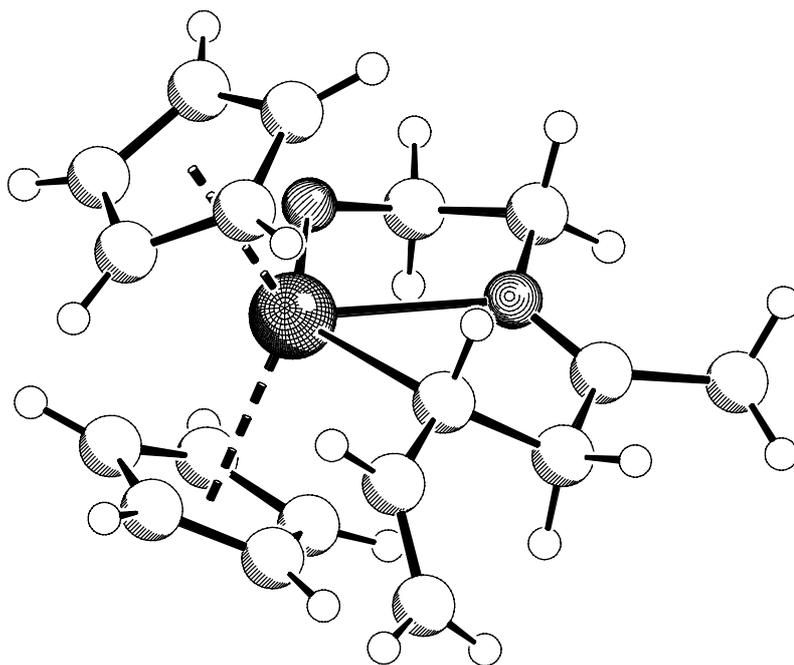


WESTFÄLISCHE WILHELM-UNIVERSITÄT MÜNSTER

Organische Chemie

NEUE KUPPLUNGSREAKTIONEN MIT
(BUTADIEN)METALLO-CEN-KOMPLEXEN



vorgelegt von
Carsten Höltke
aus Bad Oeynhausen

Organische Chemie

NEUE KUPPLUNGSREAKTIONEN MIT
(BUTADIEN)METALLOCCEN-KOMPLEXEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Carsten Höltke
aus Bad Oeynhausen

-2002-

Dekan: Prof. Dr. W. Lange

Erster Gutachter Prof. Dr. G. Erker

Zweiter Gutachter Prof. Dr.

Tage der mündlichen Prüfungen: 18., 20., 25. März 2002

Tag der Promotion: 25. März 2002

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 1998 bis Oktober 2001 am Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster unter Anleitung von Prof. Dr. G. Erker durchgeführt.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Gerhard Erker, danke ich für die Stellung des interessanten Themas dieser Arbeit, die stete Unterstützung bei der Ausführung und die zahlreichen, anregenden Diskussionen.

Für Opa

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	
1.1	Kunststoffe-Wunderkinder der Chemie	1
1.2	(Butadien)zirconocen als Reagenz in metallvermittelten Templatsynthesen	5
1.3	Biometallorganische Chemie	6
1.4	Zielsetzung	7
2	(BUTADIEN)METALLOCCN-VERBINDUNGEN	
2.1	Einleitung	9
2.2	Darstellung der (Butadien)metallocen-Verbindungen	14
2.3	Festkörperstrukturen	20
2.4	Fazit	23
3	(BUTADIEN)METALLOCCN/B(C₆F₅)₃-BETAINE	
3.1	Einleitung	24
3.2	Selektivitätsuntersuchungen bei der Betainbildung	26
3.3	Polymerisationsversuche	30
3.4	Fazit	31
4	INSERTION VON KETONEN IN (BUTADIEN)METALLOCCN-VERBINDUNGEN	
4.1	Einleitung	32
4.2	Selektivitätsuntersuchungen bei Insertionsreaktionen von Ketonen	35
4.3	Fazit	39
5	INSERTION VON IMINEN IN (BUTADIEN)METALLOCCN-VERBINDUNGEN	
5.1	Einleitung	40
5.2	Reaktion von Aldiminen und Ketiminen mit (Butadien)zirconocen	44
5.3	Exkurs: ¹⁵ N-NMR-Untersuchungen	51
5.4	Festkörperstrukturen	52
5.5	Insertion von 2-Methyl-2-oxazolin in (Butadien)zirconocen	55
5.6	Reaktion von Iminen mit anderen (Butadien)metallocen-Verbindungen	60
5.7	Reaktion der Azazirconocycloheptene mit Kationenbildnern	64
5.8	Polymerisationsexperimente	70
5.9	Fazit	71

Inhaltsverzeichnis

6	INSERTION VON WOLFRAMHEXACARBONYL IN (BUTADIEN)METALLOCEN-VERBINDUNGEN	
6.1	Einleitung	72
6.2	Selektivitätsuntersuchungen bei der Insertion von Wolframhexacarbonyl	75
6.3	Weitere Versuche	80
6.4	Fazit	80
7	BIOORGANOMETALLCHEMIE	
7.1	Einleitung	82
7.2	Reaktion von BOC-geschützten Aminosäuren mit Dimethylzirconocen	87
7.3	Reaktion von BOC-geschützten Aminosäuren mit Zirconocenmethylchlorid	93
7.4	Reaktion der Aminosäure-Komplexe 51 und 53 mit Kationenbildnern	96
7.5	Fazit	100
8	ZUSAMMENFASSUNG	102
9	EXPERIMENTELLER TEIL	
9.1	Allgemeine Hinweise	108
9.2	Analytik	109
9.3	Metallorganische Ausgangsverbindungen	112
9.4	Synthese der Metallocendichloride	115
9.5	Synthese der (Butadien)metallocen-Verbindungen	122
9.6	Reaktion von $B(C_6F_5)_3$ mit (Butadien)zirconium-Verbindungen	131
9.7	Insertion von Ketonen in (Butadien)zirconium-Verbindungen	137
9.8	Insertion von Iminen in (Butadien)zirconium-Verbindungen	145
9.9	Reaktion der Insertionsprodukte 29 , 31 und 34 mit Kationenbildnern	159
9.10	Insertion von Wolframhexacarbonyl in (Butadien)zirconium-Verbindungen	168
9.11	Reaktion von Dimethylzirconocen und Zirconocenmethylchlorid mit Aminosäuren	176
9.12	Reaktion der Aminosäure-Verbindungen 51 und 53 mit Kationenbildnern	189
9.13	Polymerisationsexperimente	193
9.14	Tabellarische Zusammenfassung weiterer Versuche	194
10	ANHANG	I-XXXI

Verwendete Abkürzungen

Ala	Alanin
AS	Aminosäure
BOC	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
bzw.	beziehungsweise
Cp	Cyclopentadienyl
Et	Ethyl
M	Molar
Me	Methyl
Ph	Phenyl
Phe	Phenylalanin
resp.	respektive
thf	Tetrahydrofuran (koordinierend)
THF	Tetrahydrofuran
Val	Valin
Z	Benzyloxycarbonyl
z.B.	zum Beispiel

1 EINLEITUNG

1.1 Kunststoffe – Wunderkinder der Chemie

"... schon heute werden in der Welt ca. 5 Millionen Tonnen Kunststoffe im Jahr produziert, in den nächsten Jahrzehnten wird diese Zahl um ein Vielfaches zunehmen, so daß die Prognose vom anbrechenden „Zeitalter“ der Kunststoffe kaum noch als zu kühn erscheint..." Diese Worte sind im Jahre 1963¹, als sie veröffentlicht wurden, sicherlich nicht von jedem mit der gebührenden Aufmerksamkeit bedacht worden. Die Kunststoffindustrie hatte in früheren Zeiten oft mit mangelndem Verbraucherinteresse zu kämpfen, was die Planung von größeren Produktionsstätten bremste. Doch die Entwicklung war nicht mehr aufzuhalten, die Kunststoffe hatten Einzug in Haushalt und Industrie genommen und wurden durch neue Technologien laufend verbessert. Im Jahr 2000 war die Weltproduktion von Kunststoffen auf 180 Millionen Tonnen angestiegen², und ein Abflachen der Kurve ist nicht in Sicht.

Ein herausragendes Ereignis für die Kunststoffindustrie war sicherlich die Entdeckung *Ziegler* im Jahr 1952, daß sich Ethylen in Gegenwart von katalytischen Mengen Titan-tetrachlorid und Aluminiumalkylen schon bei relativ niedrigen Monomerdrücken und Temperaturen zu Polyethylen umsetzt³. Aus dieser Beobachtung entwickelte sich das Mülheimer Niederdruckverfahren. Hierbei wird Polyethylen hoher Dichte (HDPE, *high density polyethylene*) erhalten, das nur wenige oder keine Verzweigungen enthält.

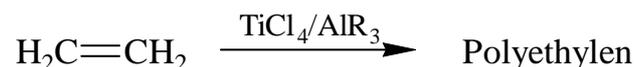


Abb. 1-1: Das Mülheimer Niederdruckverfahren nach *Ziegler*.

Bis dahin wurde die in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts von den Briten *Gibson* und *Fawcett* bei der Firma *ICI* (Imperial Chemical Industries) entwickelte Hochdrucksynthese⁴ verwendet, die aber nur zur Produktion von Polyethylen geringer Dichte (LDPE, *low density polyethylene*) geeignet war. Diese Methode arbeitet bei Drücken von mehreren hundert MPa

¹ aus: Ernst Bäumler, *Ein Jahrhundert Chemie*, Econ-Verlag, Düsseldorf 1963.

² Verband Kunststoffherzeugende Industrie e.V. *Wirtschaftsdaten und Grafiken zu Kunststoffen*, <http://www.vke.de>.

³ K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1952**, 64, 323; K. Ziegler, E. Holzkamp, R. Köster, H. Lehmkuhl, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 213; K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541; K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545 (Nobelvortrag).

⁴ R. Mülhaupt, B. Rieger, *Chimia* **1995**, 49, 486; G. Luft, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, 3, 190.

und Temperaturen von über 200°C. Das Ethylen wird durch einen radikalischen Mechanismus polymerisiert, dessen Initiierung durch Luftsauerstoff oder organische Radikalstarter stattfindet. Die Kettenfortpflanzungsreaktionen sind dabei wenig kontrollierbar, weshalb ein hoher Verzweigungsgrad resultiert; man erhält LDPE.

Die Entdeckungen *Ziegler* ließen die Forschung auf dem Gebiet der Olefinpolymerisation schnell fortschreiten. Nur zwei Jahre nach *Ziegler*'s Durchbruch gelang *Natta* mit einem analogen $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ -Katalysatorsystem die stereospezifische Polymerisation von Propylen⁵. *Ziegler* und *Natta* erhielten 1963 für ihre bahnbrechenden Forschungen den Chemie-Nobelpreis^{3,5}. Die ersten Katalysatoren dieser Art, die auch industriell eingesetzt wurden, waren heterogenisierte Systeme auf Silikat- oder Korund-Basis. Später haben sich Magnesiumsalze als Trägerkomponente bewährt. Ende der 50er berichteten *Breslow* und *Newburg* über die Verwendung von auf (Gruppe IV)-Metallocenen (Titanocendichlorid) basierenden Homogenkatalysatoren⁶, die durch Aluminiumtrialkyle aktiviert wurden. Diese Systeme erwiesen sich allerdings nur als mäßig aktiv und der wirkliche Durchbruch gelang erst *Kaminsky* zwanzig Jahre später mit der Einführung von Methylalumoxan (MAO) als Cokatalysator⁷. Dessen Verwendung führte zu einem enormen Zuwachs an Polymerisationsaktivität. Schon früh hatte man begonnen, den Mechanismus der Polymerisation zu untersuchen⁸, und nun war man durch die Homogenisierung der Katalysatorsysteme in der Lage, an definierten Komplexen mechanistische Untersuchungen durchzuführen.

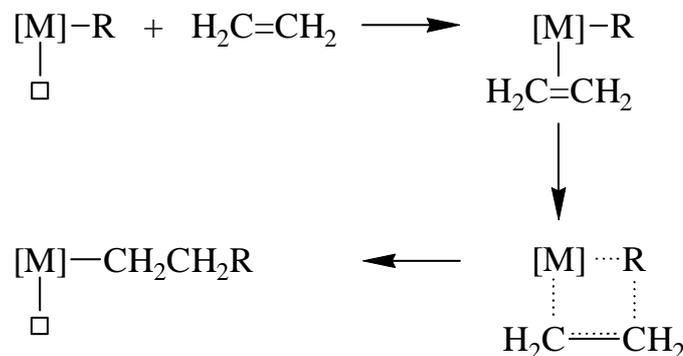


Abb. 1-2: Mechanismus der Olefinpolymerisation an *Ziegler-Natta*-Katalysatorsystemen nach *Cossee* und *Arlman*. R = Alkylrest oder Polymerkette, \square = freie Koordinationsstelle.

⁵ G. Natta, *Macromol. Chem.* **1955**, *16*, 213; G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1955**, *16*, 143; G. Natta, P. Pino, O. Corradini, F. Dausso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708; G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 393; G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 553 (Nobelvortrag).

⁶ D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 81.

⁷ H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *92*, 39.

⁸ P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 80; E. J. Arlman, *J. Catal.* **1964**, *3*, 89; E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99; K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 604.

In Abbildung 1-2 ist der Mechanismus nach *Cossee* und *Arlman* dargestellt, wie er sowohl für homogene als auch für heterogene Systeme als zutreffend angesehen wird. Zahlreiche Arbeiten^{6,9} deuten auf eine koordinativ ungesättigte Spezies als katalytisch wirksame Komponente hin, die durch die Abstraktion einer Alkylgruppe vom Metallzentrum entsteht. Hierfür, wie auch für die Alkylierung im Initiierungsschritt, ist die eingesetzte Aluminiumalkylkomponente als Cokatalysator verantwortlich. Im Fall der (Gruppe IV)-Metallocene sind diese ungesättigten Spezies kationische Systeme mit 14 Valenzelektronen. Um einen genaueren Einblick in die Chemie von (Gruppe IV)-Metall-Kationen zu erlangen wurden diese unter Verwendung von definierten Kationenbildnern generiert. *Jordan* und Mitarbeitern gelang es, das erste Zirconocenkation (**I**) darzustellen (s. Abb. 1-3)⁹.

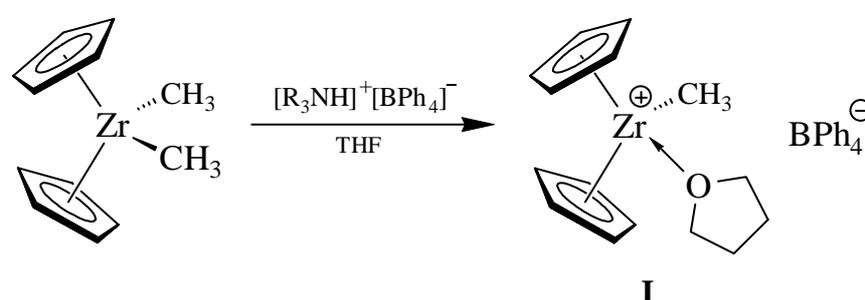


Abb. 1-3: Darstellung des *Jordan*-Kations.

In den folgenden Jahren wurde eine Vielzahl solcher Alkylmetallocenkationen synthetisiert, und ihre Eigenschaften bezüglich der Reaktivität gegenüber Olefinen konnten analysiert werden¹⁰. Ein wichtiges Detail, um eine hohe Polymerisationsaktivität zu erhalten, war die Abwesenheit von starken Donoren in den kationischen Systemen. Das *Jordan*-Kation **I** z.B. besitzt aufgrund des koordinierenden Tetrahydrofuranmoleküls nur eine geringe Aktivität bei der Olefinpolymerisation.

⁹ A. K. Zefirova, A. E. Shilov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1961**, 136, 599; F. S. Dyachkovskii, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Sym.* **1967**, 16, 2333; W. P. Long, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 1953; J. C. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 86; R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1718; R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willet, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7410; R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325 (Review-Artikel).

¹⁰ M. Bochmann, L. M. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1986**, 1619; M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, R. L. Short, *Organometallics* **1987**, 6, 2556; M. Bochmann, A. J. Jaggard, J. C. Nicholls, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 830; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 780; M. Bochmann, A. J. Jaggard, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 424, C5; J. J. W. Eshuis; Y. Y. Tan, J. H. Teuben; *J. Mol. Catal.* **1990**, 62, 277; R. Taube, L. Krukowka, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 347, C9; G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckmann, *Organometallics* **1992**, 11, 1413; X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, 10, 840; X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623; X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 1375; X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10015.

Ein System ohne koordinierenden Donor stellt der von *Marks* synthetisierte Komplex **II** dar (s. Abb. 1-4)¹⁰. Er konnte durch Abstraktion einer Methylgruppe von Dimethylzirconocen mit der starken *Lewis*-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran dargestellt werden. In **II** stabilisiert sich das Metallkation durch eine schwache Wechselwirkung mit dem Anion.

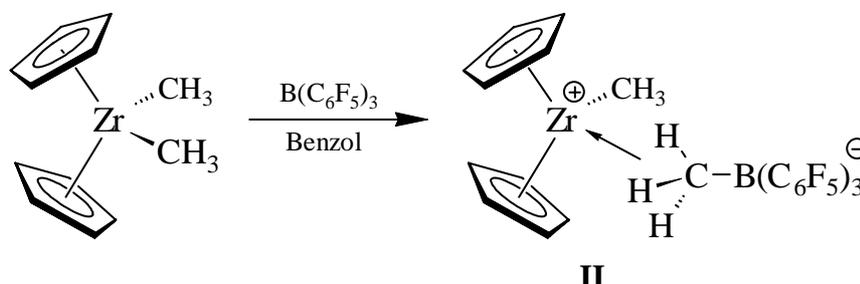


Abb. 1-4: Darstellung des *Marks*-Kations **II**.

Mit (Butadien)zirconocen konnte von *Erker* eine Verbindungsklasse eingeführt werden, die analog den Dimethylmetallocenen der (Gruppe IV)-Metalle einen sehr guten Katalysator-Precursor für die homogene Olefinpolymerisation darstellt¹¹. Um ein tieferes Verständnis von einzelnen Schritten der Alkeninsertion in einen aktiven Zirconocenkatalysator zu bekommen, haben *Erker* und *Temme* durch Addition von Tris(pentafluorphenyl)boran an (Butadien)zirconocen ein betainisches Einkomponentensystem (s. Abb. 1-5) synthetisiert¹², dessen Reaktivität die Beobachtung einzelner Insertionsschritte gestattet. Weiterführende Arbeiten von *Karl* und *Dahlmann* haben die genaue strukturelle und energetische Analyse dieser Komplexe nach der ersten Alkenaddition ermöglicht¹³. So konnten komplexe Alken-Assoziations- und Dissoziations-Gleichgewichte gefunden und energetisch beschrieben werden.

¹¹ G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6346; G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3300; G. Erker, P. Czisch, *11th Int. Conf. Organomet. Chem.* **1983**, Abst.-Nr. 63; P. Czisch, G. Erker, H.-G. Kroth, R. Sustmann, *Organometallics* **1984**, *3*, 945.

¹² B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867.

¹³ B. Temme, J. Karl, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 919; J. Karl, G. Erker, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1261; J. Karl, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11165; J. Karl, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 59; J. Karl, G. Erker, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 85; J. Karl, M. Dahlmann, G. Erker, K. Bergander, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5643; M. Dahlmann, G. Erker, M. Nissinen, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2820; M. Dahlmann, R. Fröhlich, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1789; M. Dahlmann, G. Erker, K. Bergander, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7986; M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **2000**, *19*, 2956; G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 309.

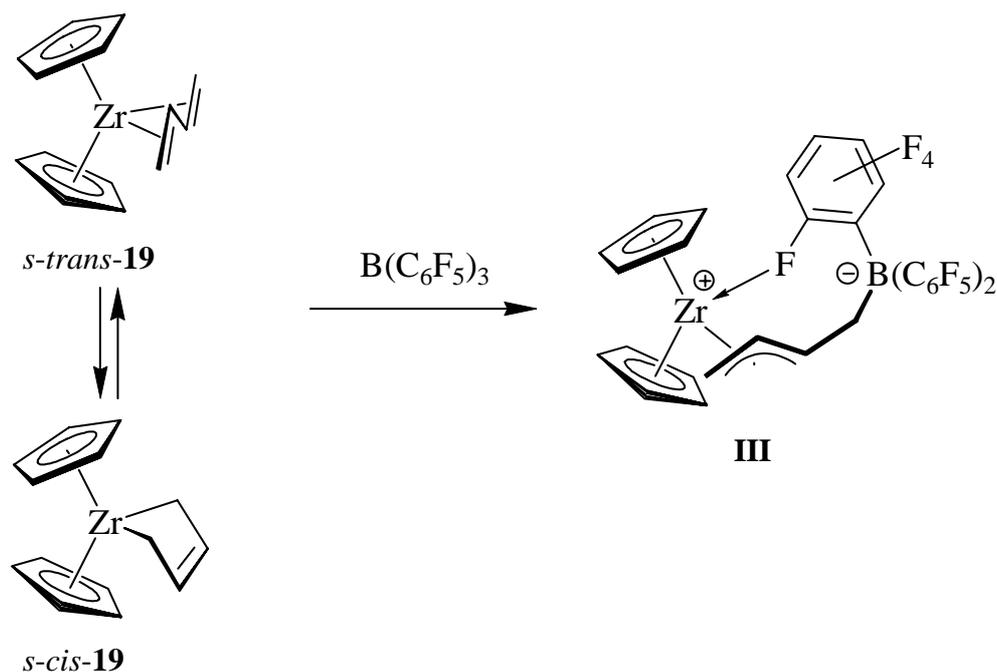


Abb. 1-5: Reaktion von Tris(pentafluorophenyl)boran (1) mit (Butadien)zirconocen (19).

Variationen an der Ligandenumgebung des Zirconocens erlauben die Untersuchung von stereochemischen Faktoren bei der Propylenpolymerisation. Hier zeigt sich, daß der erste Insertionsschritt wenig stereoselektiv abläuft. Die hohe Stereoregularität der Polypropylene, z.B. bei Verwendung von *rac*-Dimethylsilylenbis-(1-indenyl)zirconium-Komplexen, resultiert erst bei fortschreitender Polymerisationsdauer.

(Gruppe IV)-Metallocene stellen allgemein eine hochaktive Klasse von Katalysatoren für die Olefinpolymerisation dar. Für die Polymerisation von funktionalisierten Substraten oder als Katalysatorsysteme in der organischen Synthese ist ihr Einsatz limitiert. Einzelne Verbindungen haben sich als aktiv in der Polymerisation von Methylmethacrylat erwiesen¹⁴, als Reagenz in der organischen Synthese hat es sich in Form des (Butadien)zirconocens ebenfalls etabliert.

¹⁴ H. Nguyen, A. P. Jarvis, M. J. G. Lesley, W. M. Kelly, S. S. Reddy, N. J. Taylor, S. Collins, *Macromolecules* **2000**, 33, 1508; und dort zitierte Literatur.

1.2 (Butadien)zirconocen als Reagenz in metallvermittelten Templatsynthesen

Das 1,3-Butadien ist als chemischer Grundstoff in vielen industriellen Verfahren von herausragender Bedeutung¹⁵. Als Beispiel sei hier die Polymerisation zu verschiedensten Polybutadien-Kautschuken genannt, die nahezu zwei Drittel der Gesamtmenge des produzierten 1,3-Butadiens verbraucht^{15,16}. Weiterhin dient es als Rohstoff für die Herstellung von Adiponitril und 1,4-Butandiol, zwei Chemikalien, die bei der Nylon- und Polyurethanproduktion eine essenzielle Rolle spielen¹⁵. In kleineren Maßstäben hat sich 1,3-Butadien als Synthone in metallvermittelten Templatsynthesen bewährt. *Hoberg* und *Apotecher* verknüpften an Nickel(0)-Komplexen 1,3-Butadien mit Kohlendioxid zu α, ω -Dicarbonsäurederivaten¹⁷. *Erker* und Mitarbeiter haben das (Butadien)zirconocen als Reagenz in einer Templatsynthese etabliert. Hierbei kann der Butadienligand gezielt für C-C-Kupplungsreaktionen genutzt werden. Mit zwei Äquivalenten eines Elektrophils erhält man über eine selektive 1,4-Kupplung Metalla-Neunringsysteme, die nach Aufarbeitung außergewöhnliche organische Produkte liefern¹⁸.

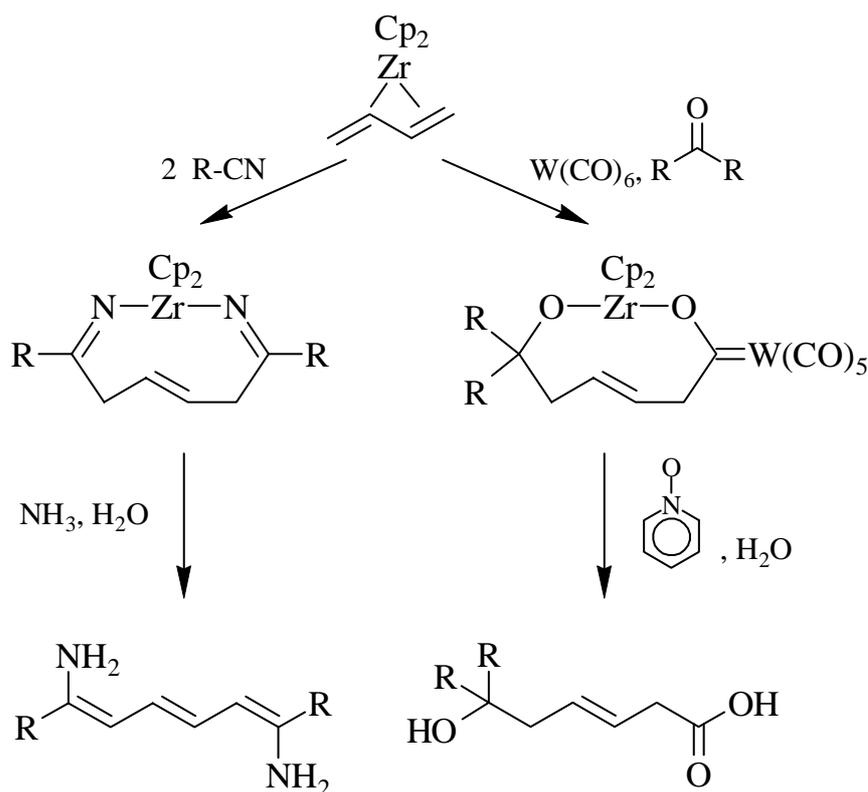


Abb. 1-6: Beispiele für Templatsynthesen, ausgehend von (Butadien)zirconocen.

¹⁵ K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 5. Auflage, VCH, Weinheim **1998**.

¹⁶ R. L. Wain, *Chem. Soc. Rev.* **1977**, 5, 235.

¹⁷ H. Hoberg, B. Apotecher, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 270, C15.

¹⁸ G. Erker, R. Pfaff, *Organometallics* **1993**, 12, 1921; G. Erker, R. Pfaff, D. Kowalski, E.-U. Würthwein, C. Krüger, R. Goddard, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6771; L. López, M. Berlekamp, D. Kowalski, G. Erker, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1168; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1114.

1.3 Biometallorganische Chemie

Als die Naturwissenschaften noch in den Anfängen steckten, als die Alchimie gerade zu einer anerkannten Wissenschaft heranwuchs, gab es kaum eine Spezifizierung in einzelne Teilgebiete. Die Astronomie war die wichtigste Lehre dieser Zeit, da sie in der Lage war, den Wandel der Sonne und der Sterne zu erklären, was die Menschen am meisten interessierte. Die Physik war ein Teil dieser Lehre und die Medizin war der Ursprung des Wissens, das heute einen großen Teil der Biologie ausmacht. Später etablierten sich die einzelnen Zweige zu eigenständigen Wissenschaften, Physik, Chemie, Biologie und Medizin wurden zu den vier großen Pfeilern der modernen Naturwissenschaften und verdrängten die Astronomie in eine kleine Nische. Die Pfeiler begannen sich weiter zu differenzieren, aber auch untereinander wurde Wissen ausgetauscht, so daß schon bald eine Vielzahl von neuen, aus einer Vermischung einzelner Gebiete entstandenen, Forschungszweigen aufkam. So entstanden Fachbereiche wie die Biochemie, die Mikrobiologie und die Biophysik. Ein Wissenszweig, der sich erst in den letzten zehn Jahren herausgebildet hat, ist die aus einer Verschmelzung von organischer, anorganischer und Biochemie entstandene Biometallorganische Chemie¹⁹.

Diese Disziplin beschäftigt sich mit der Verknüpfung biogener Verbindungen mit metallorganischen Komplexen. Viele Biomoleküle kommen für diese Reaktionen in Betracht: Aminosäuren, Peptide, Nucleobasen, Steroidhormone und Kohlenhydrate etc. Eine besondere Herausforderung für biometallorganisch arbeitende Chemiker ist die Darstellung artifizieller Systeme, deren Reaktivität den natürlich vorkommenden Enzymen nahekommt. Diese besitzen in ihren aktiven Zentren oft Metallionen, die über mehrere koordinative Bindungen zum Protein lokalisiert sind, und deren Reaktivität eng mit der Natur der benachbarten Aminosäureseitenketten verknüpft ist. Durch die Synthese und Beschreibung von künstlichen Komplexen solcher Art erhofft sich die Forschung neue Einblicke in die Wirkmechanismen der Enzyme, deren Verständnis im Hinblick auf medizinische Belange von äußerster Wichtigkeit ist.

Die Verknüpfung einzelner Aminosäuren zu kurzen Oligopeptiden an Übergangsmetallfragmenten ist ein Thema, das auch Evolutionsbiologen interessiert. Die Bildung von biogenen Stoffen in der Ur-Atmosphäre der Erde könnte auf diese Art erklärt werden. Rode und Suwannachot haben eine Kupfer-katalysierte Methode²⁰ entwickelt, die die Kupplung einzelner Aminosäuren unter Bedingungen ermöglicht, wie sie auf der Ur-Erde präsent waren²¹.

¹⁹ A. D. Ryabov, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 931; K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1653.

²⁰ B. M. Rode, Y. Suwannachot, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 192, 1085.

²¹ Eine tiefgreifende Einführung in die Biometallorganische Chemie erfolgt in Abschnitt 7.1, dort sind weitere Fakten und Hintergründe aufgeführt.

1.4 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit behandelt drei verschiedene Teilgebiete. Das erste befaßt sich mit der Synthese neuer (Butadien)metallocene mit definierten, sterisch anspruchsvollen Liganden und deren Charakterisierung. Die Struktur der Verbindungen soll im Festkörper wie auch in Lösung untersucht werden. Die dargestellten Systeme sollen nachfolgend verwendet werden, um einen Einfluß der Liganden des Butadien-Komplexes auf die Stereoselektivität bei Additionsreaktionen zu untersuchen. Solche Reaktionen sind mit einer Vielzahl von Elektrophilen durchgeführt worden, die Verwendung von Iminen wurde indes noch nicht beschrieben. Deshalb sollen verschiedene Imine in (Butadien)metallocensysteme insertiert und die resultierenden Komplexe untersucht werden. Insertionsreaktionen von (Butadien)metallocen-Verbindungen und ungesättigten organischen Substraten können mit Hilfe der bereits etablierten Templatsynthese zu interessanten organischen Hydrolyseprodukten führen. Erstrebenswerte organische Produkte einer solchen Synthese sind z.B. modifizierte Aminosäuren oder makrocyclische Wirtmoleküle definierter Größe.

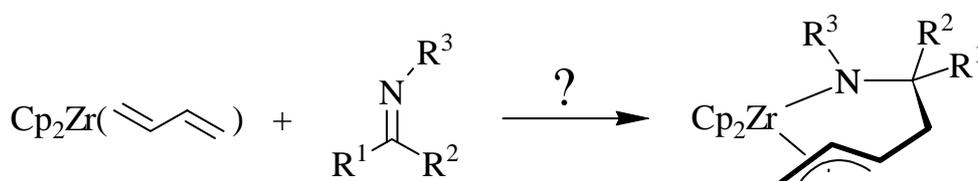


Abb. 1-7: Reaktion von (Butadien)zirconocen mit einem Imin.

Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Verknüpfung von metallorganischen Komplexen mit Aminosäuren und der Studie der Strukturen der resultierenden Verbindungen. In dieser Hinsicht ist die Chemie der (Gruppe IV)-Metalle noch nicht extensiv untersucht worden. Im Arbeitskreis *Erker* konnten bereits erste Erfahrungen hinsichtlich der Reaktivität kurzer Oligopeptide gegenüber Zirconium- und Titankomplexen gesammelt werden. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen auf Reaktionen N-terminal geschützter Aminosäuren mit den metallorganischen Reagenzien Dimethylzirconocen und Zirconocenmethylchlorid ausgedehnt werden. Diese Reaktion sollte über eine Methaneliminierung ablaufen.

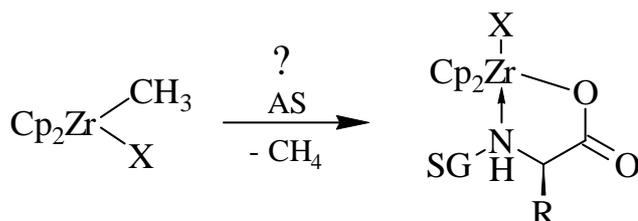
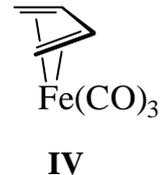


Abb. 1-8: Reaktion von Aminosäuren mit Zirconocen-Methyl-Verbindungen.

2 (BUTADIEN)METALLOCCEN-VERBINDUNGEN

2.1 Einleitung

Die Koordination von 1,3-Butadien an ein Übergangsmetallfragment ist schon seit den frühen 30er Jahren des letzten Jahrhunderts bekannt. Damals konnte *Rheilen* durch thermische Ligandensubstitution Tricarbonyl(butadien)eisen¹ (**IV**) darstellen. Zur damaligen Zeit hat diese Entdeckung jedoch nicht die verdiente Aufmerksamkeit erhalten, da man noch nicht in der Lage war, die Bindungsverhältnisse zu erklären. Erst die Entdeckung des Ferrocens und die damit einhergehende Beschreibung von π -Wechselwirkungen zwischen Übergangsmetallen und ungesättigten organischen Liganden führte zur Klärung der Bindungsverhältnisse in **IV**².



Im Gegensatz zu den Dienkomplexen der späten Übergangsmetalle zeichnen sich die Verbindungen mit (Gruppe IV)- oder (Gruppe V)-Metallen durch einen höheren σ -Bindungsanteil zwischen den terminalen Kohlenstoffatomen und dem Metallzentrum aus. Daraus resultiert oft eine π -Rückbindung und eine größere Stabilität dieser Verbindungen. Die Bindungsverhältnisse werden in diesen Komplexen mit $[1,4-\sigma^2, 2,3-\pi]$ bezeichnet. Für die Synthese von (Gruppe IV)-Metall-Dienkomplexen sind in der Literatur mehrere Wege beschrieben worden. Die folgende Abbildung gibt am Beispiel des (Butadien)zirconocens einen Überblick über die verschiedenen Darstellungsmöglichkeiten für diese Verbindungen.

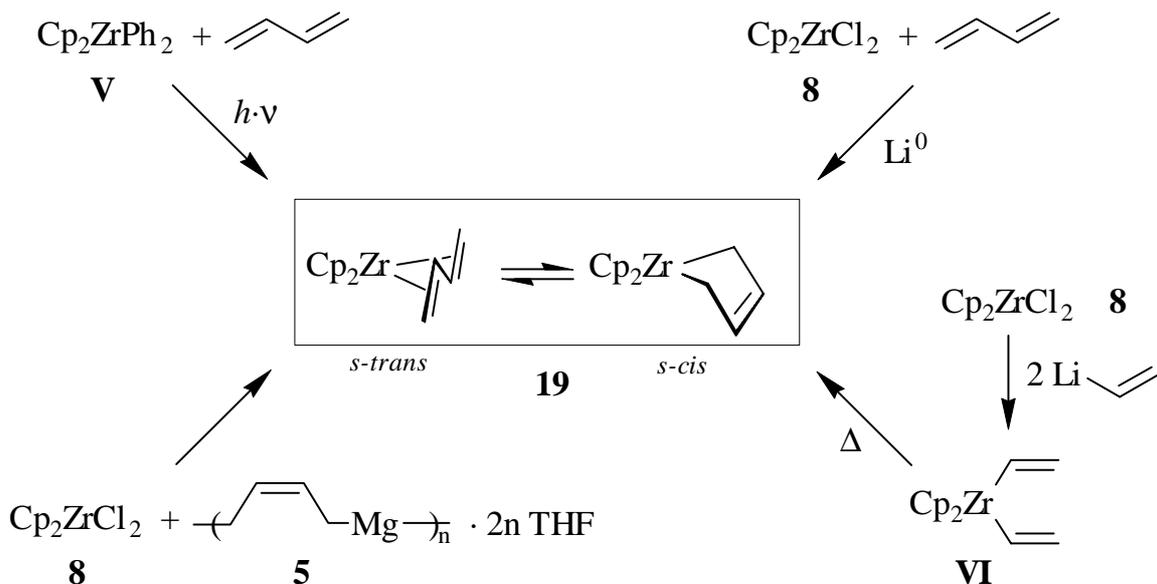


Abb. 2-1: Verschiedene Wege zur Darstellung von (Butadien)zirconocen.

¹ H. Rheilen, A. Gruhl, G. Hessling, O. Pfrenge, *Ann. Chem. Pharm.* **1930**, 482, 161.

² B. F. Hallam, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 642; R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 1266.

Die Photolyse von Diphenylzirconocen (**V**) in Gegenwart von Butadien führt bereits unter sehr milden Bedingungen zum (Butadien)metallocen³, die Reduktion von Zirconocendichlorid (**8**) mit Lithiumsand in Gegenwart von Butadien liefert ebenfalls das gewünschte Produkt⁴. Über den Umweg einer thermisch induzierten Ligandenkupplung führt die Umsetzung von Zirconocendichlorid (**8**) mit zwei Äquivalenten Vinylolithium zu **19**⁵. Die heute am häufigsten verwendete Syntheseroute bedient sich jedoch (*cis*-2-Buten-1,4-diyl)magnesium (*Butadienmagnesium*) als Transmetallierungsreagenz⁶. Diese Methode läßt sich auf viele Dichlorometallocene anwenden und liefert stets gute Ausbeuten. Es bedarf keiner aufwendigen Aufarbeitung und sie läßt sich auch mit großen Mengen problemlos durchführen. Bei der Reaktion mit Zirconocendichlorid (**8**) entsteht dabei zuerst das *s-trans*-Isomer von **19**, das bei Raumtemperatur dann teilweise zu *s-cis*-**19** isomerisiert, so daß im Gleichgewicht ein Verhältnis von 45 : 55 (*s-trans*-**19** : *s-cis*-**19**) vorliegt⁷.

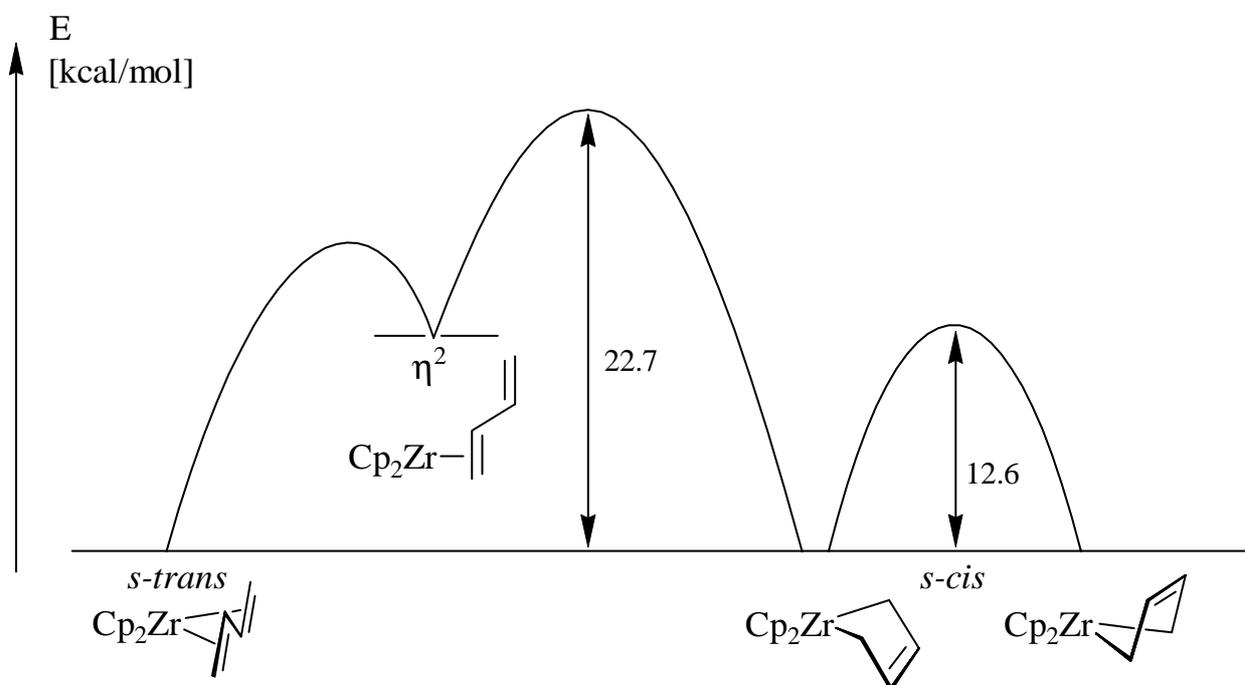


Abb. 2-2: Energieprofilschema der *s-cis/s-trans*-Isomerisierung von (Butadien)zirconocen.

³ G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6346.

⁴ G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3300.

⁵ G. Erker, P. Czisch, *11th Int. Conf. Organomet. Chem.* **1983**, Abst.-Nr. 63; P. Czisch, G. Erker, H.-G. Kroth, R. Sustmann, *Organometallics* **1984**, *3*, 945.

⁶ S. S. Wreford, J. F. Withney, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3918; K. Fujita, Y. Ohuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 201; H. E. Ramsden, US-Patent 3388179 (**1968**), [*Chem. Abstr.* **1968**, *69*, 67563D]; H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* **1982**, *2*, 388; K. Berg, *Dissertation*, Bochum **1984**.

⁷ G. Erker, K. Engel, C. Krüger, G. Müller, *Organometallics* **1984**, *3*, 128.

Die Barriere dieser Isomerisierung liegt bei ca. 22.7 kcal/mol, gegenüber einer Energiebarriere von ca. 4.0 kcal/mol für den freien Liganden⁸. Es wird angenommen, daß die Isomerisierungsreaktion über ein (η^2 -Butadien)-Intermediat abläuft, in dem nur noch eine Doppelbindung des Dienliganden an das Metallzentrum koordiniert ist. Abb. 2-2 zeigt das daraus resultierende Energieprofil.

Das (η^2 -Butadien)-Intermediat kann leicht zum *s-trans*-Isomeren äquilibrieren, um aber zur *s-cis*-Verbindung weiterzureagieren, bedarf es einer wesentlichen Aktivierungsenergie. Das *s-cis*-Konformer unterliegt außerdem einem Automerisierungsprozess, bei dem das Metallocenfragment von einer Seite des Diens auf die andere wandert. Für diese Reaktion wird ein planares Metallacyclopenten als Übergangszustand angenommen³. Die Energiebarriere ΔG^\ddagger für diesen Prozess liegt bei ca. 12.6 kcal/mol.

Die Anwendungen dieser (Butadien)metall-Komplexe liegen in der Olefinpolymerisation und in selektiven C-C-Kupplungsreaktionen mit ungesättigten, organischen Substraten. So läßt sich (Butadien)zirconocen mit vielen Carbonyl-Verbindungen in (1:1)-Kupplungsreaktionen zu Heterometallacyclen umsetzen⁹ (s. Kapitel 4). In der homogenen, katalytischen Olefinpolymerisation haben sich die Additionsprodukte aus (Butadien)metallocen-Verbindung und der Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran als sehr aktive Katalysatorsysteme erwiesen. Erst Temme und dann Karl und Dahlmann aus dem Arbeitskreis Erker haben mit ihren Arbeiten an verschiedenen dieser (Butadien)zirconocen-Systeme einen erheblichen Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der Olefinpolymerisation an Übergangsmetallkomplexen geleistet¹⁰. Sie konnten an den erhaltenen Betain-Systemen (s. Kapitel 3) einzelne Olefin-Insertionsschritte experimentell beobachten und energetisch untersuchen.

⁸ M. E. Squillacote, R. S. Sheridan, O. L. Chapman, F. A. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3657; P. W. Mui, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6562.

⁹ s. beispielsweise G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 1; H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 745; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 723; G. Erker, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 397; H. Yasuda, T. Okamoto, K. Mashima, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 61; weitere Literatur siehe Kapitel 4.

¹⁰ B. Temme, *Dissertation*, Münster **1994**; B. Temme, J. Karl, G. Erker, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1775; B. Temme, J. Karl, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 919; M. Dahlmann, G. Erker, M. Nissinen, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2820; M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 4459; M. Dahlmann, G. Erker, K. Bergander, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7986.

Die Untersuchung von (Butadien)metall-Verbindungen hat sich in den letzten Jahren auch stark auf die (Gruppe V)- und (Gruppe VI)-Metalle konzentriert. Dabei weicht man mit den neu synthetisierten Komplexen immer weiter von den klassischen Bis(cyclopentadienyl)-Systemen ab. So wurden von *Nakamura* und Mitarbeitern¹¹ Catechol-Liganden an Wolfram-Komplexen etabliert, *Boncella*¹² verwendet bei einem Molybdän-Komplex Diamid- und Nitrid-Liganden.

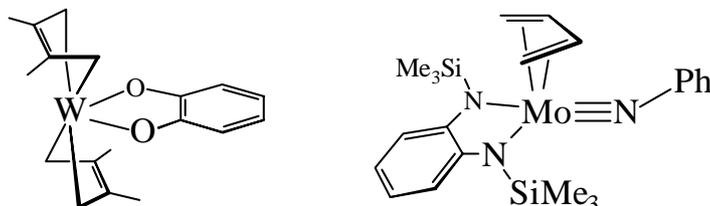


Abb. 2-3: Von *Nakamura* und *Boncella* synthetisierte (Gruppe VI)-Metall(butadien)-Komplexe.

Auch diese Systeme werden hauptsächlich in der Olefinpolymerisation eingesetzt. In ersten Versuchen haben sich die Systeme mit Metallen der fünften Nebengruppe¹³ als sehr viel aktiver erwiesen als solche mit Metallen der sechsten¹⁴. Verglichen mit (Gruppe IV)-Systemen fällt auf, daß die Polydispersitäten der gebildeten Polyethylene bei Verwendung von (Butadien)Tantal- oder Niob-Katalysatoren (s. Abb. 2-4) eine sehr enge Verteilung zeigen. Das ist ein Zeichen für eine sogenannte "lebende" Polymerisation, bei der die molare Masse des Polymers linear mit der Zeit ansteigt. Es findet kein Kettentransfer statt, andere Kettenabbruchreaktionen sind sehr selten. *Nakamura* und Mitarbeiter¹⁵ berichten für die erwähnten Komplexe von Polydispersitäten um $M_w/M_n = 1.05$.

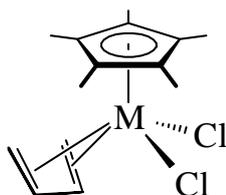


Abb. 2-4: (Gruppe VI)-Metall(butadien)-Komplex für die lebende Polymerisation von Olefinen.

¹¹ Y. Nakayama, H. Saito, N. Ueyama, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 627, 221.

¹² T. M. Cameron, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, J. M. Boncella, *Organometallics* **2001**, 20, 4378.

¹³ Für neutrale (Gruppe V)-Metall-Dien-Komplexe siehe auch K. Mashima, Y. Matsuo, K. Tani, *Organometallics* **1999**, 18, 1471; K. Mashima, M. Kaidzu, Y. Tanaka, Y. Nakayama, A. Nakamura, J. G. Hamilton, J. J. Rooney, *Organometallics* **1998**, 17, 4183; K. Mashima, Y. Nakayama, M. Kaidzu, N. Ikushima, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 3; K. Mashima, Y. Tanaka, M. Kaidzu, A. Nakamura, *Organometallics* **1996**, 15, 2431.

¹⁴ E. Le Grogne, R. Poli, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4572.

¹⁵ K. Mashima, S. Fujikawa, Y. Tanaka, H. Urata, T. Oshiki, E. Tanaka, A. Nakamura, *Organometallics* **1995**, 14, 2633.

Am Beispiel in Abb. 2-4 erkennt man, daß es bei der Orientierung des Butadien-Liganden in der gezeigten *s-cis*-Geometrie zwei verschiedene Möglichkeiten gibt. Die für diese Art der Orientierungs-Isomerie benutzte Nomenklatur ist die *supine/prone*-Nomenklatur¹⁶. Dabei steht *supine* für das Isomer, in dem die "Öffnung" des Butadiens in Richtung des Cyclopentadienyl-Liganden¹⁷ weist, und *prone* bezeichnet das Isomer, in dem sie auf die Chlorid-Liganden gerichtet ist. Sind zwei Butadien-Liganden vorhanden, so gibt es entsprechend Abb. 2-5 drei verschiedene Orientierungsmöglichkeiten, die mit *supine/supine*, *supine/prone* bzw. *prone/prone* bezeichnet werden.

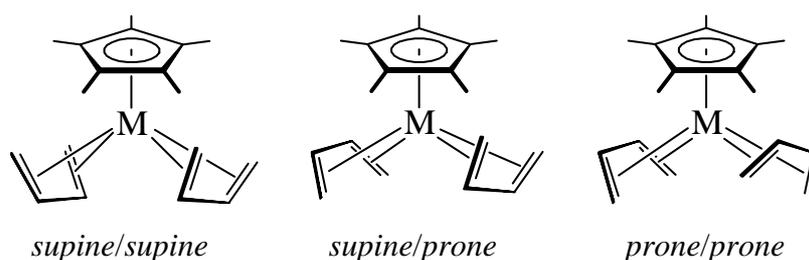


Abb. 2-5: Die drei möglichen Orientierungs-Isomere bei Bis(butadien)-Halbsandwich-Komplexen.

Für andere Liganden, wie z.B. den π -Allyl-Liganden, kann diese Nomenklatur ebenfalls benutzt werden.

Strauch aus dem Arbeitskreis *Erker* konnte Kationen von Cp_2 (Gruppe V)-Metall(butadien)-Verbindungen herstellen¹⁸. Zuerst wird ein η^2 -gebundener Butadien-Komplex mit drei Cyclopentadienyl-Liganden erzeugt, von denen einer nur η^1 -koordiniert vorliegt. Setzt man diesen Komplex mit dem Marks-Kation, $[\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3]^+[\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, um, so findet ein Ligandentransfer statt und der Butadien-Ligand kann die stabilere η^4 -Koordination einnehmen. In diesem Fall ist nur das *s-trans*-Isomer, vorhanden.

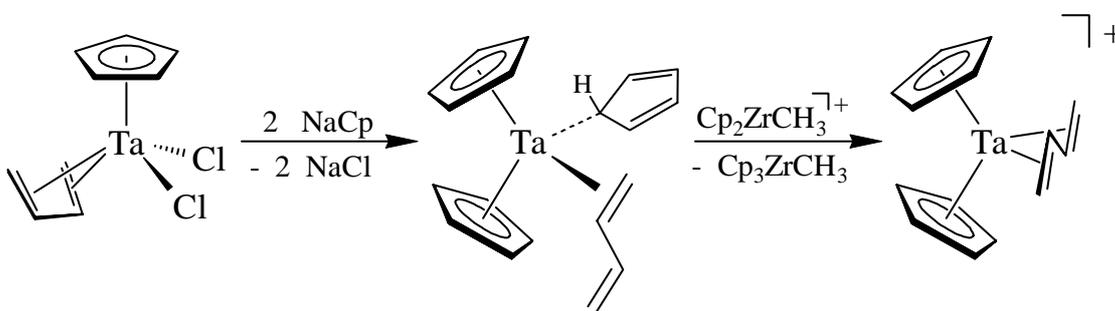


Abb. 2-6: Darstellung des (*s-trans*- η^4 -Butadien)tantalocen-Kations, das Anion ist hier $[\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$.

¹⁶ A. Nakamura, K. Mashima, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 224 und dort zitierte Literatur.

¹⁷ In diesen Fällen ist es nicht von Bedeutung, ob der Cyclopentadienylligand noch substituiert ist, die Bezeichnungen beziehen sich ganz allgemein auf Halbsandwich-Verbindungen.

¹⁸ H. C. Strauch, G. Erker, R. Fröhlich, *Organometallics* **1998**, 17, 5746.

Einige Kationen dieser Art sind auf ihre katalytischen Eigenschaften in Bezug auf die homogene Olefinpolymerisation hin untersucht worden¹⁹. Sie zeigen alle moderate Aktivitäten, allerdings wird ein großer Überschuß an Methylalumoxan verwendet.

Die Synthese neuer, verbrückter und unverbrückter (Butadien)zirconium-Verbindungen mit unterschiedlich großen und flexiblen Liganden ist in vielerlei Hinsicht interessant. Zum Einen kann die Insertion von ungesättigten, organischen Substraten (s. Kapitel 4 bis 6) betreffend der Diastereoselektivität noch eingehender untersucht werden. Zum Anderen können diese Systeme in Verbindung mit Tris(pentafluorphenyl)boran als Aktivator in der homogenen, katalytischen Olefinpolymerisation interessante Ergebnisse liefern.

2.2 Darstellung der (Butadien)metallocen-Verbindungen

Zur Synthese der (Butadien)metallocene wurde in dieser Arbeit auf die am häufigsten angewandte Methode zurückgegriffen, die Reaktion aus der entsprechenden Dichlorometallocen-Verbindung und *Butadienmagnesium* (**5**). Die Dichlorometallocene Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid (**8**) und Bis(indenyl)zirconiumdichlorid (**18**) wurden dabei nach modifizierten Literaturvorschriften²⁰ erhalten. Cyclopentadienyl(indenyl)zirconiumdichlorid (**17**) wurde aus Monocyclopentadienylzirconiumtrichlorid und Indenyllithium dargestellt. In der Literatur²¹ wird meist die Route über das DME- oder THF-Addukt des Trichlorids eingeschlagen, hier konnte aber auch ohne diesen Umweg eine entsprechend gute Ausbeute erhalten werden. Die Darstellung des Dichlorids **14** (s. Abb. 2-7, 2-8) wird in Anlehnung an die Vorschrift von *Antiñolo* und *Otero* durchgeführt²². Diese beschreiben die Synthese ausgehend von Dichlordimethylsilan und Addition von Tetramethylcyclopentadienyllithium (**10**) sowie Cyclopentadienyllithium (**7**)²³.

¹⁹ H. C. Strauch, G. Erker, R. Fröhlich, M. Nissinen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1453.

²⁰ J. J. Eisch, R. B. King, *Organomet. Synth.* **1965**, 1, 75; E. Samuel, R. Setton, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 156; s. auch U. Blaschke, *Dissertation*, Münster **1998**; T. Repo, M. Klinga, I. Mutikainen, Y. Su, M. Leskelä, M. Polamo, *Acta Chem. Scand.* **1996**, 50, 1116.

²¹ M. A. Schmid, H. G. Alt, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 514, 45; N. W. Alcock, H. J. Clase, D. J. Duncalf, S. L. Hart, A. McCamley, P. J. McCormack, P. C. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 605, 45.

²² A. Antiñolo, I. Lopez-Solera, I. Orive, A. Otero, S. Prashar, A. M. Rodriguez, E. Villaseñor, *Organometallics* **2001**, 20, 71; s. auch Y. Yamaguchi, N. Suzuki, A. Fries, T. Mise, H. Koshino, Y. Ikegami, H. Ohmori, A. Matsumoto, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 283; T. Imori, T. D. Tilley, *Polyhedron* **1994**, 15/16, 2231; J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, 48/49, 253; D. Stern, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9558; T. Mise, S. Miya, H. Yamazaki, *Chem. Lett.* **1989**, 1853.

²³ In dieser Arbeit wird aufgrund der besseren Löslichkeit auf Cyclopentadienylnatrium (**9**) zurückgegriffen.

Das so erhaltene Ligandgerüst wird daraufhin mit *n*-Butyllithium zweifach deprotoniert und mit dem Zirconiumtetrachlorid-THF-Addukt (**6**) umgesetzt, um das Dichlorormetallocen **14** zu erhalten.

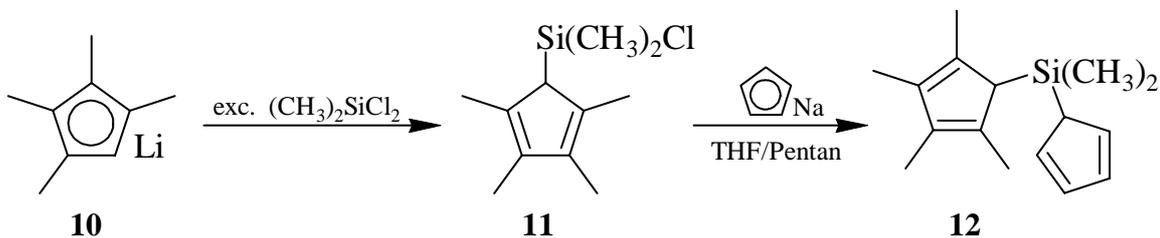


Abb. 2-7: Synthese des *ansa*-Liganden Dimethylcyclopentadienyl(tetramethylcyclopentadienyl)silan (**12**).

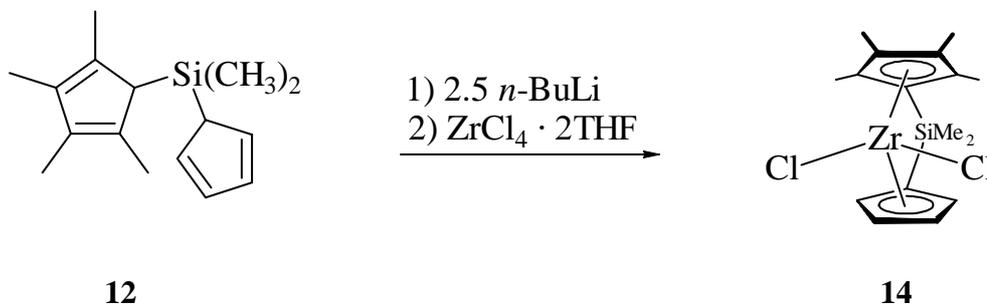


Abb. 2-8: Umsetzung des Liganden **12** zur Dichlorometallocen-Verbindung **14**.

