) weist eine verzerrte Pianostuhl-Anordnung der Liganden auf. In **7** liegen drei unterschiedliche Bindungstypen vor. Die Bindungslängen der koordinierenden Zr–N-Bindung [234.5(6) pm], der Amido-Zr–N-Bindung [210.6(5) pm] und der imidischen Bindung [187.6(4) pm] bewegen sich in der Größenordnung bekannter Verbindungen, ebenso wie der annähernd lineare Zr=N–C-Winkel [171.4(4) $^{\circ}$]^[7], wohingegen der amidische Zr–N–C-Winkel [138.7(4) $^{\circ}$] gegenüber vergleichbaren

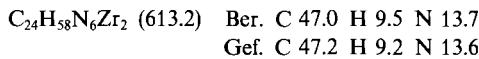
Verbindungen^[6,7,18] verkleinert ist. Auch in **7** sind die Metallatome nicht exakt über der Ringmitte des $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Liganden angeordnet, es resultieren Bindungslängen zwischen 251.2(6) und 260.2(6) pm.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagenwerk-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung.

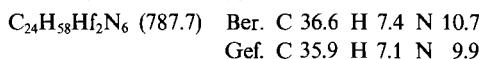
Experimenteller Teil

Alle Versuche werden in heiß zusammengesetzten und i. Vak. abgekühlten Glasapparaturen in getrockneten und entgasten Lösungsmitteln unter N_2 durchgeführt. – NMR: Bruker AM 250, ^1H in C_6D_6 (TMS ext.). – MS: Finnigan MAT 8230. Es werden jeweils die stärksten Peaks der jeweiligen Isotopenverteilung angegeben. Die Meßmethoden waren Feldionisation (FI) für **4b** und Elektronenstoßionisation (EI) für die übrigen Verbindungen. – IR: Perkin-Elmer-Spektrograph 735B und Bio-Rad FTS-7, Nujolverreibungen zwischen KBr-Platten. Es werden nur starke (st) und sehr starke (sst) Banden angegeben. – Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen. – Die Ausgangsverbindungen ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{ZrCl}_3$ (**1c**)^[26], ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{HfCl}_3$ (**1d**)^[27], ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{ZrCl}_2$ (**1e**)^[28] und ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{HfCl}_2$ (**1f**)^[29] werden nach Literaturvorschriften hergestellt.

[Zr(NHtBu)2NtBu]2 (**3a**): Zu einer Mischung von 1.17 g (5.0 mmol) ZrCl_4 und 1.58 g (20 mmol) LiNHtBu werden 70 ml Et_2O bei -190°C kondensiert. Langsam lässt man die Suspension auf Raumtemp. erwärmen und röhrt weitere 24 h. Dann werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird mit 60 ml Toluol extrahiert. Nach Entfernen des Toluols i. Vak. wird der Rückstand aus 5 ml Hexan umkristallisiert. Man erhält 1.1 g (72%) **3a** vom Schmp. 201 °C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1356 sst, 1334 st, 1210 sst, 1177 sst, 980 sst, 772 st, 626 sst, 542 st, 519 st, 403 cm^{-1} st. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 4.07 (s, 4H), 1.46 (s, 18H), 1.41 (s, 36H). – MS (EI): m/z (%) = 58 [HCMe₃] (100), 595 [M – Me] (24), 610 [M] (6).



[Hf(NHtBu)2NtBu]2 (**3b**): Darstellung wie bei **3a**. 1.6 g (5.0 mmol) HfCl_4 und 1.58 g (20.0 mmol) LiNHtBu ergeben 1.4 g (71%) **3b** vom Schmp. 177 °C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1355 sst, 1325 st, 1211 sst, 1180 st, 1000 st, 981 st, 648 cm^{-1} st. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.32 (s, 4H), 1.43 (s, 18H), 1.42 (s, 36H). – MS (EI): m/z (%) = 58 [HCMe₃] (100), 773 [M – Me] (40), 788 [M] (6).



($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Zr}(NHtBu)_3$) (**4a**): Zu einer Suspension von 3.3 g (10 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{ZrCl}_3$ in 30 ml THF tropft man bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 2.37 g (30 mmol) LiNHtBu in 70 ml THF. Die Mischung wird bei Raumtemp. 24 h gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand bei 140 °C/0.1 Torr sublimiert. Man erhält 3.5 g (80%) **4a** vom Schmp. 170 °C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1365 sst, 1203 sst, 1167 sst, 1018 st, 971 sst, 772 sst, 555 sst, 343 cm^{-1} sst. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.69 (s, 3H), 1.92 (s, 15H), 1.31 (s, 27H). – MS (EI): m/z (%) = 353 [M – NH₂tBu – Me] (100), 426 [M – Me] (30), 441 [M] (50).