Die Umsetzung der Dichlorometallocene mit *Butadienmagnesium* (**5**) erfolgt durch Versetzen eines 1 : 1-Gemenges der beiden Feststoffe mit Toluol bei einer Temperatur von -78°C . Bei dieser Temperatur erfolgt eine Reaktion nur sehr langsam, deshalb wird die Suspension langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Durch Abfiltrieren des entstandenen Magnesiumchlorids und wiederholter Lagerung der konzentrierten toluolischen Lösung bei -20°C lassen sich die (Butadien)metallocen-Komplexe **19-22** in Ausbeuten von mehr als 80 % auskristallisieren.

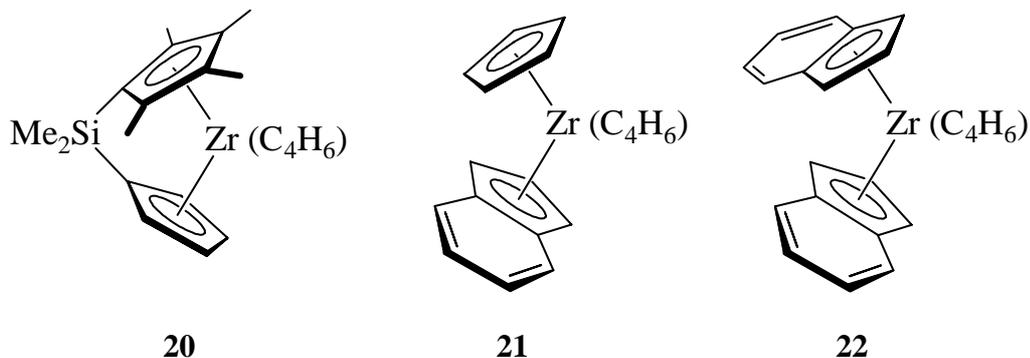


Abb. 2-9: In dieser Arbeit synthetisierte (Butadien)metallocen-Komplexe **20-22**.

Alle (Butadien)metallocen-Verbindungen liegen in Lösung als *s-cis/s-trans*-Gemische vor. Bei Umsetzen der beiden C_5 -symmetrischen Verbindungen Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid (**14**) und Cyclopentadienyl(indenyl)zirconiumdichlorid (**17**) entstehen dabei zwei verschiedene *s-cis*-Isomere, die man – etwas abseits der herkömmlichen Verwendung dieser Begriffe – als *exo*- und *endo*-Isomer bezeichnen kann. Dabei ist hier der Begriff *exo* jeweils für dasjenige Isomer verwendet worden, dessen „Öffnung“ des *s-cis*-Liganden auf den „unsubstituierten“ Cyclopentadienyl-Liganden weist. Die oben erwähnte *supine/prone*-Nomenklatur wird hier nicht verwendet, da diese streng genommen nur für echte Halbsandwich-Komplexe gilt. Die resultierenden zwei respektive drei Isomere lassen sich bei ausreichend tiefer Temperatur anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren unterscheiden. Die folgende Tabelle zeigt die gefundenen Ergebnisse.

L_2Zr^a	<i>s-cis</i> : <i>s-trans</i>	<i>exo</i> : <i>endo</i>	T/K	Gesamtausbeute
$(C_5H_5)_2Zr^3$ (19)	55 : 45	-	220	88 %
$Me_2Si(C_5Me_4)(C_5H_4)Zr$ (20)	60 : 40	55 : 45	233	83 %
$(C_5H_5)(Indenyl)Zr$ (21)	68 : 32	25 : 75	218	84 %
$(Indenyl)_2Zr$ (22)	35 : 65	-	243	91 %

^a gemessen in Toluol- d_8

Tab. 2-1: Ergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen an den (Butadien)metallocen-Komplexen **19-22**.

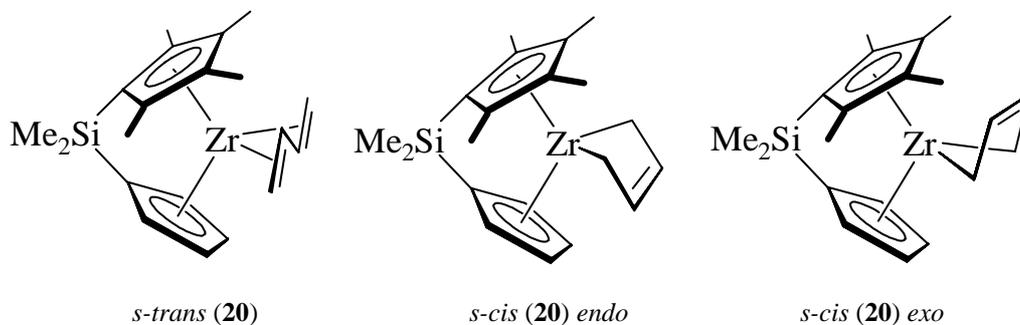


Abb. 2-10: Isomere des Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)-(butadien)zirconiums (**20**).

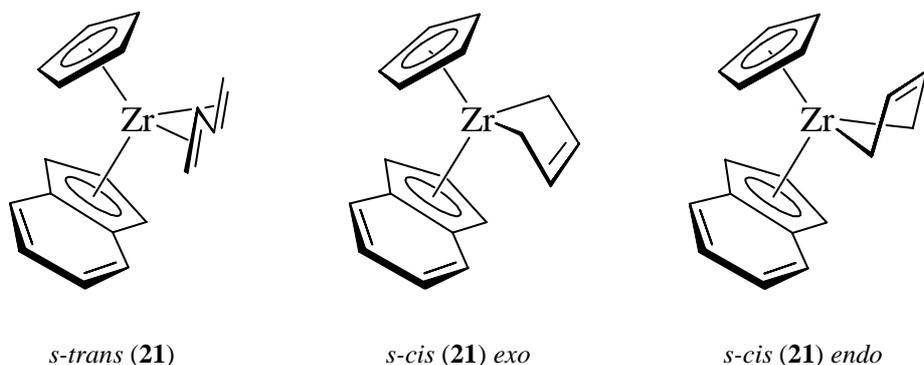


Abb. 2-11: Isomere des Cyclopentadienyl(indenyl)(butadien)zirconiums (**21**).

Die Signallagen der Butadien-Protonenresonanzen sind stark vom jeweiligen Metallocen-Fragment abhängig, die Indenyl-Liganden der Metallocene **21** und **22** zeigen hier einen besonders großen Effekt. Die Hochfeldverschiebung der Resonanzen des anti-Butadien-Protons in *endo-21* und *s-cis-22* um jeweils ca. 0.5 ppm, gegenüber entsprechenden, verbrückten Komplexen²⁴ wie **VII** und **VIII**, ist auf die freie Drehbarkeit der Indenyl-Liganden zurückzuführen.

L ₂ M		meso- <u>H</u>	syn- <u>H</u>	anti- <u>H</u>	
(C ₅ H ₅) ₂ Zr ²⁵	<i>s-cis</i>	4.85	3.15	-0.70	
	<i>s-trans</i>	2.90	3.20	1.20	
<i>rac</i> -Me ₂ Si(1-Indenyl) ₂ Zr ²⁴ (VII)	<i>s-cis</i>	4.41	2.41	-0.12	
		3.67	2.28	-1.44	
Me ₂ C(C ₅ H ₄)(1-Indenyl)Zr ²⁴ (VIII)	<i>s-cis</i>	5.20	3.14	-0.82	
		4.10	2.03	-1.31	
Me ₂ Si(C ₅ Me ₄)(C ₅ H ₄)Zr (20)	<i>exo</i>	4.74	3.05	-0.96	
	<i>endo</i>	4.79	3.11	-0.64	
	<i>s-trans</i>		2.94	3.04	1.30
			1.99	2.73	1.04
(C ₅ H ₄)(Indenyl)Zr (21)	<i>exo</i>	4.55	2.87	-0.83	
	<i>endo</i>	4.30	3.10	-1.98	
	<i>s-trans</i>		2.64	3.30	1.10
			-0.62	2.69	1.05
(Indenyl) ₂ Zr (22)	<i>s-cis</i>	4.38	2.68	-1.80	
	<i>s-trans</i>	0.61	2.71	0.87	

Tab. 2-2: ¹H-NMR-Resonanzen der Dienliganden einiger (Butadien)metallocen-Verbindungen.

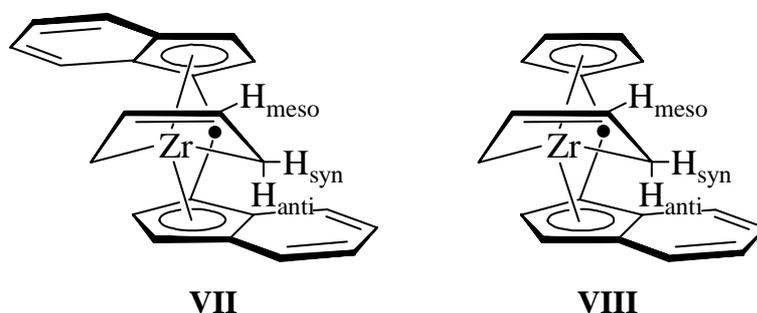
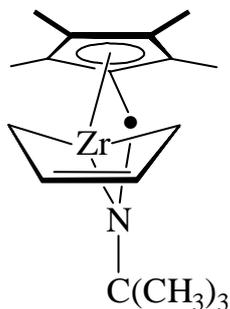


Abb. 2-12: Von Dahlmann dargestellte ansa-(Butadien)metallocene ● = SiMe₂ (**VII**), ● = CMe (**VIII**).

²⁴ Marc Dahlmann, *Dissertation*, Münster **1999**.

²⁵ G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3300.

Die freie Drehbarkeit der Indenyl-Reste bewirkt auch, daß die Symmetrie der beiden Systeme **21** und **22** gegenüber den verbrückten Systemen **VII** und **VIII** erhöht ist, was zu einer geringeren Anzahl möglicher Bindungsisomeren führt (3 statt 4 in **21/VIII** bzw. 2 statt 3 in **22/VII**).



IX

• = SiMe₂

Bemerkenswert ist der hohe Anteil der *s-trans*-Isomeren in **21** und **22**, während bei den verbrückten Systemen **VII** und **VIII** nur *s-cis*-Isomere nachgewiesen werden können. Ob dies ebenfalls durch die größere Flexibilität der Systeme erklärt werden kann ist nicht eindeutig festzulegen. Ein weiteres Beispiel liefert der Vergleich zwischen **20** und dem ebenfalls von *Dahlmann*²⁴ dargestellten *constrained-geometry*-Zirconium-System **IX**. Bei **IX** konnten zwar die beiden verschiedenen *s-cis*-Isomere identifiziert werden, aber kein *s-trans*-Isomer. Hier sind die sterischen Verhältnisse in etwa vergleichbar,

aber der Amido-Ligand in **IX** führt zu einer veränderten elektronischen Umgebung des Metall-Zentrums. Es ist hier viel elektronenreicher, so daß dieser Faktor als Begründung für das Nichtvorhandensein der *s-trans*-Verbindung herangezogen werden kann.

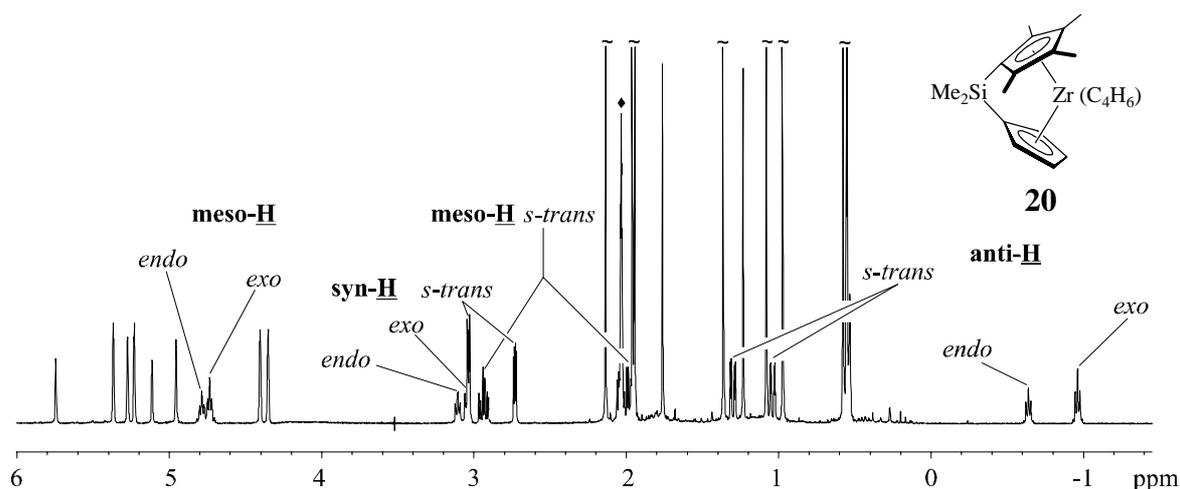


Abb. 2-13: ¹H-NMR-Spektrum von **20** bei -40°C in Toluol-d₈, ◆ = Restprotonensignal des Lösungsmittels (die Signale der Cyclopentadienyl-Protonen und der Methylgruppen sind nicht gekennzeichnet).

Die Zuordnung der *s-cis*-Isomere von **20** und **21** wird durch NOE-Differenz-NMR-Experimente ermöglicht. Die charakteristischen NOEs sind im Falle von **20** zwischen den Methyl-Protonen des Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden und den meso- (*exo*-Isomer) bzw. den anti-Butadien-Protonen (*endo*-Isomer) zu finden. Bei **21** ist der Effekt zwischen den Cyclopentadienyl-Protonen und den anti-Butadien-Protonen des *exo*-Isomers am besten zu erkennen. Die folgende Abbildung verdeutlicht diese Einflüsse.

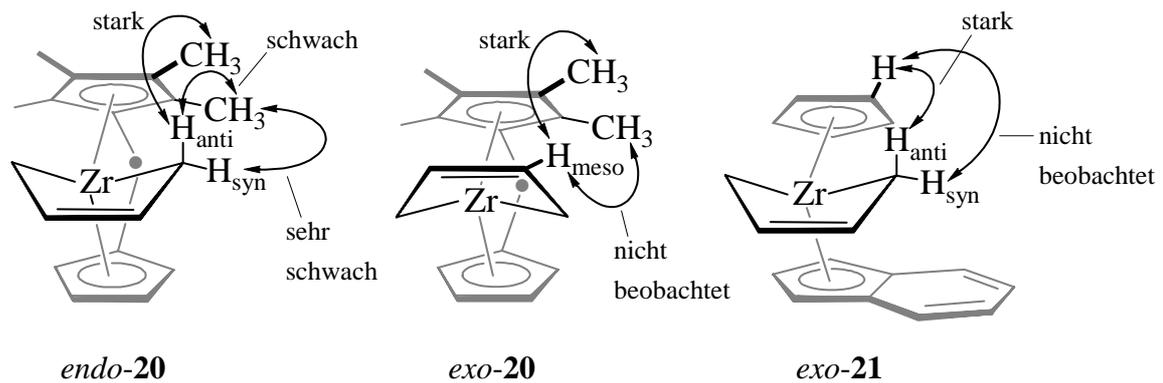


Abb. 2-14: Charakteristische NOEs bei *endo-20*, *exo-20* und *exo-21*.

Anhand des Raumtemperaturspektrums von Verbindung **21** kann man die Verhältnisse im *s-trans*-Liganden gut erklären, da hier die Signale weit aufspalten. Man erkennt $^2J_{\text{HH}}$ -, $^3J_{\text{HH}}$ -, $^4J_{\text{HH}}$ - und sogar $^5J_{\text{HH}}$ -Kopplungen zwischen den einzelnen Dien-Protonen. Die beiden "Seiten" der Dien-Einheit sind eindeutig zu differenzieren. Die beiden *syn*-Protonen zeigen die dddd-Aufspaltung eines ABCMX-Spinsystems. Die typische $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung eines *syn*-Protons zu einem *meso*-Proton liegt hier bei ca. 7 Hz, die $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung zu den entsprechenden *anti*-Proton beträgt ca. 3.5 Hz. Zusätzlich sieht man noch eine $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung zum zweiten *meso*-Proton (ca. 1.2 Hz) und eine $^5J_{\text{HH}}$ -Kopplung zwischen den beiden *syn*-Protonen von 0.5 Hz. In der folgenden Abbildung liegt der Cyclopentadienyl-Ligand oberhalb des Diens und der Indenyl-Ligand unterhalb. Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben, Kopplungskonstanten in Hertz.

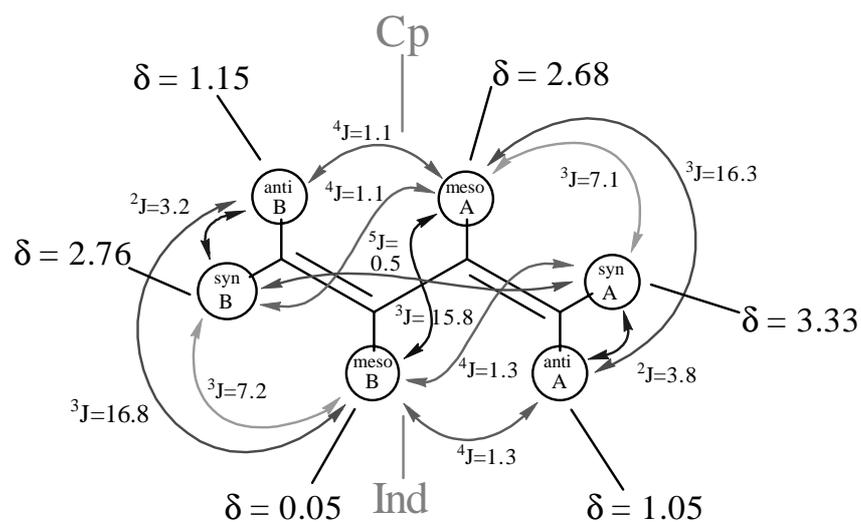


Abb. 2-15: Chemische Verschiebungen und Kopplungen der Dien-Protonen in *s-trans* **21**.

Die *anti*-Protonen der Butadien-Einheit sind als ddd-Muster eines ABMX-Spinsystems zu erkennen und zeigen $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungen zu den *syn*-Kernen (s. oben), $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen zu den *meso*-Protonen von ca. 16.5 Hz und $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen von ebenfalls ca. 1.2 Hz zu den Nachbar-*meso*-Kernen. Die *meso*-Protonen liegen wie die *syn*-Protonen als dddd-Systeme vor. Eine der Kopplungen zu den Nachbar-*anti*- oder Nachbar-*syn*-Kernen ist nicht aufgelöst, die andere zeigt eine Kopplung von ca. 1.2 Hz (s.o.). Die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante zwischen den *meso*-Kernen liegt bei 15.8 Hz. Die folgende Tabelle faßt diese Ergebnisse noch einmal zusammen.

δ	Spinsystem	Proton	Kopplungen in Hertz			
3.33	dddd	<i>syn</i> -A	$^3J_{\text{HH}} = 7.1$	$^2J_{\text{HH}} = 3.8$	$^4J_{\text{HH}} = 1.3$	$^5J_{\text{HH}} = 0.5$
2.76	dddd	<i>syn</i> -B	$^3J_{\text{HH}} = 7.2$	$^2J_{\text{HH}} = 3.2$	$^4J_{\text{HH}} = 1.1$	$^5J_{\text{HH}} = 0.5$
2.68	dddd	<i>meso</i> -A	$^3J_{\text{HH}} = 16.3$	$^3J_{\text{HH}} = 15.8$	$^3J_{\text{HH}} = 7.1$	$^4J_{\text{HH}} = 1.1$
1.15	ddd	<i>anti</i> -B	$^3J_{\text{HH}} = 16.8$	$^2J_{\text{HH}} = 3.2$	$^4J_{\text{HH}} = 1.1$	
1.05	ddd	<i>anti</i> -A	$^3J_{\text{HH}} = 16.3$	$^2J_{\text{HH}} = 3.8$	$^4J_{\text{HH}} = 1.3$	
0.05	dddd	<i>meso</i> -B	$^3J_{\text{HH}} = 16.8$	$^3J_{\text{HH}} = 15.8$	$^3J_{\text{HH}} = 7.2$	$^4J_{\text{HH}} = 1.3$

Tab. 2-3: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Dien-Protonen in *s-trans* **21**.

2.3 Festkörperstrukturen

Die Strukturen der drei in dieser Arbeit dargestellten (Butadien)metallocen-Verbindungen im Festkörper konnten durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Verbindung **20** kristallisiert bei -20°C aus toluolischer Lösung als ein Gemisch zweier Moleküle mit fehlgeordneten *s-cis*-Liganden aus (ca. 75/25, *exo/endo*). Die C-C-Bindungsabstände der terminalen Bindungen (C1-C2 und C3-C4) sind dabei mit $1.421(5)$ Å deutlich länger, als die interne C-C-Bindung (C2-C3) mit $1.286(7)$ Å. Die Abstände der internen C-Atome zum Zentralmetall (Zr-C2 und Zr-C3) liegen bei $2.459(3)$ Å, gegenüber Bindungslängen von $2.399(3)$ Å vom Metallatom zu den terminalen C-Atomen (Zr-C1 und Zr-C4). Abb. 2-16 zeigt eine Seitenansicht der Struktur. Man erkennt deutlich die *s-cis*-Konfiguration des Dienliganden. Die Kohlenstoffatome C1 bis C4 liegen in einer Ebene, die „Öffnung“ des Liganden weist auf den unsubstituierten Cyclopentadienylliganden, es handelt sich also um das *exo*-Isomer. Aufgrund des geringen Anteils des *endo*-Isomers im Kristall kann eine exakte Diskussion seiner Bindungsparameter nicht stattfinden, es zeigen sich aber dieselben Trends (s. Anhang).

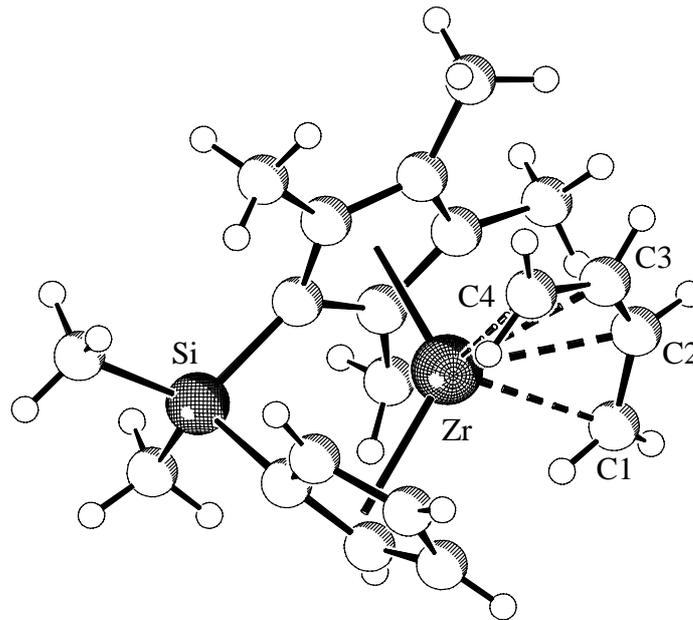


Abb. 2-16: Struktur von **20** im Festkörper (*exo*-Isomer).

Die Struktur des (Butadien)metallocens **21** zeigt ebenfalls die typische *s-cis*-Konfiguration (s. Abb. 2-17). Im Kristall liegt etwa ein Drittel der Moleküle mit fehlgeordnetem *s-trans*-Dienliganden vor, ein zweites *s-cis*-Isomer kann nicht gefunden werden. Die *s-trans*-Geometrie wird aber aufgrund zu großer Fehler nicht diskutiert (s. Anhang). Die Orientierung des *s-cis*-Dienliganden ist in diesem Falle entgegengesetzt derjenigen, die im Kristall von

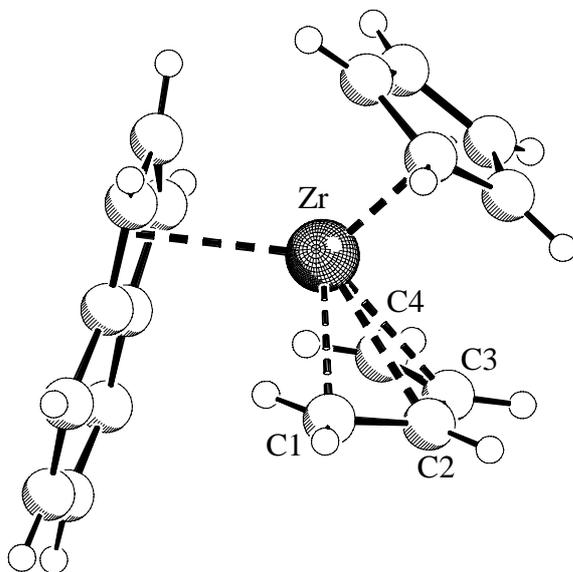


Abb. 2-17: Struktur des Metallocens **21** im Festkörper (*endo*-Isomer).

Verbindung **20** gefundenen wurde (vgl. Abb. 2-16). Man erkennt, daß hier die „Öffnung“ des Butadiens in Richtung des Indenyl-Liganden weist, es handelt sich also um das *endo*-Isomer. Deutlich zu erkennen ist auch die Anordnung des Butadiens oberhalb des annelierten Benzolrings des Indenylliganden, womit sich die starke Hochfeldverschiebung der *anti*-Protonenresonanzen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deckt. Man findet also eine gute Übereinstimmung zwischen Festkörperstruktur und Konformation in Lösung. Die Bindungslängen zwischen dem Zentralatom und den terminalen Kohlenstoffatomen des Dienliganden liegen hier bei 2.324(5) Å (Zr-C1) und 2.363(4) Å (Zr-C4), die zu den internen Kohlenstoffatomen bei 2.468(4) Å (Zr-C3) und 2.501(5) Å (Zr-C2). Die Bindungslängen im

Dienliganden zeigen wie schon bei **20** das typische lang-kurz-lang-Muster der *s-cis*-Konfiguration, sie betragen hier 1.400(7) Å (C1-C2), 1.356(7) Å (C2-C3) und 1.414(6) Å (C3-C4). Der Indenyl-Ligand liegt in dieser Struktur eher η^3 -gebunden vor. Die Methinkohlenstoffatome (C1-C3) liegen in Abständen von 2.574(4) Å, 2.539(4) Å und 2.517(4) Å vom Metallzentrum entfernt, während die quartären Kohlenstoffatome (C3a und C7a) Bindungslängen von 2.750(4) Å und 2.721(4) Å besitzen.

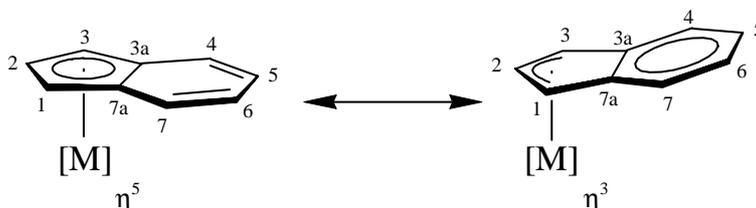


Abb. 2-18: "Ring-slippage" von Indenyl-Liganden.

Dieser Wechsel der Haptizität bei Indenylsystemen ist schon häufig beobachtet worden, er wird allgemein als "ring-slippage" bezeichnet²⁶ (s. Abb. 5-18).

Bei Komplex **22** ist gegenüber den Verbindungen **20** und **21** nur das reine *s-cis*-Isomer im Kristall zu finden. Die Bindungsparameter des Dienliganden sind die gleichen wie sie schon in den beiden anderen Systemen gefunden wurden. In den Darstellungen (s. Abb. 2-19) erkennt man deutlich die antiparallele Anordnung der Indenyl-Liganden und die Orientierung des Dienliganden, der mit seiner „offenen“ Seite auf den annelierten Benzolring eines Indenyl-Ringes weist.

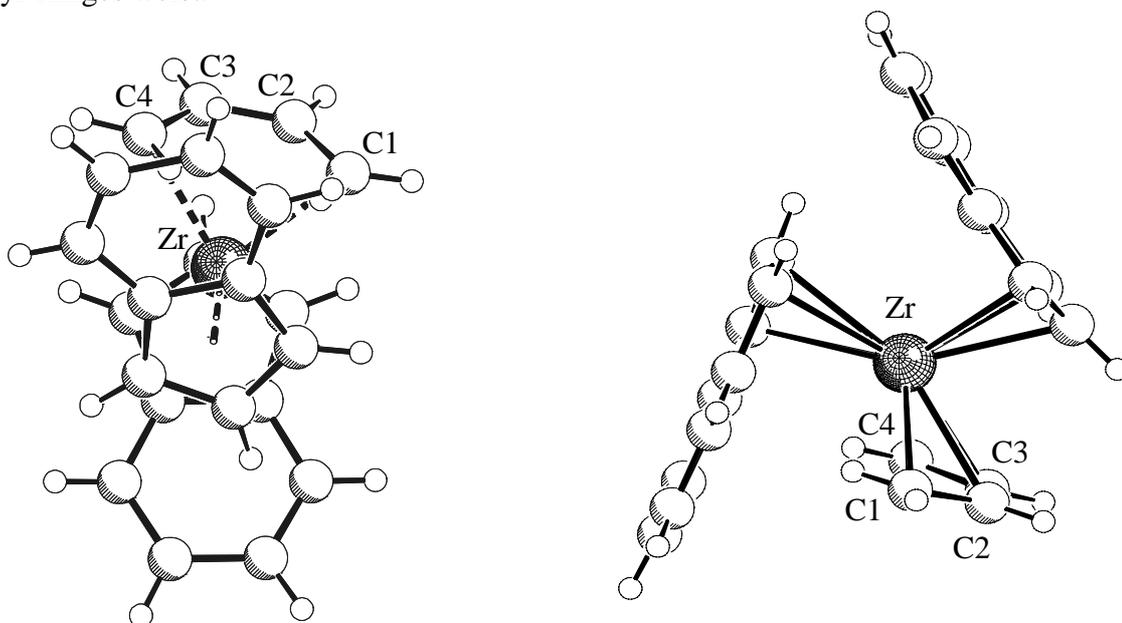


Abb. 2-19: Kristallstruktur des Bis(indenyl)(butadien)zirconiums (**22**) aus zwei verschiedenen Blickwinkeln.

²⁶ J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 307.

Die Bindungen zwischen Metall und terminalen Kohlenstoffatomen des Dienliganden sind mit 2.324(5) Å (Zr-C1) bzw. 2.325(5) Å (Zr-C4) etwas kürzer als die zwischen dem Metall und den internen Methin-Kohlenstoffatomen, die bei 2.495(5) Å (Zr-C2) bzw. 2.499(5) Å (Zr-C3) liegen. Die Abstände der Atome im Dienliganden zeigen wie schon in **20** und **21** eine deutliche lang-kurz-lang-Alternanz, mit Atomabständen von 1.420(7) Å (C1-C2), 1.383(6) Å (C2-C3) und 1.434(7) Å (C3-C4). Die Indenylliganden liegen wie in **21** η^3 -gebunden vor. In Abb. 2-19 ist das in der rechten Darstellung durch die drei gezeichneten Bindungen vom Zirconium-Zentrum zu den Methin-Kohlenstoffatomen der Indenylliganden angedeutet. Die Distanzen zwischen quartären Kohlenstoffatomen und Metall liegen zwischen 2.701(5) Å und 2.738(5) Å, im Gegensatz dazu sind die Bindungen zu den Methin-Kohlenstoffatomen mit 2.498(5) Å bis 2.560(5) Å erheblich kürzer.

Die folgende Tabelle faßt noch einmal die wichtigsten gefundenen Bindungsparameter zusammen. Für **19** sind nur die Parameter der *s-cis*-Verbindung angegeben^{3,4}.

	<i>s-cis-19</i>	20	21	22
Zr-C1	2.332(5)	2.399(3)	2.324(5)	2.324(5)
Zr-C4			2.363(4)	2.325(5)
Zr-C2	2.491(6)	2.459(3)	2.501(5)	2.495(5)
Zr-C3			2.468(4)	2.499(5)
C1-C2	1.391(9)	1.421(5)	1.400(7)	1.420(7)
C3-C4			1.414(6)	1.434(7)
C2-C3	1.365(9)	1.286(7)	1.356(7)	1.383(6)

Tab. 2-4: Bindungsparameter in den gefundenen Festkörperstrukturen der dargestellten (Butadien)metallocene.

2.4 Fazit

Mit den (Butadien)metallocen-Komplexen **20**, **21** und **22** konnten drei neue Vertreter dieser Verbindungsklasse in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden. Alle drei Verbindungen liegen in toluolischer Lösung als Gemische der *s-cis*- und *s-trans*-Isomeren vor. Im Falle von **20** und **21** können zwei *s-cis*-Strukturisomere nachgewiesen werden, die sich in der Orientierung des Butadienliganden relativ zum Ligand(en)gerüst unterscheiden. Durch Röntgenstrukturanalyse konnten die Festkörperstrukturen der drei Komplexe ermittelt werden. In allen findet sich überwiegend die *s-cis*-Konfiguration des Butadienliganden. Im Kristall von **20** sind die beiden isomeren *s-cis*-Verbindungen vorhanden, bei **21** findet sich zusätzlich auch etwa ein Drittel des *s-trans*-Isomers.

3 (BUTADIEN)METALLOCEN/ $B(C_6F_5)_3$ -BETAINE

3.1 Einleitung

Wie schon in Kapitel 1 erwähnt, haben (Butadien)metallocen/ $B(C_6F_5)_3$ -Betaine als homogene Einkomponenten-Olefinpolymerisationskatalysatoren in den letzten Jahren eine besondere Aufmerksamkeit erhalten¹. Diese Systeme werden im allgemeinen durch Reaktion äquimolarer Mengen der Butadien-Verbindung und Tris(pentafluorphenyl)boran in toluolischer Lösung bei Raumtemperatur synthetisiert. Dabei wird das Betain innerhalb von wenigen Minuten gebildet. Struktur und Eigenschaften solcher Betaine sind eingehend von *Karl*² und *Dahlmann*³ untersucht worden. Besonders auffällig ist bei den untersuchten Systemen die hohe Selektivität der Boran-Addition. In den meisten Fällen resultiert nur ein einziges Diastereomer, unabhängig von der Symmetrie des Metallocenfragments. So ergibt z.B. die Umsetzung von Isopropyliden(cyclopentadienyl)(1-indenyl)(butadien)zirconium (**VIII**) mit Tris(pentafluorphenyl)boran in Toluol bei Raumtemperatur nur eins von vier möglichen Betainen, die aufgrund der C_1 -Symmetrie möglich wären. Man erkennt hier eine (Z)-Konfiguration der π -Allylborat-Einheit, wenn man zusätzlich noch eine (E)-Konfiguration der Allyleinheit in Betracht zieht, erhöht sich die Zahl der möglichen Strukturen sogar auf acht. Gefunden wird jedoch ausschließlich die gezeigte Struktur³ **X**.

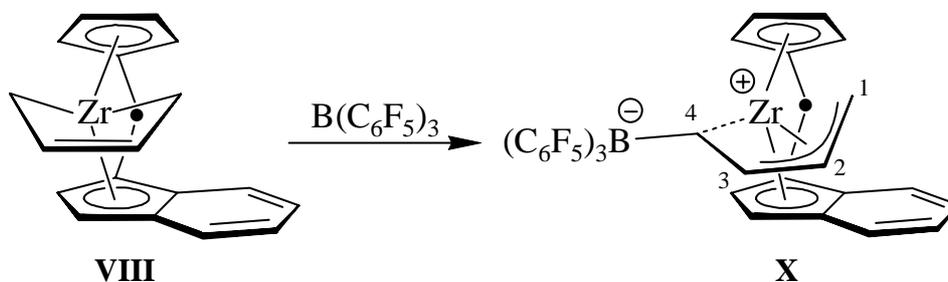


Abb. 3-1: Reaktion von **VIII** mit Tris(pentafluorphenyl)boran, • = $C(CH_3)_2$.

In der (Z)-Konfiguration ist der Boratrest eher vom Metallzentrum weg orientiert, weshalb sich das System durch eine Annäherung des Kohlenstoffatoms \underline{C} -4 an das elektronenarme Metallzentrum stabilisiert ($Zr-\underline{C}$ -4 = 2.498(3) Å). Diese Annäherung wird als elektrostatische

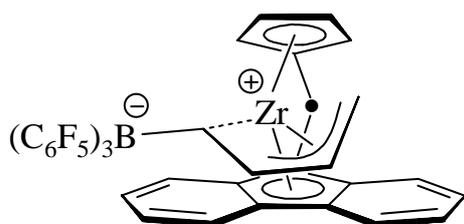
¹ G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34(4), 309, und dort zitierte Literatur.

² J. Karl, *Dissertation*, Münster **1997**.

³ M. Dahlmann, *Dissertation*, Münster **1999**.

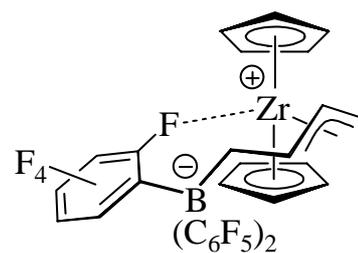
Ionenpaar-Wechselwirkung⁴ bzw. als hyperkonjugative, agostische Wechselwirkung⁵ beschrieben. Charakteristisch sind für diese Konfiguration die 1H -NMR-Resonanzen der Protonen $\underline{H-4}/\underline{H-4}'$, die typischerweise bei -0.50 ppm bis -0.75 ppm liegen.

Der Mechanismus der Betainbildung wurde ebenfalls untersucht³, am wahrscheinlichsten erscheint eine Reaktion des Tris(pentafluorphenyl)borans mit der *s-cis*-Konfiguration des Butadienliganden, die zuerst, unter kinetischer Kontrolle, zu der für **XI** gefundenen

**XI**

(*Z*)-konfigurierten Allylborat-Einheit führt. Bei Erwärmen der Reaktionslösung isomerisiert diese über einen ($Zr-C-3$)- σ -Allylbindungsmodus jedoch meist zum thermodynamisch begünstigten (*E*)-konfigurierten Produkt. Einige Beispiele zeigen, daß auch die (*Z*)-konfigurierte Form das stabile Endprodukt einer Reaktion bei Raumtemperatur sein kann (wie bei **X**, s.o., oder

XI). Die Mehrzahl der (Butadien)metallocen/ $B(C_6F_5)_3$ -Betaine liegt bei Raumtemperatur aber als System mit (*E*)-konfigurierter π -Allylborat-Einheit vor, das sich über die intramolekulare Koordination eines *ortho*-Fluoratoms an das Metallzentrum stabilisiert⁶ (am Beispiel **III** zu erkennen, s. auch Kapitel 1). Diese Koordination ist hochdynamisch und an den ^{19}F -NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen zu erkennen. Bei Raumtemperatur zeigen die ^{19}F -NMR-Spektren dieser Verbindungen drei Signale im Verhältnis 6:3:6 bei ca. -130 ppm, -160 ppm und -165 ppm, alle *ortho*-Fluoratome, *meta*-Fluoratome und *para*-Fluoratome sind also chemisch äquivalent. Dieses Bild ändert sich beim Abkühlen, die Signale werden erst breit, dann erscheinen neue Signale. Ab ca. $-20^\circ C$ ist jegliche Dynamik der Allylborateinheit ausgefroren und es kann meist ein kompletter Satz von 15 verschiedenen Resonanzsignalen detektiert werden. Eines dieser Signale ist dabei signifikant zu höherem Feld verschoben und erscheint bei ca. -210 ppm. Es wird einem an das Metallzentrum koordinierenden *ortho*-Fluoratom zugeordnet^{2,3,6}.

**III**

⁴ J. Karl, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, F. Bickelhaupt, M. Schreuder, O. S. Akkermann, P. Binger, J. Stannek, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2914; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2771.

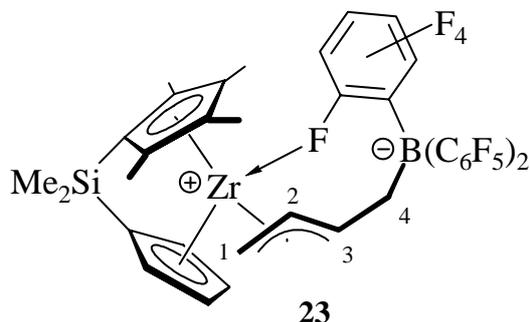
⁵ A. H. Cowley, G. S. Hair, B. G. McBurnett, R. A. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1999**, 437.

⁶ Diese Art der Koordination ist schon bei einigen Systemen beschrieben worden: W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1405; T. G. Richmond, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 105, 221; R. J. Kulwicz, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 99, 89; H. Plenio, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3363.

3.2 Selektivitätsuntersuchungen bei der Betain-Bildung

Um eine eventuelle Bevorzugung einer der Konfigurationen bei Reaktion der (Butadien)-metallocenkomplexe **20-22** mit Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) nachzuweisen, wurden die Betaine **23-25** *in situ* generiert und NMR-spektroskopisch vermessen. Bei Reaktion von Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium (**20**) und Cyclopentadienyl(indenyl)(butadien)zirconium (**21**) mit C_s -symmetrischem Ligandengerüst ist die Bildung von zwei Diastereomeren möglich, wenn man die (E)/(Z)-Konfiguration auch noch als variabel betrachtet, können insgesamt vier isomere Verbindungen entstehen. Bei Reaktion des, ähnlich des Stammsystems **19**, C_{2v} -symmetrischen Bis(indenyl)(butadien)zirconiums (**22**) ist nur die Unterscheidung von (E)- und (Z)-Konfiguration der π -Allylborat-Einheit möglich. Die Untersuchung konzentriert sich auf die unter thermodynamischer Kontrolle entstehenden Produkte, die bei der Reaktion der beiden Komponenten bei Raumtemperatur entstehen.

Die Reaktion zwischen dem (Butadien)metallocen **20** und Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) läuft am selektivsten ab. Es wird nur ein Isomer des Betains **23** beobachtet. Dieses besitzt eine (E)-konfigurierte π -Allylborat-Einheit, was, wie oben beschrieben, durch Tieftemperatur- ^{19}F -NMR-Untersuchungen belegt werden kann. Bei Raumtemperatur zeigt das eindimensionale ^{19}F -NMR-Spektrum drei Signale bei -130.6 ppm, -159.9 ppm und -163.0 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 6:3:6. Diese Signale werden entsprechend den *ortho*-, *para*- und *meta*-Fluoratomen zugeordnet. Kühlt man die Lösung aber auf $-60^\circ C$ ab, so zeigt sich ein anderes Bild (s. Abb.: 3-2). Man erkennt 14 gut separierte Signale, wovon eins doppelte Intensität besitzt. Fünf der *ortho*-Fluor-Resonanzen liegen im Bereich zwischen -124 ppm und -136 ppm. Eine weitere Gruppe von Signalen liegt zwischen -156 ppm und -166 ppm, hier befinden sich die Resonanzen der *meta*- und *para*-Fluoratome. Ein einzelnes Signal findet sich bei -203.2 ppm. Dieses wird, wie oben beschrieben, dem koordinierenden *ortho*-Fluorkern zugeordnet.



Das 1H -NMR-Spektrum dieses Betains zeigt alle typischen Merkmale einer (E)-Allylborat-Einheit. Besonders auffällig ist die Hochfeldverschiebung des Protons $H-2$ gegenüber dem Proton $H-3$. Dies spricht dafür, daß in **23** die "Spitze" des π -Allylrestes auf den Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden weist, es sich also um das *exo*-Isomer handelt.

Die Verschiebungen liegen zwar mit 5.54 ppm (H-2) und 5.62 ppm (H-3) eng beieinander, wie sich aber später noch zeigt⁷, ist der Trend $\delta(\underline{H}\text{-}3) > \delta(\underline{H}\text{-}2)$ typisch für die gezeigte *exo*-Anordnung der π -Allyl-Einheit bei diesem Metallocen-Fragment.

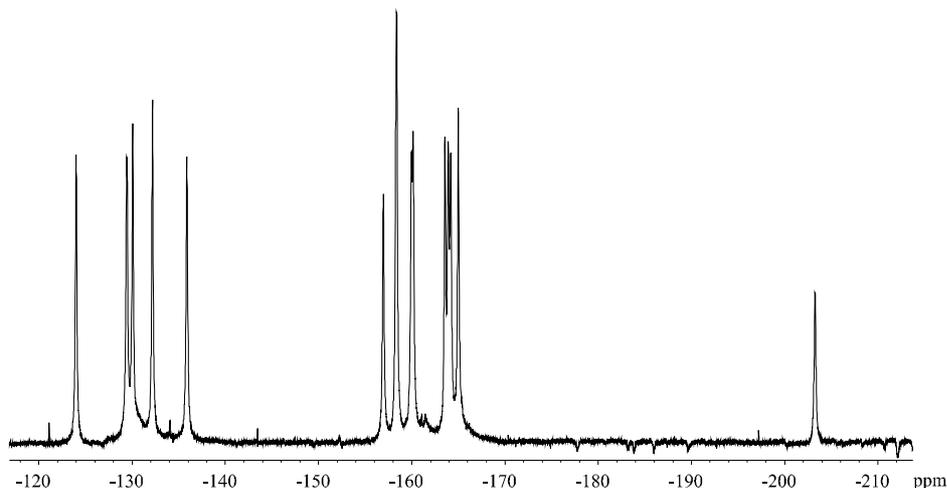


Abb. 3-2: ¹⁹F-NMR-Spektrum von **23** bei einer Temperatur von –60°C in Toluol-d₈.

Belegt werden kann diese Anordnung mithilfe der NOE-Differenz-NMR-Spektroskopie. Es zeigen sich bei selektiver Einstrahlung auf die Protonenresonanzfrequenz einer Methylgruppe des Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden deutliche positive NOE-Effekte bei der Resonanzlage des Protons H-2 (s. Abb. 3-3). Eine entsprechende Antwort des Protons H-3 wird nicht beobachtet.

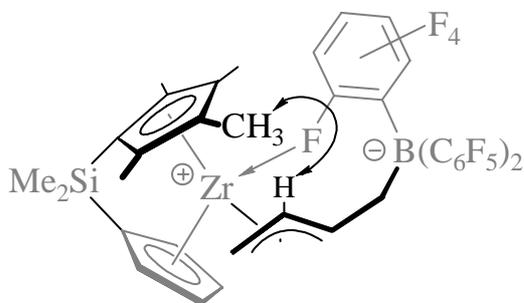


Abb. 3-3: Beobachtete NOEs in **23**.

Durch die Reaktion von **21** mit Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) erhält man das Betain **24**. Allerdings lassen sich im Vergleich zu **23** in diesem Fall schon im Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrum zwei verschiedene isomere Verbindungen (**24 A** und **24 B**) im Verhältnis von nahezu 1:1 unterscheiden. Die Signale beider Verbindungen weisen die typischen Muster einer π -Allylborat-Einheit auf. In diesem Fall ist eine Mischung aus *exo*- und *endo*-Diastereomer des Betains **24** vorhanden, in der ein Diastereomer mit der "Spitze" der π -Allyl-Einheit auf den Cyclopentadienylliganden und das andere mit der "Spitze" auf den Indenylliganden weist (s. Abb. 3-4). Einige ¹H-Resonanzen der π -Allylborat-Einheit zeigen eine starke Beeinflussung durch den Anisotropiekegel des frei

⁷ Siehe z.B. Kapitel 5 und 6.

drehbaren Indenylrestes. Das Signal des Protons $\underline{H-2}$ im *exo*-Diastereomer ist mit 3.59 ppm stark zu hohem Feld verschoben (verglichen mit dem Stammsystem **III**, wo das Resonanzsignal bei 5.88 ppm liegt). Die stärkste Beeinflussung beim *endo*-Diastereomer zeigt das Proton $\underline{H-1'}$, dessen Resonanzsignal bei -1.66 ppm erscheint (bei **III** = 1.47 ppm).

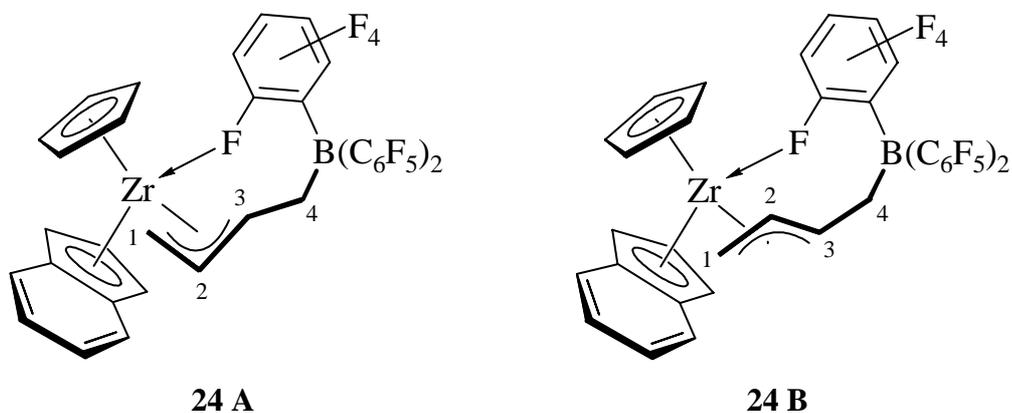


Abb. 3-4: Die beiden diastereomeren Betaine **24 A** (*exo*) und **24 B** (*endo*).

Das Vorliegen einer (*E*)-konfigurierten π -Allylborat-Einheit kann wiederum durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie belegt werden. Die bei Raumtemperatur zu erkennenden drei Signale für die jeweils chemisch äquivalenten *ortho*-, *para*- und *meta*-Fluoratome bei -128.3 ppm, -159.0 ppm und -163.5 ppm verbreitern sich beim Abkühlen und spalten ab ca. -70°C in eine Vielzahl neuer Signale auf.

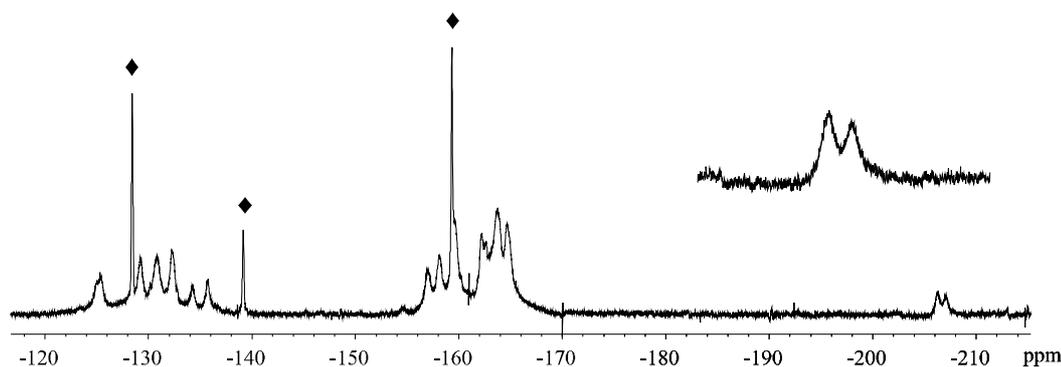
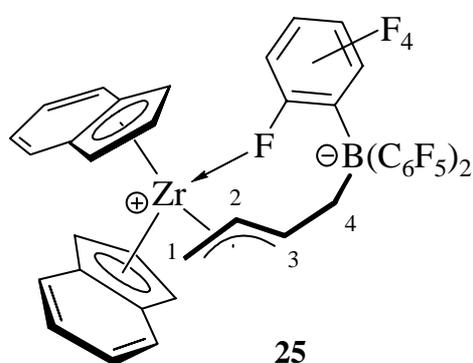


Abb. 3-5: ^{19}F -NMR-Spektrum von **24** bei 193K in Toluol- d_8 , ♦ = überschüssiges Tris(pentafluorphenyl)boran.

Die komplette Auflösung aller Signale ist bis zu einer Temperatur von -90°C nicht möglich, man erkennt jedoch deutlich, daß im Bereich von -205 ppm bis -210 ppm zwei verschiedene Signale in einem Verhältnis von nahezu 1:1 erscheinen (s. Abb. 3-5). Es sind also zwei verschiedene, koordinierende *ortho*-Fluorspezies vorhanden, wie sie in den oben gezeigten

Strukturen **24 A** und **24 B** auftreten. Daß die Signale selbst bei dieser tiefen Remperatur nicht aufschärfen ist ein Effekt des frei drehbaren Indenylliganden, der mit der Tris(pentafluorphenyl)borat-Einheit in sterischen Konflikt gerät und so eine stabile Koordination des *ortho*-Fluoratoms verhindert.

Der soeben geschilderte Effekt der frei drehbaren Indenylliganden auf die Koordination eines Fluorkerns an das Metallzentrum ist auch bei dem Betain **25** zu erkennen, das durch Reaktion von Bis(indenyl)(butadien)zirconium (**22**) mit Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) entsteht. Die bei Raumtemperatur scharfen Resonanzen im ¹⁹F-NMR-Spektrum bei -128.5 ppm (*ortho*-F), -159.9 ppm (*para*-F) und -163.8 ppm (*meta*-F) verbreitern sich beim Abkühlen, werden aber bis zu einer Temperatur von -80°C nicht aufgelöst. Man erkennt jedoch bei -202.8 ppm das breite Signal eines an das Metallzentrum koordinierenden *ortho*-Fluorkerns. Demnach liegt



auch hier eine (E)-konfigurierte π -Allylborat-Einheit vor. Der sterische Anspruch der Liganden am Metall beeinflusst nicht die Konfiguration der Allylborat-Einheit.

Wie schon bei **24** beobachtet zeigen die Ringstromeffekte der Indenylliganden im ¹H-NMR-Spektrum von **25** einen Einfluß auf die Resonanzsignale der Protonen der π -Allylborat-Einheit. Die Resonanzen der Protonen H-1 und H-1' sind beide stark zu hohem Feld verschoben. Sie erscheinen bei 0.19 ppm (H-1) und -1.78 ppm (H-1'), sind daher beide um mehr als 1.5 ppm zu höherem Feld verschoben als im Betain **24 A**. Die Signale der Kerne H-2 und H-3 sind ebenfalls zu hohem Feld verschoben. Sie liegen bei 4.37 ppm (H-2) bzw. 4.41 ppm (H-3) nah beieinander. Die folgenden Tabellen fassen die gefundenen Ergebnisse noch einmal zusammen. Zum Vergleich sind die Daten von zwei in der Literatur beschriebenen Systemen mit aufgeführt.

	23	24 A	24 B	25	X³	XI^{2,3}
<u>H</u> -1	2.28	1.78	1.45	0.19	0.94	1.85
<u>H</u> -1'	0.94	0.82	-1.66	-1.78	0.94	1.47
<u>H</u> -2	5.54	3.59	5.62	4.37	4.52	5.88
<u>H</u> -3	5.62	5.26	4.20	4.41	4.86	5.23
<u>H</u> -4	2.35	2.29	2.39	2.30	-0.57	2.56
<u>H</u> -4'	2.22	1.88	2.10	1.99	-0.74	2.25

Tab. 3-1: ¹H-NMR Verschiebungen der π -Allylborat-Einheit einiger (Butadien)metallocen/B(C₆F₅)₃-Betaine.

	23	24 A	24 B	25	X³	XI^{2,3}
<u>C</u> -1	56.4	58.6	63.6	72.1	62.8	52.7
<u>C</u> -2	137.3	131.2	135.8	130.5	135.2	131.8
<u>C</u> -3	120.4	133.3	127.6	139.0	109.9	123.8
<u>C</u> -4	24.5	28.6	n.d.*	28.3	≈ 22	28.5

* n.b. = nicht detektiert

Tab. 3-2: ¹³C-NMR Verschiebungen der π-Allylborat-Einheit einiger (Butadien)metallocen/B(C₆F₅)₃-Betaine.

Besonders auffällig ist der Unterschied der H-4- und H-4'-Resonanzen des Systems **X** bei -0.57 ppm und -0.74 ppm und die Signallage von C-3 bei 109.9 ppm dieser Verbindung. Diese Differenzen sind typisch für die in diesem Falle vorliegende (Z)-konfigurierte π-Allylborat-Einheit und können in keinem der in dieser Arbeit synthetisierten Betaine wiedergefunden werden. Weiterhin muß der große Bereich betont werden, in dem die Signale der Kohlenstoffkerne C-1 bzw. C-3 liegen. Er erstreckt sich jeweils über nahezu 20 ppm, im Komplex **25** liegen diese beiden Signale bei besonders tiefem Feld. Die Indenyliliganden beeinflussen die Resonanzlagen der Kohlenstoffkerne demnach in entgegengesetztem Sinne, wie es für die ¹H-Resonanzen beobachtet wird.

3.3 Polymerisationsversuche

Die drei dargestellten (Butadien)metallocen/B(C₆F₅)₃-Betain-Systeme wurden auf ihre katalytischen Eigenschaften bezüglich der Ethylen-Polymerisation getestet. Alle Versuche wurden bei 25°C in einem 1-l-Glasautoklaven durchgeführt. Der Autoklav wurde vor den Experimenten im Vakuum ausgeheizt und anschließend mit Argon belüftet. Als Lösungsmittel diente stets Toluol (200 ml), das 30 Minuten lang bei einem Druck von 2 bar mit Ethylen gesättigt wurde. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der verwendeten Systeme gegenüber Luftsauerstoff und Wasser wurden als Scavenger ("Wasserfänger") jeweils ca. 0.5 ml Triisobutylaluminium zugesetzt. Das Katalysatorsystem wurde *in situ* aus den beiden Komponenten (Butadien)metallocen und Tris(pentafluorphenyl)boran in toluolischer Lösung generiert und durch ein Septum in den Autoklaven injiziert. Nach einer halben Stunde wurde die Polymerisation durch Zugabe von ca. 20 ml methanolischer Salzsäure-Lösung abgebrochen. Die folgende Tabelle gibt die Ergebnisse wieder, Details finden sich in Kapitel 9.

<i>Katalysatorsystem</i>	<i>Dauer/h</i>	<i>Ausbeute/g</i>	<i>Aktivität*</i>	<i>Smp./°C</i>
Me ₂ Si(C ₅ Me ₄)(C ₅ H ₅)Zr(C ₄ H ₆) / BCF 23	½	21.50	1075	125.0
(C ₅ H ₅)(indenyl)Zr(C ₄ H ₆) / BCF 24	½	32.01	1605	126.9
(Indenyl) ₂ Zr(C ₄ H ₆) / BCF 25	½	22.03	1115	125.5

*Aktivität in kg (Polymer) / [mol (Kat.) · h · bar (Ethylen)]

Tab. 3-3: Ergebnisse der Ethylenpolymerisation mit den generierten Betain-Systemen.

Die Aktivitäten der Katalysatorsysteme liegen alle im erwarteten Bereich^{1,2,3}, alle drei Systeme zeigen eine hohe Aktivität, die Schmelzpunkte der erhaltenen Polymere liegen im unteren Bereich für HDPE ("high density polyethylen"). Auch das ist typisch für diese Systeme¹.

3.4 Fazit

Mit den Betain-Systemen **23**, **24** und **25** konnten drei typische Vertreter von homogenen Einkomponenten-Olefinpolymerisationskatalysatoren dargesellt werden. Dabei zeigt das verbrückte System **23** eine hohe Selektivität bei der Addition des Borans an das (Butadien)metallocen-Fragment. Alle Systeme besitzen eine (E)-konfigurierte π -Allylborat-Einheit und stabilisieren sich durch die Koordination eines *ortho*-Fluoratoms an das kationische Zirconium-Zentrum. Diese Koordination ist hochdynamisch, läßt sich aber bei **23** bei einer Temperature von -60°C ausfrieren. Aufgrund der Flexibilität der frei drehbaren Indenylliganden ist das bei **24** und **25** nicht möglich. Die katalytischen Eigenschaften dieser Systeme ist für die Ethylenpolymerisation untersucht worden, sie zeigen alle eine hohe Aktivität.

4 INSERTION VON KETONEN IN (BUTADIEN)METALLOCCEN-VERBINDUNGEN

4.1 Einleitung

Eine der ersten Reaktionen, die für das System (Butadien)zirconocen untersucht wurden, ist die Reaktion mit organischen und metallorganischen Carbonyl-Verbindungen¹. Diese Reagenzien inserieren in eine Metall-Kohlenstoffbindung des Dien-Metallocen-Systems und bilden so einen siebengliedrigen Oxametallacyclus aus. Dieser kann verschiedene isomere Strukturen besitzen. So führt z.B. die Reaktion von Benzophenon mit (Butadien)zirconocen (**19**) zu einem Komplex mit σ -Allyl-gebundenen Butenyl-Rest (**XII**), während die Insertion von $W(CO)_6$ einen π -Allyl-gebundenen Siebenring liefert (**43**, s. Abb. 4-1).

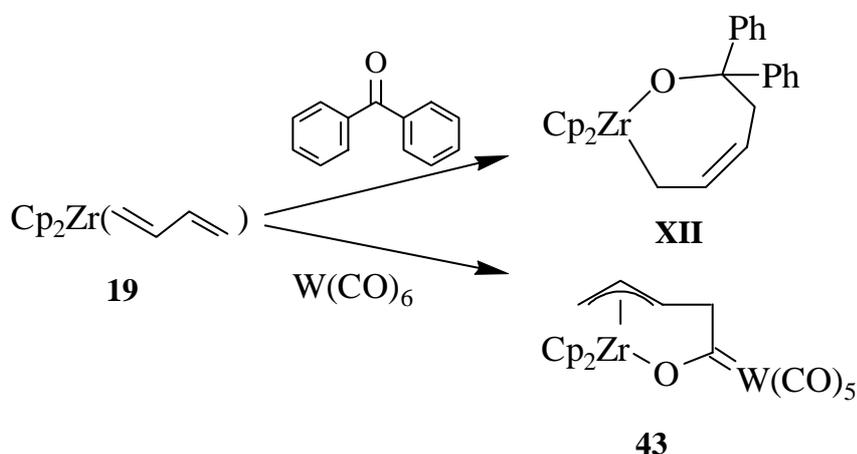


Abb. 4-1: Insertion von Carbonyl-Verbindungen in (Butadien)zirconocen (**19**).

Der Mechanismus dieser Reaktionen ist schon oft diskutiert worden. Man unterscheidet hierbei eine thermisch und eine photochemisch induzierte Reaktionsführung. Es wird angenommen, daß das Dien-Metallocen-Fragment bei einer thermisch geführten Reaktion über einen planaren Metallacyclopenten-Übergangszustand reagiert (**A**, s. Abb. 4-3), während bei Belichtung ein η^2 -Zwischenprodukt – ähnlich dem in Kapitel 2 diskutierten – vorliegt

¹ G. Erker, K. Engel, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 494; Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, M. Akita, H. Yasuda, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1983**, *56*, 3735; G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.-D. Reinhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7649; G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 1; H. Yasuda, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 120; H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 745; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 723; G. Erker, F. Sosna, R. Zwettler, C. Krüger, *Organometallics* **1989**, *8*, 450; G. Erker, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 397; H. Yasuda, T. Okamoto, Y. Matsuoka, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *Organometallics* **1989**, *8*, 1139; H. Yasuda, T. Okamoto, K. Mashima, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 61.

(B, Abb. 4-3). Das kann bei Reaktion von unsymmetrischen Dien-Komplexen, z.B. (Isopren)zirconocen, zu unterschiedlichen Regioselektivitäten bei der Addition führen. Während bei der Reaktion von (Isopren)zirconocen mit Methyl-*t*-butylketon bei 60°C hauptsächlich eine C-C-Verknüpfung zwischen dem Carbonyl-Kohlenstoffatom des Ketons und dem C-1 des Diens stattfindet (85 : 15), reagiert bei -78°C unter Belichtung hauptsächlich das C-4-Kohlenstoffatom des Diens (22 : 78).

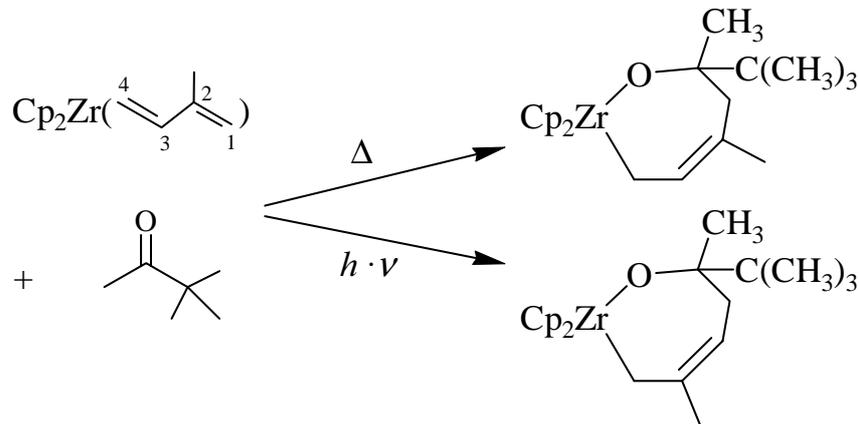


Abb. 4-2: Verschiedene Produkte der Insertion von Methyl-*t*-butylketon in (Isopren)zirconocen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

Diese Selektivität wird dadurch erklärt, daß das Kohlenstoffatom C-1 durch den positiven induktiven Effekt der Methylgruppe an C-2 eine höhere negative Teilladung trägt als C-4. Dies führt zum einen dazu, daß im thermisch induzierten Fall (A, s. Abb. 4-3) die Addition der Carbonylgruppe bevorzugt an diesem Kohlenstoffatom abläuft. Zum anderen ist bei photochemischer Reaktionsführung das η^2 -Zwischenprodukt sterisch begünstigt, das über die C-3/C-4-Bindung koordiniert ist (B, s. Abb. 4-3), so daß ein Angriff an C-4 erfolgt.

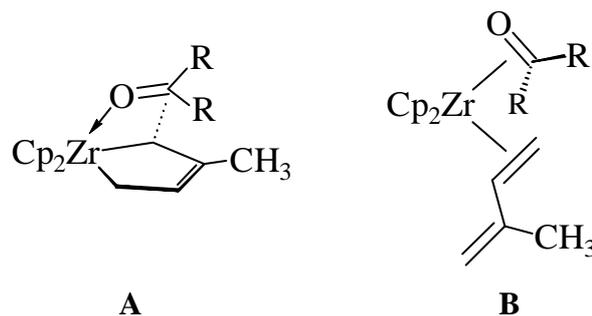


Abb. 4-3: Verschiedene Zwischenprodukte bei der Addition von Carbonyl-Verbindungen an (Isopren)zirconocen.

Bei thermischer Reaktionsführung resultiert aus dem Angriff zunächst ein offenkettiges Zwischenprodukt, welches aber sehr schnell über eine C-C-Verknüpfung weiterreagiert (A, s. Abb. 4-4). Bei der Photoreaktion entsteht durch eine oxidative [2+2]-Kupplung der beiden π -Systeme ein fünfgliedriger Metallacyclus (B, s. Abb. 4-4), der dann eine Ringerweiterung

zum Siebenring eingeht. Diese verläuft dabei wahrscheinlich über eine Koordination der exocyclischen Vinylgruppe an das Zentralmetall.

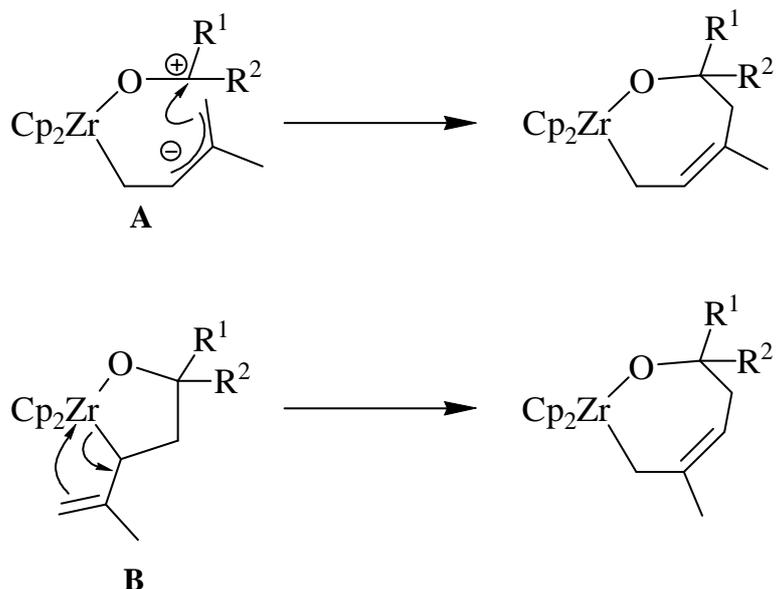


Abb. 4-4: Primärprodukte und Reaktionswege bei der Carbonylinsertion.

Ob bei dieser Reaktion eine σ -Allyl-Bindung, wie bei der Reaktion organischer Carbonyl-Verbindungen, oder eine π -Allyl-Bindung, wie z.B. bei der Reaktion mit Wolframhexacarbonyl, entsteht, kann nicht ad hoc vorhergesagt werden. Dafür verantwortlich ist sowohl die elektronische Situation als auch die räumliche Umgebung am Metallzentrum. Ein elektronenarmes Metallzentrum bevorzugt im allgemeinen eine π -Koordination, während die elektronenreicheren Metalle, z.B. die der dritten Übergangsmetallreihe wie Hafnium, eine σ -Koordination favorisieren. Außerdem ist die Verfügbarkeit der freien Orbitale am Metall auch vom sterischen Anspruch sowohl vorhandener Liganden als auch der eintretenden Gruppen abhängig. Die beiden verschiedenen Koordinationsmodi lassen sich aufgrund ihres unterschiedlichen Verhaltens in Lösung gut differenzieren. Während die σ -koordinierten Metallacyclen bei Raumtemperatur im ¹H-NMR-Spektrum eine hohe Dynamik zeigen (s Abb. 4-5), erkennbar an breiten Signalen für die Butenyl-Protonen, besitzen die Zirconoxycarben-Komplexe wie z.B. **43** durch die starre π -Allyl-Koordination eine planare Chiralität, die zu diastereotopen Cyclopentadienyl-Liganden und scharfen Signalen für die Protonen der Butenyl-Einheit führt.

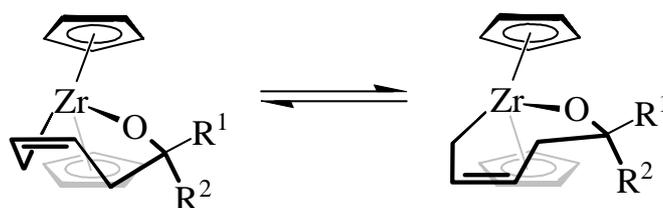


Abb. 4-5: Dynamisches Verhalten von σ -Allyl-Systemen in Oxazirconacycloheptenen.

4.2 Selektivitätsuntersuchungen bei Insertionsreaktionen von Ketonen

Insertiert man ein unsymmetrisches Keton wie z.B. Acetophenon, lassen sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei tiefer Temperatur zwei diastereomere Verbindungen (**26 A** und **B**) im Verhältnis 3:2 erkennen. Der Allyl-Ligand ist hier typischerweise σ -gebunden, die oben beschriebene Dynamik ist aber ausgefroren, so daß beide Diastereomere identifiziert werden können.

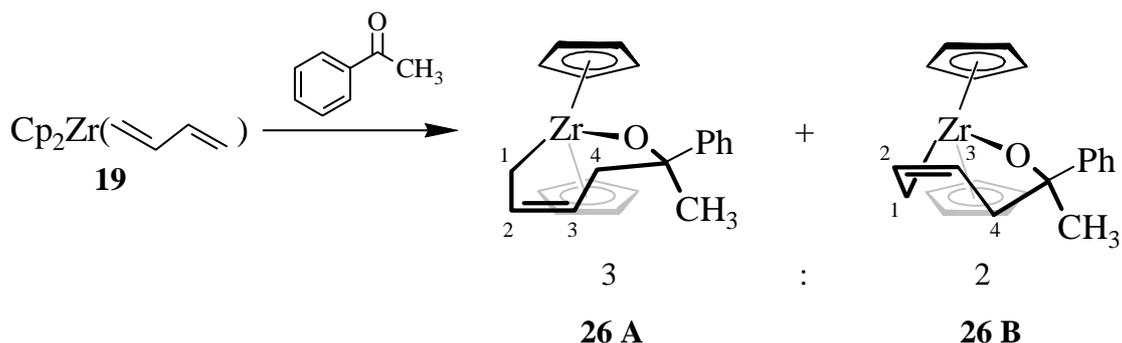


Abb. 4-6: Die diastereomeren Verbindungen aus der Insertion von Acetophenon in (Butadien)zirconocen (**19**).

Der Grund für das ungleiche Verhältnis der beiden Diastereomere liegt hier allein in der sterischen Beeinflussung der Methyl- und Phenylgruppe, ist also nicht vom Reaktionsmechanismus abhängig. Das Hauptisomer wird in diesem Falle derjenigen Konfiguration zugeordnet, in der die Doppelbindung und die Methylgruppe auf derselben Seite liegen.

Die Resonanzen der Protonen und Kohlenstoffatome der Butenyl-Einheit sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

	<u>H</u> -1	<u>H</u> -1'	<u>H</u> -2	<u>H</u> -3	<u>H</u> -4	<u>H</u> -4'	<u>C</u> -1	<u>C</u> -2	<u>C</u> -3	<u>C</u> -4
26^a	1.72	1.58	6.14	4.95	1.90, br		nicht bestimmt			
26 A^b	1.67		6.28	5.14	2.38	1.51	40.1	139.4	113.7	41.2
26 B^b	1.84	1.50	6.11	4.80	2.69	1.40	39.2	137.6	114.6	41.1

^a Bei 298K in Toluol- d_8 , ^b bei 218K in Toluol- d_8 .

Tab. 4-1: Butenyl- ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanzen der Diastereomere **26 A** und **26 B**.

Die Protonen der Doppelbindungen $\underline{H-2}$ und $\underline{H-3}$ zeigen die für den σ -Allyl-Bindungsmodus typischen Quartett-Aufspaltungen mit einer durch die Dynamik des Systems (vg. Abb. 4-5) gemittelten $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von ca. 9 Hz. Die diastereotopen Protonen $\underline{H-4}$ und $\underline{H-4'}$ zeigen die dd-Aufspaltung eines ABX-Spinsystems mit $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen von ca. 7 Hz und $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungen von ca. 13 Hz. Die Protonen $\underline{H-1}$ und $\underline{H-1'}$ erscheinen wiederum eher als Triplet, auch hier mit einer gemittelten Kopplungskonstanten von ca. 9 Hz.

Verwendet man nicht das einfache, C_{2v} -symmetrische Metallocenfragment **19**, sondern das C_s -symmetrische Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)(butadien)-zirconium (**20**) als Ausgangsverbindung bei der Reaktion mit Acetophenon, so sind im ^1H -NMR-Spektrum schon bei Raumtemperatur zwei diastereomere Verbindungen **27 A** und **27 B** im Verhältnis von ca. 3 : 2 zu erkennen.

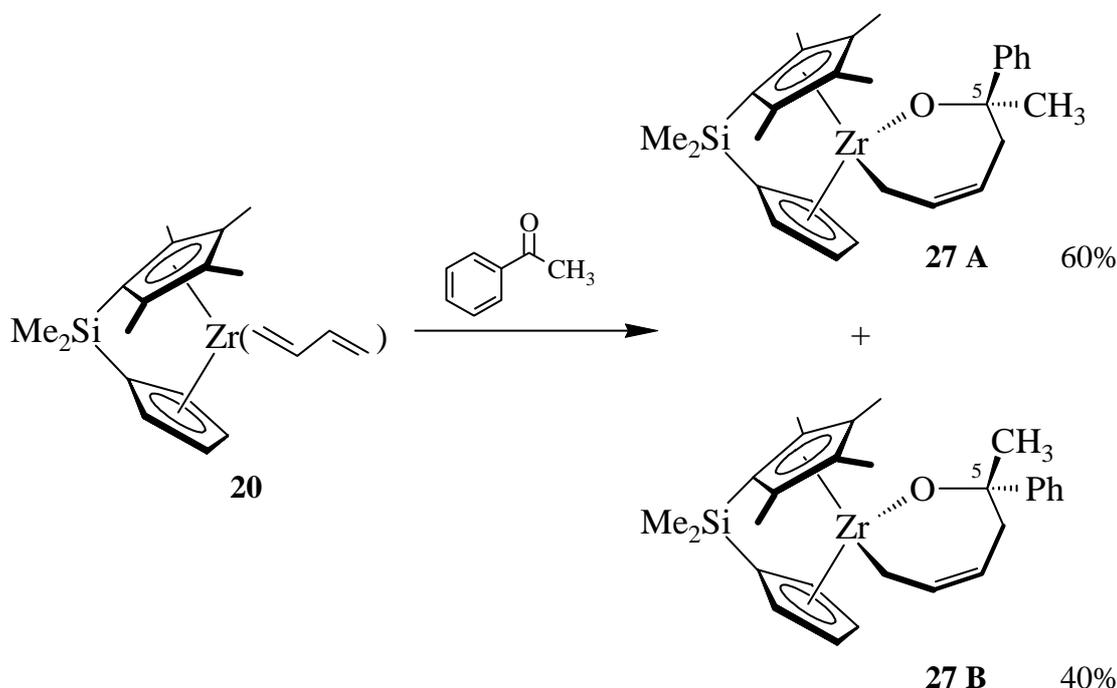


Abb. 4-7: Reaktion des (Butadien)metallocens **20** mit Acetophenon.

Man erkennt in **27 A** die auf den substituierten Cyclopentadienylring weisende Phenylgruppe an $\underline{C-5}$, bei **27 B** ist die Konformation an dieser Stelle umgekehrt, so daß die Phenylgruppe auf den unsubstituierten Cyclopentadienylliganden weist. Die Dynamik der Butenyleinheit ist auch in diesem System vorhanden, die Signale der Protonen $\underline{H-1}$ bis $\underline{H-4}$ sind in der für diese σ -Allyl-Konformation typischen Multiplizität (s.o.) zu erkennen. Die Zuordnung der beiden Diastereomeren konnte durch NOE-Differenz-NMR-Spektroskopie eindeutig getroffen werden. So sind in Diastereomer **27 A** positive NOE-Effekte zwischen den *ortho*-Phenyl-Protonen und den Methylgruppen des Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden vorhanden. Bei Diastereomer **27 B** sind Effekte zwischen den *ortho*-Phenyl-Protonen und den Cyclopenta-

dienyl-Protonen erkennbar. Weiterhin sieht man bei dem Diastereomer **27 B** bei selektiver Einstrahlung auf die Protonenresonanzfrequenz der Methylgruppe an C-5 die Antwort einer Methylgruppe des Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden.

Das beobachtete Verhältnis von 3:2 ist in diesem Falle durch eine sterische Beeinflussung bei der Insertionsreaktion zu erklären.

	<u>H</u> -1	<u>H</u> -1'	<u>H</u> -2	<u>H</u> -3	<u>H</u> -4	<u>H</u> -4'	<u>C</u> -1	<u>C</u> -2	<u>C</u> -3	<u>C</u> -4
27 A ^a	1.28	1.07	6.20	4.96	2.47	1.68	44.1	138.6	113.3	36.8
27 B ^a	1.28	1.04	5.94	4.94	2.67	1.52	44.3	137.9	114.0	37.9

^a Bei 298K in Benzol-d₆ : THF-d₈ 5 : 1.

Tab. 4-2: ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Butenyl-Einheit in Verbindung **27**.

Überraschenderweise ergibt sich bei der Reaktion zwischen dem (Butadien)metallozen **20** und Benzophenon ein unerwartetes Bild. Anstatt bei Raumtemperatur nur ein einziges Isomer im ¹H-NMR-Spektrum zu erkennen, was aufgrund der erwähnten Dynamik zu erwarten wäre, sieht man zwei verschiedene Verbindungen **28 A** und **28 B** im Verhältnis von ca. 4 : 1. Das Hauptprodukt lässt sich anhand der typischen Quartett-Aufspaltung der olefinischen Protonen des Siebenrings als das erwartete Produkt mit σ -Allyl-gebundener Butenyl-Einheit identifizieren. Das zweite Isomer erweist sich jedoch als Spezies mit π -allylisch gebundener Butenyl-Einheit.

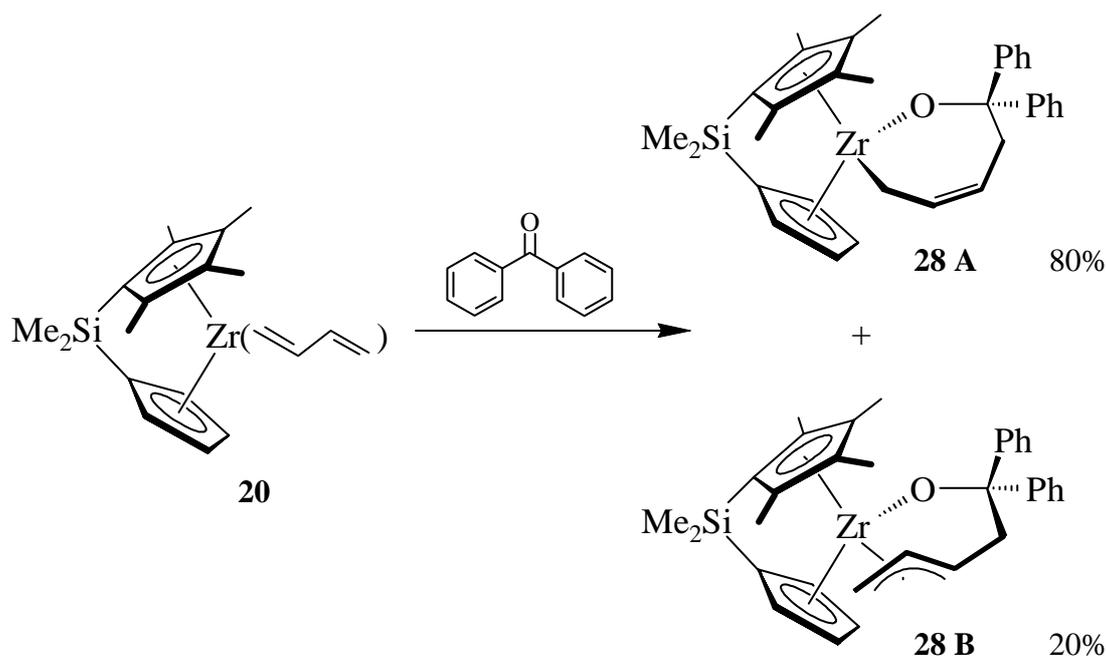


Abb. 4-8: Reaktion von (Butadien)metallozen **20** mit Benzophenon.

Das π -Allyl-gebundene Butenyl-System kann eindeutig anhand der Signallagen und der typischen Kopplungsmuster der olefinischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum identifiziert werden. Am deutlichsten ist das ddd-Kopplungsmuster beim Proton \underline{H} -3 zu erkennen. Es gehört zu einem ABMX-Spinsystem, das durch die starre Anordnung des π -Allyl-Liganden gut ausgebildet ist. Die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten für die Kopplung zu den diastereotopen Protonen \underline{H} -4 und \underline{H} -4' liegen bei etwa 4 Hz und 12 Hz und bei ca. 15 Hz für die Kopplung zum Proton \underline{H} -2.

Dieses Ergebnis ist insofern unerwartet, als daß diese Art der Koordination bei der Insertion von Ketonen oder Aldehyden in (Butadien)metallocen-Verbindungen noch nicht beobachtet wurde.

Wie oben bereits diskutiert kommen für die Haptizität der Koordination in diesem Fall zwei Faktoren in Betracht. Die elektronische Umgebung des Metallzentrums ist nicht gravierend verändert worden. Durch Verwendung eines Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden sollte das Zirconiumatom eher noch elektronenreicher sein als im (Butadien)zirconocen selbst. Das aber würde gerade eine σ -Koordination begünstigen.

Der Grund für die ungewöhnliche π -Allyl-Koordination muß also sterischer Natur sein. Durch den räumlichen Anspruch der vier Methylgruppen des Tetramethylcyclopentadienylliganden des Metallocens und die zwei Phenylgruppen des Benzophenons bestehen starke sterische Wechselwirkungen, so daß die σ -Koordination nicht mehr begünstigt ist. Die π -allylische Anbindung der Butenyl-Einheit wird dadurch möglich, jedoch muß in diesem Fall eher von einer Misch-Spezies gesprochen werden. Die π -Koordination führt hier zu einer starken Beeinflussung des Abschirmfeldes des Kohlenstoffkerns \underline{C} -2, dessen Resonanzsignal bei $\delta = 106.2$ ppm (s. Tab. 4-3) erscheint, also gegenüber den entsprechenden Signalen der σ -Allyl-Spezies (s. o.) und auch anderer π -Allyl-Spezies (s. Kapitel 3 und Kapitel 5) extrem zu hohem Feld verschoben ist.

	\underline{H} -1	\underline{H} -1'	\underline{H} -2	\underline{H} -3	\underline{H} -4	\underline{H} -4'	\underline{C} -1	\underline{C} -2	\underline{C} -3	\underline{C} -4
28 A ^a	1.31	1.05	5.99	4.81	3.27	1.89	45.4	137.7	114.0	36.0
28 B ^a	1.86	1.26	4.74	5.17	3.69	1.56	43.9	106.2	108.2	44.9

^a Bei 298K in Benzol- d_6 : THF- d_8 5 : 1.

Tab. 4-3: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Butenyl-Einheit der Isomere **28 A** und **28 B**.

Die Geometrie der π -allylisch gebundenen Butenyl-Einheit lässt sich mit Hilfe von NOE-Differenz-NMR-spektroskopischen Untersuchungen relativ gut nachweisen. Selektives Einstrahlen auf die Protonenresonanzfrequenz zweier Methylgruppen des Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden liefert Antwortsignale sowohl des Protons $H-2$ als auch eines Protons in 1-Position des Allyl-Liganden (s. Abb. 4-9). Dies belegt, daß der π -Allyl-Ligand mit der "Spitze" auf den Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden weist.

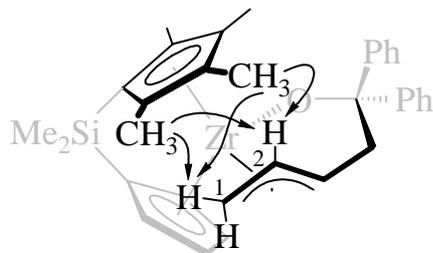


Abb. 4-9: Typische NOEs in Isomer **28 B**.

4.3 Fazit

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Selektivität bei der Addition von Ketonen an (Butadien)metallocen-Verbindungen relativ gering ist. Bei der Insertion von Acetophenon in Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium liegt die Diastereoselektivität mit 3:2 weit hinter den Erwartungen, die man Aufgrund von sterischen Überlegungen hatte. Bei der Insertion von Benzophenon in **20** kann unerwarteterweise ein Anteil von 20 % der π -Allyl-koordinierten Verbindung des Insertionsproduktes nachgewiesen werden. Dies scheint ein Effekt des sterischen Anspruches der beiden Phenylgruppen gegenüber dem Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden zu sein.

5 INSERTION VON IMINEN IN (BUTADIEN)METALLO-CEN-VERBINDUNGEN

5.1 Einleitung

Die Amidometallchemie der frühen Übergangsmetalle hatte lange mit dem Problem zu kämpfen, daß die Metall-Stickstoffbindung gegenüber der Metall-Kohlenstoffbindung viel unreaktiver ist¹. Sie ist sowohl kinetisch inert, als auch thermodynamisch viel stabiler, was Komplexe dieser Art synthetisch wenig interessant machte. Auch in der Olefinpolymerisation, wo frühe Übergangsmetalle sozusagen "zu Hause" sind, waren Amido-Komplexe nicht sehr weit verbreitet, da die Aktivitäten entsprechender Systeme stets um ein bis zwei Zehnerpotenzen unter denen der Dichloro-Metallocen/MAO-Systeme lagen². Hier läßt sich aber in letzter Zeit ein neuer Trend feststellen. Anfang der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts machte ein Katalysatorsystem auf sich aufmerksam, das in der Lage war, Ethylen und längerkettige α -Olefine zu copolymerisieren.

Dieses System, inzwischen allgemein bekannt unter dem Synonym "*constrained-geometry catalyst*" (CGC)³, besaß einen dimethylsilylen-verbrückten *t*-Butylamido-Liganden an einem Monocyclopentadienyl-System (s. Abb. 5-1). Seither sind viele auf diesem System basierende Katalysatoren bekannt und untersucht worden².

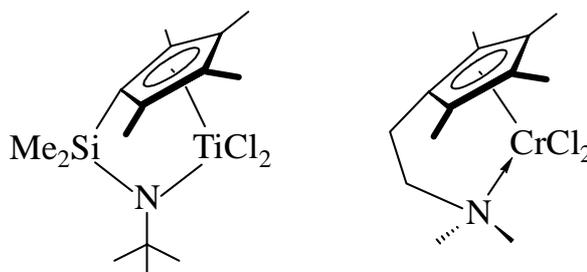


Abb. 5-1: Der "constrained geometry" Katalysator und ein davon abgeleitetes Chrom-System².

Andere Katalysatoren, die nicht auf den Cyclopentadienylliganden basierten, waren die von Brookhart und Gibson synthetisierten Nickel-, Eisen- und Palladium-Diimin-Systeme^{2,4} (s. Abb. 5-2). Mithilfe dieser Komplexe ist man in der Lage, bei der Ethylenpolymerisation

¹ R. Kempe, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 468.

² G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428 und darin zitierte Literatur.

³ A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587 und darin zitierte Literatur.

⁴ L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414; L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267; C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664; S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888; S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169 und darin zitierte Literatur; G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1998**, 849.

den Grad der Verzweigungen zu beeinflussen, z.B. durch Änderung des Monomerdrucks oder der Polymerisationstemperatur^{4,5}.

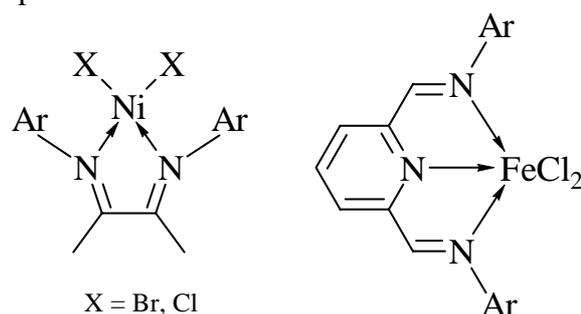


Abb. 5-2: Von Brookhart und Gibson entwickelte Olefinpolymerisationskatalysatoren mit Diimin-Liganden.

Eine andere Art von Komplexen, in denen Imido-Liganden eine Rolle spielen, sind die von Bergman etablierten und inzwischen gut erforschten (Gruppe IV)- und (Gruppe V)-Metallo-

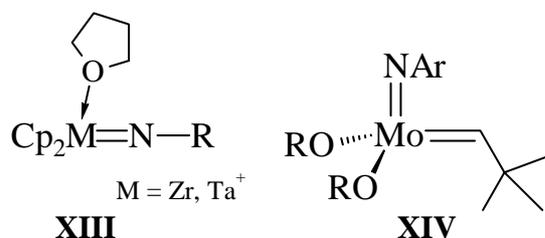


Abb. 5-3: Von Bergman und Schrock entwickelte Imido-Systeme.

cen-Imido-Systeme (**XIII**). Diese sind aktiv in einer Reihe von Reaktionen, z.B. der Olefin- und Iminmetathese^{6,7} und sind in der Lage, andere ungesättigte organische Substrate wie Acetylene oder Carbodiimide zu addieren und umzusetzen. So ist es möglich in der Umgebung des Metalls zahlreiche Kohlenstoff-Kohlenstoff- und

Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen zu knüpfen. Mit dem von Schrock dargestellten und von Meyer und Mitarbeitern weiterentwickelten Molybdän-System **XIV** wurde kürzlich eine Methode der ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization) für Imine vorgestellt^{8,9}.

⁵ S. Mecking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 203, 325; S. Mecking, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 534.

⁶ P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1708; S. W. Krska, R. L. Zuckerman, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11828; R. L. Zuckerman, S. W. Krska, R. G. Bergman, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 591, 2; R. L. Zuckerman, S. W. Krska, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 751; Z. K. Sweeney, J. L. Salsman, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2429; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2339; R. L. Zuckerman, R. G. Bergman, *Organometallics* **2001**, 20, 1792.

⁷ C. J. Harlan, B. M. Bridgewater, T. Hascall, J. R. Norton, *Organometallics* **1999**, 18, 3827; P. Royo, J. Sanchez-Nieves, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 597, 61; C. J. Harlan, J. A. Tunge, B. M. Bridgewater, J. R. Norton, *Organometallics* **2000**, 19, 2365; J. W. Bruno, X. J. Li, *Organometallics* **2000**, 19, 4672; M. Culmsee, T. Kruck, G. Meyer, M. S. Wickleder, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2001**, 627, 1111; S. M. Pugh, D. J. M. Trösch, M. E. G. Skinner, L. H. Gade, P. Mountford, *Organometallics* **2001**, 20, 3531.

⁸ C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2771.

⁹ G. K. Cantrell, S. J. Geib, T. Y. Meyer, *Organometallics* **1999**, 18, 4250; G. K. Cantrell, S. J. Geib, T. Y. Meyer, *Organometallics* **2000**, 19, 3562.

Eine Anwendung, die aus der Imidometall-Chemie praktisch hervorgegangen ist, ist die sukzessive Verknüpfung von mehreren ungesättigten Substraten zu einem heterocyclischen, aromatischen System. So führt die Verknüpfung zweier Acetylene und eines Nitrils unter zirconocenvermittelter Kupplung zu Pyridinderivaten mit determiniertem Substitutionsmuster (s. Abb. 5-4)¹⁰.

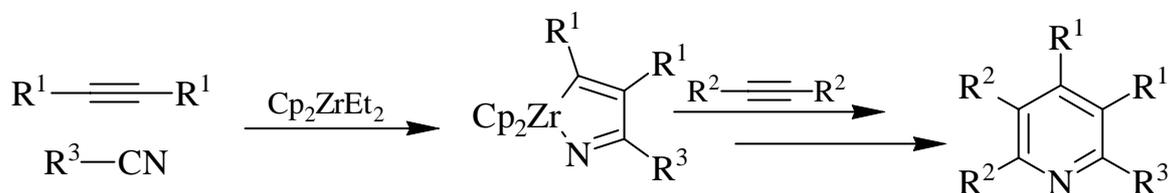


Abb. 5-4: Die zirconoceninduzierte Verknüpfung von Acetylenen und Nitrilen zu Pyridinderivaten nach *Takahashi*.

Takahashi und Mitarbeiter haben diese Methode erarbeitet und verfeinert, sogar die aufeinanderfolgende Synthese von mehreren heterocyclischen Systemen ist möglich¹¹.

Erker und Mitarbeiter¹² haben mit der zirconocenvermittelten Verknüpfung von Butadien und Nitrilen eine Syntheseroute zu konjugierten, primären Enaminen erarbeitet. Hierbei wird (Butadien)zirconocen (**19**) als Templatereagenz eingesetzt und mit einem oder zwei Äquivalenten eines Nitrils umgesetzt. Mit zwei Molekülen des Nitrils erfolgt eine selektive 1,4-Verknüpfung zu einem metallacyclischen Neunring, der bei Hydrolyse ein Di-Enamin liefert (s. Abb. 5-5).

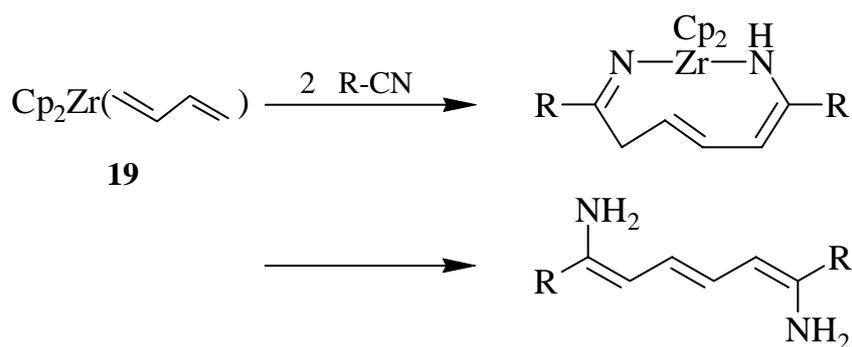


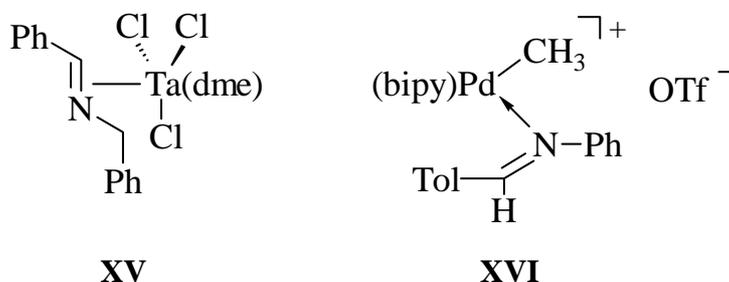
Abb. 5-5: Zirconocenvermittelte Verknüpfung von Butadien mit zwei Äquivalenten eines Nitrils nach *Erker*.

¹⁰ T. Takahashi, F.-Y. Tsai, M. Kotora, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4994 und zitierte Literatur.

¹¹ T. Takahashi, persönliche Mitteilung.

¹² M. Riedel, *Dissertation*, Münster **1995**; M. Riedel, G. Erker, *Synthesis* **1994**, 1039; G. Erker, M. Riedel, S. Koch, T. Jödicke, E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5284; M. Wagner, *Dissertation*, Münster **1998**.

Reaktionen von Iminen mit Übergangsmetallkomplexen sind in der Literatur nur wenig zahlreich vertreten. Meistens liegen diese Systeme η^2 -gebunden vor, wie in **XV**¹³, oder koordinieren nur über das Stickstoffatom, wie beispielsweise in Verbindung **XVI**¹⁴. Diese Komplexe können dann über eine C-C- oder C-N-Verknüpfung mit elektrophilen Reaktionspartnern weiterreagieren.



Ein Beispiel hierfür ist die Reaktion von **XVI** mit Kohlenmonoxid bei 70°C in Brombenzol. CO inseriert dabei im ersten Schritt in die Palladium-Kohlenstoff-Bindung, was zu einer Palladium-Acyl-Spezies führt. Hierin ist das Metall viel elektronenärmer und das Imin kann η^2 -gebunden werden, es kommt zu einer Umlagerung am Metall und zur Knüpfung einer neuen C-N-Bindung (s. Abb. 5-6).

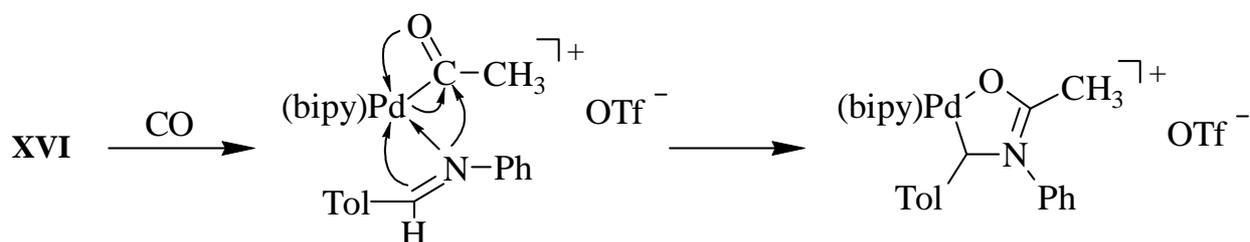


Abb. 5-6: Reaktion von **XVI** mit Kohlenmonoxid nach Arndtsen¹⁴.

Eine Reaktion zwischen Iminen und einem (Gruppe IV)-Metall-Komplex beschreiben *Rheingold* und *Ernst*¹⁵. Ein phosphinstabilisiertes, halboffenes Titanocen geht mit Benzylidenaminen eine C-C-Kupplungsreaktion ein, wobei der offene Pentadienyl-Ligand an das Carbonyl-Kohlenstoffatom des Imins addiert (s. Abb. 5-7). Die Orientierung des Phenylrests hängt dabei vom sterischen Anspruch des Restes R am Stickstoff ab. Ist dieser

¹³ K. Takai, T. Ishiyama, H. Yasue, T. Nobunaka, M. Itoh, T. Oshiki, K. Mashima, K. Tani, *Organometallics* **1998**, *17*, 5128.

¹⁴ R. D. Dghaym, K. J. Yacatto, B. A. Arndtsen, *Organometallics* **1998**, *17*, 4.

¹⁵ R. Tomaszewski, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, R. D. Ernst, *Organometallics* **1999**, *18*, 4174; R. Tomaszewski, A. M. Arif, R. D. Ernst, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, *11*, 1883.

klein genug (z.B. Methyl), so orientiert er sich im Produkt zum Dien-Liganden hin. Größere Reste wie beispielsweise Isopropyl bewirken eine entgegengesetzte Orientierung.

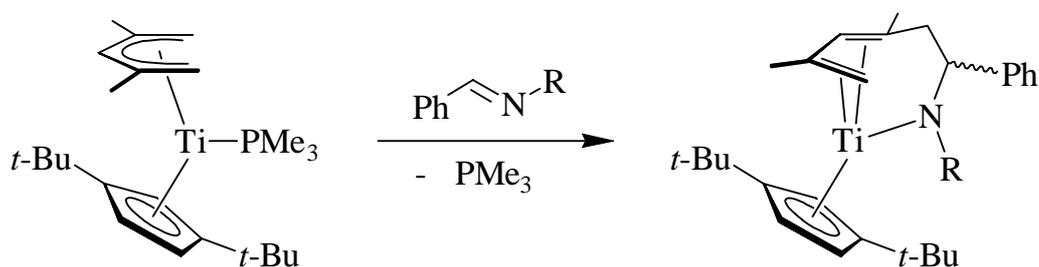


Abb. 5-7: Reaktion eines halboffenen Titanocens mit Benzylidenaminen nach *Rheingold* und *Ernst*.

5.2 Reaktion von Ketiminen und Aldiminen mit (Butadien)zirconium-Verbindungen

Da die Insertionsreaktion von (Butadien)zirconocen (**19**) mit Elektrophilen bekannt ist (s. vorherige Kapitel), soll die Reaktion mit einigen Ketiminen und Aldiminen untersucht werden. Dazu werden zuerst äquimolare Mengen des Imins und (Butadien)zirconocen in Toluol bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach teilweise recht langer Reaktionsdauer (fünf Stunden bis mehrere Tage) erhält man die Azazirconacycloheptene als Monoinsertionsprodukte in guten Ausbeuten. Die folgende Abbildung zeigt ein allgemeines Reaktionsschema.

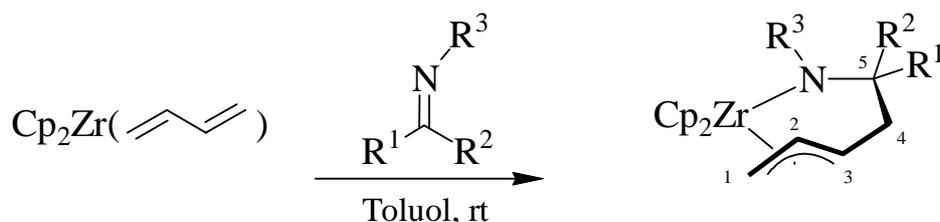


Abb. 5-8: Reaktion von Iminen mit (Butadien)zirconocen mit Atomnumerierung.

In Abhängigkeit von den Substituenten R^1 , R^2 und R^3 lassen sich die Produkte entweder mit Pentan aus einer konzentrierten toluolischen Lösung ausfällen oder aus Pentan oder Diethylether auskristallisieren. Alle Komplexe lösen sich gut in Dichlormethan und lassen sich in CD_2Cl_2 gut NMR-spektroskopisch charakterisieren.

Erste Versuche mit 2-Methyl-2-pyrrolin ($R^1 = CH_3$, $R^2/R^3 = -(CH_2)_3-$) ließen einen π -Allyl-Bindungsmodus der verbleibenden Butenyl-Einheit vermuten. Die π -Allyl-Systeme dieser Verbindungen sind rigide und starr an das Metallzentrum gebunden. Das führt zu einer

planaren Chiralität, wodurch die Cyclopentadienyl-Liganden diastereotop werden. Die Protonen an C-1 und C-4 sind ebenfalls diastereotop und geben im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum insgesamt vier Signale. Drei dieser Resonanzen sind gut separiert und zeigen eine dd-Aufspaltung, typisch für ein ABX-Spinsystem. Die Protonen H-2 und H-3 zeigen jeweils eine ddd-Aufspaltung, hier liegt also ein ABMX-Spinsystem vor.

Die gefundenen Kopplungskonstanten sprechen deutlich für ein π -Allyl-System. Die Kopplungen zwischen H-2 und den diastereotopen Protonen H-1 und H-1' betragen 7.7 Hz und 14.5 Hz, besitzen daher einen klassischen *cis*- bzw. *trans*-Charakter. Die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung zwischen H-2 und H-3 beträgt ebenfalls 14.5 Hz, was eindeutig für eine *trans*-Konformation dieser Protonen spricht. Die Resonanzlagen der Protonen H-4 und H-4' sind bei 2.27 ppm und 1.35 ppm zu finden, H-1 und H-1' liegen bei 2.12 ppm und 1.83 ppm und H-2 und H-3 bei 5.68 ppm und 5.22 ppm. In Kapitel IV hat man gesehen, daß eine σ -Allyl-Koordination des Butenyl-Rests, wie sie in den Produkten der Insertion von Ketonen in (Butadien)metallocen-Verbindungen vorliegt, zwar ähnliche Werte für die chemischen Verschiebungen ergeben, typischerweise aber andere Signalaufspaltungen zeigen. In der folgenden Abbildung sind die sechs in dieser Arbeit synthetisierten Azazirconocycloheptene dargestellt.

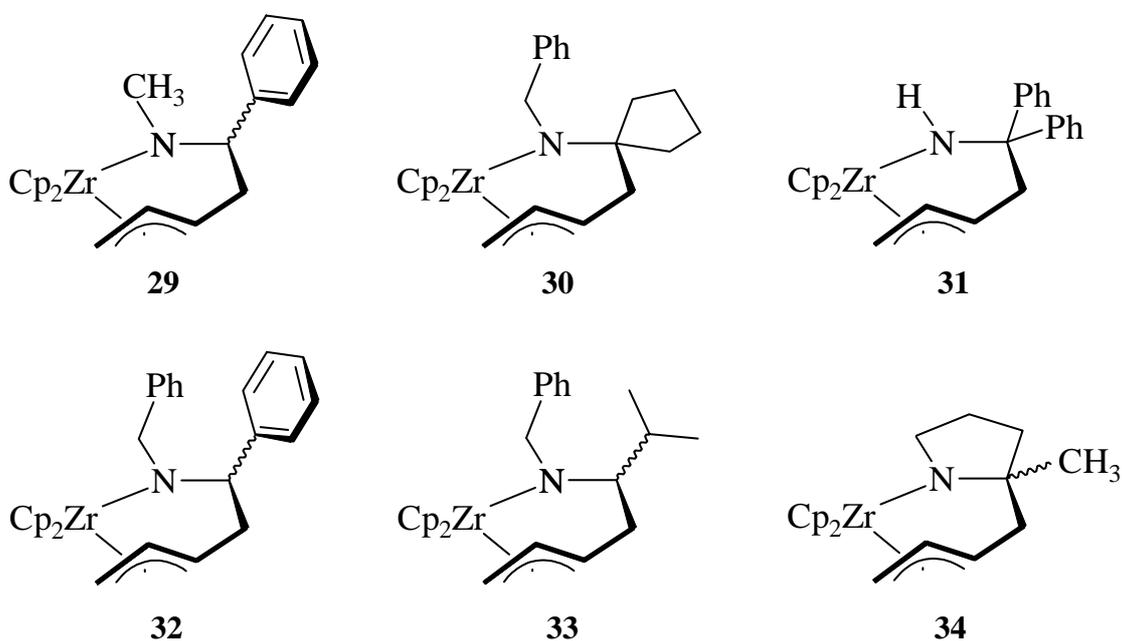


Abb. 5-9: Aus (Butadien)zirconocen und Iminen synthetisierte Azazirconocycloheptene.

Wie in obiger Abbildung durch die indifferenten Bindungen an den Stereozentren am vormaligen Imin-Carbonyl-Kohlenstoffatom C-5 angedeutet ist bei den Produkten **29**, **32**, **33** und **34** die Bildung zweier Diastereomere möglich. Wären die π -Allyl-Bindungen nicht

rigide, würde also eine π - σ - π -Umlagerung stattfinden, wie sie z.B. bei einigen Palladium-Komplexen bekannt ist, wäre die planare Chiralität (s. oben) nicht mehr vorhanden, die beiden Diastereomere würden identisch.

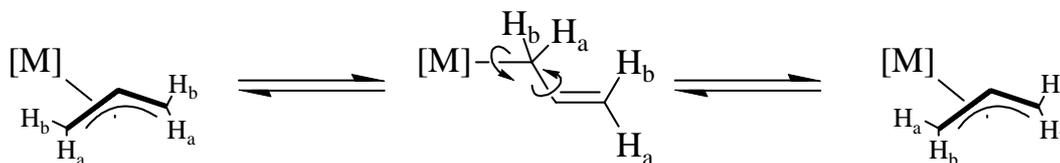


Abb. 5-10: π - σ - π -Umlagerung an Übergangsmetallkomplexen.

Das Vorhandensein von zwei unterschiedlichen Cyclopentadienyl-Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum spricht eindeutig gegen solch eine Umlagerung. Betrachtet man aber in **29**, **32**, **33** und **34** die Resonanz-Signale der Protonen der Butenyl-Einheit oder die Signale der Substituenten am Stickstoffatom, so läßt sich kein zweiter Signalsatz erkennen. Es findet sich z.B. im Protonen-NMR-Spektrum von **29** nur ein einziges Signal für die Methylgruppe am Stickstoffatom. Genauso sieht man bei **34** nur ein Signal für die Methylgruppe an C-5.

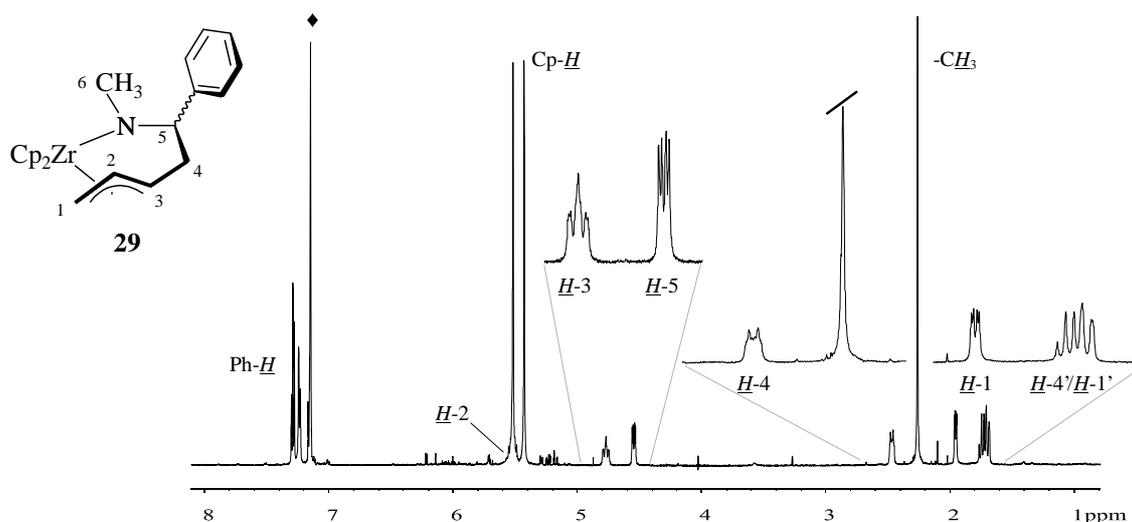


Abb. 5-11: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, 298K, C_6D_6) von **29**, ◆ = Restprotonensignal des Lösungsmittels.

Am Beispiel des ^1H -NMR-Spektrums von **29** sollen noch einmal die typischen Merkmale dieser Verbindungsklasse aufgezeigt werden. Dadurch, daß die π -Allyl-Einheiten zwischen den Cyclopentadienyl-Liganden liegen und von der Amid-Funktion weggerichtet sind, sind die Verschiebungen der allylischen Protonen in allen sechs Komplexen sehr ähnlich und kaum von den Substituenten am Stickstoffatom oder an C-5 abhängig.

Charakteristisch ist zum einen die Lage¹⁶ der Resonanzsignale der Protonen H-2 und H-3 zwischen 4.80 ppm und 5.70 ppm für H-3 bzw. zwischen 5.40 ppm und 6.10 ppm für H-2. Außerdem ist H-2 im Verhältnis zu H-3 stets zu tieferem Feld verschoben, teilweise wird es auch, wie in Abb.: 5-11 zu sehen, von einem Cyclopentadienyl-Signal überlagert. Die diastereotopen Protonen H-1 und H-1' zeigen, wie schon oben für **34** diskutiert, meist eine dd-Aufspaltung. Für die Verbindungen **29**, **30**, **31** und **34** konnten die ³J_{HH}- und ²J_{HH}-Kopplungskonstanten ermittelt werden. In allen Fällen ist die ³J_{HH}-Kopplung zwischen H-1 und H-2 klein, klassischerweise liegt sie bei ca. 7.5 Hz. H-1 wird also stets dem *cis*-Proton dieser Einheit zugeordnet. Demgegenüber zeigt H-1' durchgehend eine große ³J_{HH}-Kopplung zu H-2 von ca. 14.5 Hz, dieses Signal kann also dem *trans*-Kern zugeordnet werden. Die ²J_{HH}-Kopplungen zwischen diesen Protonen liegt zwischen 2.5 Hz und 3.2 Hz, sprechen also deutlich für eine sp²-Hybridisierung dieses Kohlenstoffatoms. Die Resonanzlagen der Protonen H-4 und H-4' werden etwas stärker durch die Substituenten an C-5 beeinflusst. Das Signal des Kerns H-4 liegt zwischen 2.15 ppm und 2.45 ppm, einzige Ausnahme ist hier die Verbindung **31** mit zwei Phenylsubstituenten an C-5, hier macht sich der elektronenziehende Charakter dieser Gruppen stark bemerkbar, das Signal erscheint bei 3.22 ppm. Die ³J_{HH}-Kopplung dieses Kerns zu H-3 liegt bei ca. 3.5 Hz, die Orientierung dieser Kerne zueinander hat folglich *gauche*-Charakter.

Das Proton H-4' hingegen zeigt meist eine Resonanz zwischen 1.35 ppm und 1.80 ppm. Die ³J_{HH}-Kopplungen zum H-3-Kern zeigen einen Wert von typischerweise 11.5 Hz, was für eine *trans*-Anordnung dieser Kerne spricht. Geminale Kopplungen zwischen H-4 und H-4' liegen im Bereich von 11.5 Hz bis 12.7 Hz, was die sp³-Hybridisierung an diesem Kohlenstoffatom unterstreicht. Verbindung **32** stellt hier eine Ausnahme dar, das Signal für H-4' überlagert mit den Resonanzen für H-4 und H-1 bei ca. 2.30 ppm. Die folgende Tabelle enthält die chemischen Verschiebungen der Butenyl-Protonen aller sechs Verbindungen.

Verb.	<u>H</u> -1	<u>H</u> -1'	<u>H</u> -2	<u>H</u> -3	<u>H</u> -4	<u>H</u> -4'	<u>H</u> -5
29 ^a	2.19	1.89	5.80	5.02	2.41	1.72	4.60
30 ^b	2.22	1.88	5.83	4.87	2.44	1.62	-
31 ^a	2.16	1.97	5.43	5.08	3.22	1.45	-
32 ^c	2.30	1.88	6.06	5.67	2.33		4.91
33 ^d	2.18	1.71	5.88	5.13	2.18	1.77	3.69
34 ^a	2.12	1.83	5.68	5.22	2.27	1.35	-

Verschiebungen in CD₂Cl₂ bei ^a 298 K, ^b 273 K, ^c 253 K, ^d 243 K.

Tab. 5-1: ¹H-NMR-Resonanzsignale der Butenylprotonen in den Verbindungen **29** bis **34**.

¹⁶ Zu beachten ist, daß die angegebenen Signale aus Experimenten in CD₂Cl₂ entnommen sind, während die Darstellung in Abb. 5.11 ein Spektrum zeigt, das in C₆D₆ aufgenommen wurde.

Zieht man alle Erkenntnisse aus den Diskussionen der Kopplungskonstanten zwischen den Protonen der Butenyl-Einheit in Betracht, so ergibt sich für diese Gruppe eine klassische *trans*- π -Allyl-Konformation

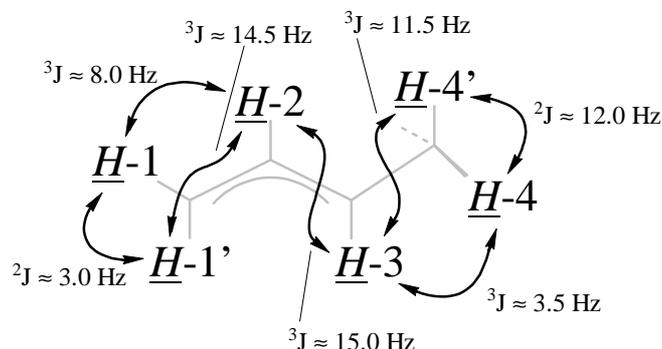


Abb. 5-12: Konformation der π -Allyl-Einheit in den dargestellten Azazirconacycloheptenen und die typischen Kopplungskonstanten zwischen den ^1H -Kernen.