($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Hf}(NHtBu)_3$) (**4b**): Darstellung wie bei **4a**. 1.68 g (4.0 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{HfCl}_3$ und 0.95 g (12.0 mmol) LiNHtBu ergeben nach Sublimation bei 120 °C/0.1 Torr 1.8 g (85%) **4b** vom Schmp. 178 °C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1365 sst, 1354 sst, 1204 sst, 1171 sst, 1020 st,

(Monoorganyl)amide und -imide des Zirkoniums und Hafniums

976 sst, 774 sst, 556 sst, 327 cm^{-1} sst. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.80$ (s, br, 3H), 1.93 (s, 15H), 1.32 (s, 27H). — MS (EI): m/z (%) = 531 [M].

$\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{HfN}_3$ (530.1) Ber. C 49.9 H 8.5 N 7.9
Gef. C 49.6 H 8.5 N 7.3

($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Zr}(NH-2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3$ (**4c**): Eine Suspension von 3.33 g (10.0 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) ZrCl_3 und 4.23 g (30.0 mmol) LiNH-2,4,6-Me₃C₆H₂ in 70 ml Toluol wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das entstandene LiCl heiß abfiltriert. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird aus 10 ml Hexan umkristallisiert. Man erhält 5.1 g (81%) **4c** vom Schmp. 160°C. — IR: $\tilde{\nu} = 1297$ sst, 1268 st, 1236 sst, 1158 cm^{-1} sst. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.75$ (s, 6H), 5.84 (s, 3H), 2.25 (s, 18H), 2.19 (s, 9H), 1.84 (s, 15H). — MS (EI): m/z (%) = 358 [M - (NH-2,4,6-Me₃C₆H₂) - (NH₂-2,4,6-Me₃C₆H₂)] (100), 493 [M - (NH-2,4,6-Me₃C₆H₂)] (62), 627 [M] (20).

$\text{C}_{37}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{Zr}$ (629.0) Ber. C 70.6 H 8.2 N 6.7
Gef. C 69.6 H 8.0 N 6.3

($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Hf}(NH-2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3$ (**4d**): Darstellung wie bei **4c**. 1.68 g (4.0 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) HfCl_3 und 1.69 g (12 mmol) LiNH-2,4,6-Me₃C₆H₂ ergeben 2.24 g (78%) **4d** vom Schmp. 155°C. — IR: $\tilde{\nu} = 1298$ st, 1236 sst, 1158 cm^{-1} st. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.76$ (s, 6H), 5.15 (s, 3H), 2.26 (s, 18H), 2.20 (s, 9H), 1.88 (s, 15H). — MS (EI): m/z (%) = 135 [NH-2,4,6-Me₃C₆H₂] (100), 582 [M - (NH-2,4,6-Me₃C₆H₂)] (80), 717 [M] (16).

$\text{C}_{37}\text{H}_{51}\text{HfN}_3$ (716.3) Ber. C 62.0 H 7.1 N 5.9
Gef. C 60.4 H 7.3 N 5.4

($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Zr}(NH-2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ (**4e**): Eine Suspension von 1.16 g (5.0 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) ZrCl_3 und 2.74 g (15.0 mmol) LiNH-2,6-iPr₂C₆H₃ in 60 ml Toluol wird 48 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird aufgearbeitet, wie bei **4c** beschrieben. 2.67 g (71%) **4e** vom Schmp. 248°C werden isoliert. — IR: $\tilde{\nu} = 1430$ sst, 1350 st, 1250 st, 1243 sst, 1193 st, 851 st, 747 cm^{-1} sst. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.88$ - 7.14 (m, 9H), 5.97 (s, br, 3H), 3.29 (m, 6H), 1.90 (s, 15H), 1.15 (m, br, 36H). — MS (EI): m/z (%) = 162 [2,6-iPr₂C₆H₄] (100), 577 [M - (NH-2,6-iPr₂C₆H₃)] (22), 753 [M] (6).