Eine Möglichkeit, um in den Verbindungen **29**, **32** und **33** auf die Konformation am Kohlenstoffatom $\underline{\text{C}}-5$ relativ zur π -Allyl-Funktion zu schließen, besteht in der Betrachtung der $^3\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten der diastereotopen Protonen $\underline{\text{H}}-4$ und $\underline{\text{H}}-4'$ zum Proton $\underline{\text{H}}-5$. Hier zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **29** Kopplungen von 11.5 Hz und 4.5 Hz. Diese Kopplungen würden Verhältnisse befürworten, in denen die entsprechenden Protonen eine *trans*- und eine *gauche*-Konformation einnehmen. Dies ist der Fall, wenn $\underline{\text{H}}-5$, wie in Abb. 5-13 gezeigt, nach unten weist, während die Phenylgruppe eher nach oben gerichtet ist.

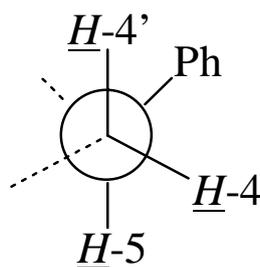


Abb. 5-13: Newmanprojektion der Konformation zwischen den Protonen $\underline{\text{H}}-4$, $\underline{\text{H}}-4'$ und $\underline{\text{H}}-5$ in **29**.

Im Falle von Verbindung **32** lässt sich aus dem ^1H -NMR-Spektrum leider nur eine einzige Kopplung für $\underline{\text{H}}-5$ entnehmen ($^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), ob dies eine gemittelte Kopplung ist, oder eine tatsächlich vorhandene, lässt sich nicht genau sagen, da die Signale der Protonen $\underline{\text{H}}-4$ und $\underline{\text{H}}-4'$ nur als Multipletts erkennbar sind. Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **33** zeigt wiederum eine deutliche dd-Aufspaltung des Resonanzsignals für das Proton $\underline{\text{H}}-5$ mit zwei

$^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 8.0 Hz und 3.0 Hz. Allerdings ist in diesem Falle noch das Methin-Proton der Isopropylgruppe vorhanden, so daß auch hier nicht von den HH-Kopplungen auf eine vorherrschende Konformation zwischen $\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$ und $\underline{H-5}$ geschlossen werden kann.

Das Spektrum von **31** zeigt noch etwas deutlicher die Form der einzelnen Signale der Butenyl-Einheit (s. Abb. 5-14). Das Resonanzsignal von $\underline{H-2}$ ist, wie in Abb. 5-13 zu sehen, durch zwei sehr ähnliche $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen (zu $\underline{H-3}$ und zu $\underline{H-1'}$) zu einem dt-System degeneriert. Dies ist auch in den Spektren einiger anderer Azazirconacycloheptene der Fall. Ebenso ist das Resonanzsignal von $\underline{H-4'}$ oft durch zwei identische Kopplungen zu $\underline{H-3}$ und $\underline{H-4}$ zu einem Triplet oder Quartett (bei Vorhandensein eines Protons an $\underline{C-5}$) zurückgebildet. Bei $\underline{H-3}$ erkennt man deutlich das ddd-Aufspaltungsmuster, $\underline{H-4}$, $\underline{H-1}$ und $\underline{H-1'}$ sind illustrativ als dd-Systeme zu erkennen. Das Resonanzsignal des Protons am Stickstoffatom ist hier als relativ scharfes Singulett zu sehen, allerdings hängt das vom verwendeten Lösungsmittel ab; in THF- d_8 ist das Signal erheblich breiter und etwas tieffeldverschoben.

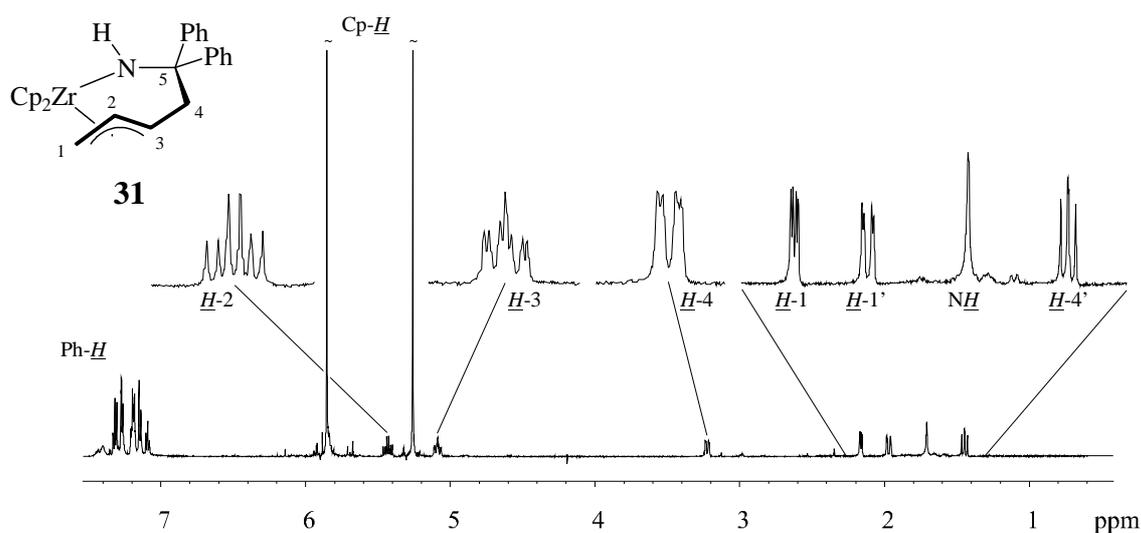


Abb. 5-14: ^1H -NMR-Spektrum von **31** in Dichlormethan- d_2 .

Die Signale der Protonen der Cyclopentadienyl-Liganden liegen in diesem Fall sehr weit auseinander. In allen anderen Verbindungen erscheinen die Resonanzen der Cyclopentadienyl-Protonen in einem Bereich zwischen 5.65 ppm und 5.90 ppm (s. Tab. 5-2). Der Grund, daß in diesem Falle eine so große Aufspaltung vorliegt, ist eine der Phenylgruppen an $\underline{C-5}$, deren Ringstrom einen der Cyclopentadienyl-Liganden beeinflusst. Die Hochfeldverschiebung hin zu 5.26 ppm ist hier sehr deutlich.

Verb.	29^a	30^b	31^a	32^c	33^d	34^a
<u>Cp-H</u>	5.87	5.81	5.85	5.83	5.86	5.79
	5.82	5.66	5.26	5.80	5.71	5.71

Verschiebungen in CD₂Cl₂ bei ^a 298 K, ^b 273 K, ^c 253 K, ^d 243 K.

Tab. 5-2: ¹H-NMR-Verschiebungen der Cyclopentadienyl-Protonen in den sechs Azazirconacycloheptenen.

Betrachtet man die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale der Butenyl-Einheit in den ¹³C-NMR-Spektren, so zeigt sich ein ähnlich einheitliches Bild, wie bei den ¹H-chemischen-Verschiebungen. Zu tiefstem Feld verschoben ist stets die Resonanz des Kohlenstoffatoms C-2, die in einem sehr engen Bereich zwischen 124.5 ppm und 127.0 ppm erscheint. Demgegenüber erscheint das Signal des Kohlenstoffkerns C-3 typischerweise um 10-15 ppm zu höherem Feld verschoben. Hier zeigt Verbindung **34** den größten Wert mit 117.4 ppm, Komplex **30** den geringsten mit 109.4 ppm. Die Resonanzsignale der Kerne C-1 und C-4 liegen meist sehr dicht beieinander in einem Bereich zwischen ca. 44 ppm und 50 ppm. Ausnahmen sind hier die Verbindungen **32** und **33**, deren C-4-Resonanzen bei 40.9 ppm und 34.2 ppm erscheinen. Auffällig sind in diesem Zusammenhang auch die unterschiedlichen Verschiebungen des Kohlenstoffatoms C-5 bei diesen beiden Verbindungen. Diese liegen typischerweise zwischen 96.4 ppm für **29** und 98.9 ppm für **34**. Die Komplexe **32** und **33** zeigen hier aber Resonanzen, die um knapp 10 ppm zu höherem Feld verschoben sind (88.4 ppm für **32** bzw. 87.7 ppm für **33**). Beide diese Verbindungen haben, wie **29**, einen relativ großen Substituenten (Phenyl- und Isopropyl-) und ein Proton an C-5. Eine Erklärung der gefundenen Unterschiede läßt sich u.U. in einer gegenteiligen Konformation der Substituenten finden, d.h., wenn in **32** und **33** das Proton H-5 entgegengesetzt orientiert ist wie in **29** (vgl. Abb. 5-13), könnte dies die Verschiebungen in dem gefundenen Maße beeinflussen. Hierauf wird in Abschnitt 5.5 noch einmal eingegangen. Die folgende Tabelle faßt die gefundenen ¹³C-chemischen-Verschiebungen zusammen.

Verb.	<u>C</u> -1	<u>C</u> -2	<u>C</u> -3	<u>C</u> -4	<u>C</u> -5
29^a	42.9	124.7	110.5	46.6	96.4
30^b	44.9	125.3	109.4	44.0	97.2
31^a	41.2	124.8	114.2	47.6	97.3
32^c	44.0	126.9	112.7	40.9	88.4
33^d	44.2	125.5	112.8	34.2	87.7
34^a	41.7	125.2	117.4	49.1	98.9

Verschiebungen in CD₂Cl₂ bei ^a 298 K, ^b 273 K, ^c 253 K, ^d 243 K.

Tab. 5-3: Chemische Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Metallacyklen.

5.3 Exkurs: ^{15}N -NMR-Untersuchungen

Zusätzlich zu den bereits diskutierten ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei einigen der synthetisierten Azazirconacycloheptene auch ^{15}N -NMR-Untersuchungen durchgeführt. Da diese Kernart jedoch eine natürliche Häufigkeit von $< 0.4\%$ besitzt und zusätzlich die relative Empfindlichkeit dieses Kerns nur ca. 0.001 beträgt (^1H -Kern = 1.000) ist die Aufnahme solcher Spektren sehr zeitaufwendig¹⁷. Der Bereich der ^{15}N -chemischen Verschiebungen ist etwa 1000 ppm breit. Er reicht von ca. -400 ppm bis +550 ppm. Als Methode der Wahl hat sich bei den vorhandenen Systemen die inverse N-H-Korrelation erwiesen (*GHMQC*). Voraussetzung dafür ist die Kenntnis der ungefähren Größe einer $^n\text{J}_{\text{NH}}$ -Kopplung. In diesem Fall wurden für die $^1\text{J}_{\text{NH}}$ -Kopplungen Werte von ca. 90 Hz angenommen, für die $^2\text{J}_{\text{NH}}$ - bzw. $^3\text{J}_{\text{NH}}$ -Kopplungen Werte von ca. 5 Hz. Bei Untersuchungen der Komplexe **30**, **31** und **34** wurden damit folgende chemische Verschiebungen ermittelt:

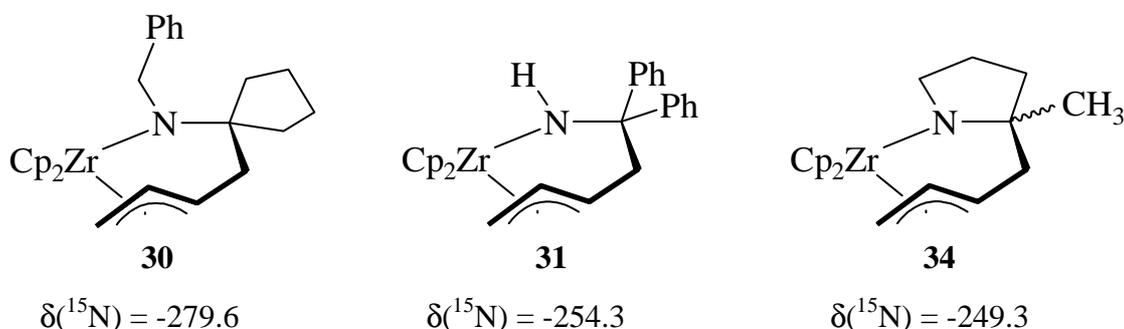
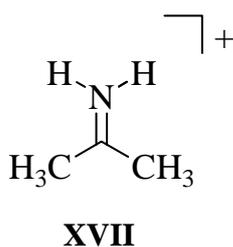


Abb. 5-15: ^{15}N -chemische Verschiebungen einiger dargestellter Azazirconacycloheptene.

Vergleicht man diese Werte mit denen von bekannten organischen Systemen, so ergibt sich eine Übereinstimmung mit typischen Vertretern der Säureamide, was einen partiellen Doppelbindungscharakter der Stickstoff-Zirconiumbindung vermuten lässt. So besitzt z.B. Formamid eine Verschiebung von -267.6 ppm, Benzamid zeigt eine Resonanz bei -275.2 ppm und Harnstoff bei -305.0 ppm¹⁸. Demgegenüber haben Imine, wie sie z.B. als Ausgangsverbindungen eingesetzt wurden, ^{15}N -chemische Verschiebungen von -30 ppm bis -60 ppm¹⁹. Iminium-Ionen, wie **XVII**, zeigen chemische Verschiebungen von typischerweise -130 ppm bis -160 ppm²⁰.



¹⁷ S. Berger, S. Braun, H. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Band 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1992**; G. J. Martin, M. L. Martin, J. Gouesnard, *^{15}N -NMR-Spektroskopie*, Springer Verlag, Berlin **1981**.

¹⁸ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1995**.

¹⁹ P. W. Westerman, R. E. Botto, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2590.

²⁰ C. Rabiller, *Nouv. J. Chimie*, **1980**, *4*, 35.

5.4 Festkörperstrukturen

Von einigen der dargestellten Azazirconacycloheptene konnten die Strukturen der Verbindungen im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Um entsprechend geeignete Kristalle zu erhalten wurde eine konzentrierte, toluolische Lösung der Substanz mehrere Tage bei -20°C gelagert. Auf diese Weise konnte die strukturelle Charakterisierung der Verbindungen **29**, **30** und **32** vorgenommen werden.

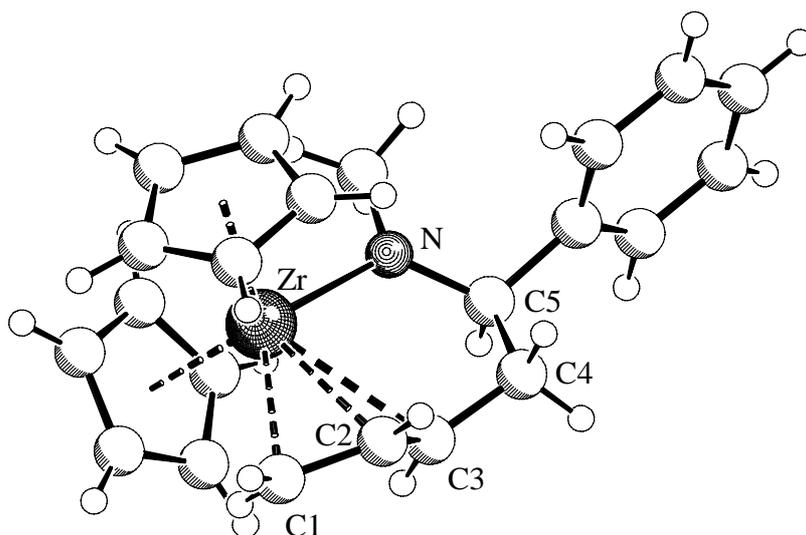


Abb. 5-16: Kristallstruktur von **29**.

Abbildung 5-16 zeigt die Struktur der Verbindung **29** im Festkörper. Man erkennt deutlich den π -Allyl-Bindungsmodus zwischen dem zentralen Zirconiumatom und den Kohlenstoffatomen C1 bis C3 der Butenyl-Einheit. Die Bindungsabstände betragen $2.472(3)$ Å (Zr-C1), $2.487(3)$ Å (Zr-C2) bzw. $2.618(3)$ Å (Zr-C3). Die etwas längere Bindung zu C3 zeugt von einer gewissen sterischen Spannung im vorhandenen Siebenring-System. Die Bindungen zwischen C1 und C2 und zwischen C2 und C3 sind etwas länger, als eine gewöhnliche C=C-Doppelbindung. C1-C2 zeigt einen Abstand von $1.417(4)$ Å, C2-C3 ist mit $1.356(4)$ Å typischerweise etwas kürzer. Der Zr-N-Abstand liegt hier bei $2.157(2)$ Å, die Summe der Winkel um das Stickstoffatom beträgt 354.7° , wobei der Winkel Zr-N-C5 mit 128° sehr groß ist. Hier zeigt sich wieder die sterische Spannung dieser Konformation.

Sehr deutlich zeigt sich auch die Konformation zwischen den Kohlenstoffatomen C4 und C5. Man erkennt die beschriebene *trans/gauche*-Anordnung der Protonen $\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$ und $\underline{H-5}$. So bestätigt also die im Festkörper gefundene Anordnung der Atome die für die Konformation in Lösung angenommenen Verhältnisse.

Im Falle der Verbindung **30** liegt ebenfalls die beschriebene π -Allyl-Konformation des Butenylrestes vor (s. Abb. 5-17). Die Abstände zwischen dem Zentralatom und den entsprechenden Kohlenstoffatomen sind sehr ähnlich denen wie sie in der Struktur von **29** gefunden wurden. Die Zr-C1-Distanz beträgt 2.473(4) Å, für den Abstand Zr-C2 findet man einen Wert von 2.491(4) Å und der Zr-C3-Abstand liegt bei 2.635(2) Å. Die Verhältnisse im Allyl-Liganden sind ebenfalls identisch wie in **29**, man findet einen C1-C2-Abstand von 1.406(6) Å und einen C2-C3-Abstand von 1.373(5) Å.

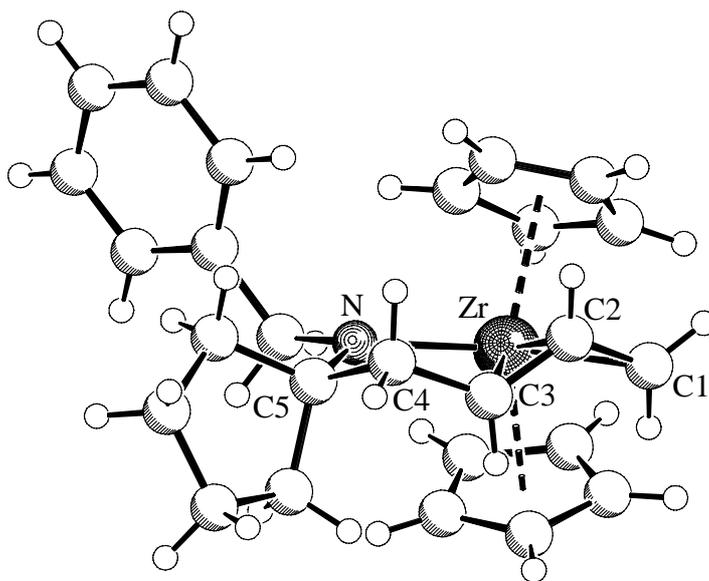


Abb. 5-17: Struktur von **30** im Festkörper.

An dieser Darstellung erkennt man auch deutlich die nahezu planare Umgebung am Stickstoffatom. In diesem Fall ist die Winkelsumme 355.3° , wiederum ist der Winkel Zr-N-C5 mit 128.5° sehr groß, d.h. die gefundene sterische Spannung im Siebenringgerüst ist typisch für diese Azazirconacycloheptene. Der Zr-N-Abstand beträgt 2.178(3) Å.

Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **32** (Abb. 5-18) zeigt eine sehr ähnliche Konformation wie die in Abb. 5-16 für Komplex **30** gezeigte. Wieder erkennt man deutlich die Anordnung der π -Allyl-Einheit im Vordergrund des Metallzentrums und das nahezu planare Stickstoffatom auf der linken Seite. Die Bindungslängen der Zr-Kohlenstoff-Bindungen liegen hier mit 2.479(5) Å (Zr-C1), 2.511(4) Å (Zr-C2) und 2.597(3) Å (Zr-C3) im gleichen Rahmen wie die für **29** und **30** gefundenen. Die Abstände der Kohlenstoffatome im Allyl-Fragment betragen 1.409(7) Å (C1-C2) und 1.370(6) Å (C2-C3), zeigen also ebenfalls das gleiche Muster wie bei den beiden vorher beschriebenen Strukturen.

Die Distanz zwischen Zirconium- und Stickstoffatom ist mit 2.185(3) Å die größte der in den erhaltenen Strukturanalysen gefundenen. Ebenso ist die Summe der Winkel um das Stickstoffatom mit 358.0° die höchste, was man in der gezeigten Struktur (Abb. 5-18) anhand der ausgeprägten Planarität erkennen kann.

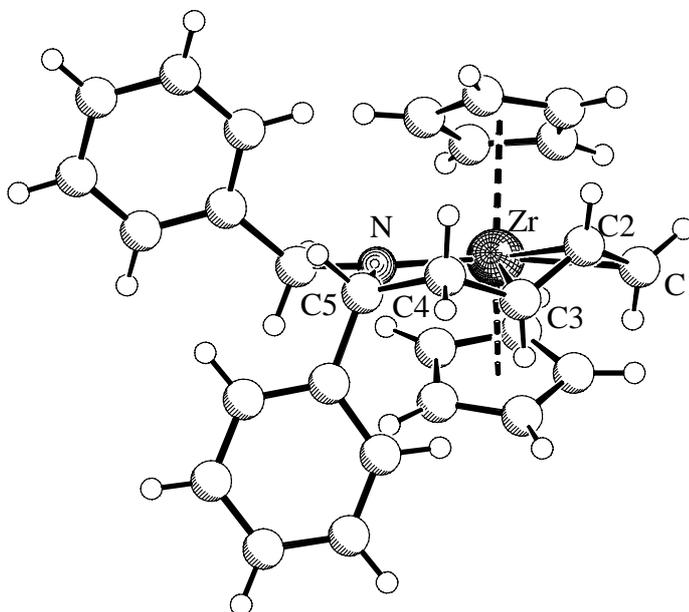


Abb. 5-18: Kristallstruktur von **32**.

Das auffälligste Merkmal der in Abb. 5-18 gezeigten Struktur von **32** ist die Konformation der Substituenten an C5. Im Gegensatz zu derjenigen in Verbindung **29** gefundenen, ist hier die Phenylgruppe nach "unten" orientiert. Daraus ergibt sich für das Proton $H-5$ eine *gauche/gauche*-Konformation zu den benachbarten Protonen $H-4$ und $H-4'$. Obwohl sich in **32** nur die Substitution am Stickstoffatom von **29** unterscheidet ist die Insertionsreaktion mit gegenteiliger Diastereoselektivität abgelaufen. Da Benzylidenmethylamin und Benzylidenbenzylamin, wie Aldimine allgemein, zu mehr als 99 % in der (E)-Konfiguration vorliegen²¹, kann eine Differenzierung hier nicht der Grund für den unterschiedlichen Reaktionsweg sein. Man muß deshalb noch einmal den schon in Kapitel 4 beschriebenen Reaktionsmechanismus diskutieren (s. Abschnitt 5.5), um zu einer Erklärung zu gelangen.

²¹ G. J. Karabatsos, S. S. Lande, *Tetrahedron* **1968**, 3907; J. Hine, C. Y. Yeh, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1669; K. A. W. Parry, P. J. Robinson, P. J. Sainsbury, M. J. Waller, *J. Chem. Soc. (B)* **1970**, 700.

5.5 Insertion von 2-Methyl-2-oxazolin in (Butadien)zirconocen

Einen interessanten Hinweis auf den Mechanismus der Insertionsreaktion gibt die Reaktion von 2-Methyl-2-oxazolin mit (Butadien)zirconocen. Diese Reaktion läuft ebenfalls in Form einer 1:1-Addition ab, jedoch macht sich hier die Oxophilie des Zirconiums bemerkbar. Man erhält ein Produkt, in dem das Metall nicht an das Stickstoffatom gebunden ist, sondern an das Sauerstoffatom. Das ^1H -NMR-Spektrum erklärt diesen Koordinationsmodus nicht sofort, allerdings gibt das ^{13}C -NMR-Spektrum deutliche Hinweise auf ein noch vorhandenes Carbonyl-Kohlenstoffatom bei einer Resonanzlage von 187.2 ppm. Weiterhin findet man $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungen der Butenyl-Kohlenstoffatome $\underline{\text{C}}-1$ und $\underline{\text{C}}-3$ von 151 Hz bzw. 157 Hz ($\underline{\text{C}}-1$) und 125 Hz ($\underline{\text{C}}-3$), was eindeutig gegen einen π -Allyl-Bindungsmodus dieser Einheit spricht. Das ^{15}N -NMR-Signal bei -105.6 ppm läßt sich ebenfalls nicht mit einem Zirconium-gebundenen Amin-Stickstoffatom in Einklang bringen (s. Abschnitt 5.3). Daraus ergibt sich folgendes Bild (s. Abb. 5-19).

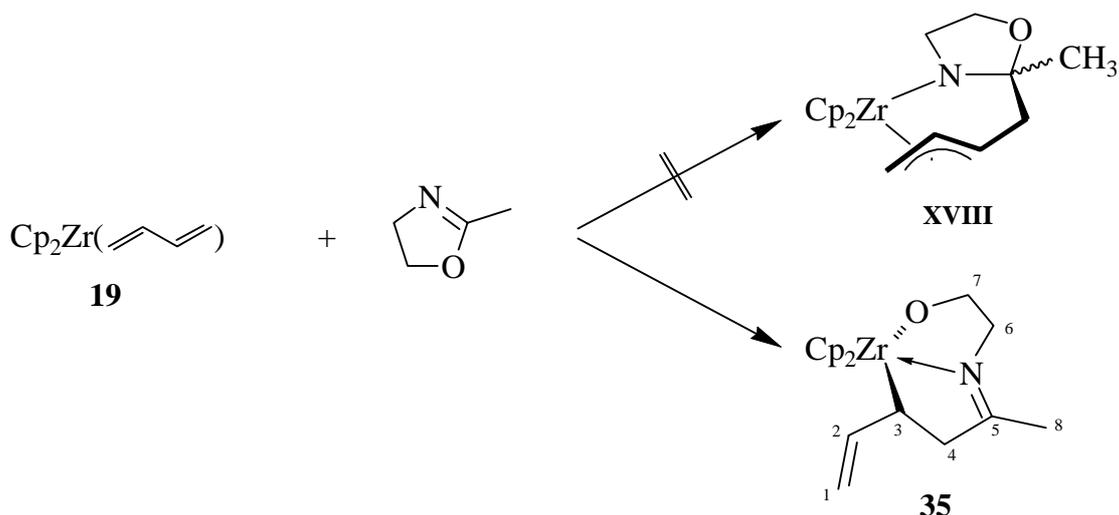


Abb. 5-19: Reaktion von 2-Methyl-2-oxazolin mit (Butadien)zirconocen.

Man erhält das Azaoxazirconacycloclocten **35**, entstanden durch eine metallvermittelte Ringöffnungsreaktion des Oxazolins und durch Addition des Butadiens an das Carbonyl-Kohlenstoffatom. Das Stickstoffatom liegt in diesem Komplex Imin-artig gebunden vor, daher die Carbonyl-Kohlenstoff-Resonanz des $\underline{\text{C}}-5$ bei 187.2 ppm. Die Koordination des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms an das Zirconiumzentrum läßt sich ebenfalls aus dieser Resonanzlage folgern, da die Carbonyl-Kohlenstoffatome von freien Iminen allgemein bei höherem Feld liegen (ca. 165 ppm)²². Eine Koordination bewirkt aber eine Entschirmung

²² M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1995.

des Kohlenstoffkerns und somit eine Tieffeldverschiebung. Durch die ^{15}N -chemische Verschiebung von -105.6 ppm kann man diese Koordination zwar erwarten, aber nicht belegen, da der Unterschied zur Verschiebung einfacher Imine (s. Abschnitt 5-3) nicht signifikant ist.

Nachgewiesen werden konnte die Koordination durch eine Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle. In der Struktur von **35** (s. Abb. 5-20) erkennt man im Hintergrund das Sauerstoffatom, das mit einem Abstand von $2.0937(16)$ Å an das Zentralmetall gebunden ist. Im Vordergrund sieht man die σ -Zr-C-Bindung vom Zirconium zum Kohlenstoffatom C3 mit einer Bindungslänge von $2.448(2)$ Å. Die exocyclische Vinylgruppe ist vom Zentrum weggerichtet. Im Gegensatz zu den Systemen mit π -Allyl-Bindung ist die Bindungslänge zwischen C1 und C2 mit $1.336(4)$ Å kürzer als die C2-C3-Bindung mit $1.470(3)$ Å. Die Distanz N-C5 ist mit $1.279(3)$ Å eindeutig einer C=N-Doppelbindung zuzuordnen. Anhand der gefundenen Parameter kann man die Umgebung von C5- und N-Atom als ideal planar beschreiben, wobei die Winkelsumme um das Stickstoffatom bei 359.33° liegt und die Winkel um das Kohlenstoffatom C5 zusammen genau 360.00° ergeben. Der Abstand des Stickstoffatoms zum Zentralmetall ist mit $2.378(2)$ Å um etwa 20 pm länger als der in den Azazirconacycloheptenen (s. Abschnitt 5.4) für eine Amid-Bindung gefundene. Das Sauerstoffatom und das Kohlenstoffatom C3 spannen um das Zirconiumzentrum einen Winkel von $135.23(7)^\circ$ auf, der nahezu mittig von der N-Zr-Koordination unterteilt wird (N-Zr-C3 = $66.23(7)^\circ$, N-Zr-O = $69.79(7)^\circ$).

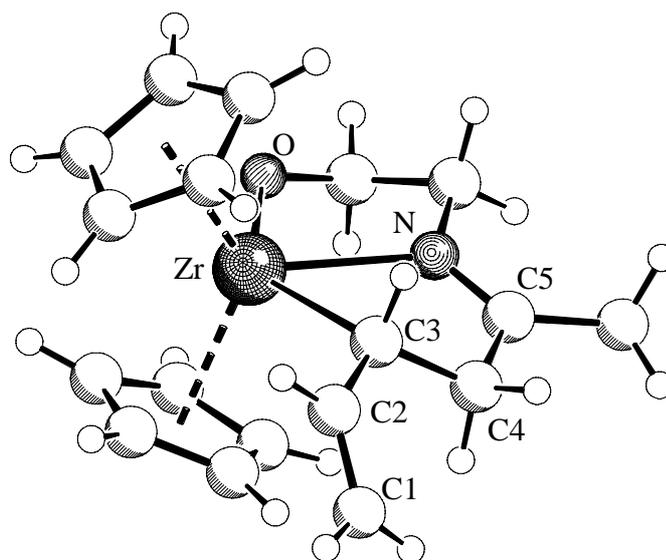


Abb. 5-20: Kristallstruktur von **35**.

Ähnliche Ringöffnungsreaktionen von Oxazolin-Derivaten sind von *Ebertz* und *Schmitt* beschrieben worden²³. Sie konnten bei der Umsetzung mit Kalium-*tert*-butanolat in stark polaren Lösungsmitteln wie Hexamethylphosphorsäuretriamid oder Dimethylsulfoxid eine vergleichbare Reaktion beobachten. Ein allgemeiner Mechanismus für diesen Reaktionsweg wurde ebenfalls vorgeschlagen.

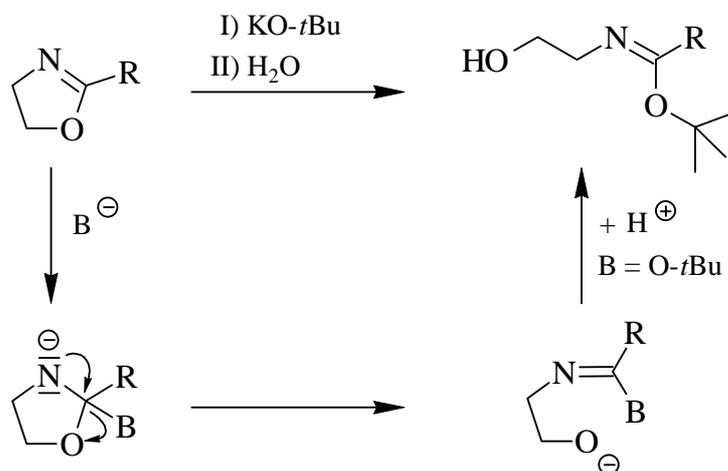
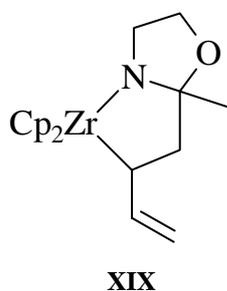


Abb. 5-21: Von *Ebertz* und *Schmitt* vorgeschlagener Mechanismus

Die Base addiert zuerst an das Carbonyl-Kohlenstoffatom und verschiebt die negative Ladung auf das Stickstoffatom. Diese wird bei den gewählten Bedingungen dort aber nicht stabilisiert, so daß eine Rückbildung der Imin-Carbonyl-Doppelbindung und ein Bindungsbruch zwischen Carbonyl-Kohlenstoffatom und Sauerstoffatom stattfindet.

Bei der Reaktion von 2-Methyl-2-oxazolin mit (Butadien)zirconocen ist die Präkoordination des Sauerstoffatoms an das Metallzentrum bedeutend für den Mechanismus. Aufgrund der



Geometrie des Produktes **35** kann man den Reaktionsweg über ein planares Metallacyclopenten, wie er bei der Insertion von Carbonyl-Verbindungen diskutiert wurde (Mechanismus **A** s. Abb. 4-4), ausschließen. Nur die Addition an eine η^2 -Butadien-Einheit kann zu der beobachteten Formation des Komplexes **35** mit exocyclischer Vinylgruppe führen. Wenn man den Mechanismus **B** in Abbildung 4-4 betrachtet, ist dort allerdings eine Koordination der Doppelbindung der Carbonyl-Komponente an das η^2 -Butadien-Zwischenprodukt vorherrschend, so daß das System über die diskutierte [2+2]-Kupplung (s. Abschnitt 4-1) weiterreagiert. Das Primärprodukt einer solchen Kupplungsreaktion wäre in diesem Fall **XIX**, das wahrscheinlich

²³ G. Schmitt, W. Ebertz, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 630.

zu **XVIII** (s. Abb. 5-19) oder der entsprechenden, σ -gebundenen Verbindung weiterreagieren würde. Bei der Reaktion mit 2-Methyl-2-oxazolin ist stattdessen die Koordination des Sauerstoffatoms überwiegend. Wenn man den Mechanismus nach *Ebertz* und *Schmitt* wieder als Modellsystem annimmt (s. Abb. 5-21), so entsteht zuerst eine Sauerstoff-koordinierte, kationische σ -Allyl-Spezies mit exocyclischer Doppelbindung (**XX**), die dann über Ringöffnung weiterreagiert.

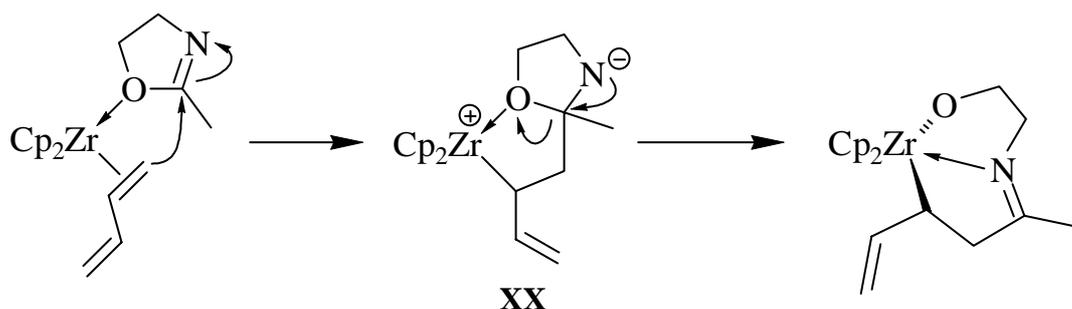


Abb. 5-22: Mechanismus der Insertion von 2-Methyl-2-oxazolin in (Butadien)zirconocen.

Eine Ringerweiterungsreaktion durch Ankoordinieren der exocyclischen Vinylgruppe, wie sie in Abb. 4-4 dargestellt ist, kann bei diesem System nicht stattfinden, da das dritte



Freie Valenzorbitale
des Cp_2Zr -Fragments.

Valenzorbital des Cp_2Zr -Fragments bereits durch die Stickstoffkoordination besetzt wird. Die freien Valenzorbitale des gewinkelten Metallocenfragments sind links gezeigt. Das HOMO $1a_1$ ist der Übersicht halber nicht dargestellt, es kann als dy^2 -Orbital beschrieben werden. Das LUMO b_2 hat überwiegend dyz -Charakter, während die $2a_1$ -Orbitale sowohl

Beiträge aus s - und pz -Orbitalen, als auch solche aus dx^2-y^2 - und dz^2 -Orbitalen in sich vereinigen²⁴. Alle drei Valenzorbitale haben ihre Hauptausrichtung in der Spiegelebene des Metallocenfragments, so daß eintretende Liganden vorzugsweise dort lokalisiert sind, was man anschaulich in der Struktur von **35** erkennen kann.

Kommt man nun noch einmal auf den Mechanismus der Imininsertionen aus Abschnitt 5.2 zurück und nimmt man, wie beim 2-Methyl-2-oxazolin beobachtet, eine Reaktion via eines η^2 Butadien-Zwischenproduktes an, so sind zwei mögliche Einflüsse auf die Diastereoselektivität der Addition denkbar. Erstens können die Substituenten am Carbonyl-Kohlenstoffatom einen sterischen Einfluß besitzen, zum anderen kann der Substituent am Stickstoffatom mit den Cyclopentadienyl-Liganden wechselwirken, so daß er bevorzugt vom Metallocen weg orientiert ist (wie in Abb. 5-23 dargestellt).

Da aber Aldimine stets eine (E)-Konformation einnehmen (s.o.)²¹, kommt dann der größere Substituent am Carbonyl-Kohlenstoffatom in die räumliche Nähe des Butadien-Liganden, so daß hier ebenfalls ein sterischer Konflikt entstehen kann. Betrachtet man als Beispiele die beiden Fälle der Insertion von Benzylidenmethylamin und Benzylidenbenzylamin zu **29** und **32**, so muß erklärt werden, wieso der Phenylsubstituent an C-5 bei **32** eine entgegengesetzte Orientierung einnimmt, wie in **29**. In Abbildung 5-23 sind für diese Beispiele links die Anordnung der Butadienliganden und der eintretenden Imine bei Beginn der Reaktion gezeigt. Auf der rechten Seite sieht man die Komplexe nach der erfolgten [2+2]-Kupplung aber vor der Ringerweiterungsreaktion die zu den π -Allyl-koodinierten Azazirconocycloheptenen führt.

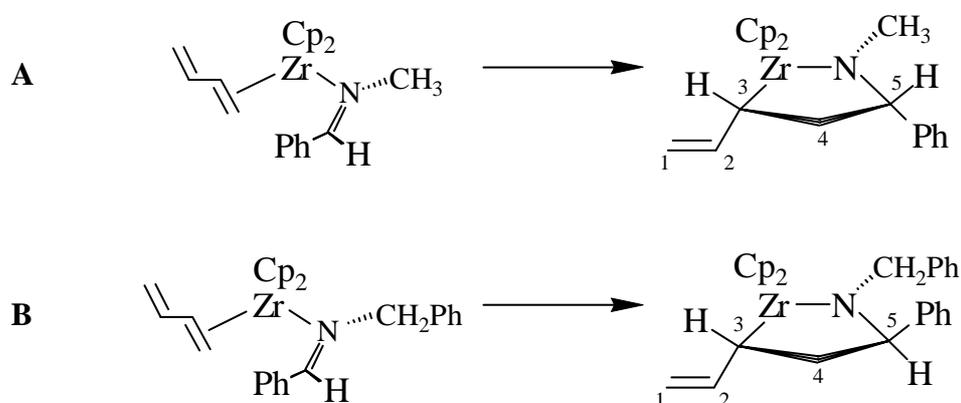
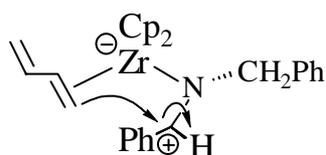


Abb. 5-23: Unterschiedliche Anordnungen der Imine am η^2 -Butadien-Metallozen-Fragment und daraus resultierende Primärprodukte.

Man findet eine Selektion zwischen verschiedenen räumlichen Anordnungen der Methin-Protonen H-3 und H-5 im Primärprodukt. Im Fall der Addition von Benzylidenmethylamin (**A**, s. Abb. 5-23) befinden sich die Protonen in einer *cis*-Anordnung zueinander, während im Fall **B** die Protonen H-3 und H-5 *trans* zueinander stehen. Der Grund für diese unterschiedliche Orientierung muß mit einem Einfluß des Substituenten am Stickstoffatom



zusammenhängen, da sich die beiden Imine nur darin unterscheiden. Wenn man einen dipolaren Reaktionsmechanismus in Betracht zieht, bei dem die Stickstoff-Zirconium-Bindung zuerst ausgebildet wird, erhält man ein Carbeniumion an C-5. Es resultiert eine C-5/N-Einfachbindung, um die eine Drehung stattfinden kann (s. Abb. links) bevor ein Angriff des Butadiens erfolgt. Im Fall des Benzylidenbenzylamins kann es so zu π -Stacking-Effekten zwischen den Phenylringen kommen. So wäre eine Anordnung favorisiert, in der beide

²⁴ J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 76, 1729.

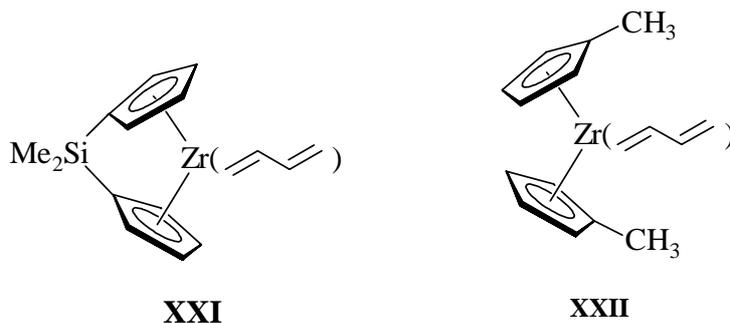
Phenylsubstituenten auf einer Seite der Carbonylfunktion zu liegen kommen. Bei einem Methylsubstituenten am Stickstoffatom wäre eine solche Wechselwirkung nicht möglich. Aus diesen Annahmen läßt sich weiterhin folgern, daß die Anordnung der Butenyl-Einheit in den gezeigten Primärprodukten (s. Abb. 5-23) bei der darauffolgenden Ringerweiterungsreaktion nicht mehr verändert wird, d.h. es kann keine Rotation um die \underline{C} -3- \underline{C} -4-Bindung stattfinden.

5.6 Insertion von Iminen in andere (Butadien)metallocen-Verbindungen

Die in Abschnitt 5.2 bereits erwähnte, teilweise relativ lange Reaktionsdauer der Imininsertion bei der Umsetzung mit (Butadien)zirconocen läßt darauf schließen, daß man hier an eine Grenze der Reaktivität stößt. Dies macht sich noch mehr bemerkbar, wenn man anstelle des unsubstituierten (Butadien)zirconocens (**19**) elektronenreichere Metallocene für die Insertionsreaktionen verwendet.

So reagiert (Butadien)hafnocen mit verschiedenen Iminen bei Raumtemperatur in toluolischer Lösung nicht. Auch wenn man beide Komponenten in Tetrahydrofuran refluxiert, ist keine Insertionsreaktion nachweisbar. Allerdings macht sich nach einiger Zeit eine Zersetzung der (Butadien)metallocen-Komponente bemerkbar.

Wenn man auf substituierte (Butadien)zirconocene zurückgreift, wie z.B. Dimethylsilylenbis(cyclopentadienyl)(butadien)zirconium **XXI**, Bis(methylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium **XXII** oder Cyclopentadienyl(indenyl)(butadien)zirconium (**21**), so zeigt sich eine ähnliche Inreaktivität dieser Komponenten gegenüber Iminen. Dies ist sowohl bei Raumtemperatur oder bei 80°C in Toluol als auch unter Rückfluß in Tetrahydrofuran zu beobachten. Auch hier zeigt sich bei längerem Erhitzen eine teilweise Zersetzung des (Butadien)metallocens. Eine tabellarische Zusammenfassung aller durchgeführten Versuche ist in Abschnitt 9.14.2 zu finden.



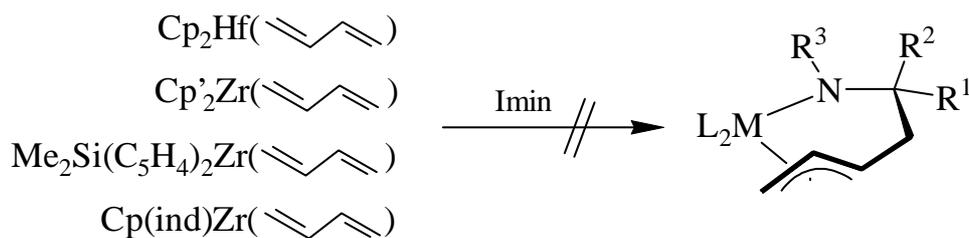


Abb. 5-24: Inreaktivität elektronenreicher (Butadien)metallocen-Verbindungen

In einem NMR-Versuch mit Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium (**20**) und Benzylidenmethylamin in Toluol- d_8 konnte hingegen eine Insertion beobachtet werden. Die Reaktionsmischung zeigte nach 20 Stunden bei 50°C in einem zugeschmolzenen NMR-Rohr allerdings auch Zeichen von Zersetzung, die Bildung von nicht gewünschten Additionsprodukten und Signale von nicht umgesetztem Imin. Insgesamt identifiziert man vier verschiedene Produkte (**36 A** bis **D**) und nicht umgesetztes Imin im Verhältnis 8:8:1:4:10.

Hauptprodukte der Umsetzung sind zwei verschiedene Azazirconacycloheptene mit π -Allylgebundener Butenyl-Einheit, wie sie erwartet wurden. Das Vorhandensein einer π -allylischen Gruppierung ist anhand der $^1J_{CH}$ -Kopplungen zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffkernen in 1-Position zu verifizieren. Sie liegen in beiden Isomeren bei 157 Hz und 147 Hz, was eindeutig für eine sp^2 -Hybridisierung dieser Kohlenstoffatome und somit für die π -Allyl-Anordnung spricht. In **36 A** sind die "Spitze" der π -Allyl-Gruppierung und die Phenylgruppe an \underline{C} -5 in Richtung des tetramethyl-substituierten Cyclopentadienyl-Liganden orientiert. In **36 B** liegen die Verhältnisse entgegengesetzt. Auffällig ist, daß von den insgesamt vier möglichen Diastereomeren dieser Insertionsreaktion nur zwei nachzuweisen sind. In beiden Produkten stehen die Protonen \underline{H} -5 und \underline{H} -3 in einer *cis*-ähnlichen Anordnung zueinander, bzw. die Phenylgruppe an \underline{C} -5 steht immer auf der gleichen Seite wie die "Spitze" der π -Allyl-Einheit. Das veränderte Ligandsystem gegenüber der Reaktion von Benzylidenmethylamin und (Butadien)zirconocen zu **29** führt nicht zu einer Veränderung in der Diastereoselektivität der Insertionsreaktion. Die Orientierung des Liganden konnte anhand von NOE-Differenz-NMR-Untersuchungen nachgewiesen werden. Für **36 A** erkennt man positive NOE-Effekte zwischen den Methylgruppen des Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden und den *ortho*-Phenyl-Protonen des Phenylsubstituenten an \underline{C} -5. Weiterhin ist ein Effekt zwischen einem Cyclopentadienyl-Proton und dem Kern \underline{H} -5 sichtbar. In **36 B** sind unter anderem NOE-Effekte zwischen einer Methylgruppe des Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden und dem Proton \underline{H} -3 vorhanden, sowie zwischen einem Cyclopentadienyl-Proton und den *ortho*-Phenyl- 1H -Kernen des Phenylsubstituenten an \underline{C} -5 vorhanden.

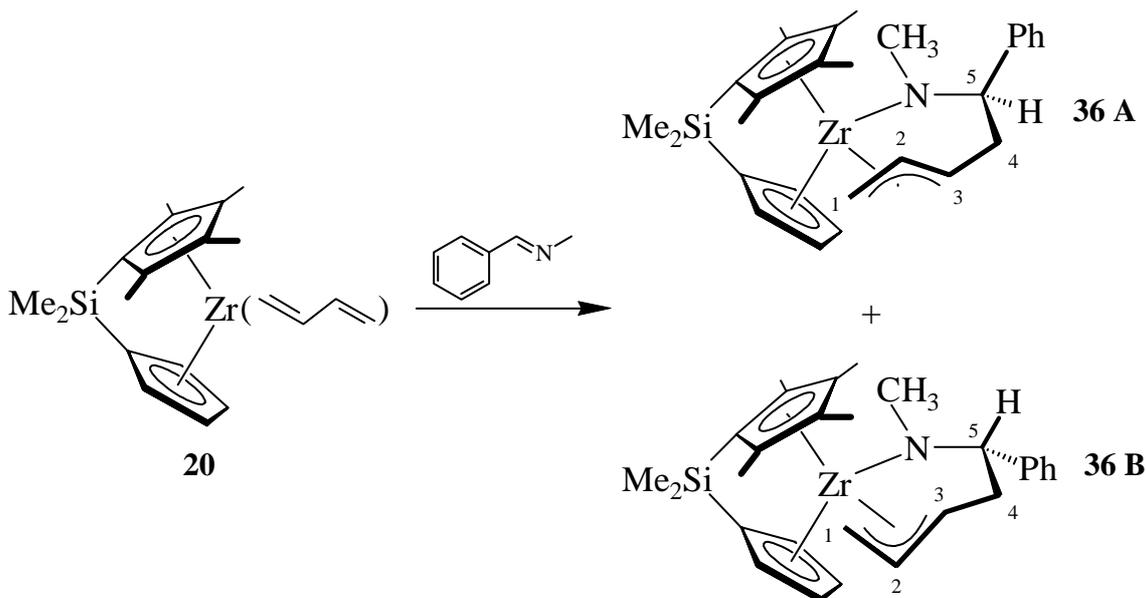
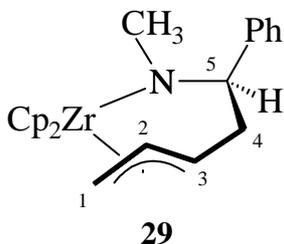


Abb. 5-25: Die beiden Hauptprodukte der Umsetzung von **20** mit Benzylidenmethylamin.

Die Resonanzlagen der Signale der Butenyl-Einheit im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen einige signifikante Merkmale. So liegt das $\underline{H-2}$ -Signal in **36 A** charakteristischerweise bei höherem Feld als das Signal des Protons $\underline{H-3}$, eine Beobachtung, die für dieses Ligandensystem und der gezeigten Orientierung der π -Allyl-Gruppierung schon in den Kapiteln 3 und 4 beschrieben wurde.



Auffällig ist auch die Verschiebung der Signale der Protonen $\underline{H-1}$ und $\underline{H-1'}$ hin zu höherem Feld, verglichen mit dem Stammsystem aus (Butadien)zirconocen und Benzylidenmethylamin, **29**. Sie finden sich bei 1.74 ppm und 1.54 ppm (**36 A**) respektive bei 1.97 ppm und 1.19 ppm (**36 B**) gegenüber Signalen bei 2.19 ppm und 1.89 ppm in **29**. Weiterhin erkennt man anhand der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten zwischen diesen Protonen und dem

Proton $\underline{H-2}$, daß in **36 A** das Signal für das zu $\underline{H-2}$ *trans*-ständige Proton $\underline{H-1'}$ bei tieferem Feld liegt als das Signal des *cis*-ständigen Protons $\underline{H-1}$. Solch eine Resonanzsignallage ist bei den bisher beschriebenen Systemen noch nicht beobachtet worden. Die *trans*- $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante liegt typischerweise bei 14.8 Hz, gegenüber ebenfalls charakteristischen 8.0 Hz für die *cis*- $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung.

Die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten zwischen den Protonen $\underline{H-4}$ und $\underline{H-4'}$ und dem Proton $\underline{H-5}$ konnten ebenfalls ermittelt werden. In **36 A** sind sie mit 4.5 Hz und 11.5 Hz typisch für die gefundene Konformation der Butenyl-Einheit (s. Abschnitt 5-2 und 5-4). In **36 B** liegen sie bei 5.8 Hz und 10.5 Hz, sind damit ähnlich deutlich der diskutierten *trans/gauche*-Anordnung dieser Protonen zuzuordnen (vgl. Abschnitt 5.2).

Die folgende Tabelle gibt die Resonanzlagen der Protonen des Allyl-Liganden und die der zugehörigen Kohlenstoffkerne im Vergleich zum Stammsystem **29** wieder.

Verb.	<u>H</u> -1	<u>H</u> -1'	<u>H</u> -2	<u>H</u> -3	<u>H</u> -4	<u>H</u> -4'	<u>H</u> -5	<u>C</u> -1	<u>C</u> -2	<u>C</u> -3	<u>C</u> -4	<u>C</u> -5
29	2.19	1.89	5.80	5.02	2.41	1.72	4.60	42.9	124.7	110.5	46.6	96.4
36 A	1.74	1.54	4.87	5.02	2.30	1.70	4.36	44.5	126.4	114.2	45.2	97.5
36 B	1.97	1.19	5.80	4.33	2.41	1.72	5.12	46.0	126.6	117.6	46.5	96.3

Tab. 5-4: Protonen- und Kohlenstoffresonanzen von **36 A** und **B** im Vergleich zu **29**.

Die ^{13}C -NMR-Signale zeigen keine größeren Abweichungen vom Stammsystem, lediglich die C-1- und C-3-Resonanzen liegen bei etwas tieferem Feld. Vergleicht man aber mit weiteren Vertretern der Azazirconacycloheptene (s. Tab. 5-3), so liegen die Signale alle in dem zu erwartenden Bereich.

Bei den beiden erhaltenen Nebenprodukten handelt es sich um die Produkte einer direkten Carbonylverknüpfung zweier Imine am Zirconocen-Fragment unter Butadien-Abspaltung. Dabei entsteht das *cis*- (**36 C**) und das *trans*-Produkt (**36 D**) im Verhältnis von 1:4.

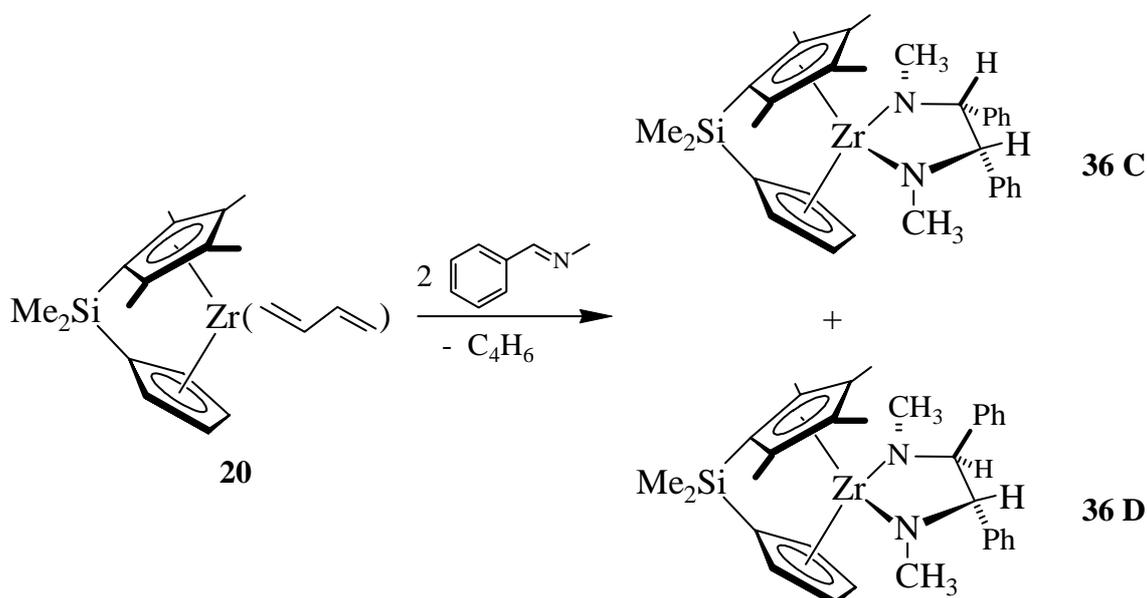


Abb. 5-26: Bildung der beiden Nebenprodukte **36 C** und **36 D** durch Butadien-Abspaltung.

Der Grund für das beobachtete, unterschiedliche Verhältnis dieser beiden Verbindungen ist wiederum die Orientierung bei der Präkoordination durch das Zirconocen-Fragment (vgl. Abb. 5-23). Diese Präkoordination bringt die Phenylgruppen beider Imine in Nachbarschaft,

was zu sterischen Wechselwirkungen und deshalb zur Abstoßung führt, weshalb das *trans*-Produkt **36 D** im Überschuß gebildet wird.

Eine entsprechende Reaktion von Iminen und "Cp₂M"-Fragmenten ist von *Burlakov* und *Rosenthal* beschrieben worden (M = Zr, Ti)²⁵. Dort wurden Bis(cyclopentadienyl)-bis(trimethylsilyl)metallacyclopropene als "Cp₂M"-Metallocen-generierende Verbindungen eingesetzt.

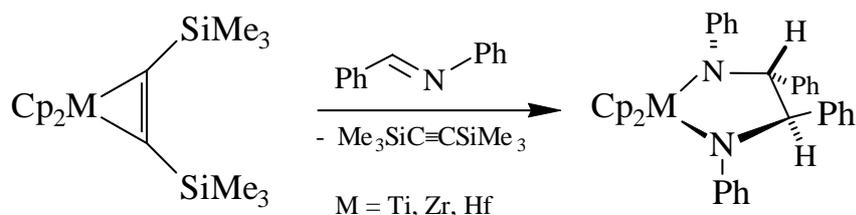


Abb. 5-27: Reaktion von (Gruppe IV)-Metallocenfragmenten mit Benzylidenphenylamin nach *Burlakov* und *Rosenthal*.

5.7 Reaktionen der Azazirconacycloheptene mit Kationenbildnern

Unter Verwendung der Kationenbildner Trityltetraphenylborat, Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**), [Tri-*n*-butylammonium][tetraphenylborat] (**2**) und [*N,N*-Dimethylanilinium][tetrakis(pentafluorphenyl)borat] (**4**), die alle auch bei der Generierung von Kationen aus Alkylmetallocenen bei der Olefinpolymerisation Verwendung finden²⁶, lassen sich aus den Azazirconacycloheptenen **29**, **31** und **34** Kationen generieren, bei denen die positive Ladung teilweise am Stickstoffatom lokalisiert ist.

So führt die Reaktion von **34** mit Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) oder Trityltetraphenylborat zur Abstraktion eines Hydridions von der dem Stickstoffatom benachbarten Methylengruppe (Pos. 8, s. Abb. 5-28). Man erhält ein Iminium-Kation, das an das Zentralmetall koordiniert ist. Die π -Allyl-Einheit bleibt diesen Reagentien gegenüber völlig inert. Selbst ein zweifacher Überschuß an Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) führt nicht zu einem Angriff auf die π -Allylgruppe.

²⁵ C. Lefeber, P. Arndt, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Organometallics* **1995**, *14*, 3090.

²⁶ X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623; R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1718; G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckmann, *Organometallics* **1992**, *11*, 1413; für einen Überblick siehe E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391 und dort zitierte Literatur. Siehe auch Kapitel 1.

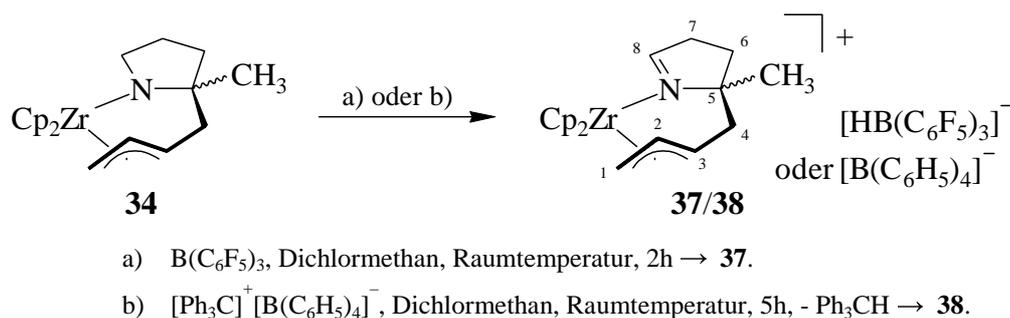


Abb. 5-28: Hydridabstraktion bei **34** durch Tris(pentafluorphenyl)boran oder Trityltetraphenylborat.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **37** in deuteriertem Brombenzol ist das Proton H-8 als Singulett bei 7.42 ppm erkennbar, dieselbe Verschiebung zeigt das Proton in **38**. Die Verschiebung der Protonen der Butenyl-Einheit bleiben in **37** gegenüber der Neutralverbindung **34** nahezu unverändert, in **38** liegen sie bei etwas tieferem Feld. Ausnahme ist bei beiden Kationen das Proton H-3, das signifikant zu höherem Feld verschoben ist ($\Delta\delta = 0.3 - 0.9$). Ähnlich verhält es sich mit den chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffkerne der Butenyl-Einheit in den ¹³C-NMR-Spektren. Hier zeigt sich bei dem Kohlenstoffatom C-3 der größte Unterschied. In **34** liegt die Verschiebung bei 117.4 ppm, während in den Spektren der Kationen das Signal bei 102.0 ppm (**37**) bzw. 102.6 ppm (**38**) erscheint.

Verb.	H-1	<u>H</u> -1'	<u>H</u> -2	<u>H</u> -3	<u>H</u> -4	<u>H</u> -4'
34 ^a	2.12	1.83	5.68	5.22	2.27	1.35
37 ^b	2.05	1.70	5.44	4.34	2.11	1.35
38 ^a	2.47	2.14	5.92	4.89	2.56	1.78

^a in CD₂Cl₂ bei Raumtemperatur ^b in Brombenzol-d₅ bei Raumtemperatur.

Tab. 5-5: Vergleich der Protonenresonanzverschiebungen der Butenyl-Einheit in **34**, **37** und **38**.

Die folgende Abbildung zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **37** in deuteriertem Brombenzol und soll das Beschriebene noch einmal verdeutlichen.

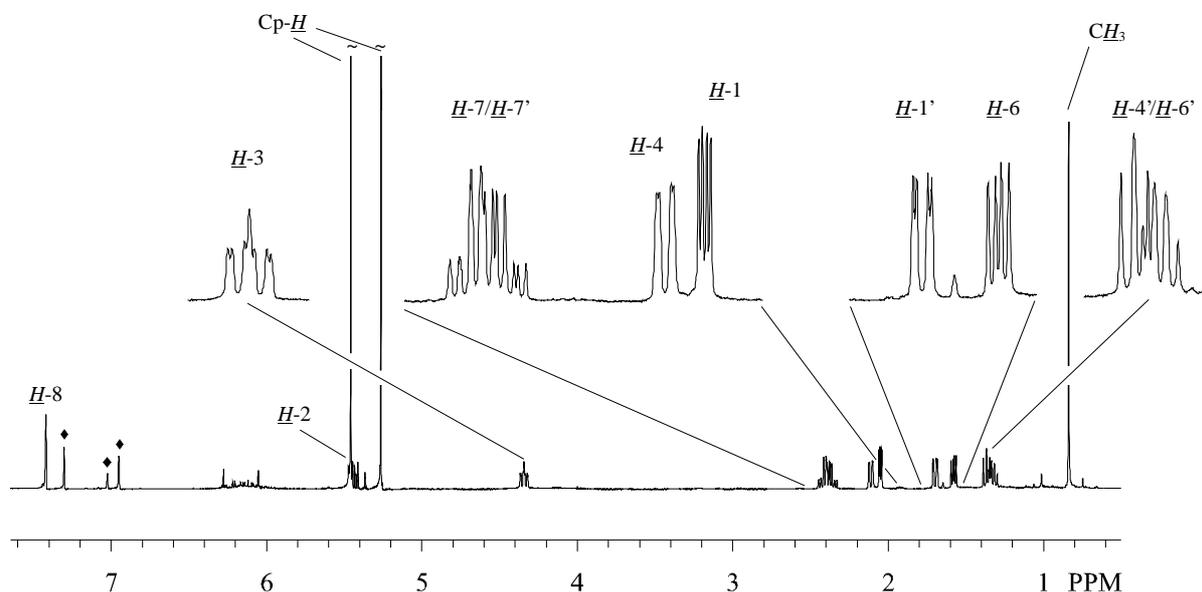


Abb. 5-29: ^1H -NMR-Spektrum von **37** in Brombenzol- d_5 , \blacklozenge = Restprotonensignale des Lösungsmittels.

Das Signal des Protons $\underline{H-8}$ ist bei tiefem Feld als scharfes Singulett zu erkennen, die Resonanz des $\underline{H-2}$ -Kerns ist bei 5.44 ppm von einem der Cyclopentadienyl-Signale überlagert. Die anderen aufgespaltenen Signale sind vergrößert dargestellt. Bei 4.34 ppm sieht man das ddd-System des Protons $\underline{H-3}$ mit $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 15.2 Hz zu $\underline{H-2}$ und 11.9 Hz und 2.9 Hz zu den Protonen $\underline{H-4}$ und $\underline{H-4}'$. Im Bereich zwischen 2.45 ppm und 2.35 ppm liegt ein Multiplett, das den Protonen $\underline{H-7}$ und $\underline{H-7}'$ zugeordnet wird, die ebenfalls diastereotop sind. Die Signale der Protonen $\underline{H-4}$, $\underline{H-1}$, $\underline{H-1}'$ und $\underline{H-6}$ sind zwischen 2.20 ppm und 1.50 ppm als Resonanzen mit deutlicher dd-Aufspaltung zu erkennen, während die Resonanzen der Protonen $\underline{H-4}'$ und $\underline{H-6}'$ bei ca. 1.35 ppm durch zwei jeweils sehr ähnliche Kopplungskonstanten degeneriert erscheinen. Das Singulett des Methylsubstituenten am Kohlenstoffatom $\underline{C-5}$ erscheint hier bei 0.84 ppm, in **38** bei 1.25 ppm und in der Neutralverbindung **34** bei 1.06 ppm. Es zeigt sich kein charakteristischer Effekt der Reaktion auf dieses Signal.

Von Komplex **37** konnte durch (^1H - ^{15}N)-*GHMQC*-Experimente die ^{15}N -chemische Verschiebung des Stickstoffatoms ermittelt werden. Es zeigt sich eine Korrelation zwischen dem Proton $\underline{H-8}$ und einem Stickstoffkern bei -88.8 ppm. Diese Verschiebung liegt zwischen dem Bereich für neutrale Imine und dem Bereich für Iminiumkationen (s. Abschnitt 5-3). Der Wert von -105.6 ppm, wie er für den Stickstoffkern in **35** gefunden wurde, liegt in einem

ähnlichen Bereich. Dies spricht für vergleichbare Verhältnisse an diesen Kernen, es handelt sich demnach um an das Zentralmetall koordinierende Imin-Stickstoffatome.

Die relative Reaktionsträgheit der π -Allyl-Einheit zeigt sich auch bei Protonierungsreaktionen mit Ammoniumboraten in Diethylether. So wird bei der Reaktion von **29** mit [Tri-*n*-butylammonium][tetraphenylborat] zu **39** oder [N,N-Dimethylanilinium][tetrakis(pentafluorphenyl)borat] zu **41** nicht, wie erwartet, an der Alkenylkette protoniert, sondern am Stickstoffatom (s. Abb. 5-30).

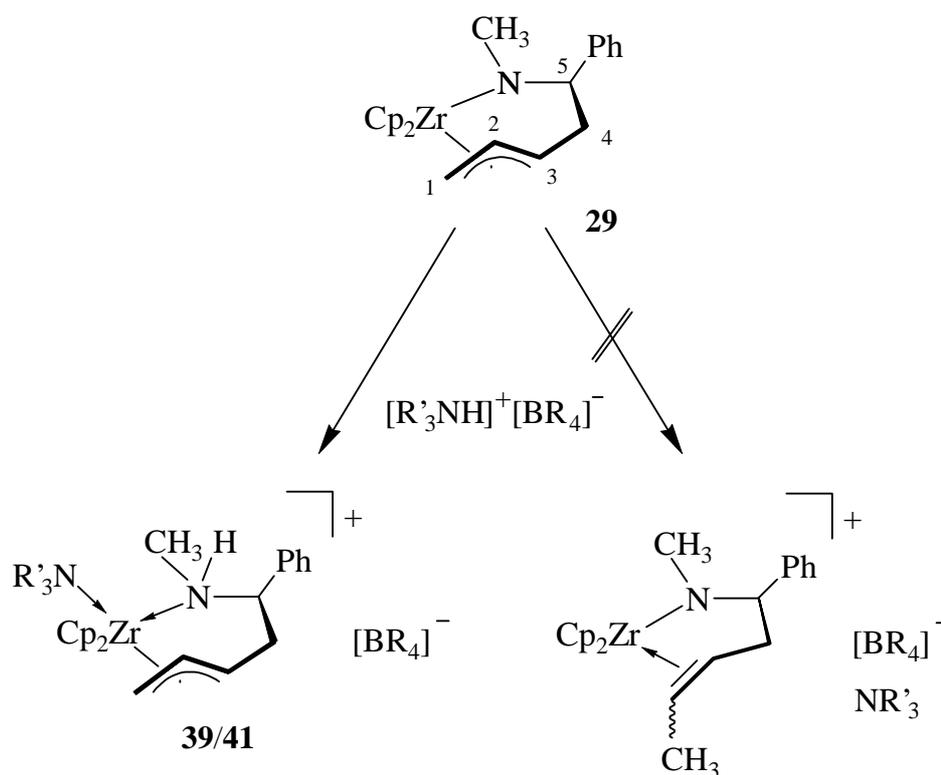


Abb. 5-30: Reaktion von **29** mit Ammoniumboraten. Das bei dieser Reaktion zurückbleibende Amin kann aus den Komplexen **39** und **41** nicht entfernt werden, es koordiniert wahrscheinlich an das Metallzentrum.

Die kationischen Komplexe **39** und **41** zeigen eine vollkommen intakte π -Allyl-Einheit, die Protonierung findet ausschließlich am Stickstoffatom statt. Dies macht sich in den NMR-Spektren dadurch bemerkbar, daß hauptsächlich die in der Umgebung des Stickstoffatoms liegenden Kerne eine entsprechende Beeinflussung zeigen. So verschiebt sich das Resonanzsignal des Protons H-5 in **39** und **41** gegenüber der Neutralverbindung **29** um ca. 0.5 ppm zu höherem Feld (von 4.60 ppm in **29** zu 4.11 ppm bei **39** bzw. zu 4.09 ppm in **41**). Das zu H-5

trans-ständige Proton $\underline{H-4'}$ (vgl. Abb. 5-11) zeigt demgegenüber eine Tieffeldverschiebung um ca. 0.5 ppm (von 1.72 ppm in **29** zu 2.20 ppm in **39** bzw. zu 2.18 ppm in **41**).

Interessanterweise zeigt sich in der Verschiebung der Protonen des Methylsubstituenten am Stickstoffatom kein Effekt. Jedoch läßt sich anhand der Signalaufspaltung ein Hinweis auf die Protonierung am Stickstoff finden. In **39** und **41** spaltet das Signal zu einem Dublett mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 6.2 Hz auf, während das Signal bei dem neutralen System **29** als Singulett zu sehen war. Ein ähnlicher Hinweis findet sich bei der Betrachtung der Form des Resonanzsignals für das Proton $\underline{H-5}$, das in den kationischen Systemen eine dt-Aufspaltung zeigt während es im Spektrum von **29** als dd-System zu erkennen ist (vgl. Abb. 5-11). Das Signal des Protons am Stickstoffatom kann man als breites Multipllett bei 2.55 ppm sehen. Abbildung 5-30 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **41** in Dichlormethan- d_2 , vergrößert sind die angesprochenen Resonanzsignale $\underline{H-5}$ und N-CH_3 .

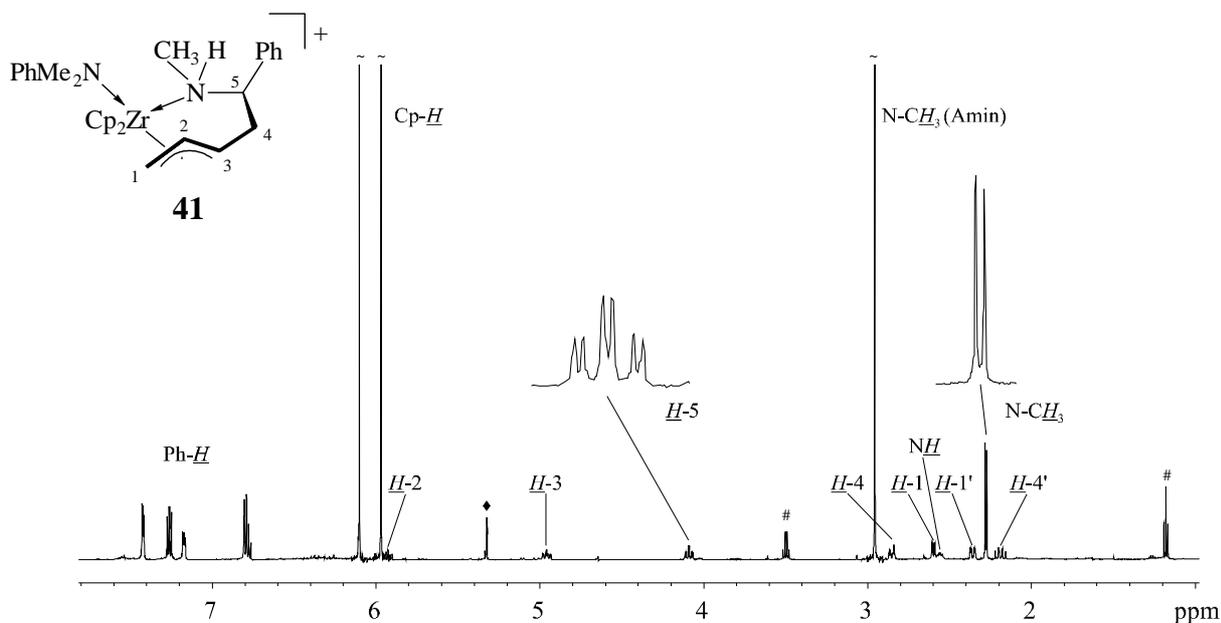


Abb. 5-31: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **41**, nur das Kation ist dargestellt; \blacklozenge = Restprotonensignal des Lösungsmittels, # = Diethylether.

Die Signale des zurückbleibenden Amins, hier *N,N*-Dimethylanilin, überlagern im Phenyl-Bereich die Resonanzen des Phenylsubstituenten an $\underline{C-5}$. Das Singulett bei 2.95 ppm gehört zu den Methylgruppen des Amins. Außerdem kann man noch einen Anteil von Diethylether ausmachen. Diese beiden Komponenten lassen sich auch durch mehrmaliges Waschen mit Pentan oder Hexan nicht von dem Komplex trennen. Sie koordinieren wahrscheinlich an das Metallzentrum.

Betrachtet man die Resonanzen der Kohlenstoffkerne in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **39** und **41** (vgl. Tab. 5.7), so fallen zwei Trends ins Auge. Die Signale in der Nähe des

Stickstoffatome zeigen alle einen Shift zu höherem Feld, während die entfernteren Kerne eine Tieffeldverschiebung erfahren. Der Kohlenstoffkern $\underline{C-5}$ zeigt den stärksten Effekt. Die Resonanzen von $\underline{C-5}$ liegen bei 82.5 ppm (**39**) bzw. 83.1 ppm (**41**), gegenüber 96.4 ppm in **29**. Die Signale der Methylgruppen in **39** und **41** liegen bei 39.6 ppm, in **29** war das entsprechende Signal bei 45.6 ppm zu finden. Aber auch die etwas entfernteren Kerne wie $\underline{C-4}$ und $\underline{C-3}$ zeigen noch einen starken Hochfeldshift von ca. 5-8 ppm. Im Gegensatz dazu verschieben sich die Resonanzen der Kohlenstoffatome $\underline{C-2}$ und $\underline{C-1}$ eher zu tiefem Feld. Die folgenden Tabellen geben einen Überblick über ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Komplexe **39** und **41** im Vergleich zu **29**.

Verb.	$\underline{H-1}$	$\underline{H-1'}$	$\underline{H-2}$	$\underline{H-3}$	$\underline{H-4}$	$\underline{H-4'}$	$\underline{H-5}$	N- $\underline{CH_3}$	N- \underline{H}
29	2.19	1.89	5.80	5.03	2.41	1.72	4.60	2.24	-
39	2.47	2.26	5.90	4.92	2.64	2.20	4.11	2.15	2.89
41	2.59	2.35	5.92	4.95	2.85	2.18	4.09	2.27	2.55

Tab. 5-6: ^1H -NMR-Verschiebungen von **39** und **41** im Vergleich zu **29**.

Verb.	$\underline{C-1}$	$\underline{C-2}$	$\underline{C-3}$	$\underline{C-4}$	$\underline{C-5}$	N- $\underline{CH_3}$
29	42.9	124.7	110.5	46.6	96.4	45.6
39	47.6	128.9	103.6	41.6	82.5	39.6
41	47.8	128.6	102.4	41.7	83.1	39.6

Tab. 5-7: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **39** und **41** im Vergleich zu **29**.

Die Reaktion von **31** mit den erwähnten Ammoniumboraten läßt sich auf dieselbe Weise beschreiben. Auch bei diesen Reaktionen bleibt das π -Allyl-System intakt und das Stickstoffatom wird protoniert. Die spektroskopischen Charakteristika sind in den Systemen **40** und **42** sehr ähnlich denen der Komplexe **39** und **41**, so daß eine eingehende Diskussion hier nicht vorgenommen wird.

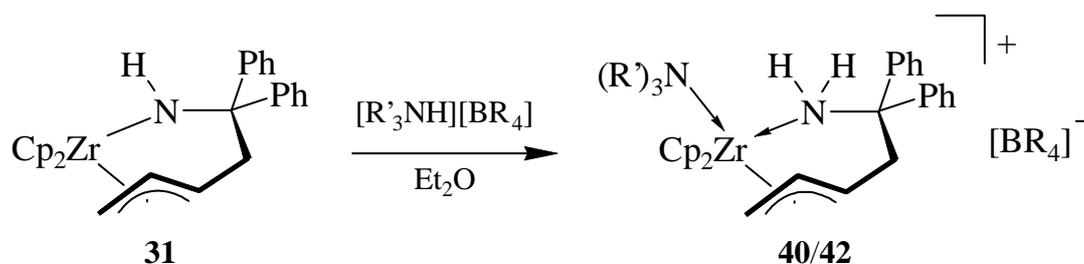


Abb. 5-32: Reaktion des Komplexes **31** mit [Tri-*n*-butylammonium][tetraphenylborat] zu **40** und [N,N-Dimethylanilinium][tetrakis(pentafluorphenyl)borat] zu **42**.

Zu **40** muß gesagt werden, daß dieses System in den für NMR-spektroskopische Untersuchungen üblichen Lösungsmitteln wie Benzol-d₆, Dichlormethan-d₂ oder THF-d₈ nicht stabil bleibt. Der Komplex zersetzt sich innerhalb von wenigen Minuten zu nicht identifizierbaren Produkten, so daß von dieser Verbindung nur ¹H-NMR- und H,H-Korrelations-Experimente vorgenommen werden konnten.

Bei der Reaktion mit einem zweiten Äquivalent Imin oder einem Äquivalent eines anderen Elektrophils, wie beispielsweise Benzonitril, Cyclopentanon, CO₂, Isobutyraldehyd, *p*-Tolylisocyanat oder Chlorameisensäuremethylester, zeigt sich erneut die Stabilität der π -Allyl-Bindung in den dargestellten Azazirconacycloheptenen. Diese Reagenzien sind nicht in der Lage in die Zirconium-Allyl-Bindung dieser Systeme zu inserieren. Bei Raumtemperatur findet in den meisten Fällen keine Reaktion statt, während bei erhöhter Temperatur nach einiger Zeit der Komplex eine langsame Zersetzung erfährt. Eine Templatsynthese analog zu der in Abbildung 5-5 gezeigten Darstellung von konjugierten, primären Enaminen ist mit den Komplexen **29** bis **34** also nicht möglich.

Versuche, die kationischen Komplexe **37** und **41** mit einem weiteren Äquivalent Tris(pentafluorphenyl)boran bzw. [*N,N*-Dimethylanilinium][tetrakis(pentafluorphenyl)borat] zur Reaktion zu bringen, führten ebenfalls nicht zu einer Addition an die π -Allyl-Einheit des Systems. Bei beiden Umsetzungen waren auch nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur sowohl der Metallkomplex, als auch der Kationenbildner unverändert in Lösung. Alle durchgeführten Versuche zur weiteren Umsetzung der Azazirconacycloheptene sind im experimentellen Teil dieser Arbeit tabellarisch zusammengefaßt (s. Abschnitt 9.14).

5.8 Polymerisationsexperimente

Drei der dargestellten kationischen Komplexe (**37**, **41** und **42**) wurden auf ihre katalytischen Eigenschaften bezüglich der Ethylen-Polymerisation getestet. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur in einem 1-l-Glasautoklaven durchgeführt. Der Autoklav wurde vor den Experimenten unter Vakuum ausgeheizt und mehrmals mit Argon gespült. Als Lösungsmittel diente stets Toluol (200 ml), das 30 Minuten lang bei einem Druck von 2 bar mit Ethylen gesättigt wurde. Aufgrund der Empfindlichkeit der kationischen Systeme gegenüber Feuchtigkeit und Luftsauerstoff wurden als Scavenger ("Wasserrfänger") jeweils 0.5 ml Triisobutylaluminium zugesetzt. Jeweils 15.0 mg des Katalysatorsystems wurden in einem Toluol/Brombenzol-Gemisch gelöst und durch ein Septum in den Autoklaven injiziert. Die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches ist aufgrund der schlechten Löslichkeit der kationischen Komplexe in den wenig polaren Lösungsmitteln wie Toluol oder Benzol

notwendig. Nach einer Stunde wurde die Polymerisation durch Zugabe von ca. 20 ml methanolischer Salzsäure-Lösung abgebrochen. Die folgende Tabelle gibt die Ergebnisse wieder, Details finden sich in Kapitel 8.

<i>Kat.</i>	<i>Menge /mg</i>	<i>Toluol/C₆H₅Br</i>	<i>Dauer /h</i>	<i>Ausbeute /g</i>	<i>Aktivität*</i>	<i>Smp. /°C</i>
37	15.0	3/2 ml	1	2.24	65	129.3
41	15.0	3/4 ml	1	2.74	110	129.2
42	15.0	2/1 ml	1	4.30	177	131.0

*Aktivität in kg (Polymer) / [mol (Kat.) · h · bar (Ethylen)]

Tab. 5-8: Ergebnisse der Ethylenpolymerisation.

Die Aktivitäten der verwendeten Katalysatorsysteme liegen alle in einem mittleren Bereich für diese Eigenschaft. Diese moderate Aktivität zeigt sich auch bei anderen, neutralen Amino- oder Imino-funktionalisierten Systemen²⁷. Die Schmelzpunkte der hergestellten Polyethylene zeigen, daß es sich um HDPE ("high density polyethylen") handelt, auch das ist typisch für diese Art von Systemen.

5.9 Fazit

Als Bilanz dieses Abschnitts der Arbeit lassen sich folgende Ergebnisse hervorheben. Imine lassen sich in einer stöchiometrischen Reaktion mit (Butadien)zirconocen in toluolischer Lösung zu Azazirconacycloheptenen mit einer π -allylisch gebundenen Butenyl-Einheit umsetzen. Diese Reaktionen verlaufen bei Raumtemperatur relativ langsam, ein Erhitzen der Reaktionslösung führt aber häufig zur Zersetzung der (Butadien)zirconocen-Komponente. Der Mechanismus dieser Reaktion läßt sich am besten durch die Koordination des Imin-Stickstoffs an ein ungesättigtes η^2 -Butadien-Metallocen-Zwischenprodukt und anschließende Insertion in die Zirconium-Kohlenstoffbindung erklären. Die Insertion von unsymmetrisch substituierten Aldiminen führt zur Bildung diastereomerenreiner Produkte. Der Grund für diese Diastereoselektivität liegt in der Orientierung des Imins bei der Koordination an das erwähnte Zwischenprodukt. Hierbei hat der Substituent am Stickstoffatom einen dirigierenden Einfluß. Die π -Allyl-Einheit der dargestellten Azazirconacycloheptene ist gegenüber dem Angriff weiterer Elektrophile inert. Die Stelle größter Nucleophilie ist das Stickstoffatom, das z.B. bei Protonierungsreaktionen selektiv angegriffen wird. Aus den dargestellten Komplexen abgeleitete kationische Systeme zeigen eine moderate Aktivität bei der homogenen katalytischen Ethylenpolymerisation.

²⁷ Stephanie Knüppel, *Dissertation*, Münster 1999.

6 INSERTION VON WOLFRAMHEXACARBONYL IN (BUTADIEN)METALLOCCEN-VERBINDUNGEN

6.1 Einleitung

Der Arbeitsbereich der Carbenchemie ist ein Gebiet, das sich in den inzwischen fast 40 Jahren seines Bestehens enorm fortentwickelt hat. Seit Beginn der 60er Jahre des letzten Jahrhunderts, als *Fischer* die nach ihm benannten Carbenkomplexe¹ erstmal isolieren konnte, haben sich Übergangsmetall-Carbenkomplexe als wertvolle Synthesebausteine in der organischen und anorganischen Chemie erwiesen².

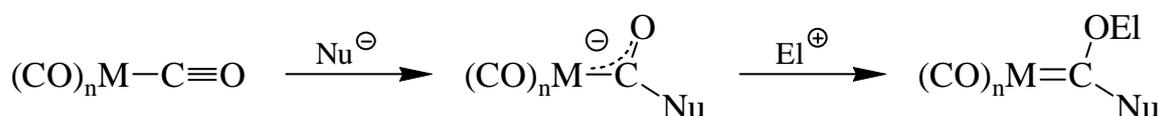


Abb. 6-1: Die *Fischer*-Route zu Übergangsmetall-Carbenkomplexen.

Besonders seit der Entdeckung von *Dötz*, daß α , β -ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe mit Alkinen und Kohlenmonoxid eine Cycloaddition eingehen³, hat dieses Arbeitsgebiet auch bei Organikern den verdienten Zuspruch erhalten. Zudem

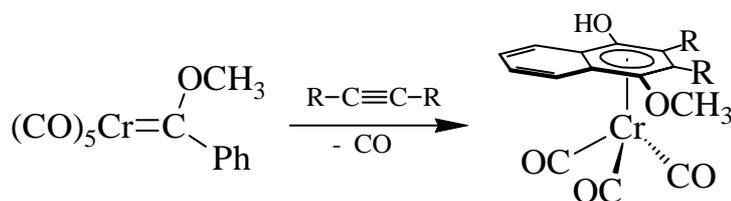
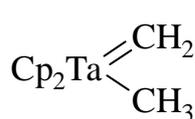


Abb. 6-2: Typisches Beispiel einer *Dötz*-Reaktion.



haben sich die von

Abb. 6-3: Ein *Schrock*-Carben.

Schrock entwickelten Alkyliden-Metallkomplexe⁴, im Gegensatz zu den typischen Fischer-Carbenen Systeme, ohne ein stabilisierendes Heteroatom, als selektive Wittig-Ylid-Analoga erwiesen^{4,5}.

¹ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1964**, 3, 580.

² Übersichten: K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim **1983**; K. H. Dötz in *Organometallics in Organic Synthesis. Aspects of a Modern Interdisciplinary Field*, A. de Meijere, H. tom Dieck (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin **1987**; W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 5*, B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette (Hrsg.), Pergamon-Verlag, Oxford **1991**; R. Aumann, H. Nienaber, *Adv. Organomet. Chem.* **1997**, 41, 163; A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4091.

³ K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 672; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 14, 644.

⁴ Übersichten: R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 98; R. H. Grubbs, S. H. Pine in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 5*, B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette (Hrsg.), Pergamon-Verlag, Oxford **1991**.

⁵ T. Kauffmann, R. Abeln, S. Welke, D. Wingbermühle, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 927; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 909.

Die *Fischer*-Route zur Darstellung von Carbenkomplexen ist vielseitig anwendbar. Einschränkungen ergeben sich jedoch bei der Wahl der eingesetzten Nucleophile und Electrophile, die gewissen Limitierungen unterliegen, um die beiden aufeinanderfolgenden Reaktionsschritte (nucleophile Addition gefolgt von einer electrophilen Alkylierung, s. Abb. 6-1) in der geplanten Richtung zu ermöglichen. Eine Umgehung der nucleophilen Addition unter Verwendung von (Gruppe-IV)-Metall-Olefinkomplexen führt ebenfalls zu Carbenkomplexen dieser Art⁶. Erker und Mitarbeiter haben eine Methode erarbeitet, nach der (Butadien)metallocen-Verbindungen mit Übergangsmetall-Carbonylen eine 1:1-Addition eingehen und ein Metalloxycarbenkomplex erhalten wird⁷ (vgl. auch Kapitel 4).

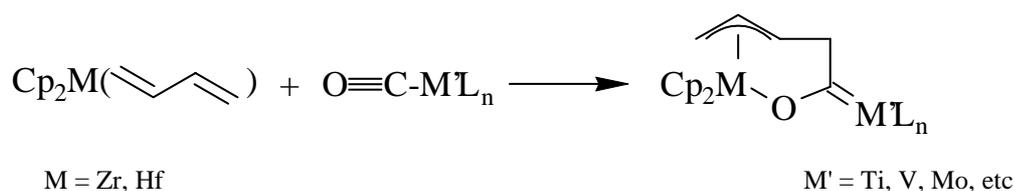


Abb. 6-4: Reaktion von (Butadien)metallocenen mit einem Übergangsmetall-Carbonyl nach Erker.

Diese Reaktion hat sich als allgemein anwendbare Synthesemethode für viele Komplexe dieser Art erwiesen. Der Mechanismus der Umsetzung ist analog zu dem in Kapitel 4 diskutierten. Die Produkte besitzen meist eine π -allylisch gebundene Butenyl-Einheit, es gibt aber auch Systeme, in denen die bei der Insertion von organischen Carbonylverbindungen beschriebene σ -Allyl-Koordination beobachtet wurde⁷. Die verwendbaren Übergangsmetall-Carbonylverbindungen sind vielfältig. So lassen sich (Gruppe-IV)- bis (Gruppe-VIII)-Metall-Fragmente insertieren, andere Liganden wie Phosphine oder η^5 -Cyclopentadienyl-Gruppen

⁶ A. Stockis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2952; E. Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tour, J. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2568; G. Erker, U. Dorf, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1988**, *7*, 138; S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2544; W. A. Nugent, D. L. Thorn, R. L. Harlow, *ibid* **1987**, *109*, 2788.

⁷ G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.-D. Reinhardt, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7649; U. Dorf, *Dissertation*, Bochum **1985**; G. Erker, R. Lecht, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 45; G. Erker, R. Lecht, R. Schlund, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 666; G. Erker, R. Lecht, J. L. Petersen, H. Bönemann, *Organometallics* **1987**, *6*, 1962; G. Erker, R. Lecht, C. Krüger, Y.-H. Tsay, H. Bönemann, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, C75; G. Erker, R. Lecht, C. Krüger, K. Angermund, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1763; G. Erker in: *Organometallics in Organic Synthesis, Carbene Complex Synthesis with Group 4 Metallocene Reagents*, A. de Meijere, H. tom Dieck (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin **1988**; G. Erker, R. Lecht, F. Sosna, S. Uhl, Y.-H. Tsay, C. Krüger, H. Grondey, R. Benn, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1069; G. Erker, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 397; G. Erker, F. Sosna, U. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 41; R. Lecht, *Dissertation*, Würzburg **1987**; M. G. Humphrey, F. Sosna, G. Erker, R. Zwettler, C. Krüger in: *Advances in Carbene Chemistry*, U. Schubert (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers **1989**, 163; G. Erker, B. Menjón, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1327.

werden ebenso toleriert, wie mehrkernige Carbonylcluster. Die resultierenden Metalloxy-carbenkomplexe zeichnen sich durch eine sehr kurze Kohlenstoff-Sauerstoffbindung aus, was für einen Anteil der Resonanzstruktur **B** im Gesamtsystem spricht (s. Abb. 6-5).

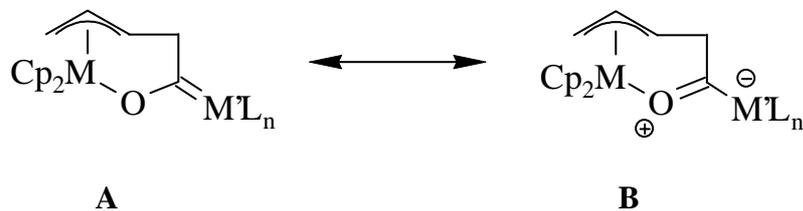


Abb. 6-5: Resonanzstrukturen der Metalloxy-carbenkomplexe.

Demgegenüber sind die M'-Kohlenstoff- und M-Sauerstoff- Bindungen entsprechend verlängert. Für den Fall $M = Zr$, $M' = Cr$ und $L_n = (CO)_5$ wurden folgende Bindungsabstände gefunden⁸: $Zr-O = 2.188(3) \text{ \AA}$, $C-O = 1.254(5) \text{ \AA}$ und $C-Cr = 2.063(4) \text{ \AA}$.

Metalloxy-carbenkomplexe lassen sich besonders gut für Templatsynthesen verwenden (vgl. Kapitel 1). *Sosna* konnte zeigen, daß bei Umsetzen der Zirconoxycarben-Verbindungen **XXIII a)** bis **c)** mit Ketonen neungliedrige Metallacyklen mit einer *trans*-Doppelbindung entstehen, die sich durch Hydrolyse unter milden oxidativen Bedingungen zu *trans*-6-Hydroxy-3-hexensäuren umwandeln lassen⁹.

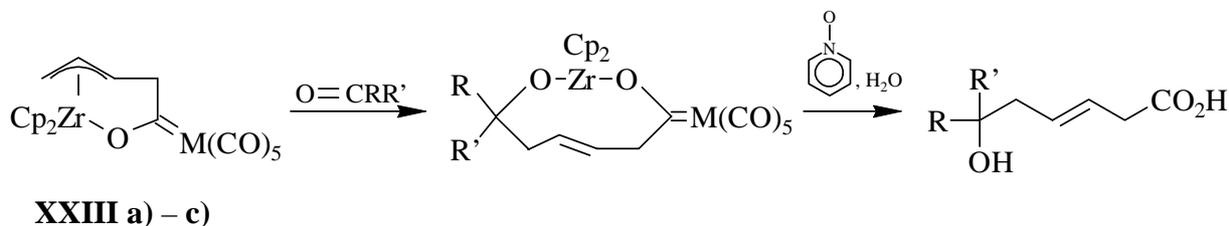


Abb. 6-6: Darstellung von *trans*-6-Hydroxy-3-hexensäuren nach *Sosna*. M = **a)** Cr, **b)** Mo, **c)** W.

Solche Hydroxyhexensäuren zeigen im Festkörper ein einzigartiges Aggregationsverhalten, das durch die Rigidität des Systems und den daraus resultierenden definierten Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxy- und Carboxylat-Funktionen hervorgerufen wird¹⁰.

⁸ G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.-D. Reinhardt, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7649.

⁹ G. Erker, F. Sosna, R. Zwtzler, C. Krüger, *Organometallics* **1989**, *8*, 450; G. Erker, M. Aulbach, M. Mena, R. Pfaff, F. Sosna, *Chemica Scripta* **1989**, *29*, 451; G. Erker, F. Sosna, R. Zwtzler, C. Krüger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *581*, 16; G. Erker, F. Sosna, J. L. Petersen, R. Benn, H. Grondey, *Organometallics* **1990**, *9*, 2462; G. Erker, F. Sosna, R. Noe, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 821; G. Erker, F. Sosna, R. Pfaff, R. Noe, C. Sarter, A. Kraft, C. Krüger, R. Zwtzler, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 99; F. Sosna, Dissertation, Würzburg **1989**.

¹⁰ H. C. Strauch, T. Rinderknecht, G. Erker, R. Fröhlich, E. Wegelius, F. Zippel, S. Höppener, H. Fuchs, L. Chi, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 187; und dort zitierte Literatur; H. C. Strauch, *Dissertation*, Münster **1999**.

6.2 Selektivitätsuntersuchungen bei der Insertion von Wolframhexacarbonyl

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, zeigen sich bei den Reaktionen von Tris(pentafluorphenyl)boran, Ketonen und Iminen in (Butadien)zirconium-Verbindungen sehr unterschiedliche Selektivitäten, die sich teilweise auf Reaktionsmechanismen und teilweise auf sterische Wechselwirkungen begründen. Zum besseren Verständnis dieser Einflüsse sollen nun die Insertionsreaktionen von Wolframhexacarbonyl mit den in dieser Arbeit synthetisierten (Butadien)metallocenen untersucht werden. Als Referenzsubstanzen dienen die Zirconoxycarbenkomplexe aus $W(CO)_6$ und Bis(cyclopentadienyl)(butadien)zirconium (**43**) bzw. Bis(methylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium (**44**), deren Strukturen und spektroskopische Eigenschaften bereits untersucht wurden^{8,9}.

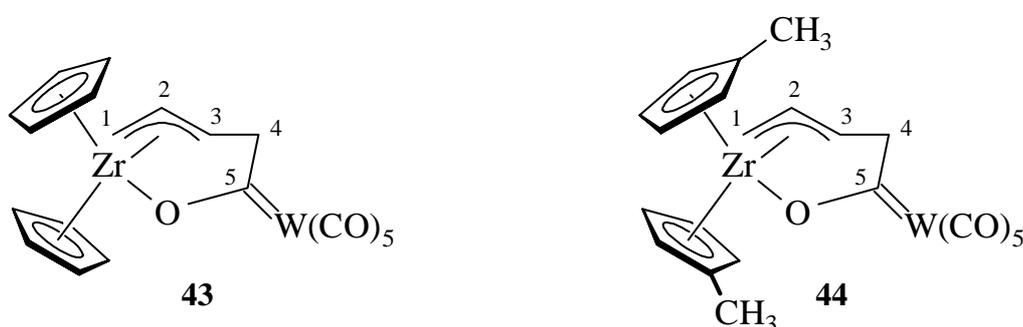


Abb. 6-7: Die Zirconoxycarbenkomplexe **43** und **44**.

Die Systeme **43** und **44** lassen sich in Toluol bei Raumtemperatur in sehr guten Ausbeuten erhalten und liegen als Zirconoxycarben-Verbindungen mit π -allylisch gebundener Butenyl-Einheit vor. Die 1H -chemischen Verschiebungen der Protonen \underline{H} -2 und \underline{H} -3 liegen, gemessen in deuteriertem Benzol, typischerweise zwischen 4.50 ppm und 5.00 ppm, das Signal des Protons \underline{H} -2 ist dabei stets bei tieferem Feld zu finden. Gegenüber den entsprechenden Protonen der betainischen Systeme aus Kapitel 3 bzw. den Produkten der Imininsertionen aus Kapitel 5 befinden sich die Resonanzen insgesamt bei etwas höherem Feld. Im Gegensatz dazu finden sich die Signale des Protons \underline{H} -4 charakteristischerweise bei ca. 4.00 ppm, verglichen mit den korrespondierenden Resonanzen der oben angesprochenen betainischen Systeme oder der Azazirconacycloheptene also bei sehr viel tieferem Feld. Der Grund hierfür ist die entschirmende Beeinflussung des Carben-Kohlenstoffatoms \underline{C} -5 in Nachbarstellung und des Pentacarbonyl-Metallfragments. Die Protonen \underline{H} -1 und \underline{H} -1' zeigen Signale bei etwa 1.50 ppm, das Resonanzsignal des Protons \underline{H} -4' erkennt man zwischen 2.40 ppm und 2.50 ppm. Die Aufspaltungsmuster der Signale und die Kopplungskonstanten zwischen den Kernen der Butenyl-Einheit sind analog zu denen für die π -Allyl-Systeme der Azazirconacycloheptene (vgl. Abb. 5-12). Das Proton \underline{H} -2 zeigt zwei typische *trans*-Kopplungen zu den Kernen \underline{H} -1' und \underline{H} -3 von ca. 15 Hz und eine *cis*-Kopplung von etwa 8 Hz zu \underline{H} -1. Die Protonen \underline{H} -4 und \underline{H} -4' weisen mit knapp 18 Hz eine sehr große geminale Kopplung auf, der

Kern $H-4'$ zeigt außerdem eine große $^3J_{HH}$ -Kopplung zu $H-3$ von ca. 10 Hz, was für eine *trans*-Konformation dieser Kerne spricht.

Betrachtet man die Verschiebungen der Kohlenstoffkerne in den ^{13}C -NMR-Spektren, so fallen besonders die Signallagen der $C-4$ -Kerne ins Auge. Sie liegen in diese Systemen charakteristisch bei etwa 72.0 ppm, sind also gegenüber den Resonanzen in anderen π -Allyl-Systemen aufgrund des entschirmenden Einflusses des Pentacarbonylmetall-Carbenfragments weit zu tiefem Feld verschoben. Das Carbenkohlenstoffatom $C-5$ zeigt in diesen Komplexen eine unverkennbare chemische Verschiebung von ca. 340 ppm, was für diese Art von Pentacarbonyl-Carbenkomplexen repräsentativ ist.

Führt man die Insertionsreaktion von Wolframhexacarbonyl mit Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium (**20**) durch, so erkennt man bei der 1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung in deuteriertem Benzol bei Raumtemperatur zwei isomere Verbindungen (**45 A** und **45 B**) in einem Verhältnis von ca. 55:45. Die beiden Isomere unterscheiden sich in der Orientierung der π -Allyl-Einheit relativ zum Ligandgerüst. Wenn man analog zur Verwendung dieser Begriffe bei den betainischen Systemen (Kapitel 3) das Isomer, das mit der "Spitze" der Allyl-Einheit auf den Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden weist als *exo*- und das andere Isomer als *endo*-Produkt bezeichnet, so liegt **45 A** als Zirconoxycarbenkomplex mit einer *endo*- π -Allyl-Einheit und **45 B** als Komplex mit einer *exo*- π -Allylgruppe vor (s. Abb. 6-8).

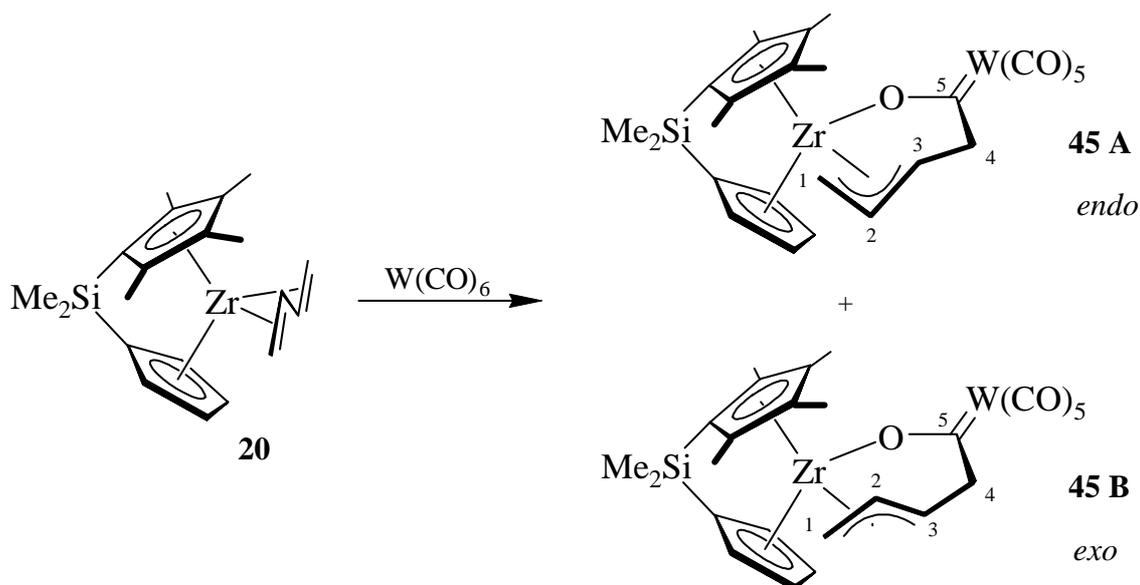


Abb. 6-8: Reaktion von **20** mit Wolframhexacarbonyl.

Die Orientierung der Allylgruppe in den beiden Isomeren konnte durch NOE-Differenz-NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Bei selektivem Einstrahlen auf die Protonenresonanzfrequenz zweier Methylgruppen des Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden konnten bei **45 A** Effekte bei den Resonanzen der Protonen $\underline{H-3}$ und $\underline{H-1'}$ beobachtet werden. Das gleiche Experiment führte bei **45 B** zu einer Antwort bei der Resonanzfrequenz des Protons $\underline{H-2}$. Einen Hinweis auf diese Zuordnung gibt auch die Betrachtung der Signallagen der Protonen $\underline{H-2}$ und $\underline{H-3}$ beider Komplexe. In **45 A** wird das Signal von $\underline{H-2}$ bei 5.13 ppm beobachtet und das von $\underline{H-3}$ bei 3.95 ppm. Verglichen mit den Komplexen **43** und **44** ist diese Resonanz um etwa 0.5 ppm zu höherem Feld verschoben, während das $\underline{H-2}$ -Signal in dem gleichen Bereich liegt. Betrachtet man nun die entsprechenden Signallagen in **45 B**, so fällt auf, daß das $\underline{H-3}$ -Signal (4.72 ppm) bei tieferem Feld zu finden ist, als die $\underline{H-2}$ -Resonanz (4.35 ppm). Diese Eigenart konnte schon bei der Reaktion von **20** mit anderen Elektrophilen beobachtet werden und wurde auch dort jeweils dem *exo*-Isomer zugeordnet (vgl. Abschnitt 3.2).

Abbildung 6-9 zeigt das 1H -NMR-Spektrum von **45**. Im Cyclopentadienyl-Bereich überlagern zwei Cp-Signale bei 5.48 ppm, ebenso erkennt man in der Dimethylsilylen-Region zwischen 0.2 ppm und 0.5 ppm eine Überlagerung der Resonanzen für die Methylgruppen. Alle anderen Signale sind deutlich als paarweise vorhandene Gruppen mit unterschiedlicher Intensität sichtbar. Das Signal mit der geringeren Intensität wird jeweils dem Isomer **45 B** zugeordnet.

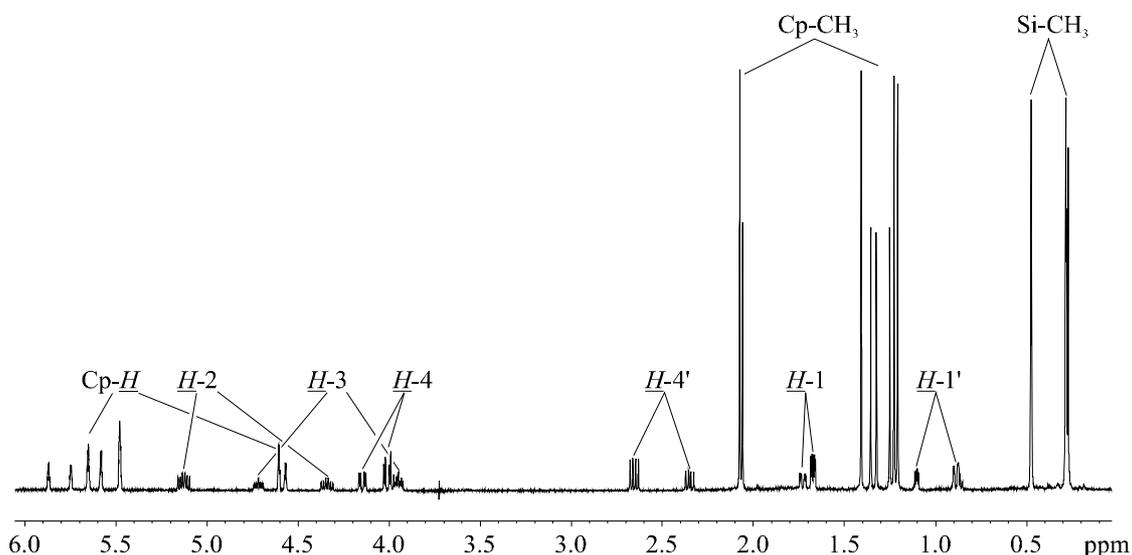
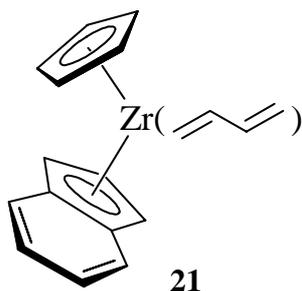


Abb. 6-9: 1H -NMR-Spektrum von **45** in Benzol- d_6 .

Die in diesen Verbindungen beobachteten Kopplungsmuster entsprechen exakt denen in den beschriebenen Systemen **43** und **44** mit nahezu identischen $^2J_{HH}$ - und $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstanten zwischen den Protonen der Butenyl-Einheit.

Bei Reaktion von Cyclopentadienyl(indenyl)(butadien)zirconium (**21**) mit Wolframhexacarbonyl resultieren überraschenderweise nicht nur, wie erwartet zwei, sondern drei isomere



Verbindungen (**46 A-C**), die anhand des 1H -NMR-Spektrums bei Raumtemperatur unterschieden werden können. Das Verhältnis dieser Verbindungen beträgt etwa 20:65:15. Alle drei zeigen die charakteristischen Resonanzen einer π -Allyl-Einheit. Für **46 A** ergeben sich sehr ähnliche chemische Verschiebungen für die Butenylgruppe, wie in der oben diskutierten Verbindung **45 B**.

Der einzige gravierender Unterschied ist ein stark zu hohem Feld verschobenes Signal für das Proton $\underline{H-2}$ bei 3.05 ppm. Dies ist konsistent mit einer *exo*-orientierten π -Allylgruppe eines Zirconoxycarbenkomplexes, da der $\underline{H-2}$ -Kern so in den Einfluß des Anisotropiekegels des Indenylliganden gerät. Bei diesem Isomer kann weiterhin eine Vertauschung der $\underline{H-1}/\underline{H-1'}$ -Kerne beobachtet werden, d.h. das *anti*-ständige Proton in der Allyl-Einheit ist hier der Kern $\underline{H-1}$, dessen Resonanzsignal bei tieferem Feld zu erkennen ist, als das Signal von $\underline{H-1'}$. Dies kann aus den $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstanten zu Proton $\underline{H-2}$ geschlossen werden, die für $\underline{H-1}$ bei 15.8 Hz und für $\underline{H-1'}$ bei 8.0 Hz liegen.

Bei Betrachtung der Signallagen der Butenyl-Protonen der beiden anderen Isomere fällt demgegenüber eine starke Hochfeldverschiebung des $\underline{H-3}$ -Signals bis zu 0.92 ppm in Isomer **46 B** bzw. zu 1.04 ppm in **46 C** auf. Verglichen mit den Systemen **43** und **44** sind außerdem in **46 B** die Resonanzsignale der Protonen $\underline{H-1}$ und $\underline{H-2}$ etwas zu tiefem Feld verschoben. Sie erscheinen bei 2.19 ppm ($\underline{H-1}$) bzw. bei 5.28 ppm ($\underline{H-2}$). Aufgrund des starken Hochfeldshifts der $\underline{H-3}$ -Kerne muß für die Isomere **46 B** und **46 C** eine *endo*-Orientierung der π -Allylgruppe angenommen werden. Dadurch geraten die Protonen $\underline{H-3}$ in den Einfluß des Ringstromeffektes des Indenylliganden. Bei den beiden Verbindungen **46 B** und **46 C** muß es sich um Rotationsisomere handeln, in denen die freie Drehbarkeit der Indenylliganden durch die Pentacarbonylwolfram-Fragmente behindert wird. NOE-Differenz-NMR-Untersuchungen führten leider nicht zu einer eindeutigen Beschreibung der Lage der Indenylliganden in den beiden Isomeren, deshalb sind im folgenden exemplarisch zwei mögliche Rotationsisomere dargestellt.

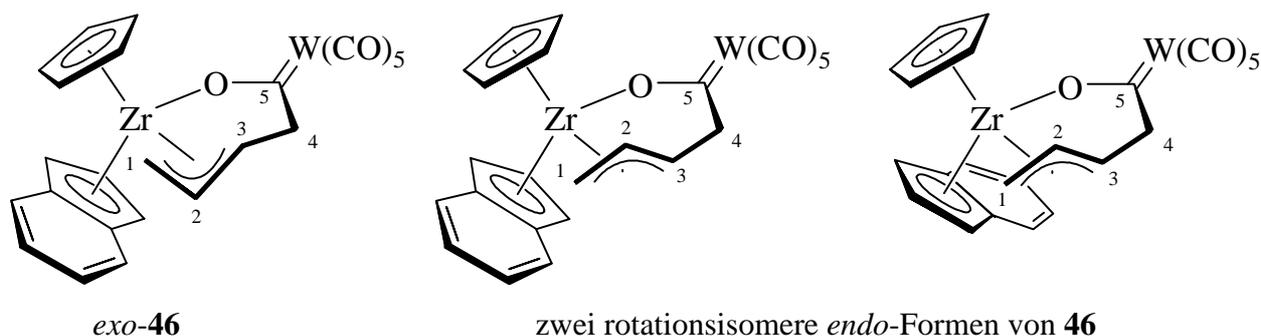
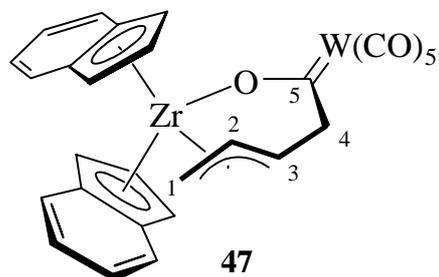


Abb. 6-10: Produkte der Reaktion von Cyclopentadienyl(indenyl)(butadien)zirconium (**21**) mit $W(CO)_6$.

Das Reaktionsprodukt von Bis(indenyl)(butadien)zirconium (**22**) mit Wolframhexacarbonyl lässt sich NMR-spektroskopisch leichter zuordnen. Bei dieser Reaktion wird nur ein Isomer beobachtet. Die Insertionsreaktion führt wie in **45** und **46** zu dem Zirconoxycarbenkomplex (**47**) mit π -allylisch gebundener Butenyl-Einheit.

Dadurch sind die beiden Indenylliganden diastereotop, und man erhält zwei komplette Sätze von je sieben Signalen für die Indenyl-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum. Das Signal des Protons H-3 ist aus den gleichen Gründen wie für **46 B** und **46 C** beschrieben stark zu hohem Feld verschoben, es erscheint bei 0.97 ppm. Die Resonanz von H-2 zeigt eine leichte Hochfeldverschiebung zu 3.80 ppm. Die Resonanzen der Protonen der Butenyl-Einheit sind allgemein etwas verbreitert, was analog zu **46** für eine eingeschränkte Rotation der Indenylliganden spricht. Die folgende Tabelle gibt noch einmal die chemischen Verschiebungen der Kerne der Butenyl-Einheiten wieder.



	43	44	45 A	45 B	46 A	46 B	46 C	47
<u>H</u> -1	1.49	1.58	1.67	1.73	1.77*	2.19	1.44	1.35
<u>H</u> -1'	1.49	1.53	0.89	1.10	1.25	1.32	1.20	1.12
<u>H</u> -2	4.91	4.97	5.13	4.35	3.05	5.28	4.08	3.80
<u>H</u> -3	4.56	4.55	3.95	4.72	4.82	0.92	1.04	0.97
<u>H</u> -4	4.00	4.03	4.01	4.15	3.84	3.73	3.64	3.65
<u>H</u> -4'	2.42	2.49	2.66	2.35	2.33	2.32	2.28	2.18
<u>C</u> -1	44.4	45.7	48.8	45.8	51.1	51.4	57.4	57.0
<u>C</u> -2	129.5	130.3	132.2	131.7	135.6	133.6	136.7	136.4
<u>C</u> -3	113.1	112.6	115.9	112.9	115.3	120.7	121.4	121.8
<u>C</u> -4	71.7	71.8	71.9	71.7	70.8	71.3	71.0	70.9

* in **46 A** ist dies das *anti*-Proton.

Tab. 6-1: ¹H- und ¹³C-chemische Verschiebungen der π -Allylgruppen der dargestellten Zirconoxycarbenkomplexe.