$\text{C}_{46}\text{H}_{69}\text{N}_3\text{Zr}$ (755.3) Ber. C 73.2 H 9.2 N 5.6
Gef. C 72.6 H 9.8 N 5.2

($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Hf}(NH-2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ (**4f**): Darstellung wie bei **4e**. 2.1 g (5.0 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) HfCl_3 und 2.74 g (15.0 mmol) LiNH-2,6-iPr₂C₆H₃ ergeben 2.85 g (68%) **4f** vom Schmp. 254°C. — IR: $\tilde{\nu} = 1430$ sst, 1324 st, 1270 st, 1245 sst, 1194 st, 853 st, 747 cm^{-1} sst. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.80$ - 7.15 (m, 9H), 5.20 (s, br,

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **4a**. $U(\text{eq})$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zr(1)	5781(1)	2500	3882(1)	51(1)
N(1)	6374(7)	3516(6)	4439(10)	163(5)
N(2)	4926(6)	2500	5275(11)	223(15)
C(1)	6093(9)	2500	1151(12)	101(7)
C(2)	5666(10)	3176(7)	1379(10)	118(6)
C(3)	4997(7)	2931(9)	1734(12)	139(7)
C(1*)	6866(11)	2500	642(22)	279(25)
C(2*)	5845(16)	4076(10)	1085(14)	404(31)
C(3*)	4360(11)	3435(18)	1895(20)	547(35)
C(51)	6804(6)	4035(7)	5294(11)	101(4)
C(52)	7532(13)	4028(14)	4834(25)	348(22)
C(53)	6784(13)	3767(15)	6707(19)	343(20)
C(54)	6598(12)	4880(11)	5271(31)	377(24)
C(61)	4517(8)	2500	6532(17)	119(9)
C(63)	4638(14)	3143(14)	7468(19)	440(31)
C(62)	3740(11)	2500	6123(25)	179(9)

3H), 3.35 (s, br, 6H), 1.93 (s, 15H), 1.15 (m, br, 36H). — MS (EI): m/z (%) = 666 [M - (NH₂-2,6-iPr₂C₆H₃)] (100), 843 [M] (24).

$\text{C}_{46}\text{H}_{69}\text{HfN}$ (842.5) Ber. C 65.6 H 8.2 N 5.0
Gef. C 64.9 H 7.9 N 4.5

[($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Zr}(N\text{HPh})_2$] (**5a**): Darstellung wie bei **4c**. 1.0 g (3.0 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) ZrCl_3 und 0.89 g (9.0 mmol) LiNHPh ergeben 0.94 g (78%) **5a** vom Schmp. 225°C. — IR: $\tilde{\nu} = 1592$ st, 1581 sst, 1489 sst, 1270 sst, 1235 sst, 762 st, 751 sst, 692 cm^{-1} st. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.70$ - 7.44 (m, 20H), 6.05 (s, 2H), 1.74 (s, 30H). — MS (EI): m/z (%) = 632 [M - 2 NHPh] (100), 816 [M] (46).

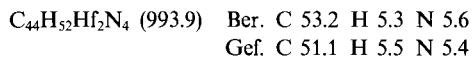
$\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Zr}_2$ (819.3) Ber. C 64.5 H 6.4 N 6.8
Gef. C 62.3 H 6.3 N 6.6

[($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Hf}(N\text{HPh})_2$] (**5b**): Darstellung wie bei **4c**. 1.68 g (4.0 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) HfCl_3 und 1.19 g (12.0 mmol) LiNHPh

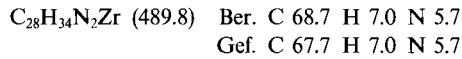
Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **4f**. $U(\text{eq})$ siehe Tab. 1