6.3 Weitere Versuche

Um die Möglichkeit einer Insertionsreaktion von Iminen in Zirconoxycarbenkomplexe zu ergründen, wird die Umsetzung von Benzylidenmethylamin mit dem Komplex **43** untersucht. Dazu werden die beiden Reaktanden in deuteriertem Toluol gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt. Eine Reaktion konnte NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Beide Komponenten liegen unverändert in Lösung vor. Um eine Reaktion zu forcieren wird der Versuch mit erhöhter Temperatur wiederholt. Dazu wird das verwendete NMR-Rohr abgeschmolzen und in einem Stahlautoklaven, der ebenfalls bis zu der Füllhöhe des NMR-Rohrs mit Toluol gefüllt ist, für fünf Stunden auf 80°C erhitzt. Dabei wird eine weitere Stunde für die Aufheizung des Autoklaven berechnet. Nachdem das NMR-Rohr wieder Raumtemperatur erreicht hat, wird die Probe spektroskopisch untersucht. Es zeigt sich ein vollständiger Umsatz der Reaktanden. Bei dem Produkt der Reaktion handelt es sich jedoch nicht um den erwarteten metallacyclischen Neunring, sondern um das Produkt der Insertion von Benzylidenmethylamin in (Butadien)zirconocen **29**. Durch die Erwärmung hat sich demnach Wolframhexacarbonyl aus **43** abgespalten, wodurch wieder (Butadien)zirconocen entsteht, was mit dem Imin die schon beobachtete Insertionsreaktion eingeht.

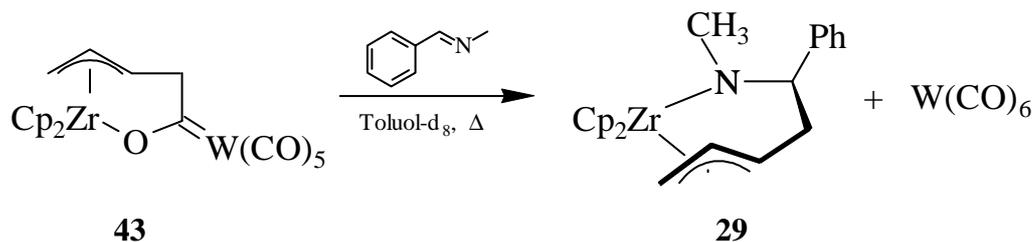


Abb. 6-11: Reaktion von **43** mit Benzylidenmethylamin unter Abspaltung von $W(CO)_6$ zu **29**.

6.4 Fazit

Bei der Insertionsreaktion von Wolframhexacarbonyl in (Butadien)zirconium-Verbindungen lässt sich durch verschieden große Liganden am Metallocen kaum eine Differenzierung bei der Ausbildung der π -Allyl-Einheit erreichen. Bei der Insertion von $W(CO)_6$ in Dimethylsilylen-(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium (**20**) lässt sich nur eine Bevorzugung von 55:45 für die *endo*-Verbindung **45 A** beobachten. Führt man die Reaktion mit Cyclopentadienyl(indenyl)(butadien)zirconium (**21**) durch, so zeigt sich allerdings eine höhere Selektivität. Das *endo*-Isomer wird hier zu 80 % gebildet, das *exo*-Isomer nur zu 20 %. Hier macht sich jedoch ein ähnlicher Effekt bemerkbar, wie in Kapitel 3 für die Betaine **24** und **25** beschrieben. Der frei bewegliche Indenylligand gerät in sterischen Konflikt mit den

Substituenten am Kohlenstoffatom \underline{C} -5 der Butenyleinheit. In diesem Fall führt das zur Beobachtung von zwei Rotationsisomeren **46 B** und **46 C** der *endo*-Verbindung, die in einem Verhältnis von 65:15 vorliegen.

Die π -Allylbindung in den beschriebenen Zirconoxycarbenkomplexen ist für eine weitere Insertion von Iminen nicht geeignet. Die Reaktivität von Iminen ist allgemein hoch genug für eine weiter Reaktion am Zirconocenfragment (s. Kapitel 5). Diese Route kann also nicht für eine Templatsynthese eingeschlagen werden.

7 BIOORGANOMETALLCHEMIE

7.1 Einleitung

Die Bioorganometallchemie ist ein Fachgebiet, das aus der Kombination von Biochemie und metallorganischer Chemie hervorgegangen ist¹. Grundidee dieser relativ neuen Disziplin ist die Verknüpfung von biologisch relevanten Molekülen, wie beispielsweise Aminosäuren, Nucleobasen oder Zuckern, mit metallorganischen Komplexen. Diese neuen, artifiziellen Verbindungen stellen eine große Herausforderung an die Wissenschaft dar, denn in ihnen müssen zwei von Grund auf verschiedene Arbeitsmilieus miteinander in Einklang gebracht werden: Auf der einen Seite das physiologische System, in dem alles Lebende existiert: das wässrige, mit den atmosphärischen Gasen durchsetzte Medium, in dem z.B. die Chemie der Aminosäuren, Peptide und Proteine abläuft. Andererseits sind für die Arbeit mit metallorganischen Substanzen stets besondere Vorkehrungen zu treffen, um eben diese Gase und Wasser aus dem System auszuschließen.

Grund für das Interesse an diesem Gebiet war zum einen die Überlegung, Komplexe herzustellen, die in ihrer Reaktivität biologischen Systemen wie z.B. den Enzymen ähneln. Dies sollte durch die Wahl geeigneter Liganden um ein reaktives Metallzentrum gelingen. Ein weiterer, wichtiger Punkt war die Entdeckung und Entwicklung übergangsmetallhaltiger Antitumor-Wirkstoffe. Hier muß vor allem das *Cisplatin* genannt werden, dessen cancerostatische Wirkung bereits Mitte der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts bekannt wurde². In neuerer Zeit wurde einigen Titanverbindungen viel Aufmerksamkeit entgegengebracht, da sich das Titanocendichlorid als sehr wirksam gegen viele Karzinomarten erwiesen hat³.



Cisplatin

Ein Teilgebiet der Bioorganometallchemie befaßt sich überwiegend mit den Koordinationsprodukten von Aminosäuren und Peptiden an Übergangsmetallfragmente. Aufgrund ihrer natürlichen Chiralität sind diese Biomoleküle von besonderem Interesse als Liganden in

¹ A. D. Ryabov, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 931; K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1653.

² B. Rosenberg, L. van Camp, T. Krigas, *Nature* **1965**, *205*, 698; B. Rosenberg, L. van Camp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature* **1969**, *222*, 385; B. Rosenberg, L. van Camp, *Canc. Res.* **1970**, *30*, 1799.

³ H. Köpf, P. Köpf-Maier, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 509; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *19*, 477; P. Köpf-Maier, I. C. Tornieporth-Oetting, *Biomaterials* **1996**, *9*, 267; T. M. Klapötke, H. Köpf, I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1518; T. M. Klapötke, H. Köpf, I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, *Organometallics* **1994**, *13*, 3628; I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, *Organometallics* **1995**, *14*, 1632; G. Mokdsi, M. M. Harding, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *565*, 29.

katalytischen Anwendungen. Die am häufigsten verwendete Methode zu Darstellung dieser Art von Komplexen ist die Umsetzung einer chlorverbrückten Metallverbindung mit Aminosäurecarboxylaten. Dabei entstehen im allgemeinen N,O-Chelate, in denen die Aminofunktion nur an das Metall koordiniert (s. Abb. 7-1).

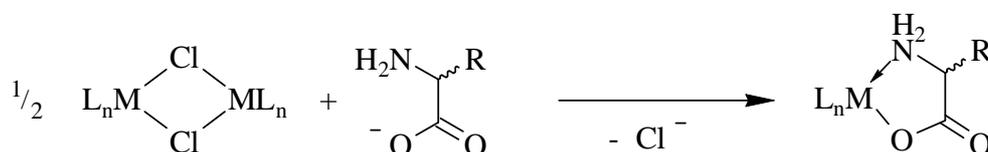


Abb. 7-1: Darstellung von N,O-Chelaten durch Reaktion von Aminosäurecarboxylaten mit chlorverbrückten Metall-Vorläuferverbindungen.

Eine der ersten Reaktionen dieser Art wurde 1971 von *Hieber* und *Führling* beschrieben⁴. Sie konnten durch Reaktion von chlorverbrückten Nitrosylkomplexen des Eisens und Cobalts mit Aminosäurecarboxylaten die entsprechenden N,O-Chelate erhalten. Bereits im Jahre 1929 wurde ein erster Hinweis auf die Koordination von Aminosäurecarboxylaten an Carbonylkomplexe gefunden⁵. Damals stellte *Cremer* durch Reaktion von Cysteincarboxylaten mit Eisencarbonylverbindungen O,S-Chelate her, deren genaue Struktur allerdings erst sehr viel später durch eingehende IR-spektroskopische Untersuchungen ermittelt werden konnte⁶. Carbonylverbindungen, wie z.B. Wolframhexacarbonyl, können photochemisch zu η^1 -Aminosäurekomplexen umgesetzt werden (s. Abb. 7-2).

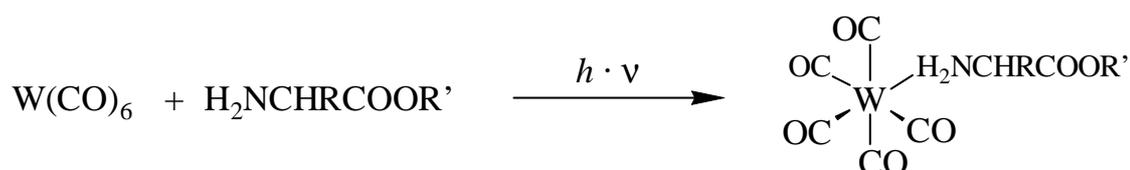


Abb. 7-2: Photochemische Umsetzung von Wolframhexacarbonyl mit Aminosäureestern.

Diese Verbindungen sind in Lösung instabil. Besser zu handhaben sind auch hier die N,O-Chelate, die man durch Reaktion der Aminosäurecarboxalate mit $[\text{W(CO)}_5(\text{thf})]$ erhalten kann.

⁴ W. Hieber, H. Führling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 381, 235.

⁵ W. Cremer, *Biochem. Z.* **1929**, 206, 208; s. auch: P. M. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 4563.

⁶ A. Tomita, H. Hirai, S. Makishima, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1746.

Neben den oben angesprochenen Zielgebieten der Bioorganometallchemie, Katalyse und Antitumor-Forschung, können Übergangsmetallfragmente auch als Marker in biologischen

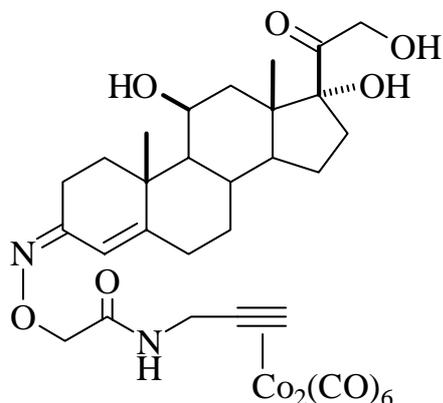


Abb. 7-3: Eine $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -markierte Steroidverbindung.

oder biochemischen Untersuchungen dienen⁷. Hierbei wird sich die Tatsache zunutze gemacht, daß diese Verbindungen über ihre Liganden oder das Metallatom auch noch in sehr geringen Mengen nachweisbar sind. *Jaouen* und *Butler* haben mit der Markierung von Steroidhormonen mit Cobalt- und Mangancarbonylfragmenten eine Methode des metallorganischen Immunoassays etabliert⁸. Über die IR-Spektroskopie sind die Marker anhand ihrer charakteristischen CO-Schwingungen gut nachzuweisen, die Nachweisgrenze bei diesen Experimenten liegt mit teilweise unter 1 pmol in einem üblichen Bereich für diese biochemische Untersuchungsmethode.

Die Einbindung von Aminosäuren und Oligopeptiden in (Gruppe-IV)-Metall-Komplexe wird seit einiger Zeit im Arbeitskreis *Erker* durchgeführt. So konnte *Oberhoff* die Reaktion eines Isocyanatdipeptidesters mit dem *Jordan*-Kation (**I**) nutzen, um das Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-zirconium-Fragment an ein Dipeptid zu binden⁹ (s. Abb. 7-4).

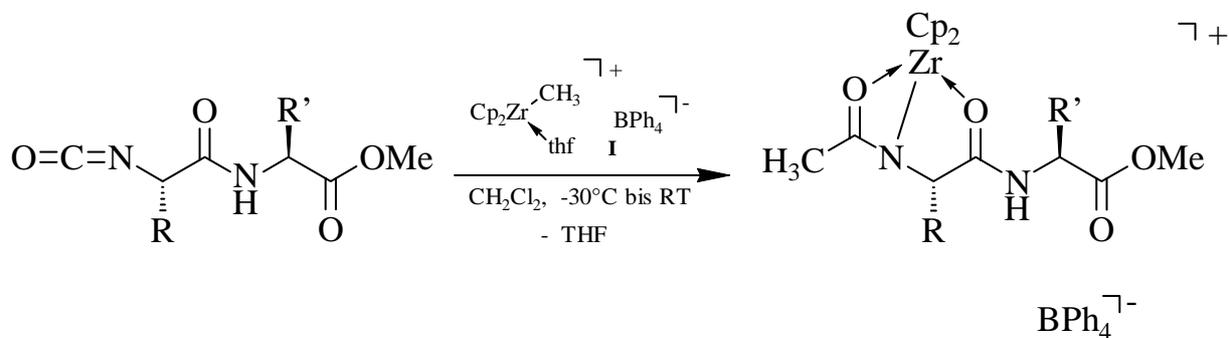


Abb. 7-4: Koordination eines Cp_2Zr -Fragments an einen Dipeptidester nach *Oberhoff*.

Diese Reaktion läuft über die Insertion des Heterokumulens in die Zirconium-Methyl-Bindung ab. Das Metallfragment ist über drei Heteroatome koordiniert. Analoge Produkte erhält man durch Methaneliminierung, wenn man das *Jordan*-Kation mit N-terminal geschützten Oligopeptiden umsetzt. Als Schutzgruppen dienen *t*-Butyloxycarbonyl (BOC) und Benzyloxycarbonyl (Z). Die in der Peptidchemie ebenfalls häufig verwendete Benzyl-

⁷ N. Metzler-Nolte, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1040.

⁸ G. Jaouen, A. Vessieres, I. S. Butler, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 361.

⁹ M. Oberhoff, G. Erker, R. Fröhlich, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1521; M. Oberhoff, *Dissertation*, Münster **1997**.

Schutzgruppe wird aufgrund der fehlenden Koordinationsmöglichkeit eines Carbonylsauerstoffatoms nicht eingesetzt. *Wonnemann* und *Harmsen* haben mit dem *Jordan-Kation*¹⁰ und mit seinem Titan-Analogon¹¹ systematische Untersuchungen dieser Reaktion an Di- und Tripeptiden durchgeführt. Im Fall der Zirconium-Verbindung konnte festgestellt werden, daß die Reaktion bei tiefen Temperaturen primär Koordinationsprodukte liefert, in denen das Metallfragment an das Carbonylsauerstoffatom der N-terminalen Aminosäure gebunden ist. Dies ist die sterisch zugänglichste Position, daher ist die Koordination an dieser Stelle kinetisch bevorzugt. Bei Erwärmen findet eine Weiterreaktion statt und Methan wird frei, es kommt zu der beobachteten Koordination über drei Heteroatome des Peptids (s. Abb. 7-5).

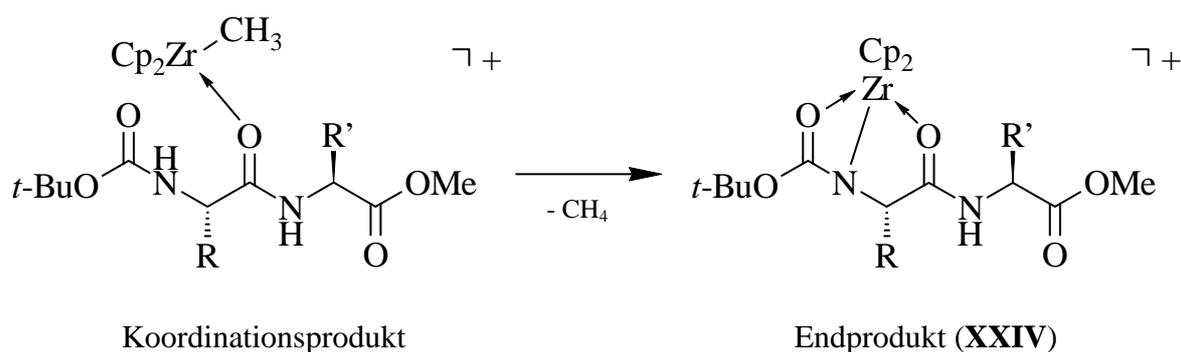


Abb. 7-5: Koordinations- und Endprodukt bei der Reaktion eines Dipeptidesters mit dem *Jordan-Kation*.

Auch hier ist die N-terminale Position die günstigste, es können aber auch Produkte nachgewiesen werden, in denen das Metallocenfragment andere Positionen innerhalb des Peptids einnimmt. Bei längerer Lagerung bei Raumtemperatur nehmen diese Komplexe jedoch ebenfalls die thermodynamisch begünstigte Position am N-Terminus ein.

Führt man die Reaktion mit dem Titan-*Jordan-Kation* und einer Reihe von Tripeptiden durch, so zeigt sich die beobachtete Selektivität nicht. In den Primärprodukten koordiniert das Metallfragment sowohl an die N-terminale Carbonylgruppe, als auch an die der mittleren Aminosäure, es können auch verschiedene Endprodukte identifiziert werden. Die Primär- und Endprodukte stehen hier aber in keinem direkten Zusammenhang. Die Koordination ist nicht so stabil wie im Fall der Zirconium-Verbindungen, so daß eine Wanderung des Metallocenfragments entlang der verschiedenen Koordinationsstellen einfacher ist¹¹.

¹⁰ J. Wonnemann, M. Oberhoff, G. Erker, R. Fröhlich, K. Bergander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1111; J. Wonnemann, *Dissertation*, Münster **2001**.

¹¹ D. Harmsen, *Dissertation*, Münster **2001**.

Ein Weg zu neutralen Metallocen-Peptid-Komplexen ist die Reaktion von N-terminal geschützten Peptiden ohne Esterschutzgruppe am C-Terminus mit Dimethylmetallocenen. Ein Beispiel für eine solche Reaktion ist die Umsetzung von Z-geschütztem Alanylglycin mit Dimethylzirconocen¹⁰. Durch Methanabspaltung entsteht der Carboxylat-gebundene Komplex **XXV**, in dem die zweite Methylgruppe am Zirconium keine Reaktivität gegenüber den Amid-Protonen aufweist, so daß keine Weiterreaktion zu einem System mit mehrfach koordiniertem Metallzentrum stattfindet.

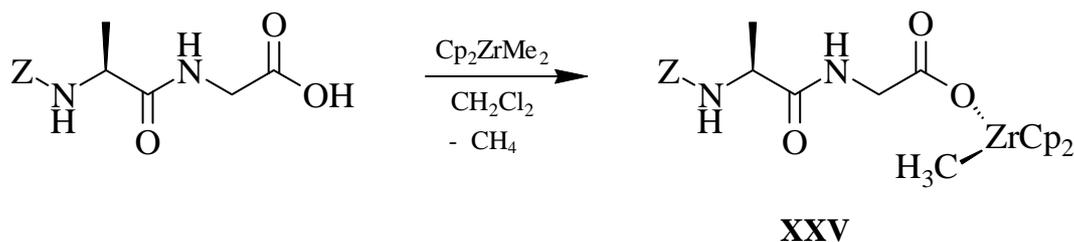


Abb. 7-6: Reaktion von Z-Ala-Gly-OH mit Dimethylzirconocen.

Die Chiralität der Aminosäure Alanin hat in diesem Komplex keine Auswirkung auf die Stereochemie am Metall. Die Cyclopentadienylliganden weisen keine Diastereotopie auf, im ¹H-NMR-Spektrum sind die Cyclopentadienyl-Protonen als Singulett bei 6.01 ppm zu erkennen. Dies wird auf die Separierung des Stereozentrums vom Metall durch das achirale Glycin zurückgeführt.

Andere Synthesemethoden für (Gruppe IV)-Metallocen-Carboxylatkomplexe gehen von den

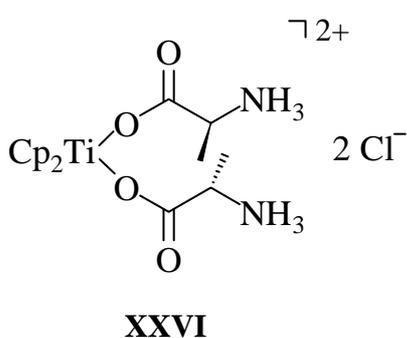


Abb. 7-7: Ein Titanocen-Aminosäure-carboxylat-Komplex nach Klapötke.

Dichlorometallocenen aus^{3,12}. Bei der Reaktion von Titanocendichlorid mit zwei Äquivalenten einer N-terminal ungeschützten Aminosäure, z.B. Alanin, entstehen dikationische, am Stickstoff protonierte Verbindungen (s. Abb. 7-7). N-terminal geschützte Aminosäuren, wie z.B. N-Acetyl-Alanin, ergeben unter Zusatz einer Base die ungeladenen Carboxylate. Dabei lassen Titanokomplexe charakteristischerweise eine monodentate Koordination der Carboxylatfunktion erkennen, während Zirconiumverbindungen meist die bidentate Anbindung bevorzugen¹³.

¹² C. J. Cardin, A. Roy, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 107, L33; J. Recht, B. I. Cohen, A. S. Goldmann, J. Kohn, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 7281.

¹³ Beispiele der verschiedenen Koordinationsmodi siehe: A. Schäfer, E. Karl, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, 87; M. Yongxiang, Z. Ying, W. Xin, M. Chunlin, *Polyhedron* **1989**, 8, 929; G. S. Herrmann, H. G. Alt, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 399, 83; Z.-Q. Wang, S.-W. Lu, H.-F. Guo, N.-H. Hu, Y.-S. Liu, *Polyhedron* **1991**, 10, 2341; H.-M. Gau, C.-T. Chen, T.-T. Jong, M.-Y.

7.2 Reaktion von BOC-geschützten Aminosäuren mit Dimethylzirconocen

Der angesprochene Reaktionsweg über das Dimethylzirconocen kann ebenso auf einfache BOC-geschützte Aminosäuren angewendet werden. Zur Vereinfachung der Methodik wird die von *Wonnemann* beschriebene Prozedur¹⁰ dahingehend abgewandelt, daß man die Aminosäure und das Metallocen bei Raumtemperatur mit THF versetzt statt bei -20°C in Dichlormethan zu arbeiten. Bei Zugabe des Lösungsmittels kann man einige Sekunden lang eine heftige Gasentwicklung beobachten. Diese klingt aber rasch ab, und nach spätestens einer halben Stunde ist die Reaktion abgeschlossen. Nach Entfernen des Lösungsmittels können die Carboxylat-gebundenen Komplexe in sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Zur Reinigung kann noch mit Pentan oder Hexan gewaschen werden, die Produkte liegen dann analysenrein vor. Als Aminosäure-Komponenten werden in dieser Arbeit die BOC-geschützten Aminosäuren Alanin, Phenylalanin und Valin eingesetzt, drei Aminosäuren mit unterschiedlichem sterischen Anspruch der Seitenkette.

Man erhält die Produkte **51**, **52** und **53**. Wie in **XXV** sind auch hier die zweiten Methylgruppen am Metall inert gegenüber einer Protonierung durch die Amidfunktion. Die folgende Abbildung zeigt die Reaktionen in einer vereinfachten Darstellung.

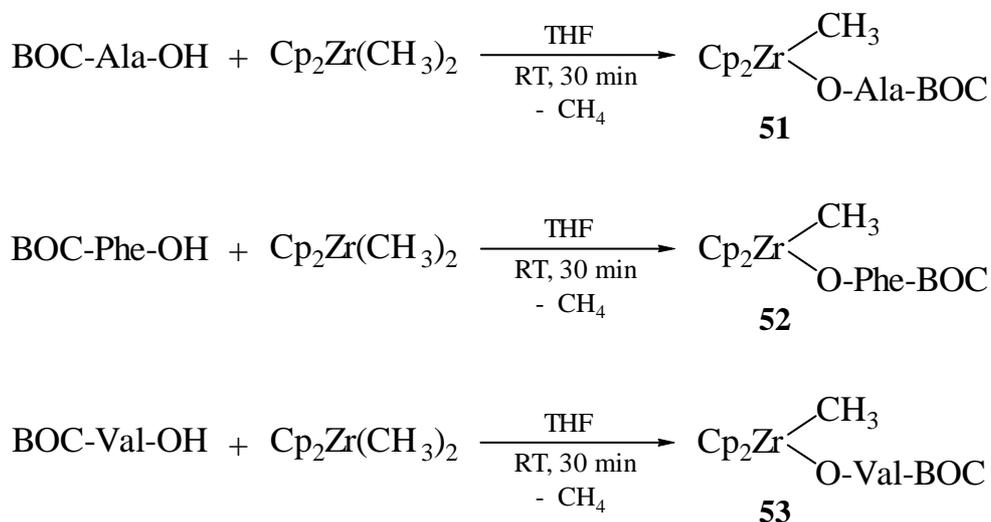


Abb. 7-8: Reaktion von BOC-geschützten Aminosäuren mit Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylzirconium.

Die Identifizierung der Produkte erfolgt NMR-spektroskopisch. Als Lösungsmittel wird deuteriertes Tetrahydrofuran verwendet. Bereits bei der Betrachtung des ^1H -NMR-Spektrums von **51** fällt auf, daß hier die Verhältnisse nicht so einfach sind, wie für **XXV** beschrieben. Man kann drei verschiedene Verbindungen im Verhältnis von etwa 55:25:20 identifizieren. Die Signale der Cyclopentadienylprotonen sind als Paare zu erkennen, es liegen daher planar chirale Systeme mit diastereotopen Cyclopentadienyl-Liganden vor. Dies ist eine logische Folge aus dem Umstand, daß in **51** das Chiralitätszentrum des Alanins verglichen mit **XXV** näher am Metallfragment liegt.

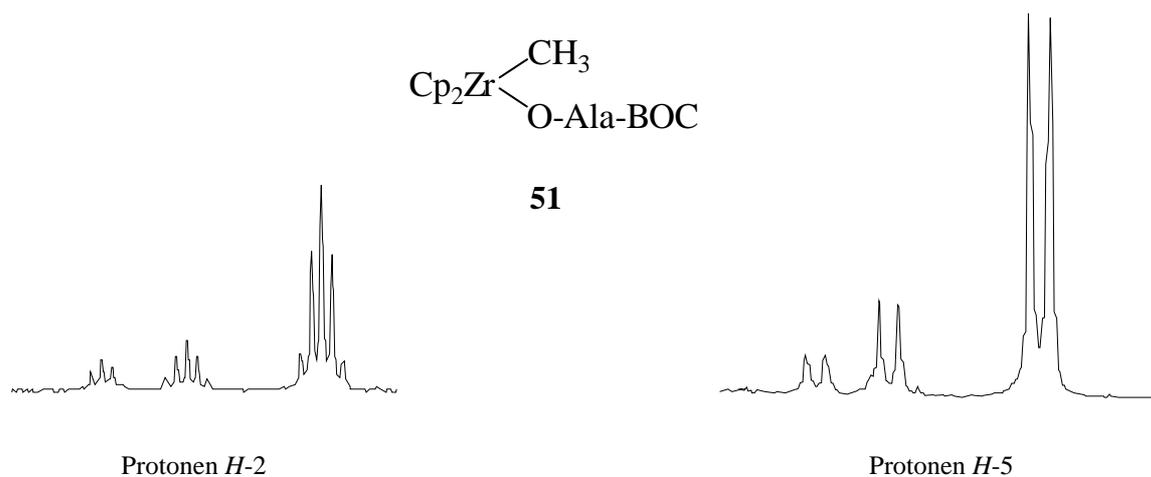


Abb. 7-9: ^1H -NMR-Resonanzsignale der Methinprotonen $\underline{H-2}$ (links) und der Methylgruppe an $\underline{C-2}$ von **51**.

In Abbildung 7-9 sind die Resonanzsignale der Methinprotonen $\underline{H-2}$ und der Methylgruppe an $\underline{C-2}$ zu erkennen. Auf der linken Seite sind die Signale der Methinprotonen dargestellt, sie sind durch die Kopplung zur Methylgruppe und zum NH -Proton zu Quintetts aufgespalten. Die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten liegen bei allen drei Verbindungen zwischen 7.0 Hz und 7.5 Hz. Die resultierende Dublett-Aufspaltung der Signale der Methylgruppen mit den entsprechenden $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen sind auf der rechten Seite zu sehen. Durch Überlagerung können die weiteren Signale im ^1H -NMR-Spektrum teilweise nicht ad hoc zugeordnet werden. So liegen die Resonanzen der NH -Protonen zwischen 6.15 ppm und 6.21 ppm und sind als breite Dubletts zu erkennen. Die Signale der *t*-Butyl-Schutzgruppen liegen als Singulett-Resonanzen bei ca. 1.44 ppm. Diese chemische Verschiebung ist charakteristisch für die BOC-Schutzgruppe und wird auch bei unkomplexierten Aminosäuren gefunden. Bei etwa 0.05 ppm liegen die Signale der Methylgruppe am Metall, können jedoch nicht vollständig aufgelöst werden. Bevor man auf die Natur der drei Verbindungen eingeht, müssen die Produkte **52** und **53** genauer betrachtet werden. Bei **52** können wie schon für **51** beschrieben drei Produkte identifiziert werden. Das Verhältnis liegt bei 47:29:24, ist also ähnlich dem für **51** gefundenen.

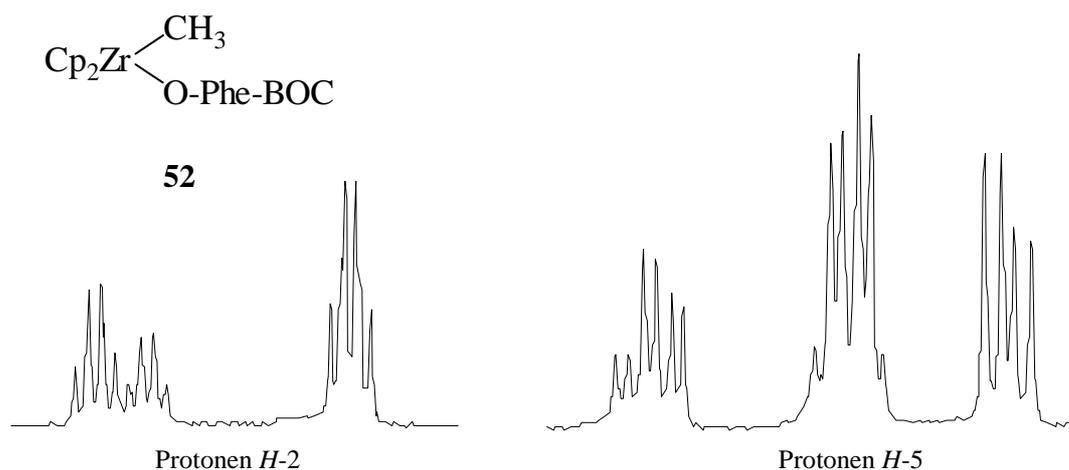


Abb. 7-10: ^1H -NMR-Resonanzsignale der Methinprotonen $\underline{H-2}$ (links) und der Methylengruppe $\underline{H-5}$ von **52**.

In Abbildung 7-10 sind die charakteristischen Signale der Methin- und Methylengruppen dargestellt. Sie können als Signale mit dt-Aufspaltung bzw. als Dublett von Dubletts eines AB-Systems identifiziert werden. Die Kopplung der Methineinheit zum NH -Kern kann nicht ermittelt werden. Die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten der Methinprotonen zur Methyleneinheit liegen bei etwa 6.0 Hz und bei ca. 8.0 Hz, während die geminalen Kopplungen der Methylenprotonen etwa 14.0 Hz betragen. Diese Tatsache spricht für eine identische Anordnung der Benzylgruppe relativ zum Methinproton in allen drei Komplexen. Bei der Reaktion von BOC-Val-OH mit Dimethylzirconocen zu **53** kann hingegen nur eine Verbindung gefunden werden. Die folgende Abbildung zeigt das ^1H -NMR-Spektrum mit vergrößerten Signalen des NH -Protons und der Methin- und Methyleneinheiten.

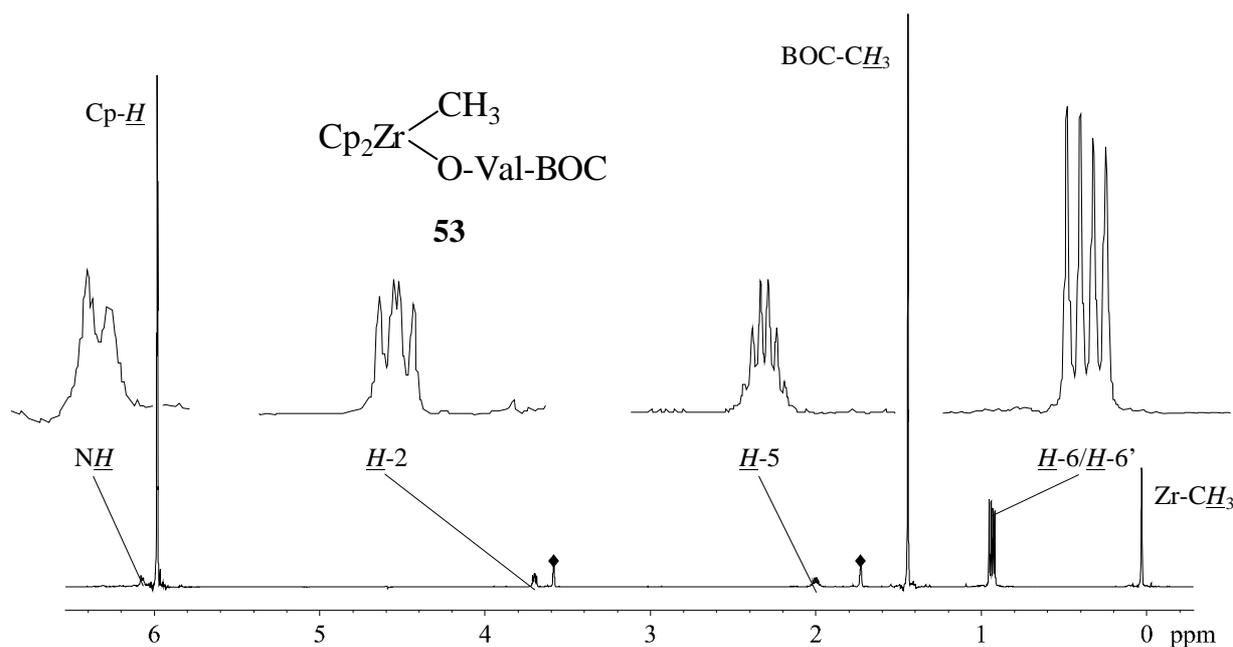


Abb. 7-11: ^1H -NMR-Spektrum von **53**, ♦ = Restprotonensignale des Lösungsmittels.

Das Resonanzsignal des \underline{NH} -Protons ist als verbreitertes Dublett mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von etwa 8.0 Hz bei 6.07 ppm zu sehen, die $\underline{H-2}$ -Resonanz liegt als System mit dd-Aufspaltung bei 3.70 ppm. Sie zeigt eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von ca. 8.0 Hz zum \underline{NH} -Kern und eine weitere Kopplung von 5.6 Hz zum Methinproton $\underline{H-5}$ der Isopropylgruppe. Das Oktett dieses Protons ist nicht vollständig aufgelöst und wird bei 2.00 ppm nur als degeneriertes Signal wiedergegeben. Bei 0.95 ppm respektive 0.93 ppm sind die beiden Dubletts der Methylgruppen der Seitenkette zu finden, deren Kopplungen zum Methinproton $\underline{H-5}$ bei ca. 7.0 Hz liegen. Durch die Chiralität der Aminosäure sind die Cyclopentadienyl-liganden diastereotop und liefern zwei Signale (s.o.), jedoch liegen diese bei 5.99 ppm und 5.98 ppm sehr eng beieinander und sind nicht vollständig separiert. Ferner sind noch die Singuletts der Methylgruppen der BOC-Schutzgruppe (1.45 ppm) und der Methylgruppe am Zirconium (0.03 ppm) zu erkennen. Vergleicht man die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **51** und **52** und von **53** miteinander, so zeigen sich nur bei wenigen Resonanzen signifikante Unterschiede. Besonders auffällig erscheint die Verschiebung der $\underline{H-2}$ -Resonanzen um etwa 0.20 ppm bis 0.25 ppm hin zu tieferem Feld bei den Verbindungen **B** und **C** gegenüber **A** (s. Tab. 7-1). Einen weiteren Hinweis auf die Struktur der verschiedenen Verbindungen von **51** und **52** erhält man aus den $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten. Die chemische Verschiebung der $\underline{C-1}$ -Signale liegt bei den Hauptprodukten **51 A** bzw. **52 A** stets um etwa 7-9 ppm bei tieferem Feld, als in **B** und **C** (s. Tab. 7-1). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **53** liegt das $\underline{C-1}$ -Signal bei einer chemischen Verschiebung von 188.5 ppm und damit in dem selben Bereich wie bei **51 A** und **52 A**. Die folgende Tabelle enthält einige charakteristische Werte für die Resonanzlagen der diskutierten Signale.

	$\underline{H-2}$	\underline{NH}^a	$\underline{C-1}$	$\underline{C-2}$
51 A	3.76	6.21	189.2	51.2
51 B	3.92	6.20	182.4	51.6
51 C	4.02	6.16	n.d.*	51.2
52 A	4.07	6.14	187.7	57.0
52 B	4.30	6.10	180.9	57.4
52 C	4.25	6.13	178.7	57.2
53	3.70	6.07	188.5	61.3

^a breite, sich meist überlagernde Signale; * n.d. = nicht detektiert.

Tab. 7-1: Einige NMR-chemische Verschiebungen der Verbindungen **51** bis **53**.

Auffällig sind die angesprochenen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der $\underline{H-2}$ -Signale sowie der $\underline{C-1}$ -Resonanzen in den Nebenprodukten von **51** und **52**. Die chemische Verschiebung des \underline{NH} -Protons zeigt in keiner der Spezies eine Beeinflussung. Ebenso wie

beim Kohlenstoffatom \underline{C} -2 ist sie nur von der Natur der Seitenkette abhängig. Kühlt man die Lösung aber sukzessive ab, so kann man einen Effekt auf das \underline{NH} -Proton erkennen. Die Resonanz schärft auf und wird zu tiefem Feld verschoben, eine Folge der stärkeren Lokalisierung (z.B. in einer Wasserstoffbrückenbindung). Welcher Natur diese Lokalisierung in diesem System ist, kann anhand der NMR-Daten nicht eindeutig bestimmt werden. Abbildung 7-12 zeigt den Einfluß der Temperatur auf das Signal des \underline{NH} -Protons in **53**.

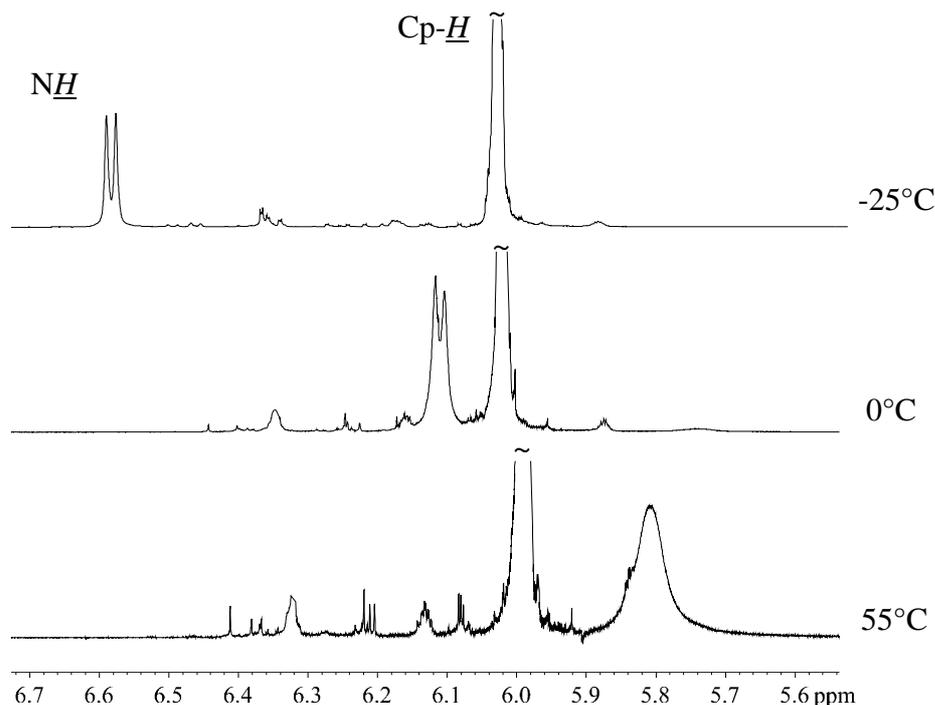


Abb. 7-12: Dynamisches ^1H -NMR-Spektrum von **53** (Amid-Bereich).

Die zu tiefem Feld verschobenen \underline{C} -1-Resonanzen bei **51 A**, **52 A** und **53** lassen auf einen bidentaten Koordinationsmodus bei diesen Produkten schließen. Eine Ankoordination des Carbonylsauerstoffatoms führt zu einer Entschirmung des Kohlenstoffkerns und so zu der beobachteten Tieffeldverschiebung.

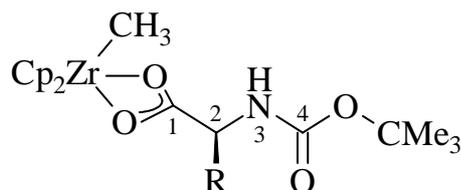


Abb. 7-13: Struktur der Hauptprodukte **51 A** ($\text{R} = \text{CH}_3$) und **52 A** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$) und des Produkts **53** ($\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Die \underline{C} -1-Resonanz in den Nebenprodukten **51 B** und **52 B** liegt wie erwähnt um etwa 8 ppm zu höherem Feld verschoben. In diesen Verbindungen ist demzufolge keine Carbonylsauerstoff-Koordination mehr vorhanden. Eine mögliche Struktur würde demnach nur noch eine η^1 -Koordination der Carbonylgruppe beinhalten, wie sie z.B. bei dem Titanocenkomplex **XXVI** (s. Abb. 7-7) vorhanden ist. Wahrscheinlicher ist jedoch in diesem Fall eine Absättigung des Zirconiumzentrums durch Ausbildung einer Dimer-Struktur (s. Abb. 7-14). Ein ähnlicher Koordinationsmodus wurde schon bei anderen Carboxylat-systemen des Zirconiums gefunden¹⁴.

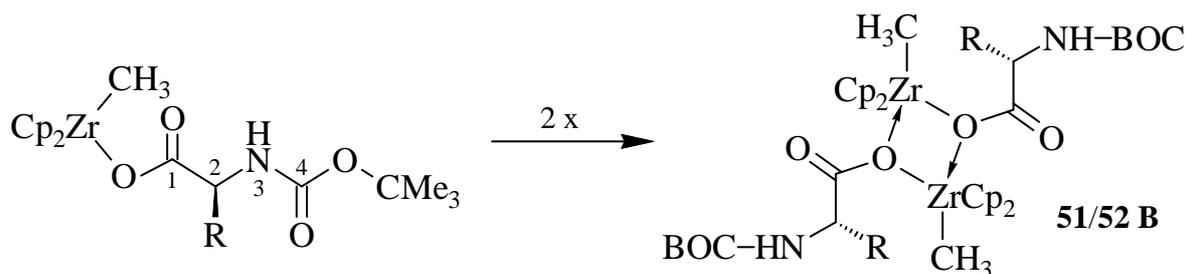


Abb. 7-14: Bildung der Dimeren **51 B** (R = CH₃) und **52 B** (R = CH₂Ph).

Im Fall von **53** ist wahrscheinlich eine sterische Wechselwirkung zwischen der Isopropylseitenkette und der Methylgruppe am Metall dafür verantwortlich, daß keine Dimerisierung auftritt. Die dritte Verbindung in **51** und **52** kann auf diese Weise nicht erklärt werden. In Bis(cyclopentadienyl)zirconiumfragmenten liegen die Grenzorbitale, die durch weitere Liganden besetzt werden können in einer Ebene zwischen den beiden Cyclopentadienylresten (s. Kapitel 5). Das bedeutet, daß die Methylgruppen am Metall in einer Ebene mit den Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen liegen. Es kann also keine *cis/trans*-Isomere von **51/52 B** geben. Aller Voraussicht nach handelt es sich bei den Verbindungen **51 C** und **52 C** um Komplexe, bei denen zwei Aminosäuren am Metall gebunden sind. Dies ist u.U. eine Folge der relativ drastischen Reaktionsbedingungen, bei denen der Komplex **51/52 A** schnell mit einer weiteren Aminosäure reagieren kann (s. Abb. 7-15).

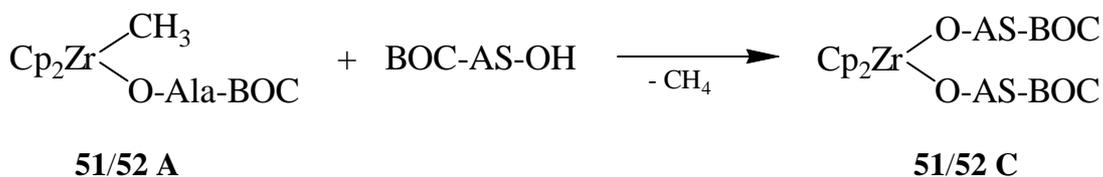


Abb. 7-15: Zweifache Addition einer Aminosäure an Dimethylzirconocen (AS = Ala, Phe).

¹⁴ U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Gorls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Organometallics* **1993**, *12*, 5016.

7.3 Reaktion von BOC-geschützten Aminosäuren mit Zirconocenmethylchlorid

BOC-geschützte Aminosäuren können mit Chlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)methylzirconium ebenfalls unter Abspaltung eines Äquivalents Methan reagieren. Methodisch kann diese Umsetzung ähnlich der oben beschriebenen durchgeführt werden. Die Reaktion läuft allerdings nicht so rasch ab, wie die des Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylzirconiums. Es kann keine starke Gasentwicklung beobachtet werden, weshalb die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wird, um einen vollständigen Umsatz zu erhalten. Als Aminosäuren wurden wie oben BOC-Ala-OH, BOC-Phe-OH und BOC-Val-OH eingesetzt. Die dabei entstehenden Carboxylat-gebundenen Komplexe **54** bis **56** sind strukturell analog zu den im vorigen Abschnitt charakterisierten Verbindungen. Die folgende Darstellung gibt die durchgeführten Reaktionen vereinfacht wieder.

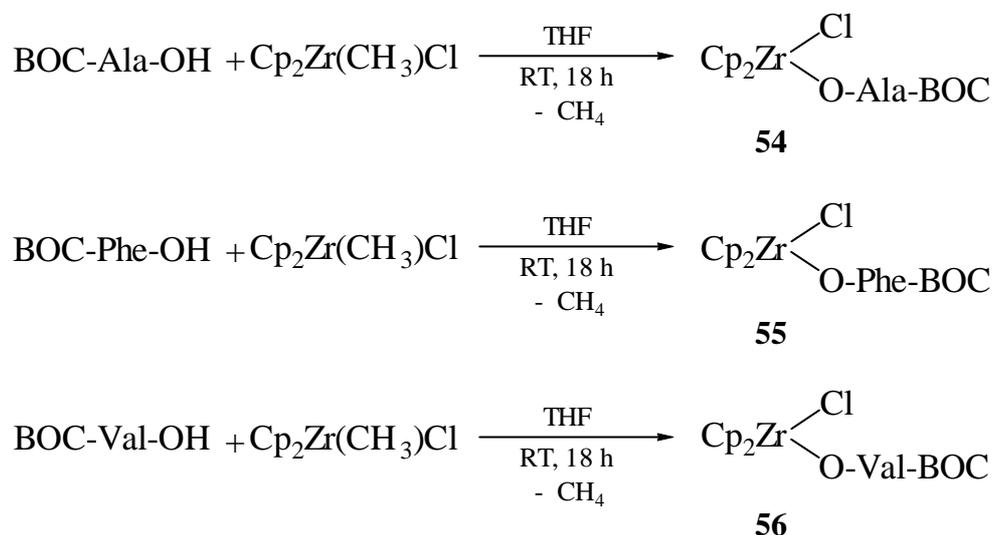


Abb. 7-16: Reaktion von BOC-geschützten Aminosäuren mit Chlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)methylzirconium.

Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Verbindungen **54** bis **56** (ebenfalls in THF- d_8 durchgeführt) fällt jedoch auf, daß im Gegensatz zu den Komplexen **51** bis **53** in allen Fällen zwei Verbindungen vorliegen. Das Verhältnis ist interessanterweise bei jeder der Verbindungen gleich, es liegt bei etwa 60:40. Man beobachtet keinen Einfluß der Seitenketten der Aminosäuren auf dieses Verhältnis, d.h., daß bei der Bildung der Komplexe sterische Gesichtspunkte (wie z.B. bei **53**) wahrscheinlich keine Rolle spielen. Vergleicht man die schon im vorigen Abschnitt diskutierten, charakteristischen Resonanzlagen der \underline{C} -1-Kerne in Haupt- und Nebenprodukt miteinander, so beobachtet man ein ähnliches Bild. Die \underline{C} -1-Resonanzen des Hauptproduktes liegen zwischen 186.8 ppm und 188.2 ppm, während die

der Nebenprodukte stets um etwa 6.0 ppm zu höherem Feld verschoben sind. Daraus läßt sich folgern, daß als Hauptprodukt ein Monomer, und als Nebenprodukt ein Dimer vorliegt, wie es auch im Fall der methylsubstituierten Verbindungen **51** und **52** beobachtet wurde. Die folgende Abbildung gibt die möglichen Strukturen wieder.

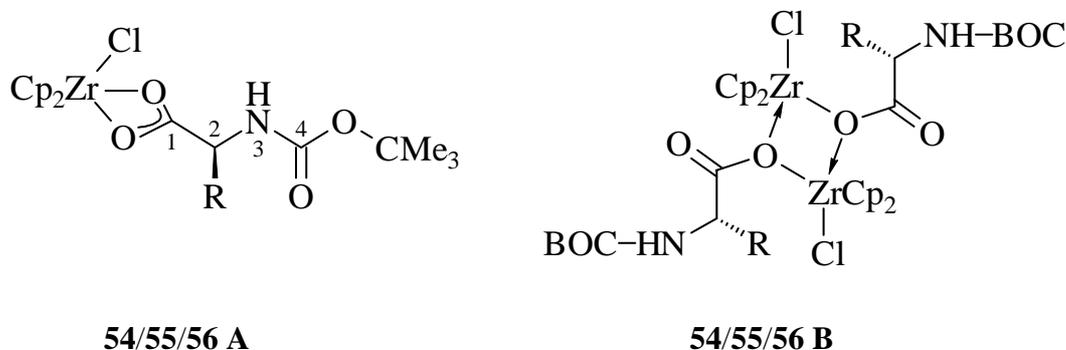


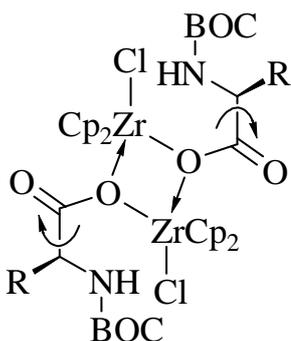
Abb. 7-17: Strukturen von **54** bis **56** (A und B)

In der folgenden Tabelle sind einige charakteristische ^1H - und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der Verbindungen **54** bis **56** zusammengefaßt.

	\underline{H} -2	\underline{NH}^a	\underline{C} -1	\underline{C} -2
54 A	3.87	6.44	188.2	51.3
54 B	3.92	6.19	182.5	51.6
55 A	4.18	6.42	186.8	57.2
55 B	4.25	6.13	180.9	57.3
56 A	3.81	6.32	187.6	61.5
56 B	3.87	6.03	181.5	61.5

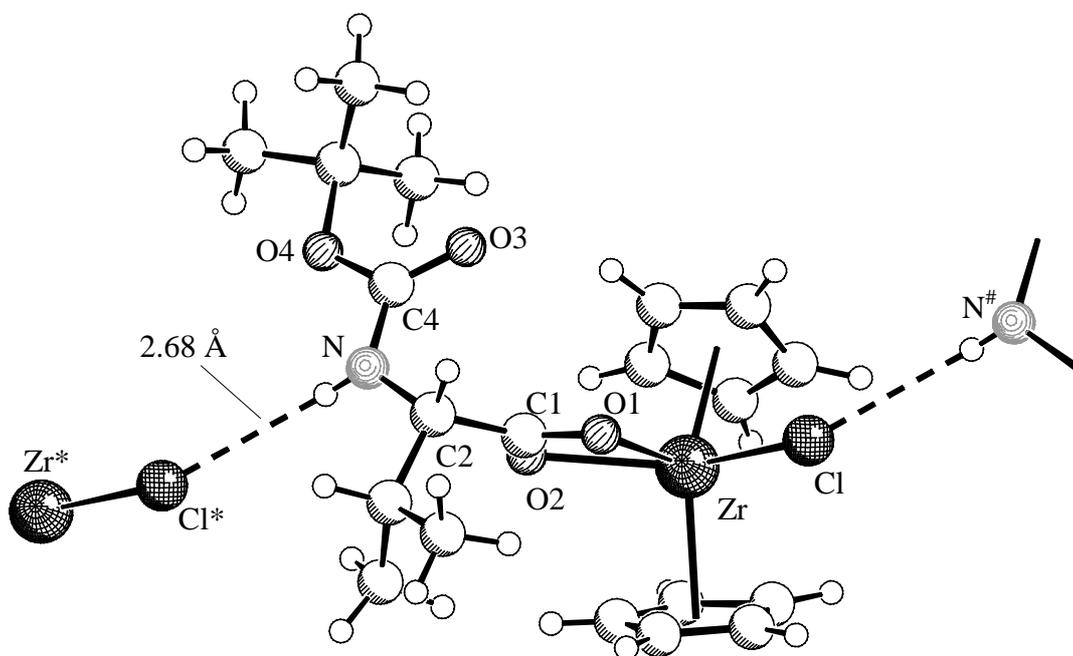
Tab. 7-2: Einige charakteristische NMR-chemische Verschiebungen der Verbindungen **54** bis **56**.

Man sieht, daß sich die Resonanzlagen der \underline{H} -2-Kerne in den beiden jeweiligen Verbindungen **A** und **B** nicht signifikant unterscheiden. Eine Hochfeldverschiebung ist nur marginal festzustellen. Eine Auffälligkeit sind die chemischen Verschiebungen des \underline{NH} -Protons. Im Nebenprodukt liegt es stets um etwa 0.25 ppm zu höherem Feld verschoben. Dies könnte auf eine Wechselwirkung mit dem Chlorsubstituenten hindeuten, da sich dieser im Dimer bei Drehung um die \underline{C} -1/ \underline{C} -2-Bindung in relativer Nähe zur Amidgruppe befindet. Abbildung 7-18 macht das deutlich. Einen indirekten Hinweis auf solch eine Wechselwirkung liefert indes die röntgenstrukturanalytisch Untersuchung an geeigneten Einkristallen von **56**. Diese Verbindung besitzt im Festkörper eine ausgedehnte Kettenstruktur, die über schwache

**Abb. 7-18:**

Sterische Wechselwirkungen zwischen Amidproton und Chlorsubstituent bei Drehung um die $C1/C2$ -Bindung.

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Amid-Proton und einem benachbarten Chloratom gebildet wird. Abbildung 7-19 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur. Der Abstand Amidproton-Chlorsubstituent beträgt etwa 2.68 Å. Die Bindungslänge zwischen dem Metallzentrum und dem Chloroliganden beträgt 2.5289(6) Å und ist damit um etwa 0.1 Å länger als in typischen Dichloro-Zirconocenen, ein weiterer Effekt der Chlor-Wasserstoff-Wechselwirkung. Man erkennt außerdem eine typische zweizählige Anbindung der Carboxylatgruppe.

**Abb. 7-19:** Struktur von **56 A** im Festkörper.

Die beiden Sauerstoffatome O1 und O2 sind 2.2580(14) Å und 2.3015(15) Å vom Metallzentrum entfernt, d.h. O2 ist in diesem Fall das Carbonylsauerstoffatom. Dementsprechend ist die Bindung zwischen dem Carbonylkohlenstoffatom C1 und O2 mit 1.257(2) Å etwas kürzer, als die Bindung C1-O1 mit 1.273(2) Å. Diese Bindungen sind aber beide signifikant länger, als z.B. die C=O-Bindung in der Urethaneinheit, die mit 1.221(3) Å den typischen Wert für eine Carbonylgruppe in organischen Molekülen aufweist. Die Amidbindung der Urethaneinheit zeigt eine Länge von 1.349(4) Å und ist damit etwas länger als die typische Peptidbindung, die charakteristischerweise einen Abstand von 1.32 Å aufweist¹⁵.

¹⁵ L. Stryer, *Biochemie*, 4. Auflage, Spektrum Verlag, Heidelberg 1994.

7.4 Reaktionen der Aminosäurekomplexe **51** und **53** mit Kationenbildnern

Wie beschrieben, ist in den methylsubstituierten Verbindungen **51** bis **53** die Acidität des Amid-Protons nicht ausreichend, um die zweite, am Metallzentrum gebundene Methylgruppe zu protonieren. Deshalb werden als Methylabstraktoren die beiden Kationenbildner Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) und [*N,N*-Dimethylanilinium][tetrakis(pentafluorphenyl)borat] (**4**) verwendet, um aus den beiden Aminosäurekomplexen **51** und **53** kationische Systeme herzustellen. In diesen läßt sich eventuell eine Koordination, wie in den in Abschnitt 7.1 beschriebenen N,O-Chelaten finden. Dafür werden äquimolare Mengen des Aminosäurekomplexes und des Kationenbildners bei Raumtemperatur mit deuteriertem Dichlormethan versetzt und nach Ablauf der Reaktion, die nur einige Minuten dauert, NMR-spektroskopisch untersucht. Bei Reaktion von **51** mit [*N,N*-Dimethylanilinium][tetrakis(pentafluorphenyl)borat] (**4**) entsteht eine einzige Verbindung **57**, die NMR-spektroskopisch charakterisiert werden kann. Man erkennt im ¹H-NMR-Spektrum ein scharfes Dublett für das NH-Proton bei 7.75 ppm mit einer ³J_{HH}-Kopplungskonstanten von 5.3 Hz. Die Cyclopentadienylliganden sind diastereotop, ihre Resonanzsignale liegen bei 6.40 ppm und 6.38 ppm sehr eng beieinander. Für das Methinproton H-2 beobachtet man ein Signal mit dd-Aufspaltungsmuster bei 4.34 ppm. Eine ³J_{HH}-Kopplungskonstante liegt bei 5.3 Hz (zum NH), die andere bei 7.2 Hz (zur CH₃-Gruppe). Die Methylgruppe zeigt ein Dublett bei 1.61 ppm mit der schon beobachteten Kopplung von 7.2 Hz. Ein scharfes Singulett-Signal findet man für die Methylprotonen der BOC-Schutzgruppe. Dieses ist gegenüber dem Signal der neutralen Verbindung (**51**) etwas zu tieferem Feld verschoben, es erscheint bei 1.64 ppm. Für **51** liegt dieses Signal bei 1.44 ppm. Das bei dieser Reaktion entstehende Dimethylanilin zeigt Resonanzen für die Phenylgruppe bei 7.33 ppm, 6.98 ppm und 6.96 ppm, die den *meta*-, *ortho*- und *para*-Phenylprotonen zugeordnet werden. Das Signal der zwei Methylgruppen am Stickstoffatom liegt charakteristischerweise bei 3.03 ppm. Mithilfe von NOE-Differenz-spektroskopischen Experimenten kann eine Annäherung der *t*-Butylgruppe der BOC-Schutzgruppe an die Cyclopentadienylliganden nachgewiesen werden. Andere Effekte lassen sich nicht eindeutig zuordnen. Die ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten von **57** zeigen einige signifikante Unterschiede zur Neutralverbindung **51** auf. So zeigt das Signal für das quartäre Kohlenstoffatom der BOC-Schutzgruppe einen Tieffeldshift von mehr als 10 ppm: von 78.7 ppm in **51** zu 90.2 ppm in **57**. Einen nicht so deutlichen Shift zeigt das Signal für das Carbonylkohlenstoffatom C-4 der Urethaneinheit, das in **51** bei 156.4 ppm und in **57** bei 159.9 ppm liegt. Hier zeigt sich ein Kompensationseffekt, der häufig bei Amidfunktionen zu finden ist. Das freie Elektronenpaar am Stickstoff liefert Elektronendichte an das Carbonylkohlenstoffatom, dessen Entschirmung durch die Koordination des Sauerstoffatoms an das Metallzentrum damit nahezu ausgeglichen wird. Aus diesen Beobachtungen folgt für die Struktur der kationischen Spezies **57**, daß die freie Koordinationsstelle, die durch die Methanabspaltung entstanden ist, durch eine Koordination des Carbonylkohlenstoffatoms der Urethanschutzgruppe eingenommen wird.

Die Resonanz des Kohlenstoffatoms \underline{C} -1 liegt bei 184.0 ppm, einem Wert, der nicht eindeutig für oder gegen eine zweizählige Koordination der Carboxylatgruppe spricht. Aus sterischen Gründen liegt die Carboxylatgruppe in diesem Kation wahrscheinlich nur in einer monodentaten Koordination vor. Die daraus resultierende Struktur ist analog zu den von *Wonnemann* und *Oberhoff* gefundenen Komplexen, mit dem Unterschied, daß die intakte Amidgruppe vermutlich nicht an das Metallzentrum koordiniert. Die folgende Abbildung zeigt die für **57** angenommene Struktur des Kations im Vergleich zu einem Dipeptidsystem¹⁰.

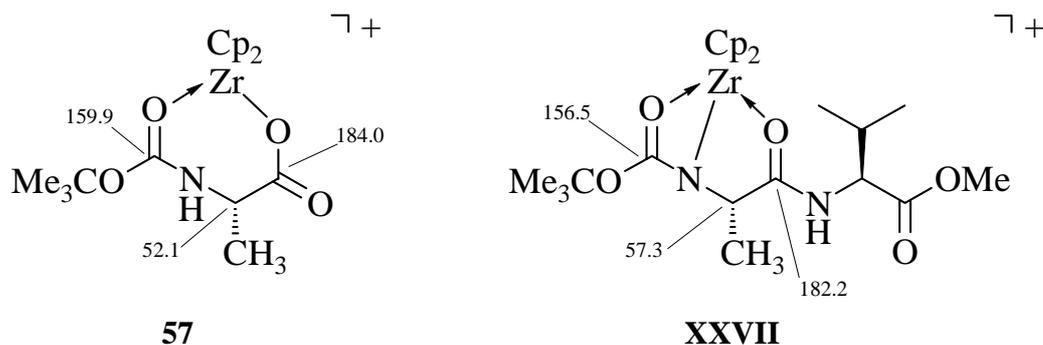


Abb. 7-20: Struktur von **57** im Vergleich zu einem Dipeptidkomplex, wie ihn *Oberhoff* finden konnte. Angegeben sind ^{13}C -chemische Verschiebungen einiger Kohlenstoffkerne in ppm. Das Gegenion ist für **57** Tetrakis(pentafluorphenyl)borat, im Fall von **XXVII** Tetraphenylborat.

Bei der Reaktion von **53** mit [*N,N*-Dimethylanilinium][tetrakis(pentafluorphenyl)borat] (**4**) resultiert der kationische Komplex **58**. Auch in **58** kann NMR-spektroskopisch nur eine

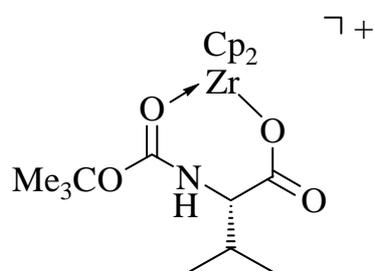


Abb. 7-21:
Struktur des Kations in **58**.

Verbindung identifiziert werden. Die zu **57** sehr ähnlichen ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen der charakteristischen Resonanzen legen eine identische Struktur wie dort nahe. Eine ausführliche Diskussion wird deshalb nicht mehr vorgenommen (zu Details siehe Kapitel 9). Die Struktur des Kations ist in Abbildung 7-21 gezeigt. Das Gegenion Tetrakis(pentafluorphenyl)borat ist nicht dargestellt.

Die Reaktion von **53** mit Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) wird ebenfalls in deuteriertem Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt. Dort erkennt man jedoch bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung zwei Verbindungen **59 A** und **59 B** im Verhältnis von etwa 4:1. Das Hauptprodukt **59 A** läßt sich schnell anhand der typischen Signale der Kohlenstoffkerne \underline{C} -1 und \underline{C} -4 und des in tiefem Feld sichtbaren, scharfen Dubletts für das \underline{NH} -Proton als eine zu **58** analoge Verbindung identifizieren (vgl. Abb. 7-21). Als Gegenion liegt in diesem Komplex Methyltris(pentafluorphenyl)borat vor, was aber keinen Einfluß auf die Resonanzen des Kations ausübt.

Die zweite in Lösung vorliegende Spezies zeigt einen doppelten Signalsatz mit einem Verhältnis von 1:1. Man erkennt zwei scharfe Dubletts für die Amidprotonen bei 7.98 ppm und 6.84 ppm. Die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen dieser Kerne liegen bei 7.7 Hz bzw. 8.7 Hz. Weiterhin erkennt man vier Signale für die Protonen der Cyclopentadienylliganden bei 6.50 ppm, 6.46 ppm, 6.13 ppm und 5.96 ppm. Die Resonanzen der \underline{H} -2-Protonen sind bei 4.67 ppm und 4.29 ppm zu erkennen. Beide liegen als Spinsysteme mit dd-Struktur vor. Die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten betragen 8.7 Hz und 4.5 Hz für das Signal bei 4.67 ppm und 7.7 Hz und 3.3 Hz für das Signal bei 4.29 ppm. Für die \underline{H} -5-Kerne werden zwei Multipletts bei 2.31 ppm und 2.26 ppm detektiert, die Methylgruppen der *t*-Butyloxyeinheit liefern sich überlagernde Singulettssignale bei 1.63 ppm. Die Resonanzen der Methylgruppen der Isopropyleinheit liegen zwischen 1.04 ppm und 0.98 ppm.

Bei dieser Struktur handelt es sich folglich um eine dimere Spezies, in der die Zirconiumzentren in einer unterschiedlichen Umgebung liegen. Dafür gibt es mehrere denkbare Strukturen. Für die neutralen Komplexe **51** und **52** (s. Abb. 7-14) wurde eine dimere Struktur vorgeschlagen, die für Zirconiumsysteme schon beobachtet worden ist¹⁴. Wenn man den dort beschriebenen Oxazirconavierring auch für **59 B** annimmt, ergibt sich durch die Koordination der Urethan-Carbonylgruppen eine tricyclische Struktur, wie sie in Abbildung 7-22 dargestellt ist. In dieser liegen die beiden Siebenringe nicht in der Ebene des zentralen Vierrings, so daß eine gefaltete Struktur resultiert. Durch die Faltung sind die beiden Hälften des Komplexes nicht mehr identisch in ihrer Umgebung. Die Seitenkette der Aminosäure ist einmal von der zentralen Metall-Sauerstoff-Einheit weggerichtet (s. Abb. 7-22 rechts vorne) und einmal zu ihr hin (entsprechend rechts hinten). Dies führt dazu, daß die Kerne in dem in Abbildung 7-22 rechts vorne dargestellte Teil des Komplexes eine andere Umgebung und damit auch eine andere chemische Verschiebung besitzen, als der entsprechende hintere Teil. Dies ist vergleichbar der in Kapitel 5 diskutierten planaren Chiralität der Azazircona-cycloheptene. In diesem Fall ist das Vorhandensein eines definierten Stereozentrums an der Aminosäure ein zusätzlicher differenzierender Faktor.

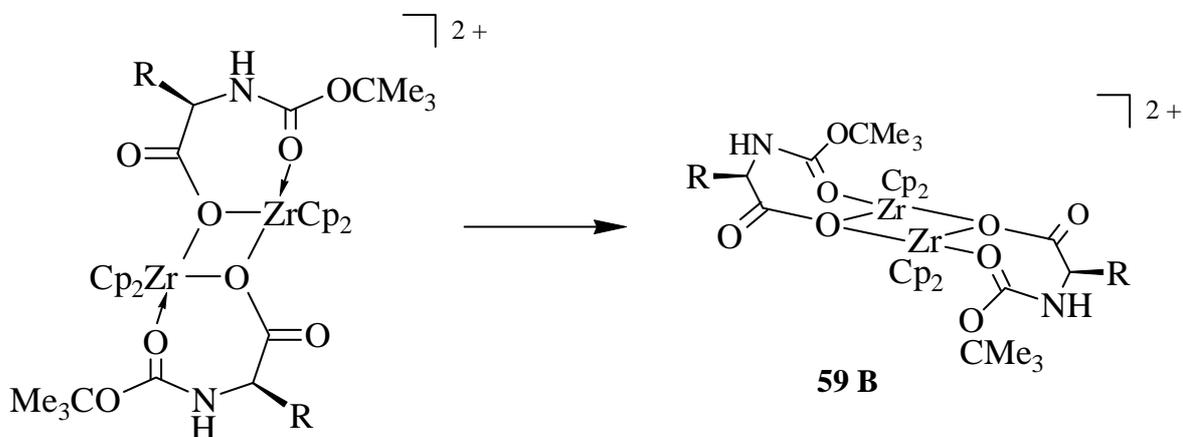


Abb. 7-22: Mögliche Struktur eines Dimers von **59**, nur das Dikation ist dargestellt (R = Isopropyl).

Eine andere mögliche Erklärung für die beobachteten Ergebnisse ist das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen zwei verschiedenen dimeren Strukturen, die in einem Verhältnis von 1:1 vorliegen. Dies ist bei Zirconocensystemen schon beobachtet worden. *Erker* und *Rump* konnten bei der Reaktion von Dimethylzirconocen mit Dialkyltartraten ein Gleichgewicht zwischen mono- und tricyclischer Struktur nachweisen¹⁶ (s. Abb. 7-23).

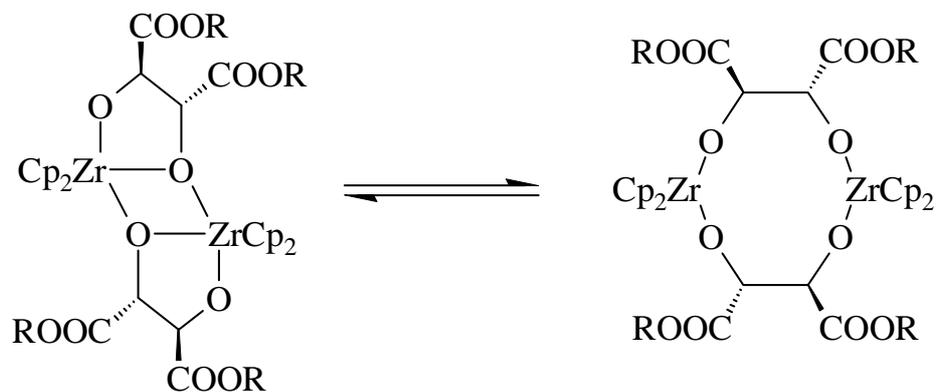


Abb. 7-23: Von *Erker* und *Rump* beobachtete Umlagerung bei dimeren Dialkyltartrat-Komplexen von Zirconocenen.

Ein entsprechendes Gleichgewicht würde für **59** zu einem vierzehngliedrigen Ring führen (s. Abb. 7-24).

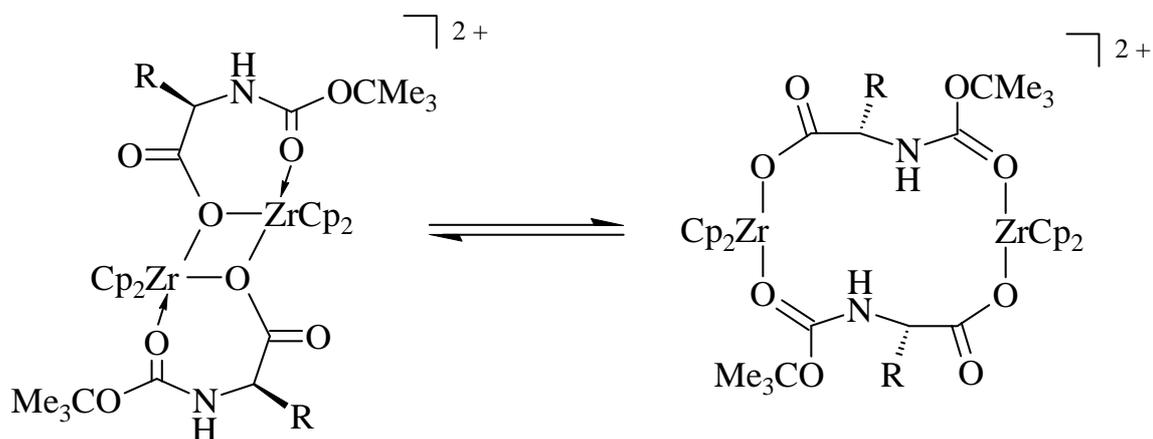


Abb. 7-24: Denkbare Umlagerung des tricyclischen Systems **59** in einen monocyclischen vierzehngliedrigen Makrocyclus.

¹⁶ G. Erker, S. Dehnicke, M. Rump, C. Krüger, S. Werner, M. Nolte, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1371; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1349; G. Erker, R. Noe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 685; G. Erker, M. Rump, C. Krüger, M. Nolte, *Inorg. Chim. Acta.* **1992**, *198*, 679.

Wenn dieses Gleichgewicht zu einem 1:1-Gemisch der beiden Verbindungen führt, so wären mit dieser Umlagerung die beobachteten Daten der NMR-spektroskopischen Experimente ebenso zu erklären, wie mit der Annahme einer gefalteten Struktur des tricyclischen Systems **59**. Allerdings ist die Annahme einer in Lösung nicht fluktuierenden Struktur gegenüber einem exakten 1:1-Gemisch durch eine Gleichgewichtsreaktion zu favorisieren. Eine letztendlich zutreffende Erklärung kann an dieser Stelle nicht für die beschriebenen Beobachtungen gegeben werden. Der geringe Anteil der Dimeren in Lösung erschwert eingehendere NMR-spektroskopische Untersuchungen.

7.5 Fazit

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Aminosäurekomplexe **51** bis **56** in guten bis sehr guten Ausbeuten und in sehr guter Reinheit über die beschriebenen Reaktionen zugänglich sind. Im Festkörper wird ausschließlich eine monomere Struktur gefunden (**56**), während in Lösung zusätzlich Dimere beobachtet werden (**51** bis **56**).

Die Reaktion der Aminosäurekomplexe mit den gewählten Kationenbildnern läuft bei Raumtemperatur in Dichlormethan- d_2 als Lösungsmittel sauber ab. Die Methylgruppen werden durch [*N,N*-Dimethylanilinium][tetrakis(pentafluorphenyl)borat] protoniert und in Form von Methan abgespalten. Es resultieren kationische Systeme wie **57** und **58**, die sich durch die intramolekulare Koordination eines Sauerstoffatoms absättigen. Tris(pentafluorphenyl)boran reagiert mit den Komplexen durch Abstraktion der Methylgruppe ebenfalls zu kationischen Systemen. In diesen liegt eine Koordination analog zu den für **57** und **58** gefundenen vor. Es kann jedoch in diesem Fall auch die Bildung eines Dimeren **59 B** beobachtet werden, dessen genaue Struktur nicht exakt bestimmt werden kann. Es handelt sich wahrscheinlich um ein tricyclisches System mit einem zentralen Oxazirconavierring, der von zwei Seiten durch die Koordination einer Carbonylgruppe stabilisiert wird.

8 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden drei neue (Butadien)zirconocen-Verbindungen synthetisiert und sowohl in Lösung als auch im Festkörper strukturell charakterisiert. Die Darstellung erfolgte durch Reaktion von *Butadienmagnesium* mit den entsprechenden Dichlorometallocenen. In allen drei Verbindungen finden sich im Festkörper die *s-cis*-Konfigurationsisomere des Dienliganden. In einem Fall (**21**) kann zusätzlich ein Anteil von etwa 25% des *s-trans*-Isomers nachgewiesen werden.

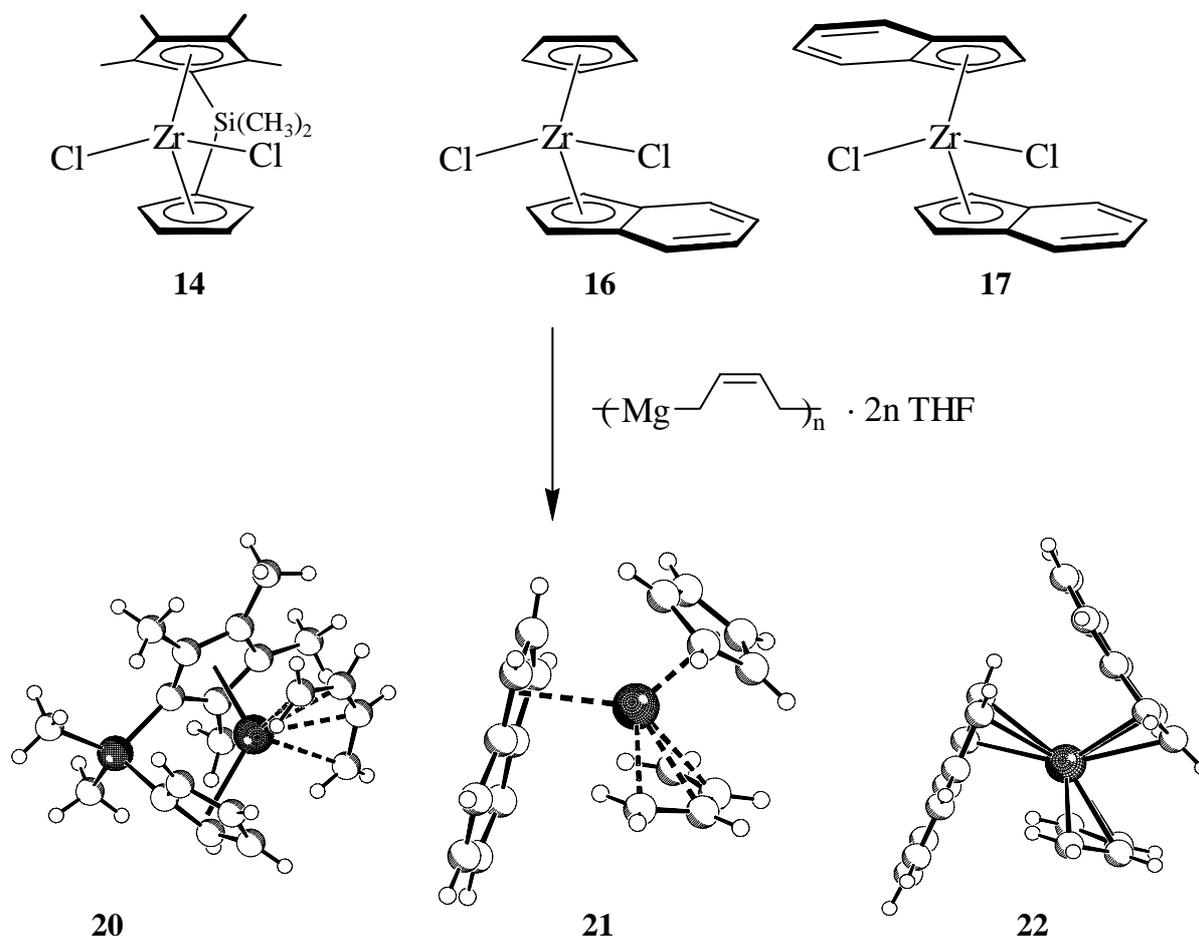


Abb. 8-1: (Butadien)zirconocen-Verbindungen **20**, **21** und **22**.

In toluolischer Lösung zeigen alle drei Verbindungen ein hohes dynamisches Verhalten. Im Fall der Komplexe **20** und **21** können bei tiefer Temperatur sowohl *endo*- als auch *exo*-Isomere der *s-cis*-Konfigurationsisomere nachgewiesen werden. Außerdem wird in Lösung entgegen der Röntgenstruktur ein erheblicher Anteil des *s-trans*-Isomers gefunden, das bei den Verbindungen **21** und **22** als Hauptisomer vorliegt (s. Abb. 8-2).

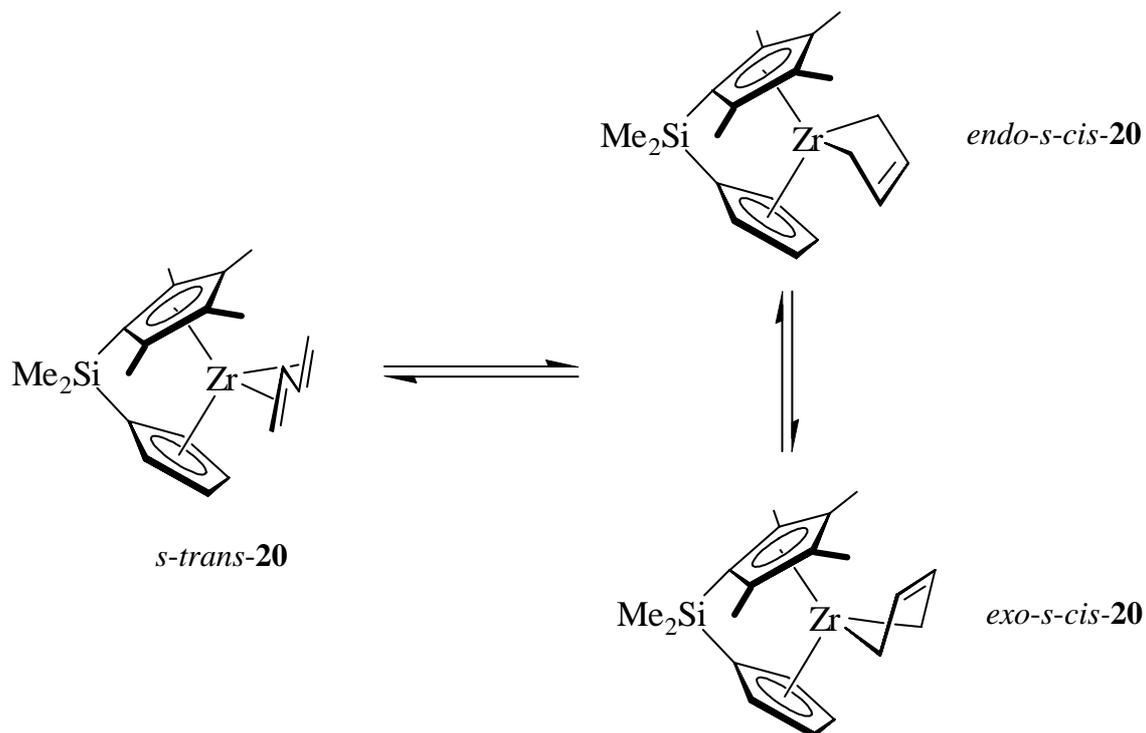


Abb. 8-2: Dynamisches Verhalten von **20** in Lösung.

Die synthetisierten (Butadien)metallocen-Verbindungen wurden mit Tris(pentafluorphenyl)boran zu betainischen Komplexen umgesetzt. Alle drei Verbindungen liegen als Additionsprodukte mit einer (E)-konfigurierten π -Allylborat-Einheit vor, die sich bei tiefen Temperaturen laut ^{19}F -NMR-Untersuchungen durch eine Fluorkoordination an das Zentralmetall stabilisieren. Die Reaktion von **20** verläuft hierbei besonders selektiv zum *exo*-Isomer des (Butadien)metallocen/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Betains (s. Abb. 8-3). Demgegenüber werden bei der Tris(pentafluorphenyl)boran-Addition an **21** sowohl das *exo*- als auch das *endo*-Isomer in einem Verhältnis von nahezu 1:1 gebildet.

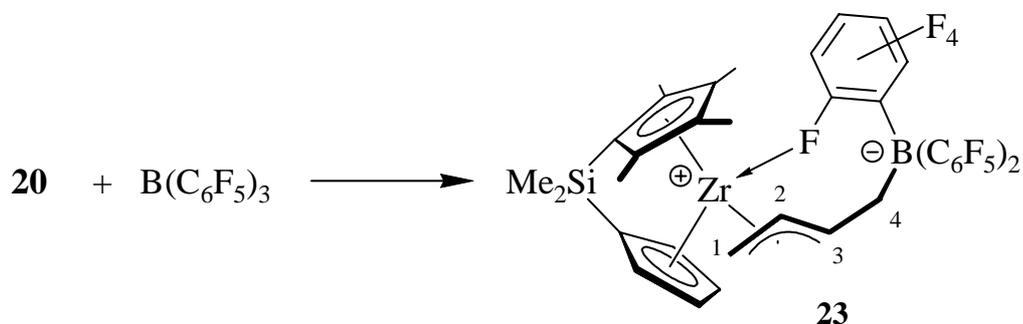


Abb. 8-3: Darstellung des Betains **23**.

Bei den Insertionsreaktionen der (Butadien)metallocene mit Acetophenon, Benzophenon und Wolframhexacarbonyl ist der Bindungsmodus der Butenyl-Einheit eine Funktion des Substrates. Die Insertion von Acetophenon in **20** führt zu einer 3:2-Mischung der isomeren σ -Allyl-Komplexe **27 A** und **B**, deren σ -gebundene Butenyl-Einheit in Lösung eine hohe Dynamik zeigen. Bei der Reaktion mit $W(CO)_6$ erhält man Systeme mit π -gebundener Allylgruppe. Die *endo*- und *exo*-Isomere liegen in einem Verhältnis von nahezu 1:1 vor.

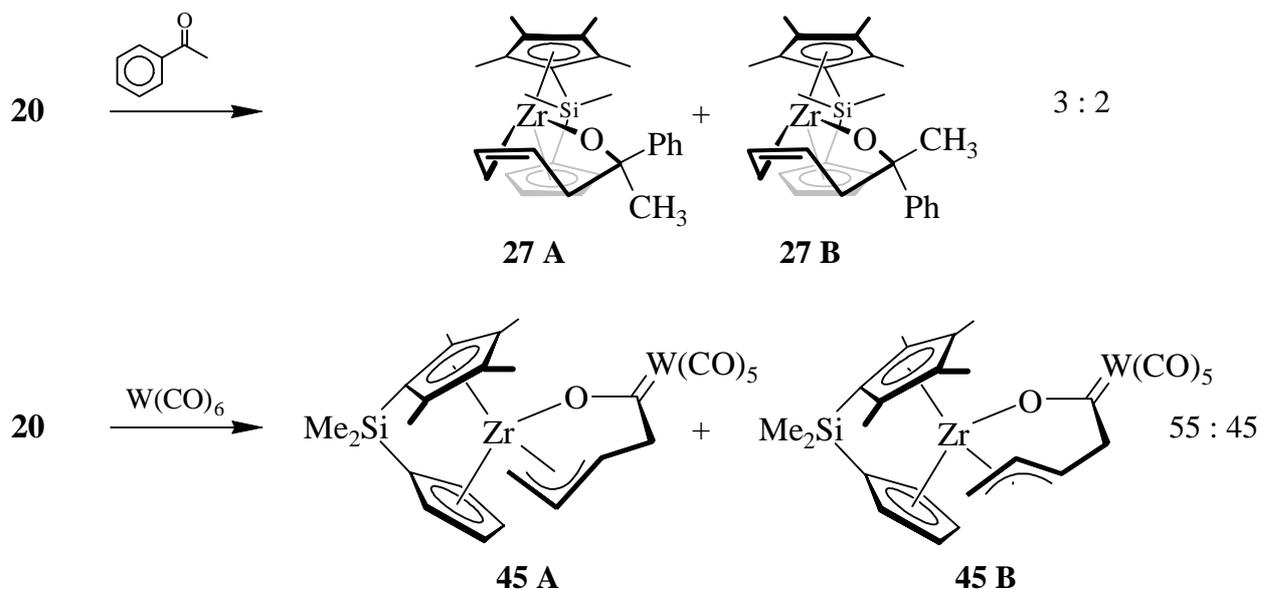


Abb. 8-4: Reaktion von **20** mit Acetophenon und Wolframhexacarbonyl.

Die Reaktion von Iminen mit (Butadien)zirconocen (**19**) ließ sich mit diversen Aldiminen und Ketiminen durchführen. Beide Komponenten lassen sich in einer stöchiometrischen Reaktion in toluolischer Lösung zu den Azazirconocycloheptenen **29** bis **34** mit π -allylisch gebundener Butenyl-Einheit umsetzen. Diese Reaktionen verlaufen bei Raumtemperatur relativ langsam, ein Erhitzen der Reaktionslösung führt aber häufig zur Zersetzung der (Butadien)zirconocen-Komponente. Die Systeme fallen in Form gelber Feststoffe an und lassen sich in guten Ausbeuten isolieren.

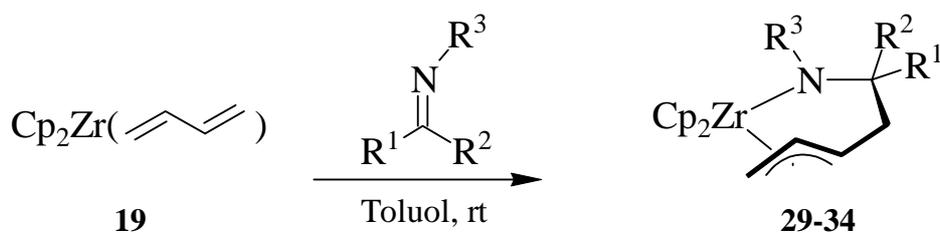


Abb. 8-5: Reaktion von (Butadien)zirconocen mit Iminen.

Die π -Allyleinheit ist typischerweise starr an das Metallfragment gebunden, so daß diastereotopische Cyclopentadienylliganden resultieren. Durch diese Rigidität können bei der Insertion eines unsymmetrischen Imins ($R^1 \neq R^2$) theoretisch zwei diastereomere Verbindungen entstehen. Es wird jedoch in jedem Fall sowohl in Lösung als auch im Festkörper nur ein einziges Isomer beobachtet. Die Strukturen von drei der synthetisierten Azazirconacycloheptene konnten durch Röntgenstrukturanalyse auch im Festkörper charakterisiert werden.

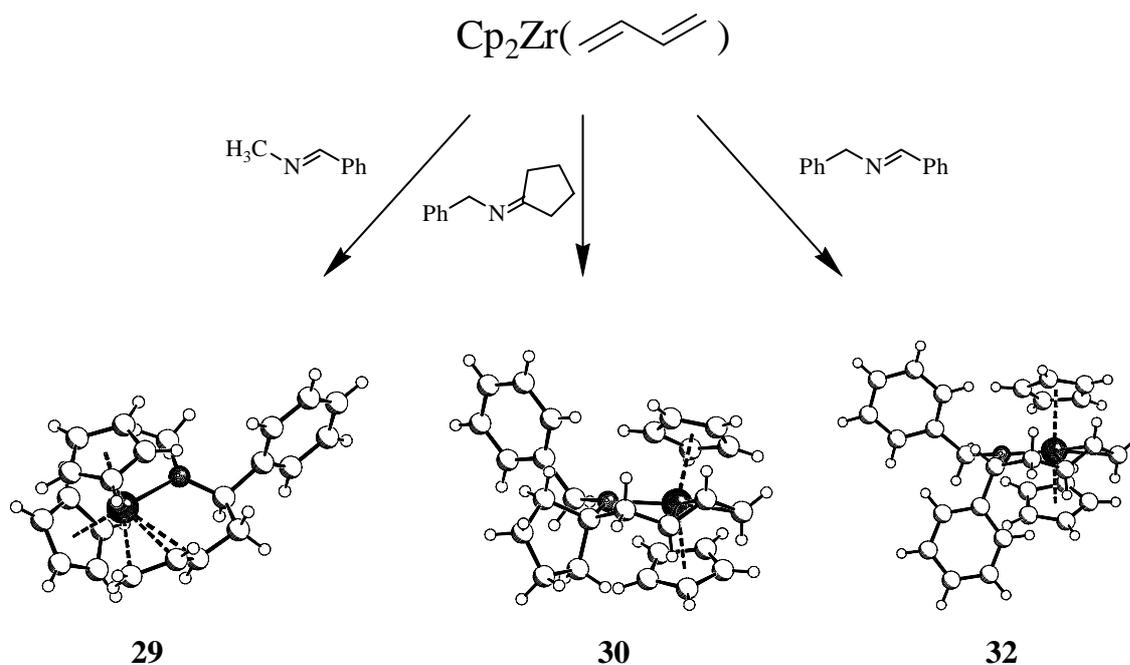


Abb. 8-6: Reaktion von (Butadien)zirconocen mit Benzylidenmethylamin, Benzylcyclopentylidenamin und Benzylidenbenzylamin zu den Azazirconacycloheptenen **29**, **30** und **32**.

Die Strukturen zeigen alle die typische π -Allylbindung und eine nahezu planare Umgebung am Stickstoffatom. Letzteres spricht für einen partiellen N-Zr-Doppelbindungscharakter, für den es auch Hinweise aus ^{15}N -NMR-spektroskopischen Untersuchungen gibt. Die ^{15}N -chemischen Verschiebungen von drei Vertretern der Azazirconacycloheptene konnten mit Hilfe von (^1H - ^{15}N)-GHMQC-Experimenten ermittelt werden. Sie liegen in einem Bereich zwischen -250 ppm und -280 ppm, Werten, die auch bei typischen Vertretern der Säureamide zu finden sind. Die Orientierung der Substituenten am Carbonylkohlenstoffatom relativ zur π -Allyleinheit, die im Endprodukt beobachtet wird, ist erheblich vom Substituenten am Stickstoffatom des Imins abhängig. Die Beispiele **29** und **32** (vgl. Abb. 8-6), in denen die verwendeten Imine sich ausschließlich durch verschiedene Substituenten am Stickstoff unterscheiden, zeigen eine konträre relative Konfiguration der Substituenten am Carbonylkohlenstoffatom.

Durch die Reaktion von (Butadien)zirconocen (**19**) mit 2-Methyl-2-oxazolin waren weitere Informationen über den Insertionsmechanismus zugänglich. Bei dieser Reaktion insertiert nicht die Imin-Doppelbindung. Bedingt durch die Oxophilie des Zirconiumatoms kommt es zu einer Ringöffnung des Oxazolinrings, bei der das Sauerstoffatom an das Zirconiumzentrum gebunden wird. Das Imin-Stickstoffatom koordiniert ebenso an das Metallzentrum.

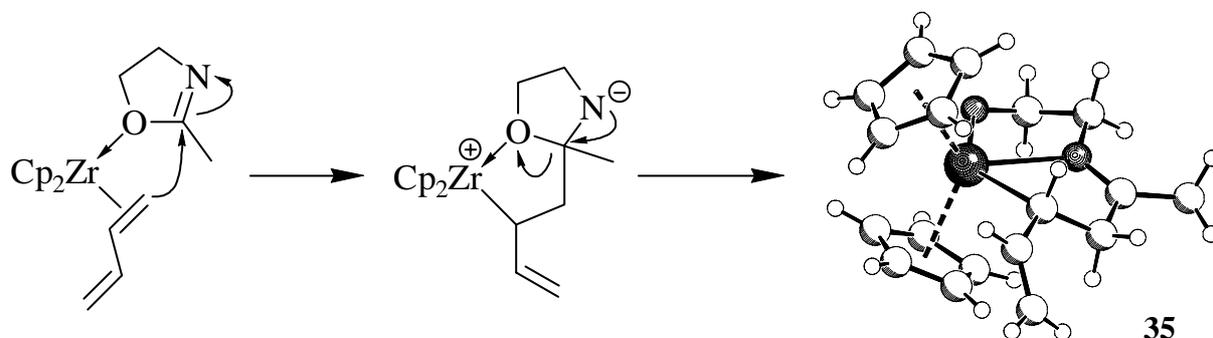
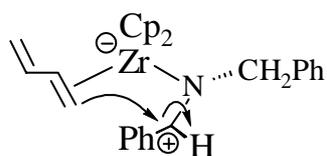


Abb. 8-7: Reaktion von (Butadien)zirconocen mit 2-Methyl-2-oxazolin zu **35**.

Man beobachtet die Bildung Metallafünfrings mit einer exocyclischen Vinylgruppe als Primärprodukt (s. Abb. 8-7). Dieses Experiment zeigt deutlich, daß bei der Reaktion von



Dienmetallocenverbindungen mit Elektrophilen dieser Art ein η^2 -Zwischenprodukt der Dienmetallocen-Komponente das reaktive Agens ist. Auch hier, wie bei der Insertion von Iminen scheint ein dipolarer Mechanismus favorisiert zu sein. Ein

intermediär gebildetes Carbeniumion (s. Beispiel Abb. links), das eine freie Drehbarkeit der N-C-Bindung ermöglicht, wird von der Dieneinheit angegriffen.

Durch Abstraktion eines Hydridions (z.B. durch Tris(pentafluorphenyl)boran) oder Protonierung (z.B. durch Amminiumborate) lassen sich die Azazirconacycloheptene in kationische Verbindungen überführen. Dabei ist die reaktivste Stelle nicht wie erwartet die π -Allylbindung, sondern das Stickstoffatom, das die positive Ladung am besten kompensiert. Auf diese Art konnten sechs kationische Komplexe erhalten werden. Sie sind bemerkenswert stabil. So zeigt eine Lösung von **37** (s. Abb. 8-8) in Brombenzol unter Argonatmosphäre auch nach mehreren Monaten bei Raumtemperatur kein Zeichen von Zersetzung.

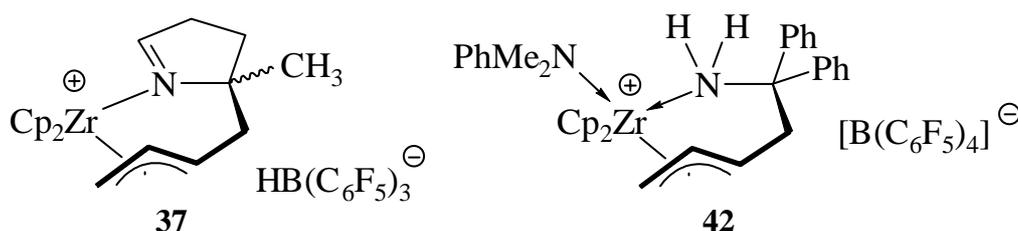


Abb. 8-8: Zwei Beispiele für kationische Komplexe der Azazirconacycloheptene

Das bei Protonierungsreaktionen mit Ammoniumboraten entstehende Amin bleibt im Komplex gebunden (wie in **42** s. Abb. 8-8). Exemplarisch wurden die generierten Kationen auf ihre katalytischen Eigenschaften in der homogenen Olefinpolymerisation getestet. Sie zeigen ohne Zusatz eines Cokatalysators eine moderate Aktivität gegenüber Ethylen, als Produkt erhält man typischerweise HDPE.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden komplexe organische Carbonylverbindungen mit Zirconiumverbindungen zur Reaktion gebracht. Durch Reaktion von N-terminal geschützten Aminosäuren und Dimethylzirconocen bzw. Zirconocenmethylchlorid in THF bei Raumtemperatur kann man Systeme mit Carboxylat-gebundenen Aminosäuren erhalten. Sie fallen in Form weißer Feststoffe an und sind in sehr guten Ausbeuten isolierbar. Es wurden drei BOC-geschützte Aminosäuren mit unfunktionalisierter Seitenkette eingesetzt (s. Abb. 8-9): BOC-Ala-OH ($R = \text{CH}_3$), BOC-Phe-OH ($R = \text{CH}_2\text{Ph}$), und BOC-Val-OH ($R = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

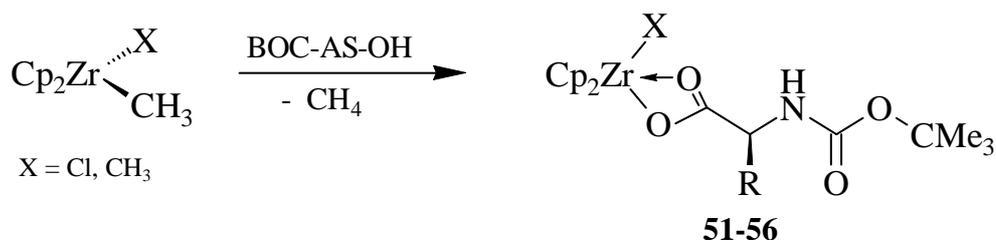


Abb. 8-9: Darstellung von Aminosäurekomplexen des Zirconiums.

In Lösung zeigen die Komplexe eine Neigung zur Aggregation, in Tetrahydrofuran liegen von allen Verbindungen auch dimere Strukturen vor. Ihr Anteil ist aber stets geringer als der des Monomers.

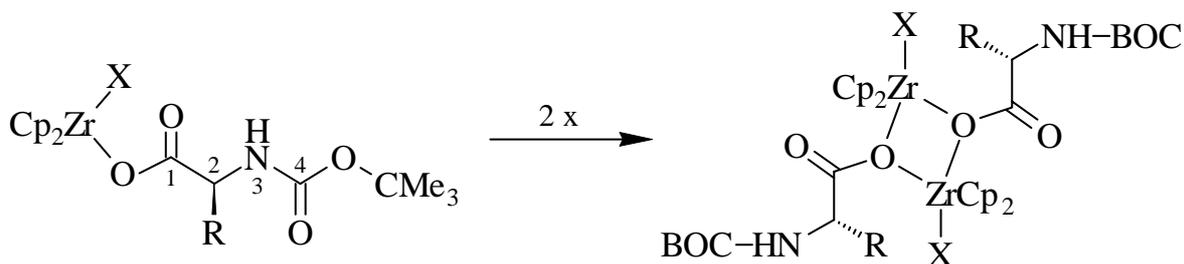


Abb. 8-10: Bildung von dimeren Komplexen der Aminosäure-Zirconocen-Systeme.

Durch Reaktion von **51** oder **53** mit Ammoniumboraten oder Tris(pentafluorphenyl)boran lassen sich nach der Abspaltung der Methylgruppe kationische Komplexe erhalten. Diese werden durch eine Koordination der sterisch anspruchsvollen BOC-Schutzgruppe stabilisiert und zeigen kein so ausgeprägtes Aggregationsverhalten.

9 EXPERIMENTELLER TEIL

9.1 Allgemeine Hinweise

9.1.1 Nomenklatur und Numerierung

Die in diesem Teil beschriebenen Verbindungen sind durchgehend mit arabischen Ziffern numeriert, verschiedene Produkt-Isomere, Diastereomere oder auch Nebenprodukte werden mit Buchstaben in Großschrift bezeichnet (A, B usw.). Die Numerierung der Atome in den Formeldarstellungen entspricht nicht immer der *IUPAC*-Nomenklatur¹ und dient hauptsächlich der vereinfachten Zuordnung einzelner Atome bzw. der einfacheren Beschreibung der Verbindungen.

9.1.2 Arbeitstechnik und Chemikalien

Alle Experimente mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen metallorganischen Verbindungen wurden unter Ausschluß von Luft unter Verwendung einer modifizierten Schlenktechnik oder in einer Glovebox (Fa. *MBraun*) in einer Argon-Atmosphäre (Argon 4.8, Fa. *Westfalen AG*) durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden unter Argon getrocknet und destilliert. Die verwendeten Trocknungsmittel waren:

Phosphorpentoxid	für	Dichlormethan, Dichlormethan-d ₂ , Chloroform-d ₁ ,
Natrium	für	Benzol, Toluol,
Kalium	für	Tetrahydrofuran,
Kalium/Natrium	für	Pentan, Benzol-d ₆ , Toluol-d ₈ , Tetrahydrofuran-d ₈ ,
Lithiumaluminiumhydrid	für	Diethylether,
Calciumhydrid	für	Brombenzol, Brombenzol-d ₅ .

Käufliche Chemikalien wurden bei den Firmen *Fluka*, *Acros*, *Aldrich* oder *Merck* erworben. Aminosäurederivate wurden bei der Firma *Bachem* geordert. Der Gehalt der eingesetzten Lösungen von *n*-Butyllithium, Phenyllithium und Methyllithium wurde mithilfe der

¹ *IUPAC, Nomenklatur in der Organischen Chemie*, VCH-Weinheim **1997**; *IUPAC, Nomenclature in Inorganic Chemistry*, E. G. Leigh, Blackwell Scientific Publications, Oxford **1990**.

Gilmanschen Doppeltitration² bestimmt. Folgende Chemikalien wurden freundlicherweise von Arbeitskreismitgliedern bzw. aus Arbeitskreisbeständen zur Verfügung gestellt: Dimethylanilin-Hydrochlorid (Steve Doering), Triphenylmethyltetraphenylborat (Alexander Snell), Bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium (Marc Dahlmann), Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(butadien)hafnium (Jörn Karl).

9.2 Analytik

9.2.1 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem *AC 200 P* der Firma *Bruker* (Meßfrequenzen: 200.1 MHz, ^1H ; 50.3 MHz, ^{13}C ; 64.2 MHz, ^{11}B) bzw. an einem *Varian UNITY plus* (Meßfrequenzen: 599.9 MHz, ^1H ; 150.8 MHz, ^{13}C ; 564.3 MHz, ^{19}F ; 60.0 MHz, ^{15}N). Die Angaben zu den Spektren bestehen zuerst aus dem jeweiligen Nucleus mit Meßfrequenz, dann folgen Lösungsmittel und Meßtemperatur. Chemische Verschiebungen sind in ppm (δ -Skala) angegeben und sind beginnend bei tiefem Feld aufgelistet. In Klammern sind für jedes Signal die Multiplizität, Integral (^1H), Zuordnung und, wenn ermittelt, Kopplungskonstanten angegeben, wobei für die Multiplizitäten jeweils die folgenden Abkürzungen bzw. deren Kombinationen verwendet wurden: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, br = breit, p = pseudo. Die Referenzierung der ^1H -Spektren erfolgte anhand der Restwasserstoffsignale der deuterierten Lösungsmittel, für die ^{13}C -Spektren wurden die Signallagen der Kohlenstoffkerne der Lösungsmittel verwendet:

	^1H (ppm)	^{13}C (ppm)
Tetrahydrofuran- d_8	1.73 (β - CH_2 -Gruppe)	25.2 (β - CH_2 -Gruppe)
Toluol- d_8	2.03 (CH_3 -Gruppe)	20.4 (CH_3 -Gruppe)
Dichlormethan- d_2	5.32	53.8
Benzol- d_6	7.15	128.0
Chloroform- d_1	7.24	77.0
Brombenzol- d_5	7.30/7.03/6.96	131.0/129.5/126.2/122.2

² H. Gilman, A. Haubein, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1515; H. Gilman, F. K. Cartledge, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 447.

Für die Referenzierung der ^{11}B -, ^{15}N - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden jeweils externe Standards verwendet. Als Standard für die ^{11}B -Experimente diente BF_3 -Etherat ($\delta = 0.0$), die Kalibrierung bei den ^{15}N -Untersuchungen erfolgte mit Hilfe einer 2 %igen Benzamid ^{15}N -Standardlösung mit 0.2 % $\text{Cr}(\text{acac})_3$ in DMSO ($\delta = -279.3$), bezogen auf Nitromethan ($\delta = 0.0$). Für die ^{19}F -Spektren wurde α,α,α -Trifluortoluol verwendet ($\delta = -64.0$).

^{13}C -NMR-Spektren sind, soweit nicht anders angegeben, protonenbreitbandentkoppelt aufgenommen worden. Die angegebene Konnektivität wurde aus den *GHSQC*-Aufnahmen entnommen, Kopplungskonstanten, in der Regel $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungen, sind durch (^{13}C - ^1H)-*GHSQC*-Experimente ohne Protonenentkopplung bestimmt worden. Die ^{15}N -Resonanzen wurden durch inverse N-H-Korrelation, (^{15}N - ^1H)-*GHMQC*-Experimente, ermittelt. Voraussetzung für diese Messungen ist die Kenntnis der ungefähren Größe einer $^n\text{J}_{\text{NH}}$ -Kopplung. In diesem Fall wurden für die $^1\text{J}_{\text{NH}}$ -Kopplungen Werte von ca. 60 Hz angenommen, für die $^2\text{J}_{\text{NH}}$ - bzw. $^3\text{J}_{\text{NH}}$ -Kopplungen Werte von ca. 5 Hz.

Die Zuordnung der Signale wurde teilweise durch folgende spezielle NMR-Meßtechniken³ belegt: *APT* (Attached Proton Test, phasensensitives ^{13}C -Experiment), *ID-TOCSY* (Total Correlation Spectroscopy, eindimensionale Korrelation aller zu einem Spinsystem gehörenden Signale), *NOE-DIFF* (Nuclear Overhauser Effect Differenzspektroskopie), *GCOSY* (Gradient Pulsed Correlation Spectroscopy), *DQF-GCOSY* (Double Quantum Filtered Gradient Pulsed Correlation Spectroscopy), *GHSQC* (Gradient Pulsed Heteronuclear Single Quantum Coherence), *GHMBC* (Gradient Pulsed Heteronuclear Multiple Bond Coherence, auch *GHMQC*, Gradient Pulsed Heteronuclear Multiple Quantum Coherence). Bei den zweidimensionalen Spektren wird mit der Auflistung der Signale ebenfalls bei tiefem Feld begonnen, Kreuzsignale in den *COSY*-Spektren werden nur einmal aufgeführt. In den heteronuclearen Spektren (*GHSQC*, *GHMBC*) wird die ^{13}C -Resonanz zuerst angegeben, dann die ^1H -Resonanz. Die Zuordnung der jeweiligen Signale erfolgt in Klammern.

9.2.2 IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem *Nicolet 5DXC-FT-IR*-Spektrometer. Die Auswertung wurde mit dem Programm *OMNIC-1.2* der Firma *Nicolet* vorgenommen. Feststoffe wurden als KBr-Presslinge vermessen, die Bandenlagen werden in Wellenzahlen angegeben (cm^{-1}). Relative Intensitäten werden durch die Abkürzungen *vs*, sehr stark; *s*, stark; *m*, mittel; *b*, breit und *w*, gering beschrieben.

³ S. Braun, H. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR-Experiments*, VCH-Weinheim 1996.

9.2.3 Schmelzpunkte

Die Bestimmung von Schmelz- und Zersetzungspunkten erfolgte mit einem Differential Scanning Calorimeter *DSC 2010* der Firma *TA-Instruments*. Die Aufheizrate betrug hierbei 10°C/min. Dabei wird ein Schmelzpunkt durch einen negativen (endothermer Übergang), Zersetzungspunkte durch einen positiven (exothermer Übergang) Heat-Flow (mW) angezeigt. Als Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt ist jeweils der Schnittpunkt der beiden Wendetangenten der Kurve angegeben.

9.2.4 Röntgenstrukturanalysen

Die Strukturanalysen der röntgenkristallographisch untersuchten Verbindungen wurden am Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster an einem *Enraf Nonius Mach3*-, *CAD4*- oder *KappaCCD*-Diffraktometer von Dr. *R. Fröhlich*, Dr. *O. Kataeva*, Dipl. Chem. *P. Schwab* und Frau *B. Wibbeling* durchgeführt. Zur Auswertung der Messungen wurden die Programme *SHELX-86*, *SHELX-97*, *MoIEN*, *SORTAV*, *DIAMOND*, *Schakal 92* und *SCHAKAL-97* benutzt (weitere Spezifikationen siehe Anhang).

9.2.5 Massenspektren

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an Geräten der Firmen *Micromass* (Quattro LC-Z, Elektrospray) und *Finnigan* (MAT 312, 70eV Elektronenstoßionisierung) und wurde von Herrn Dr. *H. Luftmann* und Herrn *M. Küpper* durchgeführt.

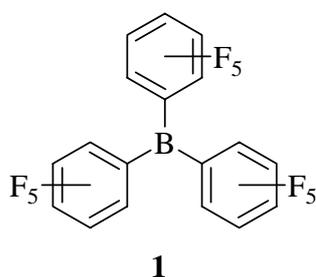
9.2.6 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden am Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster an einem *Foss-Heraeus CHNO-Rapid* von Frau *K. Gottschalk* und Frau *D. Wingbermühle* durchgeführt. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben wurden unter Argon eingekapselt, die daraus resultierenden erhöhten Stickstoff-Werte sind korrigiert.

9.3 Metallorganische Ausgangsverbindungen

9.3.1 Tris(pentafluorphenyl)boran⁴ (BCF) (1)

Zu einer Lösung von 30.0 ml (59.3 g, 240 mmol) Brompentafluorbenzol in 500 ml Pentan werden bei -78°C innerhalb von zwei Stunden 150 ml (240 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Man rührt weitere zwei Stunden bei -78°C , wobei zu beachten ist, **daß die Temperatur nicht über -30°C ansteigt, da das gebildete Pentafluorphenyllithium bei höheren Temperaturen explosiv ist!** Dann gibt man schnell



80 ml (80 mmol) einer 1.0 M Lösung von Bortrichlorid in Hexan hinzu. Man erwärmt unter starkem Rühren auf Raumtemperatur, rührt weitere zwei Stunden nach und filtriert dann das ausgefallene Lithiumchlorid ab. Das Filtrat wird unter leichter Erwärmung (30°C bis 40°C) soweit eingeeengt, bis das Produkt auszufallen beginnt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei -20°C gelagert, das Produkt kann abfiltriert und im

Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Um die Fällung zu vervollständigen wird diese Prozedur noch zweimal wiederholt, man erhält insgesamt 24.5 g (47.8 mmol, 60 %).

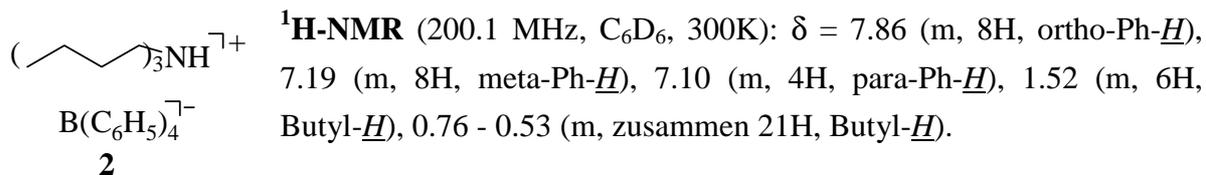
¹¹B-NMR (64.2 MHz, C₆D₆, 300K): $\delta = 60.2$ (br, $w_{1/2} = 1300$ Hz).

9.3.2 [Tri-(*n*-butyl)ammonium][tetraphenylborat]⁵ (2)

Zu einer Lösung von 7.90 g (42.1 mmol) Tributylamin in 400 ml Wasser wird unter Eiskühlung solange verdünnte Salzsäure getropft, bis der pH-Wert auf 2.5 eingestellt ist. Dann wird eine Lösung von 13.0 g (38.0 mmol) Natriumtetraphenylborat in ca. 100 ml Wasser hinzugegeben, wobei sofort ein feiner, weißer Niederschlag ausfällt. Nach zehn Minuten kräftigem Rühren wird der Niederschlag über einen Büchnertrichter abfiltriert, dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und in einem Exsikkator zunächst über Calciumchlorid, dann über Phosphorpentoxid eine Woche lang getrocknet. Man erhält 18.0 g (36.0 mmol, 95 %) des Ammoniumborats.

⁴ A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245; A. G. Massey, A. J. Park, in *Organometallic Synthesis*, Elsevier, New York **1986**, Vol. 3, 461.

⁵ F. E. Cayne, *Analyt. Chem.* **1956**, 28, 1794.



$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, C_6D_6 , 300K): $\delta = 136.8$ (CH, ortho-Ph-C), 126.5 (CH, meta-Ph-C), 122.6 (CH, para-Ph-C), 52.3, 25.4, 19.6 (je CH_2 , je Butyl-CH₂), 13.6 (CH_3 , Butyl-CH₃). Ein Resonanzsignal des ipso-Ph-C wird nicht beobachtet.

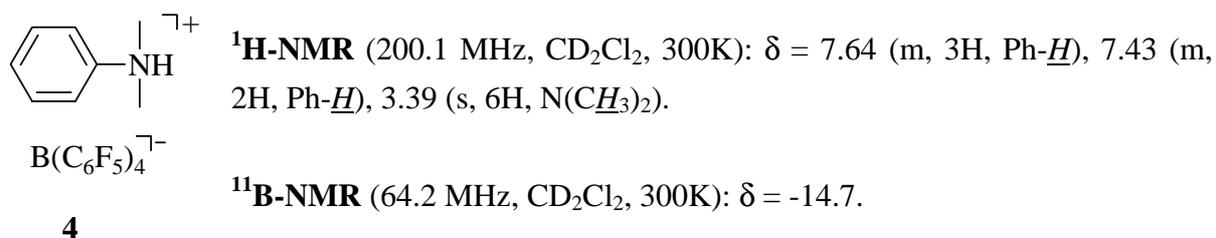
9.3.3 [N,N-Dimethylanilinium][tetrakis(pentafluorophenyl)borat]^{4,6} (AFPB) (4)

Lithiumtetrakis(pentafluorophenyl)borat (3)

30.0 ml (60.0 g, 240 mmol) Brompentafluorbenzol werden in 500 ml Pentan gelöst und auf -78°C gekühlt. Anschließend werden langsam 150 ml (240 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zugetropft. Es wird eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gerührt, dann gibt man 60.0 ml (60 mmol) einer 1.0 M Lösung von Bortrichlorid in Hexan hinzu. Es wird gerührt bis die Reaktionsmischung Raumtemperatur erreicht hat und dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Man erhält eine 3:1-Mischung von Lithiumchlorid und Produkt (quantitativ). Dieses Gemisch kann zur Gewinnung des reinen Produktes mit heißem Toluol oder Benzol extrahiert werden.