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Hf	-3179(1)	-5016(1)	-2235(1)	36(1)
N(1)	-2607(4)	-5627(4)	-3116(2)	53(2)
N(2)	-2528(4)	-5952(3)	-1568(2)	42(1)
N(3)	-1884(4)	-3209(3)	-2093(2)	44(1)
C(1)	-5156(5)	-4359(5)	-2598(3)	51(2)
C(2)	-5572(5)	-5657(5)	-2746(3)	55(2)
C(3)	-5647(4)	-6175(4)	-2146(3)	53(2)
C(4)	-5250(4)	-5183(5)	-1626(2)	45(2)
C(5)	-4977(4)	-4064(4)	-1917(3)	48(2)
C(1*)	-5029(7)	-3453(7)	-3105(4)	96(4)
C(2*)	-6093(7)	-6375(8)	-3399(3)	103(4)
C(3*)	-6226(5)	-7560(5)	-2067(4)	89(3)
C(4*)	-5318(6)	-5294(6)	-908(3)	73(3)
C(5*)	-4712(6)	-2786(5)	-1563(3)	75(3)
C(11)	-3014(5)	-6339(5)	-3733(3)	58(2)
C(12)	-2893(7)	-5737(6)	-4306(3)	77(3)
C(13)	-3338(9)	-6434(9)	-4910(3)	111(5)
C(14)	-3888(11)	-7706(10)	-4949(4)	134(6)
C(15)	-4010(8)	-8312(7)	-4402(4)	98(4)
C(16)	-3571(6)	-7651(6)	-3778(3)	70(3)
C(21)	-1702(4)	-6733(4)	-1519(2)	41(2)
C(22)	-2200(5)	-7854(4)	-1232(3)	49(2)
C(23)	-1399(6)	-8637(5)	-1224(3)	63(2)
C(24)	-158(6)	-8324(6)	-1461(3)	70(3)
C(25)	326(6)	-7225(5)	-1714(3)	64(2)
C(26)	-402(5)	-6397(5)	-1740(3)	51(2)
C(31)	-685(4)	-2395(4)	-1739(3)	43(2)
C(32)	366(5)	-1714(5)	-2093(3)	52(2)
C(33)	1525(5)	-920(5)	-1744(3)	68(3)
C(34)	1642(6)	-789(5)	-1062(4)	75(3)
C(35)	610(5)	-1463(5)	-735(3)	65(2)
C(36)	-556(5)	-2276(4)	-1056(3)	49(2)
C(12A)	-843(8)	-4019(9)	-4428(4)	127(5)
C(12B)	-2296(7)	-4350(7)	-4287(3)	83(3)
C(12C)	-3047(9)	-3754(8)	-4714(4)	122(5)
C(16A)	-2336(8)	-8665(7)	-3081(4)	104(4)
C(16B)	-3621(6)	-8353(6)	-3193(3)	76(3)
C(16C)	-4805(9)	-9527(7)	-3214(4)	118(4)
C(22A)	-4263(7)	-9591(6)	-971(5)	109(4)
C(22B)	-3560(5)	-8208(5)	-936(3)	63(2)
C(22C)	-3443(7)	-7594(7)	-225(3)	83(3)
C(32A)	-511(8)	-991(7)	-3062(4)	101(4)
C(32B)	229(6)	-1811(6)	-2833(3)	72(3)
C(32C)	1583(7)	-1566(8)	-3151(4)	111(4)
C(36A)	-1192(6)	-3833(5)	-222(3)	68(2)
C(36B)	-1653(5)	-2956(5)	-631(3)	51(2)
C(36C)	-2122(6)	-2031(5)	-179(3)	67(2)
C(26B)	280(5)	-5136(5)	-1982(3)	61(2)
C(26C)	759(7)	-5272(7)	-2672(4)	93(3)
C(26A)	1449(5)	-4342(6)	-1491(3)	80(3)
L(1)	51(16)	946(13)	5391(7)	174(5)
L(2)	8821(16)	283(15)	4988(8)	187(5)
L(3)	1579(18)	750(17)	5492(9)	235(7)
L(4)	9179(34)	227(31)	5344(17)	54(8)
L(5)	732(34)	542(32)	5756(18)	57(8)
L(6)	744(26)	261(25)	5185(13)	34(6)

ergeben 1.52 g (76%) **5b** vom Schmp. 222 °C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1600 st, 1583 sst, 1495 sst, 1274 sst, 1236 sst, 765 st, 752 sst, 693 cm^{-1} st. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 6.70–7.55 (m, 20H), 5.65 (s, 2H), 1.85 (s, 30H). — MS (EI): m/z (%) = 93 [NH₂Ph] (100), 996 [M] (52).



($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Zr(NH–2,4,6-Me₃C₆H₂)₂ (**6a**): Darstellung wie bei **4c**. 1.17 g (4.0 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂ZrCl₂ und 1.13 g (8.0 mmol) LiNH–2,4,6-Me₃C₆H₂ ergeben 1.6 g (82%) **6a** vom Schmp. 211 °C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 3324 st, 1293 st, 1226 sst, 1156 st, 1014 st, 852 st, 802 sst, 736 cm^{-1} st. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 6.97 (s, 4H), 5.58 (s, 10H), 5.29 (s, 2H), 2.33 (s, 6H), 2.30 (s, 12H). — MS (EI): m/z (%) = 354 [M – (NH–2,4,6-Me₃C₆H₂)] (100), 488 [M] (10).



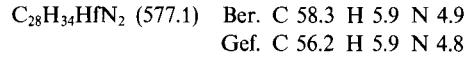
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Hf(NH–2,4,6-Me₃C₆H₂)₂ (**6b**): Darstellung wie bei **4c**. 1.52 g (4.0 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂HfCl₂ und 1.13 g (8.0 mmol)

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **5b**. U(eq) siehe Tab. 1

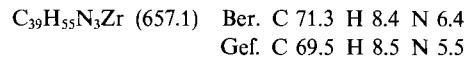
	x	y	z	U(eq)
Hf	1041(1)	4075(1)	4956(1)	40(1)
N(1)	317(5)	5092(4)	4067(3)	42(2)
N(2)	378(5)	2618(4)	4954(4)	53(2)
C(11)	2952(7)	3290(6)	5631(5)	59(3)
C(12)	2970(6)	4383(5)	5627(5)	54(3)
C(13)	3262(6)	4733(5)	4694(5)	48(2)
C(14)	3419(6)	3885(5)	4148(5)	53(3)
C(15)	3231(7)	2997(5)	4730(6)	58(3)
C(21)	2742(9)	2583(7)	6467(7)	96(4)
C(22)	2878(8)	4962(7)	6439(6)	78(4)
C(23)	3482(6)	5814(5)	4337(6)	62(3)
C(24)	3814(8)	3912(7)	3122(5)	75(3)
C(25)	3476(8)	1928(6)	4441(8)	96(5)
C(31)	605(6)	5392(5)	3135(4)	42(2)
C(32)	827(8)	6387(6)	2826(5)	63(3)
C(33)	1049(9)	6658(7)	1888(6)	80(4)
C(34)	1100(9)	5991(9)	1276(6)	91(4)
C(35)	935(9)	4986(8)	1563(6)	90(4)
C(36)	673(8)	4704(6)	2481(5)	71(3)
C(41)	-668(6)	2140(5)	4796(5)	50(3)
C(42)	-1412(7)	2523(6)	4140(5)	62(3)
C(43)	-2436(8)	2036(8)	3977(7)	83(4)
C(44)	-2794(9)	1135(8)	4473(9)	94(5)
C(45)	-2093(9)	746(7)	5081(7)	82(4)
C(46)	-1038(8)	1225(6)	5275(5)	64(3)
Hf'	4780(1)	1109(1)	9598(1)	40(1)
N(1')	3847(4)	84(4)	10600(3)	42(2)
N(2')	5398(6)	2268(4)	10242(4)	59(2)
C(11')	3936(7)	1015(5)	8169(5)	52(3)
C(12')	2860(7)	1416(6)	8831(5)	57(3)
C(13')	3141(6)	2389(5)	9018(5)	51(3)
C(14')	4405(7)	2607(5)	8472(5)	56(3)
C(15')	4880(7)	1755(5)	7968(4)	50(3)
C(21')	3990(9)	61(6)	7688(6)	72(3)
C(22')	1555(7)	954(7)	9180(6)	75(3)
C(23')	2243(8)	3104(6)	9632(6)	76(4)
C(24')	5039(8)	3597(6)	8415(6)	77(4)
C(25')	6113(7)	1679(7)	7224(5)	71(3)
C(31')	2740(6)	304(5)	11304(4)	43(2)
C(32')	1752(7)	-373(5)	11533(5)	55(3)
C(33')	671(7)	-200(7)	12237(5)	68(3)
C(34')	584(8)	677(8)	12715(5)	78(4)
C(35')	1526(8)	1342(7)	12491(5)	72(3)
C(36')	2588(7)	1177(6)	11793(5)	59(3)
C(41')	6436(7)	2492(5)	10646(4)	51(3)
C(42')	6463(8)	3428(6)	10998(5)	68(3)
C(43')	7509(10)	3652(8)	11378(6)	85(4)
C(44')	8534(9)	2942(8)	11411(6)	85(4)
C(45')	8543(9)	2033(7)	11049(6)	77(4)
C(46')	7494(7)	1798(6)	10665(5)	61(3)

Y. Bai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, M. Witt

LiNH–2,4,6-Me₃C₆H₂ ergeben 1.82 g (79%) **6b** vom Schmp. 201 °C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 3333 st, 1294 st, 1228 sst, 1154 st, 1015 st, 854 st, 812 sst, 739 cm^{-1} st. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 6.99 (s, 4H), 5.53 (s, 10H), 4.52 (s, 2H), 2.35 (s, 6H), 2.32 (s, 12H). — MS (EI): m/z (%) = 443 [M – (NH₂–2,4,6-Me₃C₆H₂)] (100), 578 [M] (10).



($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Zr(NH–2,4,6-Me₃C₆H₂)₂ (**6a**): Darstellung wie bei **4c**. 1.17 g (4.0 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂ZrCl₂ und 1.13 g (8.0 mmol) LiNH–2,4,6-Me₃C₆H₂ ergeben 1.6 g (82%) **6a** vom Schmp. 211 °C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 3324 st, 1293 st, 1226 sst, 1156 st, 1014 st, 852 st, 802 sst, 736 cm^{-1} st. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 6.97 (s, 4H), 5.58 (s, 10H), 5.29 (s, 2H), 2.33 (s, 6H), 2.30 (s, 12H). — MS (EI): m/z (%) = 354 [M – (NH₂–2,4,6-Me₃C₆H₂)] (100), 488 [M] (10).



Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **4a**, **4f**, **5b** und **7**^[30]: Die Datensammlungen erfolgten auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer (AED 2, Rev. 6.2) mit Graphit-monochromatisierter Mo-K_α.

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **7**. U(eq) siehe Tab. 1

	x	y	z	U(eq)
Zr(1)	1208(1)	2359(1)	2502(1)	40(1)
N(2)	2951(5)	1754(3)	2194(3)	49(2)
N(3)	461(5)	1537(2)	3084(3)	44(2)
N(4)	1883(5)	3072(2)	3171(3)	43(2)
C(1)	-845(6)	2776(3)	1775(3)	50(3)
C(2)	75(7)	3290(3)	1655(3)	55(3)
C(3)	878(7)	2948(4)	1242(3)	55(3)
C(4)	461(7)	2231(3)	1100(3)	55(3)
C(5)	-603(7)	2130(3)	1428(3)	53(3)
C(1*)	-1983(7)	2938(4)	2120(4)	79(3)
C(2*)	91(8)	4071(3)	1869(4)	77(3)
C(3*)	1926(8)	3327(4)	942(4)	82(4)
C(4*)	956(8)	1702(4)	613(4)	83(4)
C(5*)	-1432(7)	1472(4)	1346(4)	79(3)
C(22)	3944(7)	2093(4)	2017(4)	60(3)
C(23)	4892(7)	1730(5)	1770(4)	80(4)
C(24)	4821(8)	1003(5)	1691(4)	78(4)
C(25)	3821(8)	643(4)	1870(3)	64(3)
C(26)	2907(7)	1042(3)	2122(3)	55(3)
C(31)	423(6)	1345(3)	3819(3)	47(3)
C(32)	1530(7)	1307(3)	4335(4)	52(3)
C(33)	1453(8)	1142(4)	5058(4)	74(3)
C(34)	318(9)	995(5)	5280(4)	88(4)
C(35)	-754(8)	1006(4)	4764(4)	73(3)
C(36)	-747(7)	1183(3)	4041(4)	55(3)
C(37)	3471(8)	678(5)	4141(5)	113(5)
C(38)	2818(7)	1392(4)	4131(4)	63(3)
C(39)	3625(7)	1945(4)	4599(4)	84(3)
C(3A)	-2320(10)	461(5)	3230(6)	147(6)
C(3B)	-1946(7)	1192(4)	3505(4)	63(3)
C(3C)	-3034(9)	1517(7)	3779(5)	166(7)
C(41)	2208(6)	3647(3)	3637(3)	42(2)
C(42)	1384(7)	3854(3)	4131(3)	49(3)
C(43)	1750(8)	4409(3)	4620(3)	62(3)
C(44)	2870(8)	4764(3)	4638(4)	62(3)
C(45)	3633(7)	4586(3)	4152(4)	61(3)
C(46)	3328(6)	4038(3)	3644(3)	52(3)
C(47)	127(10)	3075(5)	4838(5)	120(5)
C(48)	169(8)	3466(4)	4133(4)	70(3)
C(49)	-949(9)	3986(5)	3978(6)	119(5)
C(4A)	4402(13)	4404(6)	2625(6)	213(10)
C(4B)	4176(7)	3836(4)	3109(4)	61(3)
C(4C)	5336(10)	3529(8)	3434(6)	215(9)

(Monoorganyl)amide und -imide des Zirkoniums und Hafniums

Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm) bei Raumtemp. Es wurden profilierte $2\Theta-\omega$ -Abtastungen^[31] im Bereich bis $2\Theta_{\max} = 45^\circ$ gemessen. In allen Fällen wurden Absorptionskorrekturen durch azimutale Abtastung angewendet. Die Strukturlösungen wurden mittels SHELXTL PLUS durchgeführt. Die Atomparameter sind in Tab. 1–4 wiedergegeben.

4a: $C_{22}H_{45}N_3Zr$; Molmasse 442.8; orthorhombisch; Raumgruppe $Pnma$; $a = 1825.6(2)$, $b = 1581.5(2)$, $c = 914.2(1)$ pm, $V = 2.6395(5)$ nm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.11$ Mg/m 3 ; Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha} = 0.42$ mm $^{-1}$, Kristallgröße $0.4 \times 0.7 \times 0.7$ mm 3 , max./min. Transmission 0.67/0.41, Reflexe: gemessen 2310 mit $-18 \leq h \leq 19$, $-16 \leq k \leq 16$, $-1 \leq l \leq 9$, symmetrieunabhängig 1780, beobachtet 1390 mit Signifikanzgrenze $F > 4\sigma(F)$, Reflex/Parameter-Verhältnis 10.9:1, $R = 0.062$, $R_w = 0.086$, Wichtungsschema $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0012 F^2)$, Restelektronendichte + 0.45 eA $^{-3}$ / -0.41 eA $^{-3}$.

4f: $C_{46}H_{69}N_3Hf \cdot 0.5 C_7H_8$; Molmasse 842.5 + 46; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1050.4(2)$, $b = 1137.5(2)$, $c = 2053.3(4)$ pm, $\alpha = 95.79(3)$, $\beta = 91.82(3)$, $\gamma = 108.20(3)^\circ$, $V = 2.313(8)$ nm 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.23$ Mg/m 3 ; Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha} = 2.26$ mm $^{-1}$, Kristallgröße $0.4 \times 0.6 \times 1.0$ mm 3 , max./min. Transmission 0.75/0.45, Reflexe: gemessen 6950 mit $-10 \leq h \leq 11$, $-12 \leq k \leq 9$, $-21 \leq l \leq 22$, symmetrieunabhängig 6030, beobachtet 5711 mit Signifikanzgrenze $F > 3\sigma(F)$, Reflex/Parameter-Verhältnis 12:1, $R = 0.030$, $R_w = 0.039$, Wichtungsschema $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.002 F^2)$, Restelektronendichte + 0.62 eA $^{-3}$ / -0.67 eA $^{-3}$. Die Atompositionen L1–L6 repräsentieren ein um ein Symmetriezentrum fehlgeordnetes Toluolmolekül. Die Besetzungs faktoren und U_{ij} wurden frei verfeinert.

5b: $C_{44}H_{52}N_4Hf_2$; Molmasse 993.9; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1040.2(2)$, $b = 1319.9(3)$, $c = 1501.3(3)$ pm, $\alpha = 85.73(3)$, $\beta = 78.12(3)$, $\gamma = 85.28(3)^\circ$, $V = 2.0068(7)$ nm 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.65$ Mg/m 3 ; Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha} = 5.16$ mm $^{-1}$, Kristallgröße $0.3 \times 0.6 \times 0.8$ mm 3 , max./min. Transmission 0.47/0.24, Reflexe: gemessen 7820 mit $-10 \leq h \leq 11$, $-14 \leq k \leq 14$, $-15 \leq l \leq 16$, symmetrieunabhängig 5240, beobachtet 4723 mit Signifikanzgrenze $F > 3\sigma(F)$, Reflex/Parameter-Verhältnis 10.5:1, $R = 0.032$, $R_w = 0.041$, Wichtungsschema $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0004 F^2)$, Restelektronendichte + 1.54 eA $^{-3}$ / -1.16 eA $^{-3}$.

7: $C_{39}H_{55}N_3Zr$; Molmasse 657.1; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1081.3(1)$, $b = 1856.6(2)$, $c = 1855.7(1)$ pm, $\beta = 99.67(1)^\circ$, $V = 3.673(2)$ nm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.19$ Mg/m 3 ; Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha} = 0.32$ mm $^{-1}$, Kristallgröße $0.4 \times 0.5 \times 0.6$ mm 3 , max./min. Transmission 0.29/0.23, Reflexe gemessen 5431 mit $-11 \leq h \leq 11$, $-2 \leq k \leq 19$, $-19 \leq k \leq 19$, symmetrieunabhängig 4776, beobachtet 3398 mit Signifikanzgrenze $F > 3\sigma(F)$, Reflex/Parameter-Verhältnis 8.8:1, $R = 0.062$, $R_w = 0.057$, Wichtungsschema $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.004 F^2)$, Restelektronendichte + 0.57 eA $^{-3}$ / -0.51 eA $^{-3}$.

CAS-Registry-Nummern

3a: 139042-45-8 / **3b:** 139042-46-9 / **4a:** 139042-47-0 / **4b:** 139042-48-1 / **4c:** 139042-49-2 / **4d:** 139042-50-5 / **4e:** 139042-51-6 / **4f:** 139042-52-7 / **4f · 0.5 C₇H₈:** 139042-52-7 / **5a:** 139042-53-8 / **5b:** 139072-38-1 / **6a:** 139042-54-9 / **6b:** 139042-55-0 / **7:** 139042-56-1 / $ZrCl_4$: 10026-11-6 / $HfCl_4$: 13499-05-3 / $LiNH/Bu$: 37828-54-9 / $LiNHPh$: 20732-26-7 / $LiNH\cdot 2.4,6\text{-Me}_3C_6H_3$: 65768-38-9 / $LiNH\cdot 2,6\text{-}iPr_2C_6H_3$: 120592-33-8 / $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)ZrCl_3$: 75181-07-6 / $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)HfCl_3$: 75181-08-7 / $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2ZrCl_2$: 1291-32-3 / $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2HfCl_2$: 12116-66-4

^[1] J. E. Hill, R. D. Profillet, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 713, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 664–665.

- [2] Y. Bai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch., Teil B* **1991**, *46*, 1357–1363.
[3] C. C. Cummins, C. P. Schaller, G. D. van Duyne, P. T. Wolczanski, A. W. E. Chan, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2985.
[4] P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8729.
[5] C. C. Cummins, S. M. Baxter, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8731.
[6] C. C. Cummins, G. D. van Duyne, C. P. Schaller, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1991**, *10*, 164.
[7] R. D. Profillet, C. H. Zambrano, P. E. Fanwick, J. J. Nash, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4362.
[8] [8a] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Wiley, New York–Chichester–Brisbane–Toronto, 1980. – [8b] W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *31*, 123–175.
[9] J. E. Drake, G. W. A. Fowles, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1498.
[10] R. K. Bartlett, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 2448.
[11] G. L. Hillhouse, A. R. Bulls, B. D. Santarsiero, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1988**, *7*, 1309, und Zitate hierin.
[12] Z. B. folgende Übersichtsartikel (und dort zitierte Literatur): [12a] A. H. Cowley, *Polyhedron* **1984**, *3*, 389–432. – [12b] G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 419–509. – [12c] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484–1508. – [12d] M. Scholz, H. W. Roesky, D. Stalke, K. Keller, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *336*, 73–85.
[13] Z. B. folgende Übersichtsartikel (und dort zitierte Literatur): [13a] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98–104. – [13b] J. S. Murdzek, R. R. Schrock in *Carbyne Chemistry*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 147–203. – [13c] J. Feldman, R. T. DePue, C. J. Schaverien, W. M. Davis, R. R. Schrock in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert), *NATO ASI Ser. C* **1989**, *269*, 323–346. – [13d] F. T. Edelmann, *Habilitationsschrift*, Universität Göttingen, **1991**. – [13e] M. Witt, H. W. Roesky, *Progr. Inorg. Chem.*, im Druck.
[14] D. C. Bradley, E. G. Torrible, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 134.
[15] H. W. Roesky, T. Raubold, M. Witt, R. Bohra, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1521.
[16] H. W. Roesky, H. Voelker, M. Witt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 712–713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 669–670.
[17] B. Meller-Rehbein, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 523–526.
[18] W. A. Nugent, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2030.
[19] [19a] S. Gambarotta, M. Basso-Bert, C. Floriani, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 374. – [19b] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2029.
[20] G. Erker, W. Frömberg, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 68.
[21] Y. Bai, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
[22] C. T. Vroegop, J. H. Teuben, F. van Bolhuis, J. G. M. van der Linden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 550.
[23] D. L. Thorn, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 357.
[24] N. W. Alcock, M. Pierce-Butler, G. R. Willey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 707.
[25] M. Witt, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, T. Henkel, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2173–2177.
[26] P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, *1*, 793.
[27] G. H. Llinás, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 37–40.
[28] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, Bd. 3, S. 1395–1397.
[29] M. D. Rausch, H. B. Gordon, E. Samuel, *J. Coord. Chem.* **1971**, *1*, 141–143.
[30] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55679, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[31] W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1981**, 37 437.