[N, N-Dimethylanilinium][tetrakis(pentafluorophenyl)borat] (4)

Eine Mischung aus 11.0 g (= 13.5 mmol Lithiumtetrakis(pentafluorophenyl)borat) des Salzgemisches (3)/LiCl und 2.11 g (13.2 mmol) Dimethylanilinhydrochlorid wird mit ca. 200 ml Dichlormethan versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lithiumchlorid wird abfiltriert, das Filtrat bis zur Trockne eingedunstet und dann mit ca. 100 ml Pentan versetzt. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit je 50 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 9.50 g (11.8 mmol, 90 %) eines weißen Pulvers.



⁶ W. Ahlers, *Dissertation*, Münster 1997; J. L. Pohlmann, F. E. Brinckmann, *Z. Naturforsch.* 1965, 20b, 5.

9.3.4 (2-Buten-1,4-diyl)bis(tetrahydrofuran)magnesium⁷ (*Butadienmagnesium*) (5)

In ein Schlenkgefäß, das noch Reste von aktiviertem Magnesium enthält⁸, werden 20.0 g (823 mmol) Magnesiumspäne gegeben. Dann gibt man 500 ml THF hinzu und kühlt die Suspension auf -78°C ab. Bei dieser Temperatur kondensiert man 45.0 g (832 mmol) 1,3-Butadien, das vorher über Lithiumaluminiumhydrid getrocknet wurde, ein, entfernt die Kühlung und läßt drei Tage bei Raumtemperatur rühren. Das unlösliche, grünliche Produkt wird von restlichem Magnesium abgetrennt, indem man das schneller sedimentierende Magnesium absitzen läßt und die überstehende Suspension auf eine Glasfritte hebert. Man wäscht mehrmals mit THF und Pentan nach und trocknet im Ölpumpenvakuum. Man erhält 155 g (700 mmol, 85 %) hellgrünes, stark pyrophores Produkt.

9.3.5 Tetrachlorobis(tetrahydrofuran)zirconium⁹ (6)

Zu einer Suspension von 46.6 g (200 mmol) Zirconiumtetrachlorid in ca. 500 ml Dichlormethan werden unter Eiskühlung 32.4 ml (28.8 g, 400 mmol) Tetrahydrofuran getropft. Man rührt eine Stunde nach, filtriert evtl. noch vorhandenen Feststoff ab und versetzt das klare Filtrat mit ca. 300 ml Pentan. Dabei fällt das Produkt als weißes Pulver aus. Um die Fällung zu vervollständigen wird die Reaktionsmischung über Nacht bei -20°C gelagert. Das Produkt wird dann abfiltriert, zweimal mit je 50 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 65.3 g (173 mmol, 87 %) der Zirconiumverbindung.

⁷ K. Berg, *Dissertation*, Bochum **1984**; S. S. Wreford, J. F. Withney, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3918; K. Fujita, Y. Ohuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 201; H. E. Ramsden, US-Patent 3388179 (**1968**), [*Chem. Abstr.* **1968**, *69*, 67563D].

⁸ Aktiviertes Magnesium erhält man entweder durch Zugabe einer Spatelspitze Iod oder einiger Tropfen Dibrommethan. Praktischerweise benutzt man den "Sumpf" nach Abhebern des Produktes weiter, da das Magnesium einige Zeit aktiviert bleibt.

⁹ L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 136.

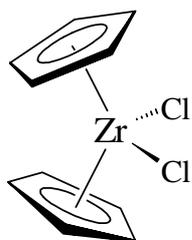
9.4 Synthese der Metallocendichloride

9.4.1 Cyclopentadienyllithium¹⁰ (7)

Zu einer Lösung von 61.2 ml (49.0 g, 740 mmol) frisch gecracktem Cyclopentadien in 600 ml Pentan werden bei 0°C langsam 461 ml (740 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Nach beendeter Zugabe rührt man noch eine Stunde bei Raumtemperatur nach, filtriert das ausgefallene Cyclopentadienyllithium ab, wäscht noch zweimal mit je 50 ml Pentan und trocknet das Produkt im Ölpumpenvakuum. Man erhält 52.6 g (725 mmol, 98 %) Cyclopentadienyllithium als weißes Pulver.

9.4.2 Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid¹¹ (Zirconocendichlorid) (8)

Eine Mischung aus 52.5 g (725 mmol) Cyclopentadienyllithium (7) und 84.5 g (363 mmol) Zirconiumtetrachlorid werden bei -78°C langsam mit 300 ml Toluol versetzt. Man läßt innerhalb von fünf Stunden auf Raumtemperatur erwärmen, rührt bei dieser Temperatur noch über Nacht nach und entfernt dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand wird in 200 ml Dichlormethan suspendiert, das unlösliche Lithiumchlorid abfiltriert und das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Durch Lagerung bei -20°C erhält man das Produkt in Form beiger Kristalle, die mit 50 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Durch Einengen des Filtrats und erneute Lagerung bei -20°C kann eine weitere Produktfraktion erhalten werden. Gesamtausbeute: 83.0 g (283 mmol, 78 %).



8

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 5.87 (s, 10H, Cp-H).

¹³C-¹H-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 115.7 (Cp-C).

¹⁰ H. Gilman, A. Haubein, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1515; H. Gilman, F. K. Cartledge, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 447.

¹¹ J. J. Eisch, R. B. King, *Organometallic Synthesis*, Academic Press, New York **1965**, *Vol. 1*, 75; M. D. Rausch, H. B. Gordon, E. Samuel, *J. Coord. Chem.* **1971**, *1*, 141.

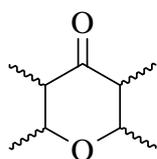
9.4.3 Cyclopentadienylnatrium¹² (9)

In einem mit KPG-Rührer und Rückflußkühler versehenen 1-l-Dreihalskolben werden 12.0 g (500 mmol) Natrium in 50 ml Toluol unter Erwärmen zu feinem Sand zerschlagen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Toluol abgehebert und durch 300 ml Tetrahydrofuran ersetzt. Anschließend werden unter Rühren langsam 67.5 ml (500 mmol) frisch gecracktes Cyclopentadien zugetropft und bis zum vollständigen Auflösen des Natriums über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein weißer Feststoff zurück (44.0 g, 500 mmol, quantitativ).

9.4.4 Tetramethylcyclopentadienyllithium¹³ (10)

2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl- γ -pyron

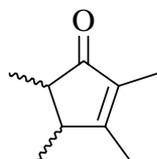
Zu einer Lösung von 258 g (3.00 mol) 3-Pentanon, 56.1 g (1.00 mol) Kaliumhydroxid und 8.50 g (0.20 mol) Lithiumchlorid in 375 ml Methanol werden unter Eiskühlung über einen Zeitraum von fünf Stunden 500 ml (9.00 mol) frisch destillierter Acetaldehyd getropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Man neutralisiert durch



Zugabe von 2 N Salzsäure, wäscht die organische Phase zweimal mit jeweils 100 ml Wasser, entfernt das Methanol am Rotationsverdampfer und destilliert das Produkt aus dem verbleibenden Rückstand bei ca. 20 mbar und 80°C ab. Man erhält 133.2 g (850 mmol, 28 %) eines farblosen Öls.

2,3,4,5-Tetramethyl-2-cyclopentenon

Das nach der obigen Vorschrift erhaltene 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl- γ -pyron (133.2 g, 850 mmol) wird mit 19.0 g (100 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 150 ml



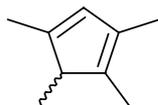
Toluol so lange am Wasserabscheider refluxiert, bis sich kein Wasser mehr bildet. Anschließend wird das Toluol am Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält das Produkt als farbloses Öl bei ca. 13 mbar und 80°C (70.7 g, 510 mmol, 60 %).

¹² Modifiziert nach C. Sarter, *Dissertation*, Würzburg 1989.

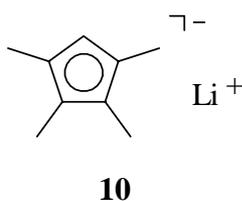
¹³ C. M. Fendrick, *Organometallics* 1988, 7, 1828; F. H. Köhler, K. H. Doll, *Z. Naturforsch.* 1982, 37b, 144; L. Kloppenburg, *Dissertation*, Münster 1997.

1,2,3,4-Tetramethylcyclopenta-1,3-dien

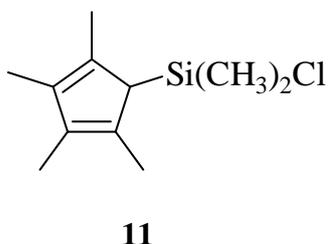
Zu einer Suspension von 8.71 g (230 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml Diethylether wird bei -20°C eine Lösung von 70.7 g (510 mmol) 2,3,4,5-Tetramethyl-2-cyclopentenon in 200 ml Diethylether getropft. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur und hydrolysiert vorsichtig mit 150 ml Eiswasser. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit jeweils 150 ml Wasser gewaschen und dann mit 500 mg Iod versetzt. Man rührt drei Stunden bei Raumtemperatur, trennt die entstandene wäßrige Phase ab und entfernt das überschüssige Iod durch zweimaliges Ausschütteln der organischen Phase mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch Vakuumdestillation gereinigt. Man erhält das Produkt als farbloses Öl bei ca. 20 mbar und 60°C (45.8 g, 380 mmol, 74 %).

Tetramethylcyclopentadienyllithium (**10**)

45.8 g (380 mmol) 1,2,3,4-Tetramethylcyclopenta-1,3-dien werden in 400 ml Pentan gelöst und bei 0°C mit 230 ml (370 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Nach beendeter Zugabe entfernt man die Kühlung und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Das Produkt fällt als weißes Pulver an und wird auf einer Glasfritte isoliert, zweimal mit je 50 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet (41.0 g, 318 mmol, 86 %).

9.4.5 Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)chlorsilan¹⁴ (**11**)

Zu einer Suspension von 5.14 g (40.1 mmol) Tetramethylcyclopentadienyllithium (**10**) in 100 ml Tetrahydrofuran werden bei -78°C unter Rühren 17.2 g (16.0 ml, 133 mmol) Dichlordimethylsilan¹⁵ gegeben. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch 6 h gerührt. Man entfernt die flüchtigen Bestandteile im Vakuum, suspendiert den Rückstand in 50 ml Pentan, filtriert das entstandene Lithiumchlorid ab und wäscht zweimal mit 30 ml Pentan nach. Die vereinigten Filtrate werden an der Ölpumpe vom Lösungsmittel befreit. Man erhält ein gelbes Öl, das ohne weitere Reinigung in der nächsten Synthesestufe eingesetzt wird.

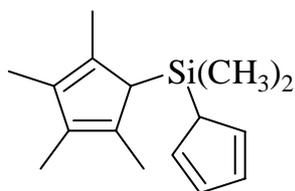


¹⁴ P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623.

¹⁵ Das Silan wird vorher durch mehrtägiges Rühren über Magnesiumspänen und Umkondensieren von gelöstem HCl befreit.

9.4.6 Dimethyl(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)silan¹⁶ (12)

Zu einer Lösung des nach der oben beschriebenen Synthesevorschrift erhaltenen Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)chlorsilans (**11**) in 100 ml THF wird bei 0°C langsam eine Lösung von 3.54 g (40.0 mmol) Cyclopentadienylnatrium (**9**) in 50 ml THF getropft. Man rührt eine Stunde bei der angegebenen Temperatur und im Anschluß noch 5 h bei

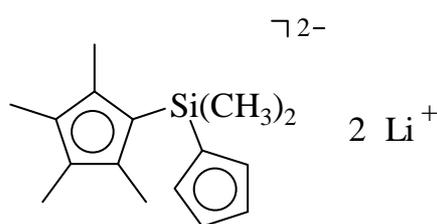


12

Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml Pentan suspendiert und das ausgefallene Natriumchlorid über eine Glasfritte abgetrennt. Nach Waschen mit zweimal je 20 ml Pentan wird die erhaltene Lösung direkt in der nächsten Synthesestufe eingesetzt.

9.4.7 Dilithiodimethyl(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)silan¹⁶ (13)

Die aus der obigen Vorschrift erhaltene Lösung von Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)chlorsilan (**11**) in Pentan wird auf -78°C gekühlt und mit 50.0 ml (80.0 mmol) einer 1.6 M



13

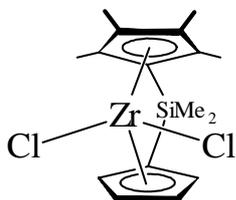
Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Man erwärmt über Nacht auf Raumtemperatur, filtriert den entstandenen beige Niederschlag ab, wäscht zweimal mit je 20 ml Pentan nach und trocknet im Ölpumpenvakuum. Man erhält 9.41 g (36.8 mmol, 92 %) des Dilithiumsalzes als hellgelbes Pulver.

¹H-NMR (200.1 MHz, THF-d₈, 300K): δ = 5.91 (m, 2H, Cp-H), 5.77 (m, 2H, Cp-H), 2.07 (s, 6H, Cp*-CH₃), 1.86 (s, 6H, Cp*-CH₃), 0.46 (s, 6H, Si-CH₃).

¹⁶ Modifizierte Vorschrift nach D. Stern, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9558; s.auch: A. Antiñolo, I. Lopez-Solera, I. Orive, A. Otero, S. Prashar, A. M. Rodriguez, E. Villaseñor, *Organometallics* **2001**, *20*, 71; Y. Yamaguchi, N. Suzuki, A. Fries, T. Mise, H. Koshino, Y. Ikegami, H. Ohmori, A. Matsumoto, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 283; T. Imori, T. D. Tilley, *Polyhedron* **1994**, *15/16*, 2231; J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, *48/49*, 253; T. Mise, S. Miya, H. Yamazaki, *Chem. Lett.* **1989**, 1853.

9.4.8 Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid¹⁶ (14)

In ein Schlenkgefäß werden 9.41 g (36.8 mmol) Dilithiodimethyl(cyclopentadienyl)-(tetramethylcyclopentadienyl)silan (**13**) und 13.9 g (36.8 mmol) Tetrachlorobis(tetrahydrofuran)zirconium (**6**) gegeben. Zu dieser Mischung gibt man bei -78°C 250 ml vorgekühltes Toluol. Man läßt langsam auf Raumtemperatur kommen, rührt noch 8 h bei dieser Temperatur, filtriert das ausgefallene Lithiumchlorid ab und wäscht zweimal mit je 30 ml Toluol nach. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt das Metallocen als hellgelbes Pulver (Ausbeute: 11.87 g, 29.3 mmol, 80 %).



14

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 300K): δ = 6.88 (m, 2H, Cp-H), 5.34 (m, 2H, Cp-H), 1.98 (s, 6H, Cp*-CH₃), 1.66 (s, 6H, Cp*-CH₃), 0.34 (s, 6H, Si-CH₃).

¹³C-¹H-NMR (150.8 MHz, C₆D₆/THF-d₈ 5:1, 298K): δ = 135.5 (C, Cp*-C), 126.9 (CH, Cp-CH), 125.5 (C, Cp*-C), 112.5 (CH, Cp-CH), 107.5 (C, ipso-Cp-C), 98.5 (C, ipso-Cp*-C), 14.8, 12.1 (CH₃, Cp*-CH₃), -0.8 (CH₃, Si-CH₃).

9.4.9 Indenyllithium¹⁷ (15)

Eine Lösung von 50.0 g (50.0 ml, 430 mmol) Inden in 350 ml Diethylether wird bei 0°C tropfenweise mit 269 ml (430 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Man rührt zwei Stunden bei Raumtemperatur, entfernt dann das Lösungsmittel und versetzt den Rückstand mit 150 ml Pentan. Das Produkt fällt als leicht beiges Pulver an, wird über eine Glasfritte filtriert, zweimal mit je 50 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet (46.0 g, 374 mmol, 87 %).

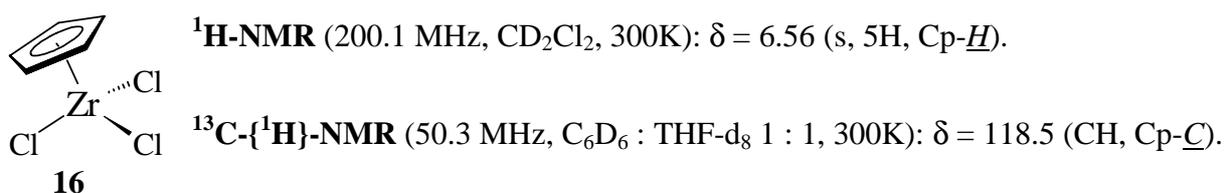
9.4.10 Cyclopentadienylzirconiumtrichlorid¹⁸ (16)

Über eine Suspension aus 25.6 g (87.7 mmol) Zirconocendichlorid (**8**) in 250 ml Tetrachlorkohlenstoff wird bei 0°C ein Chlorgasstrom geleitet. Das Chlorgas wird vorher durch Einleiten in konzentrierte Schwefelsäure getrocknet. Das Starten der

¹⁷ E. Samuel, R. Setton, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 277; s. auch: M. Dahlmann, *Dissertation*, Münster **1999**.

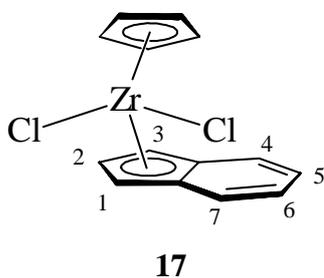
¹⁸ G. Erker, K. Berg, L. Treschanke, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1277; G. Erker, C. Sarter, M. Albrecht, S. Dehnicke, C. Krüger, E. Raabe, R. Schlund, R. Benn, A. Rufinska, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, 89.

Radikalkettenreaktion kann durch den Blitz eines Fotoapparates oder durch Sonnenlicht erfolgen. Die Temperatur der Reaktionsmischung ist ständig zu kontrollieren und zwischen 18°C und 22°C zu halten, da sonst das Produkt zerfällt bzw. die Kettenreaktion abbricht. Nach ca. 45 Minuten ist die Reaktion beendet, zu erkennen am leichten Temperaturabfall, und ist auch nicht mehr durch Licht zu starten. Das überschüssige Chlorgas wird mit einem Argonstrom ausgetrieben, das entstandene Produkt wird abfiltriert, je einmal mit 100 ml Dichlormethan und 100 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 22.9 g (87 mmol, 99 %) eines hellgrauen Pulvers.



9.4.11 Cyclopentadienyl(indenyl)zirconiumdichlorid¹⁹ (17)

Eine Mischung aus 2.63 g (10.0 mmol) Cyclopentadienylzirconiumtrichlorid (**16**) und 1.22 g (10.0 mmol) Indenyllithium (**15**) wird bei -78°C mit 100 ml Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wird noch eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Man filtriert das ausgefallene Lithiumchlorid über Celite ab, entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und schlämmt den erhaltenen Feststoff in 20 ml Pentan auf. Das Produkt wird dann abfiltriert, noch zweimal mit je 20 ml Pentan gewaschen und erneut im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 2.65 g (7.74 mmol, 77 %) der Dichloroverbindung als gelbes Pulver.



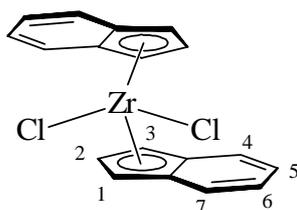
$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 300K): $\delta = 7.29$ (m, 2H, H-4 und H-7), 6.85 (m, 2H, H-5 und H-6), 6.42 (t, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz), 6.02 (d, 2H, H-1 und H-3, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz), 5.71 (s, 5H, Cp-H).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, C_6D_6 , 300K): $\delta = 127.3$ (C, ind.-C_{3a/7a}), 126.3, 125.5 (je CH, ind.-C_{4/7} und ind.-C_{5/6}), 122.1 (CH, ind.-C₂), 115.9 (CH, Cp-C), 102.8 (CH, ind.-C_{1/3}).

¹⁹ M. A. Schmid, H. G. Alt, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 514, 45; N. W. Alcock, H. J. Clase, D. J. Duncalf, S. L. Hart, A. McCamley, P. J. McCormack, P. C. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 605, 45.

9.4.12 Bis(indenyl)zirconiumdichlorid²⁰ (**18**)

Zu einer Mischung aus 2.46 g (20.0 mmol) Indenyllithium (**15**) und 3.77 g (10.0 mmol) Tetrachlorobis(tetrahydrofuran)zirconium (**6**) wird bei -78°C 120 ml vorgekühltes Toluol gegeben. Es wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, dann das entstandene Lithiumchlorid über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Dichlormethan aufgenommen und erneut filtriert. Das klare Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 2.10 g (5.35 mmol, 54 %) der Dichloroverbindung als gelbes Pulver.



18

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 300K): δ = 7.31 (m, 4H, H-4 und H-7), 6.90 (m, 4H, H-5 und H-6), 6.07 (t, 2H, H-2, ³J_{HH} = 3.4 Hz), 5.77 (d, 4H, H-1 und H-3, ³J_{HH} = 3.4 Hz).

¹³C-[{]¹H}-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, 300K): δ = 126.4, 125.7 (je CH, ind.-C_{4/7} und ind.-C_{5/6}), 124.6 (C, ind.-C_{3a/7a}), 122.2 (CH, ind.-C₂), 103.4 (CH, ind.-C_{1/3}).

²⁰ J. J. Eisch, R. B. King, *Organomet. Synth.* **1965**, *1*, 75; E. Samuel, R. Setton, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 156; s. auch: U. Blaschke, *Dissertation*, Münster **1998**; T. Repo, M. Klinga, I. Mutikainen, Y. Su, M. Leskelä, M. Polamo, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 1116.

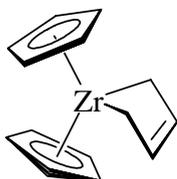
9.5 Synthese der (Butadien)metallocen-Verbindungen

9.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift²¹

Eine 1:1-Mischung aus Dichlorozirconium-Verbindung und Butadienmagnesium wird bei -78°C mit vorgekühltem Toluol versetzt und unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das entstehende Magnesiumchlorid wird über Celite abfiltriert und zweimal mit Toluol gewaschen. Das Filtrat wird soweit eingeeengt, bis der Feststoff auszufallen beginnt, Lagerung bei -20°C über Nacht liefert die erste Produktfraktion, die abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Weiteres Produkt kann durch Wiederholen der Prozedur (Einengen, Lagerung bei -20°C , Filtration) erhalten werden.

9.5.2 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(butadien)zirconium²² ((Butadien)zirconocen) (**19**)

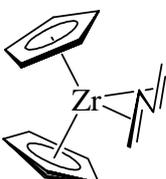
25.0 g (85.5 mmol) Zirconocendichlorid (**8**) und 19.0 g (85.5 mmol) Butadienmagnesium (**5**) ergeben nach obiger Versuchsvorschrift in drei Produktfraktionen 20.7 g (75.2 mmol, 88 %) (Butadien)zirconocen als orangerotes Pulver. Bei 300 K liegt in deuteriertem Benzol ein 55:45-Gemisch aus *s-cis*- und *s-trans*-Verbindung vor.



s-cis-**19**

s-cis:

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 300K): $\delta = 5.15$ (br, 10H, Cp-H), 4.73 (m, 2H, meso-H). Aufgrund der inneren Dynamik werden die syn- und anti-Protonen des *s-cis*-Isomers bei Raumtemperatur nicht beobachtet.



s-trans-**19**

s-trans:

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 300K): $\delta = 4.88$ (s, 10H, Cp-H), 3.23 (m, 2H, syn-H), 2.92 (m, 2H, meso-H), 1.23 (m, 2H, anti-H).

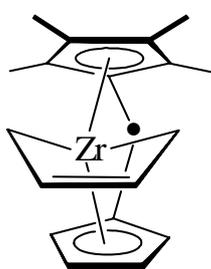
²¹ M. Dahlmann, *Dissertation*, Münster **1999**.

²² G. Erker, K. Engel, C. Sarter in *Organometallic Synthesis*, Academic Press, New York, **1986**, Vol. 3, 32.

9.5.3 Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium (20)

Nach der oben beschriebenen Vorschrift erhält man aus 941 mg (2.50 mmol) Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid (**14**) und 560 mg (2.51 mmol) Butadienmagnesium (**5**) in zwei Produktfraktionen 801 mg (2.08 mmol, 83 %) der Butadienverbindung. Bei -40°C kann man die drei vorhandenen isomeren Verbindungen NMR-spektroskopisch unterscheiden. Die beiden *s-cis*-Formen (*endo-20* und *exo-20*) und die *s-trans*-Form liegen im Verhältnis von 27:33:40 vor.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2974 \text{ m}, 2907 \text{ s}, 2863 \text{ m}, 1383 \text{ m}, 1250 \text{ s}, 1163 \text{ m}, 1048 \text{ m}, 971 \text{ s}, 851 \text{ vs}, 818 \text{ vs}, 790 \text{ vs}, 677 \text{ s cm}^{-1}$.



(• = Si(CH₃)₂)

endo-20

¹H-NMR (599.9 MHz, Toluol-d₈, 233K): $\delta = 5.75$ (m, 2H, Cp-H), 5.11 (m, 2H, Cp-H), 4.79 (m, 2H, meso-H), 3.11 (m, 2H, syn-H), 1.76 (s, 6H, α -Cp*-CH₃), 1.23 (s, 6H, β -Cp*-CH₃), 0.55 (s, 6H, Si-CH₃), -0.64 (m, 2H, anti-H).

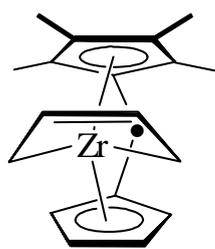
¹³C-{¹H}-NMR (150.8 MHz, Toluol-d₈, 233K): $\delta = 120.3$ (C, Cp*-C-CH₃), 117.4 (C, Cp*-C-CH₃), 114.5 (CH, Cp-C), 113.8 (CH, Butadien-CH), 103.7 (C, ipso-C-Cp), 99.0 (CH, CpC), 91.0 (C, ipso-C-Cp*), 51.0 (CH₂, Butadien-CH₂), 14.9 (CH₃, α -Cp*-CH₃), 11.8 (CH₃, β -Cp*-CH₃), -0.2 (CH₃, Si-CH₃).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 233K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 5.75/5.11$ (Cp-H/Cp-H), 4.79/3.11 (meso-H/syn-H), 4.79/-0.64 (meso-H/anti-H), 3.11/-0.64 (syn-H/anti-H).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 233K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 114.5/5.11$ (Cp-C/Cp-H), 113.8/4.79 (Butadien-CH/meso-H), 99.0/5.75 (Cp-C/Cp-H), 51.0/3.11 (Butadien-CH₂/syn-H), 51.0/-0.64 (Butadien-CH₂/anti-H), 14.9/1.76 (α -Cp*-CH₃/ α -Cp*-CH₃), 11.8/1.23 (β -Cp*-CH₃/ β -Cp*-CH₃), -0.2/0.55 (Si-CH₃/Si-CH₃).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 233K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 120.3/1.76$ (Cp-C-CH₃/ α -Cp*-CH₃), 120.3/1.23 (Cp-C-CH₃/ β -Cp*-CH₃), 117.4/1.76 (Cp-C-CH₃/ α -Cp*-CH₃), 117.4/1.23 (Cp-C-CH₃/ β -Cp*-CH₃), 103.7/0.55 (ipso-C-Cp/Si-CH₃), 91.0/1.76 (ipso-C-Cp*/ α -Cp*-CH₃), 91.9/0.55 (ipso-C-Cp*/Si-CH₃).

NOE-DIFF (599.9 MHz, Toluol-d₈, 233K): Eingestrahlt auf $\delta = 1.23$ (β -Cp*-CH₃); Antwort bei $\delta = -0.64$ (stark, Butadien-anti-H).



(• = Si(CH₃)₂)

exo-20

¹H-NMR (599.9 MHz, Toluol-d₈, 233K): δ = 5.28 (m, 2H, Cp-H), 4.96 (m, 2H, Cp-H), 4.74 (m, 2H, meso-H), 3.05 (m, 2H, syn-H), 2.14 (s, 6H, α-Cp*-CH₃), 1.37 (s, 6H, β-Cp*-CH₃), 0.58 (s, 6H, Si-CH₃), -0.96 (m, 2H, anti-H).

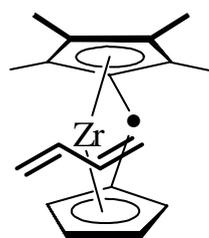
¹³C-{¹H}-NMR (599.9 MHz, Toluol-d₈, 233K): δ = 122.3 (C, Cp*-C-CH₃), 112.5 (C, Cp*-C-CH₃), 112.0 (CH, Butadien-CH), 107.6 (CH, Cp-C), 106.6 (CH, Cp-C), 100.3 (C, ipso-C-Cp*), 94.6 (C, ipso-C-Cp), 50.5 (CH₂, Butadien-CH₂), 15.2 (CH₃, α-Cp*-CCH₃), 11.5 (CH₃, β-Cp*-CCH₃), -0.1 (CH₃, Si-CCH₃).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 233K): δ¹H/δ¹H = 5.28/4.96 (Cp-H/Cp-H), 4.74/3.05 (meso-H/syn-H), 4.74/-0.96 (meso-H/anti-H), 3.05/-0.96 (syn-H/anti-H).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 233K): δ¹³C/δ¹H = 112.0/4.74 (Butadien-CH/meso-H), 107.6/4.96, 106.6/5.28 (je Cp-C/Cp-H), 50.5/3.05, -0.96 (Butadien-CH₂/syn-H, anti-H), 15.2/2.14 (α-Cp*-CCH₃/α-Cp*-CCH₃), 11.5/1.37 (β-Cp*-CCH₃/β-Cp*-CCH₃), -0.1/0.58 (Si-CCH₃/Si-CCH₃).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 233K): δ¹³C/δ¹H = 122.3/2.14 (Cp-C-CH₃/α-Cp*-CCH₃), 122.3/1.37 (Cp-C-CH₃/β-Cp*-CCH₃), 112.5/2.14 (Cp-C-CH₃/α-Cp*-CCH₃), 112.5/1.37 (Cp-C-CH₃/β-Cp*-CCH₃), 100.3/2.14 (ipso-C-Cp*/α-Cp*-CCH₃), 100.3/0.58 (ipso-C-Cp*/Si-CCH₃), 94.6/0.58 (ipso-C-Cp/Si-CCH₃).

NOE-DIFF (599.9 MHz, Toluol-d₈, 233K): Eingestrahlt auf δ = 2.14 (α-Cp*-CCH₃); Antwort bei δ = 3.05 (schwach, Butadien-syn-H), δ = 0.58 (schwach, Si-CCH₃). Eingestrahlt auf δ = 1.37 (β-Cp*-CCH₃); Antwort bei δ = 4.74 (stark, Butadien-meso-H).



(• = Si(CH₃)₂)

s-trans- 20

¹H-NMR (599.9 MHz, Toluol-d₈, 233K): δ = 5.37, 5.23, 4.41, 4.35 (je m, je 1H, je Cp-H), 3.04 (dd, 1H, syn-H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ²J_{HH} = 3.6 Hz), 2.94 (ddd, 1H, meso-H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ³J_{HH} = 15.9 Hz, ³J_{HH} = 16.0 Hz), 2.73 (dd, 1H, syn-H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ²J_{HH} = 4.0 Hz), 1.99 (m, 1H, meso-H), 1.96 (s, 3H, Cp*-CCH₃), 1.95 (s, 3H, Cp*-CCH₃), 1.30 (dd, 1H, anti-H, ³J_{HH} = 16.2 Hz, ²J_{HH} = 4.0 Hz), 1.08 (s, 3H, Cp*-CCH₃), 1.04 (dd, 1H, anti-H, ³J_{HH} = 16.0 Hz, ²J_{HH} = 3.6 Hz), 0.98 (s, 3H, Cp*-CCH₃), 0.56, 0.54 (je s, je 3H, je Si-CCH₃).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, Toluol- d_8 , 233K): $\delta = 121.7$ (C, Cp*- $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$), 116.3 (C, Cp*- $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$), 113.1 (CH, Cp- $\underline{\text{C}}$), 110.9 (C, Cp*- $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$), 110.8 (CH, Cp- $\underline{\text{C}}$), 109.1 (C, Cp*- $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$), 101.5 (CH, Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 98.1 (CH, Cp- $\underline{\text{C}}$), 98.0 (CH, Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 97.0 (CH, Cp- $\underline{\text{C}}$), 91.0 (C, ipso- $\underline{\text{C}}\text{-Cp}$), 86.5 (C, ipso- $\underline{\text{C}}\text{-Cp}^*$), 62.9 (CH $_2$, Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 60.4 (CH $_2$, Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 15.4 (CH $_3$, Cp*- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 14.9 (CH $_3$, Cp*- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 11.3 (CH $_3$, Cp*- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 10.5 (CH $_3$, Cp*- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 0.1 (CH $_3$, Si- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), -0.5 (CH $_3$, Si- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 233K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 5.37/5.23$, 4.41, 4.35 (Cp- $\underline{\text{H}}/\text{Cp-}\underline{\text{H}}$), 5.23/4.41, 4.35 (Cp- $\underline{\text{H}}/\text{Cp-}\underline{\text{H}}$), 4.41/4.35 (Cp- $\underline{\text{H}}/\text{Cp-}\underline{\text{H}}$), 3.04/2.94, 1.04 (syn- $\underline{\text{H}}/\text{meso-}\underline{\text{H}}$, anti- $\underline{\text{H}}$), 2.94/1.99, 1.04 (meso- $\underline{\text{H}}/\text{meso-}\underline{\text{H}}$, anti- $\underline{\text{H}}$), 2.73/1.99, 1.30 (syn- $\underline{\text{H}}/\text{meso-}\underline{\text{H}}$, anti- $\underline{\text{H}}$), 1.99/1.30 (meso- $\underline{\text{H}}/\text{anti-}\underline{\text{H}}$).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 233K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 113.1/4.35$ (Cp- $\underline{\text{C}}/\text{Cp-}\underline{\text{H}}$), 110.8/4.41 (Cp- $\underline{\text{C}}/\text{Cp-}\underline{\text{H}}$), 101.5/1.99 (Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}/\text{meso-}\underline{\text{H}}$), 98.1/5.23 (Cp- $\underline{\text{C}}/\text{Cp-}\underline{\text{H}}$), 98.0/2.94 (Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}/\text{meso-}\underline{\text{H}}$), 97.0/5.37 (Cp- $\underline{\text{C}}/\text{Cp-}\underline{\text{H}}$), 62.9/3.04 (Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}_2/\text{syn-}\underline{\text{H}}$), 62.9/1.04 (Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}_2/\text{anti-}\underline{\text{H}}$), 60.4/2.73 (Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}_2/\text{syn-}\underline{\text{H}}$), 60.4/1.30 (Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}_2/\text{anti-}\underline{\text{H}}$), 15.4/1.95 (Cp*- $\underline{\text{C}}\text{H}_3/\text{Cp}^*\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 14.9/1.96 (Cp*- $\underline{\text{C}}\text{H}_3/\text{Cp}^*\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 11.3/0.98 (Cp*- $\underline{\text{C}}\text{H}_3/\text{Cp}^*\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 10.5/1.08 (Cp*- $\underline{\text{C}}\text{H}_3/\text{Cp}^*\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 0.1/0.54 (Si- $\underline{\text{C}}\text{H}_3/\text{Si-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), -0.5/0.56 (Si- $\underline{\text{C}}\text{H}_3/\text{Si-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 233K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 121.7/1.95$, 1.08, 0.98 (je Cp*- $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3/\text{Cp}^*\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 116.3/1.96, 1.08, 0.98 (je Cp*- $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3/\text{Cp}^*\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 113.1/5.37, 5.23 (je Cp- $\underline{\text{C}}/\text{Cp-}\underline{\text{H}}$), 110.9/1.96, 0.98 (je Cp*- $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3/\text{Cp}^*\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 110.8/5.37, 5.23 (je Cp- $\underline{\text{C}}/\text{Cp-}\underline{\text{H}}$), 109.1/1.95, 1.08 (je Cp*- $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3/\text{Cp}^*\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 101.5/3.04, 2.94, 1.04 (Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}/\text{syn-}\underline{\text{H}}$, meso- $\underline{\text{H}}$, anti- $\underline{\text{H}}$), 98.1/5.37, 4.41, 4.35 (je Cp- $\underline{\text{C}}/\text{Cp-}\underline{\text{H}}$), 98.0/2.73, 1.30 (Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}/\text{syn-}\underline{\text{H}}$, anti- $\underline{\text{H}}$), 97.0/5.23, 4.41, 4.35 (je Cp- $\underline{\text{C}}/\text{Cp-}\underline{\text{H}}$), 91.0/5.37, 5.23, 4.41, 4.35, 0.56, 0.54 (je ipso-Cp- $\underline{\text{C}}/\text{Cp-}\underline{\text{H}}$ und ipso-Cp- $\underline{\text{C}}/\text{Si-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

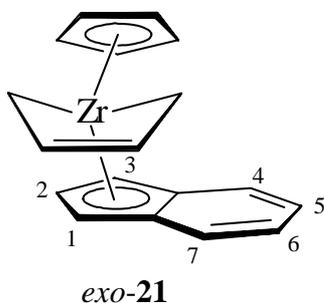
9.5.4 Cyclopentadienyl(indenyl)(butadien)zirconium (21)

Nach der oben beschriebenen Vorschrift erhält man aus 510 mg (1.49 mmol) Cyclopentadienyl(indenyl)zirconiumdichlorid (**17**) und 332 mg (1.49 mmol) Butadienmagnesium (**5**) in drei Produktfraktionen 407 mg (1.25 mmol, 84 %) der Butadienverbindung. Bei -55°C kann man die drei vorhandenen isomeren Verbindungen NMR-spektroskopisch unterscheiden. Die beiden *s-cis*-Formen (*exo-21* und *endo-21*) und die *s-trans*-Form liegen bei dieser Temperatur in einem Verhältnis von 17:51:32 vor.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3114$ w, 2983 w, 1503 m, 1344 s, 1233 s, 1010 m, 801 s, 799 s, 768 s cm^{-1} .

CHN [C₁₈H₁₈Zr]

Berechnet:	C	66.41	H	5.57
Gefunden:	C	65.93	H	5.44



¹H-NMR (599.9 MHz, Toluol-d₈, 218K): δ = 6.85 (m, 2H, ind.-H), 6.73 (m, 2H, ind.-H), 5.31 (m, 1H, ind.-H), 5.23 (s, 5H, Cp-H), 5.10 (m, 2H, ind.-H), 4.55 (m, 2H, meso-H), 2.87 (m, 2H, syn-H), -0.83 (m, 2H, anti-H).

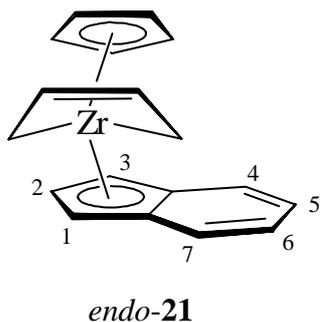
¹³C-^{¹H}-NMR (150.8 MHz, Toluol-d₈, 218K): δ = 122.6, 122.2, (je CH, je ind.-C), 120.2 (C, ind.-C), 114.8 (CH, Butadien-CH), 104.7 (CH, Cp-C), 104.5, 91.7 (je CH, ind.-CH), 52.7 (CH₂, Butadien-CH₂).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 218K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H}$ = 6.85/6.73 (ind.-H/ind.-H), 6.69/6.51 (ind.-H/ind.-H), 5.31/5.10 (ind.-H/ind.-H), 4.55/2.87, -0.83 (meso-H/syn-H, anti-H), 2.87/ -0.83 (syn-H/anti-H).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 218K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H}$ = 122.6/6.73 (ind.-C/ind.-H), 122.2/6.85 (ind.-C/ ind.-H), 114.8/4.55 (Butadien-CH/meso-H), 104.7/5.23 (Cp-C/Cp-H), 104.5/5.31 (ind.-C/ ind.-H), 91.7/5.10 (ind.-C/ind.-H), 52.7/2.87, -0.83 (Butadien-CH₂/syn-H, anti-H).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 218K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H}$ = 122.6/6.85 (ind.-C/ind.-H), 122.2/6.73 (ind.-C/ ind.-H), 120.2/6.85, 5.10 (ind.-C/ind.-H), 114.8/2.87, -0.83 (Butadien-CH/syn-H, anti-H), 104.5/5.31, 5.10 (ind.-C/ind.-H), 91.7/5.10 (ind.-C/ind.-H).

NOE-DIFF (599.9 MHz, Toluol-d₈, 233K): Eingestrahlt auf δ = 5.23 (Cp-H); Antwort bei δ = -0.83 (stark, Butadien-anti-H).



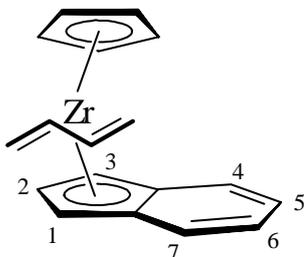
¹H-NMR (599.9 MHz, Toluol-d₈, 218K): δ = 7.03 (m, 2H, ind.-H), 6.61 (m, 2H, ind.-H), 5.89 (m, 1H, ind.-H), 5.87 (m, 2H, ind.-H), 4.69 (s, 5H, Cp-H, überlagert mit dem Cp-Signal der *s-trans*-Verbindung), 4.30 (m, 2H, meso-H), 3.10 (m, 2H, syn-H), -1.98 (m, 2H, anti-H).

¹³C-^{¹H}-NMR (150.8 MHz, Toluol-d₈, 218K): δ = 125.0 (C, ind.-C), 123.1, 122.4, 112.1 (je CH, je ind.-CH), 111.2 (CH, Butadien-CH), 99.0 (CH, Cp-C), 87.3 (CH, ind.-CH), 50.9 (CH₂, Butadien-CH₂).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 218K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.03/6.61, 5.87$ (ind.- \underline{H} /ind.- \underline{H}), 4.30/3.10, -1.98 (meso- \underline{H} /syn- \underline{H} , anti- \underline{H}), 3.10/-1.98 (syn- \underline{H} /anti- \underline{H}).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 218K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 123.1/7.03, 122.4/6.61, 112.1/5.89$ (je ind.- \underline{C} /ind.- \underline{H}), 111.2/4.30 (Butadien- \underline{CH} /meso- \underline{H}), 99.0/4.69 (Cp- \underline{C} /Cp- \underline{H}), 87.3/5.87 (ind.- \underline{C} /ind.- \underline{H}), 50.9/3.10, -1.98 (Butadien- \underline{CH}_2 /syn- \underline{H} , anti- \underline{H}).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 218K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 125.0/7.03, 6.61, 5.87$ (ind.- \underline{C} /ind.- \underline{H}), 123.1/6.61, 5.87 (ind.- \underline{C} /ind.- \underline{H}), 122.4/7.03 (ind.- \underline{C} /ind.- \underline{H}), 112.1/5.87 (ind.- \underline{C} /ind.- \underline{H}), 111.2/3.10, -1.98 (Butadien- \underline{CH} /syn- \underline{H} , anti- \underline{H}), 87.3/7.03, 5.89, 5.87 (ind.- \underline{C} /ind.- \underline{H}), 50.9/4.30, 3.10, -1.98 (Butadien- \underline{CH}_2 /meso- \underline{H} , syn- \underline{H} , anti- \underline{H}).



s-trans-**21**

$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, Toluol- d_8 , 298K): $\delta = 6.91$ (dq, 1H, ind.- \underline{H}_7 oder ind.- \underline{H}_4 , $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz), 6.64 (m, 2H, ind.- \underline{H}_4 oder ind.- \underline{H}_7 und ind.- \underline{H}_5 oder ind.- \underline{H}_6), 6.50 (ddd, 1H, ind.- \underline{H}_6 oder ind.- \underline{H}_5 , $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 5.57 (m, 2H, ind.- \underline{H}_2 und ind.- \underline{H}_1 oder ind.- \underline{H}_3), 5.50 (m, 1H, ind.- \underline{H}_3 oder ind.- \underline{H}_1), 4.81 (s, 5H, Cp- \underline{H}), 3.33 (dddd, 1H, syn- \underline{H} , $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz), 2.76 (dddd, 1H, syn- \underline{H} , $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz), 2.68 (dddd, 1H, meso- \underline{H} , $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 16.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 15.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz), 1.15 (ddd, 1H, anti- \underline{H} , $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 16.8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz), 1.05 (ddd, 1H, anti- \underline{H} , $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 16.3$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz), 0.05 (dddd, 1H, meso- \underline{H} , $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 16.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 15.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz).

$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, Toluol- d_8 , 218K): $\delta = 6.85$ (m, 1H, ind.- \underline{H}_7 oder ind.- \underline{H}_4), 6.60 (m, 1H, ind.- \underline{H}_6 oder ind.- \underline{H}_5), 6.54 (m, 1H, ind.- \underline{H}_4 oder ind.- \underline{H}_7), 6.43 (m, 1H, ind.- \underline{H}_5 oder ind.- \underline{H}_6), 5.50 (m, 1H, ind.- \underline{H}_3 oder ind.- \underline{H}_1), 5.43 (m, 1H, ind.- \underline{H}_2), 5.34 (m, 1H, ind.- \underline{H}_1 oder ind.- \underline{H}_3), 4.69 (s, 5H, Cp- \underline{H} , überlagert mit dem Cp-Signal der *s-cis*-Verbindung (**B**)), 3.30 (dd, 1H, syn- \underline{H} , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz), 2.69 (dd, 1H, syn- \underline{H} , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz), 2.64 (dt, 1H, meso- \underline{H} , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 16.5$ Hz), 1.10 (dd, 1H, anti- \underline{H} , $^3J_{\text{HH}} = 16.5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz), 1.05 (dd, 1H, anti- \underline{H} , $^3J_{\text{HH}} = 16.5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz), -0.62 (dt, 1H, meso- \underline{H} , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 16.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, Toluol- d_8 , 298K): $\delta = 124.1, 123.3, 123.2, 121.9$ (je CH, je ind.- \underline{CH}), 121.0, 119.2 (je C, je ind.- \underline{C}), 106.1 (CH, Butadien- \underline{CH}), 104.6 (CH, ind.- \underline{CH}),

100.5 (CH, Cp-C), 97.6 (CH, Butadien-CH), 85.4, 82.9 (je CH, je ind.-CH), 68.1 (CH₂, Butadien-CH₂), 62.5 (CH₂, Butadien-CH₂).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.91/6.64$ (ind.-H/ind.-H), 6.64/6.50 (ind.-H/ind.-H), 5.57/5.50 (ind.-H/ind.-H), 3.33/2.68, 1.05 (syn-H/meso-H, anti-H), 2.76/1.15, 1.05, 0.05 (syn-H/anti-H, anti-H, meso-H), 2.68/1.05, 0.05 (meso-H/anti-H, meso-H), 1.15/0.05 (anti-H/meso-H).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 124.1/6.91$, 123.3/6.64, 123.2/6.64, 121.9/6.50 (je ind.-C/ind.-H), 106.1/0.05 (Butadien-CH/meso-H), 104.6/5.61 (ind.-C/ind.-H), 100.5/4.81 (Cp-C/Cp-H), 97.6/2.68 (Butadien-CH/meso-H), 85.4/5.61 (ind.-C/ind.-H), 68.1/2.76, 1.15 (Butadien-CH₂/syn-H, anti-H), 62.5/3.33, 1.05 (Butadien-CH₂/syn-H, anti-H).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 106.1/1.05$ (Butadien-CH/anti-H), 100.5/4.81 (Cp-C/Cp-H), 97.7/2.76 (Butadien-CH/syn-H).

9.5.5 Bis(indenyl)(butadien)zirconium (22)

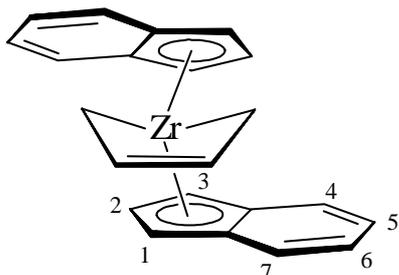
Nach der oben beschriebenen Vorschrift erhält man aus 1.37 g (3.50 mmol) Bis(indenyl)zirconiumdichlorid (**18**) und 779 mg (3.50 mmol) Butadienmagnesium (**5**) in drei Produktfraktionen 1.19 g (3.19 mmol, 91 %) der Butadienverbindung. Bei -30°C können die *s-cis*- und die *s-trans*-Form anhand der NMR-Spektren unterschieden werden. Sie liegen bei dieser Temperatur im Verhältnis von ca. 35:65 vor.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3111$ w, 3039 w, 1460 w, 1336 s, 878 m, 798 s, 774 vs, 752 vs, 709 m cm⁻¹.

CHN [C₂₂H₂₀Zr]

Berechnet:	C	70.35	H	5.37
Gefunden:	C	71.52	H	4.12

¹H-NMR (599.9 MHz, Toluol-d₈, 243K): $\delta = 7.00$, 6.94, 6.76, 6.59 (je m, je 2H, je ind.-H), 5.81 (m, 2H, ind.-H), 5.18 (m, 1H, ind.-H), 5.00 (m, 3H, ind.-H), 4.38 (m, 2H, meso-H), 2.68 (m, 2H, syn-H), -1.80 (m, 2H, anti-H).

*s-cis* **22**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, Toluol- d_8 , 243K): δ = 123.3, 123.2, 122.7, 122.4 (je CH, je ind.- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 117.8 (C, ind.- $\underline{\text{C}}$), 114.7 (CH, Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 114.3 (CH, ind.- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 113.0 (C, ind.- $\underline{\text{C}}$), 108.3, 91.4, 89.0 (je CH, je ind.- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 53.7 (CH_2 , Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$).

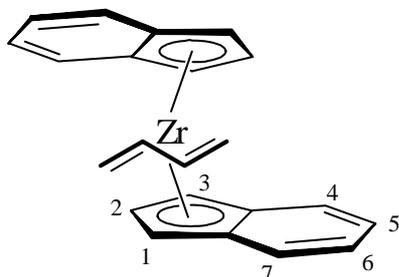
DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 243K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H}$ = 7.00/6.59 (ind.- $\underline{\text{H}}/\text{ind.-}\underline{\text{H}}$), 6.94/6.76 (ind.- $\underline{\text{H}}/\text{ind.-}\underline{\text{H}}$), 5.81/5.00 (ind.- $\underline{\text{H}}/\text{ind.-}\underline{\text{H}}$), 5.18/5.00

(ind.- $\underline{\text{H}}/\text{ind.-}\underline{\text{H}}$), 4.38/2.68, -1.80 (meso- $\underline{\text{H}}/\text{syn-}\underline{\text{H}}$, anti- $\underline{\text{H}}$), 2.68/-1.80 (syn- $\underline{\text{H}}/\text{anti-}\underline{\text{H}}$).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 243K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H}$ = 123.3/7.00, 123.2/6.76, 122.7/6.59, 122.4/6.94 (je ind.- $\underline{\text{C}}/\text{ind.-}\underline{\text{H}}$), 114.7/4.38 (Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}/\text{meso-}\underline{\text{H}}$), 114.3/5.00, 108.3/5.18, 91.4/5.81, 89.0/5.00 (je ind.- $\underline{\text{C}}/\text{ind.-}\underline{\text{H}}$), 53.7/2.68, -1.80 (Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}_2/\text{syn-}\underline{\text{H}}$, anti- $\underline{\text{H}}$).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 243K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H}$ = 123.2/6.94, 122.7/7.00 (je ind.- $\underline{\text{C}}/\text{ind.-}\underline{\text{H}}$), 117.8/7.00 (ind.- $\underline{\text{C}}/\text{ind.-}\underline{\text{H}}$), 114.7/2.68 (Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}/\text{syn-}\underline{\text{H}}$), 113.0/6.94 (ind.- $\underline{\text{C}}/\text{ind.-}\underline{\text{H}}$), 53.7/4.38 (Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}_2/\text{meso-}\underline{\text{H}}$).

NOE-DIFF (599.9 MHz, Toluol- d_8 , 243K): Eingestrahlt bei δ = 5.81 (ind.- $\underline{\text{H}}$); Antwort bei δ = 5.00 (ind.- $\underline{\text{H}}$). Eingestrahlt bei δ = 4.38 (meso- $\underline{\text{H}}$); Antwort bei δ = 5.81 (schwach, ind.- $\underline{\text{H}}$), δ = 5.18 (schwach, ind.- $\underline{\text{H}}$), δ = 5.00 (stark, ind.- $\underline{\text{H}}$), δ = -1.80 (anti- $\underline{\text{H}}$). Eingestrahlt bei δ = -1.80 (anti- $\underline{\text{H}}$); Antwort bei δ = 5.81 (schwach, ind.- $\underline{\text{H}}$), δ = 5.18 (ind.- $\underline{\text{H}}$), δ = 4.38 (meso- $\underline{\text{H}}$).

*s-trans* **22**

^1H -NMR (599.9 MHz, Toluol- d_8 , 243K): δ = 6.93, 6.67 (je m, je 2H, je ind.- $\underline{\text{H}}$), 6.50 (m, 4H, ind.- $\underline{\text{H}}$), 5.68 (m, 2H, ind.- $\underline{\text{H}}$), 5.57, 4.66 (je m, je 2H, je ind.- $\underline{\text{H}}$), 2.71 (m, 2H, syn- $\underline{\text{H}}$), 0.87 (m, 2H, anti- $\underline{\text{H}}$), 0.61 (m, 2H, meso- $\underline{\text{H}}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, Toluol- d_8 , 243K): δ = 124.7, 123.4, 123.3, 122.2 (je CH, je ind.- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 118.9, 118.5 (je C, je ind.- $\underline{\text{C}}$), 103.7 (CH, ind.- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 103.0 (CH, Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 88.7, 86.7 (je CH, je ind.- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 70.4 (CH_2 , Butadien- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 243K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.93/6.67, 6.50$ (ind.-H/ind.-H), $6.67/6.50$ (ind.-H/ind.-H), $5.68/5.57, 4.66$ (ind.-H/ind.-H), $5.57/4.66$ (ind.-H/ind.-H), $2.71/0.87, 0.61$ (syn-H/anti-H, meso-H), $0.87/0.61$ (anti-H/meso-H).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 243K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 124.7/6.50, 123.4/6.67,$
 $123.3/6.93, 122.2/6.50, 103.7/5.68$ (je ind.-C/ind.-H), $103.0/0.61$ (Butadien-CH/meso-H),
 $88.7/4.66, 86.7/5.57$ (je ind.-C/ind.-H), $70.4/2.71, 0.87$ (Butadien-CH₂/syn-H, anti-H).

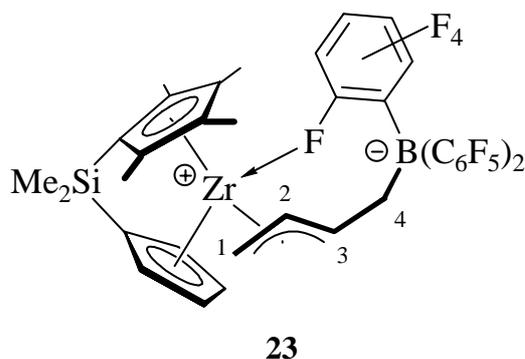
GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 243K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 124.7/6.67, 123.3/6.50,$
 $122.2/6.93$ (je ind.-C/ind.-H), $118.9/6.67, 6.50, 4.66$ (ind.-C/ind.-H), $118.5/6.93, 6.50, 5.68,$
 5.57 (ind.-C/ind.-H), $103.7/5.57, 4.66$ (ind.-C/ind.-H), $103.0/2.71, 0.87$ (Butadien-CH/syn-H,
anti-H), $88.7/6.50, 5.57$ (ind.-C/ind.-H), $86.7/6.93, 5.68, 4.66$ (ind.-C/ind.-H), $70.4/0.61$
(Butadien-CH₂/meso-H).

NOE-DIFF (599.9 MHz, Toluol-d₈, 243K): Eingestrahlt bei $\delta = 5.68$ (ind.-H); Antwort bei
 $\delta = 5.57$ (ind.-H). Eingestrahlt bei $\delta = 5.57$ (ind.-H); Antwort bei $\delta = 6.93$ (ind.-H), $\delta = 5.68$
(ind.-H), $\delta = 0.61$ (meso-H). Eingestrahlt bei $\delta = 0.87$ (anti-H); Antwort bei $\delta = 6.50$
(schwach, ind.-H), $\delta = 5.68$ (ind.-H), $\delta = 2.71$ (syn-H), $\delta = 0.61$ (meso-H).

9.6 Reaktion von Tris(pentafluorphenyl)boran mit (Butadien)Zirconium-Verbindungen²³

9.6.1 Reaktion von BCF mit Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium, Generierung von 23

Zu einer Lösung von 18.0 mg (0.05 mmol) Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium (**20**) in 0.5 ml Toluol-d₈ gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 25.5 mg Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) in 0.5 ml Toluol-d₈. Nach einer halben Stunde wird die Probe NMR-spektroskopisch vermessen. Es kann nur ein mögliches Diastereomer nachgewiesen werden.



¹H-NMR (599.9 MHz, Toluol-d₈, 253K): δ = 6.10, 6.02, 5.64 (je m, je 1H, je Cp-H), 5.62 (m, 1H, H-3), 5.54 (m, 1H, H-2), 4.16 (m, 1H, Cp-H), 2.35 (d, AB, 1H, H-4, ²J_{HH} = 18.3 Hz), 2.28 (dd, 1H, H-1, ³J_{HH} = 12.4 Hz, ²J_{HH} = 5.0 Hz), 2.22 (d, AB, H-4', ²J_{HH} = 18.3 Hz), 1.74, 1.53, 1.50 (je s, je 3H, je Cp*-CH₃), 0.94 (dd, 1H, H-1', ³J_{HH} = 8.3 Hz, ²J_{HH} = 5.0 Hz), 0.89 (s, 3H, Cp*-CH₃), 0.35, 0.01 (je s, je 3H, je Si-CH₃).

¹³C-¹H-NMR (150.8 MHz, Toluol-d₈, 298K): δ = 137.3 (CH, C-2), 132.0 (C, Cp*-C-CH₃), 129.0 (C, Cp*-C-CH₃), 126.5 (CH, Cp-C), 121.5 (CH, Cp-C), 120.7 (C, Cp*-C-CH₃), 120.4 (CH, C-3), 119.8 (C, Cp*-C-CH₃), 109.8 (CH, Cp-C), 108.0 (CH, Cp-C), 104.3 (C, ipso-Cp-C), 98.2 (ipso-Cp*-C), 56.4 (CH₂, C-1), 24.5 (CH₂, br, C-4), 14.5, 13.4, 12.0, 10.2 (je CH₃, je Cp*-CCH₃), -0.9, -1.8 (je CH₃, je Si-CCH₃) (die Kohlenstoff-Resonanzen der Phenylringe werden nicht beobachtet).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H}$ = 6.10/6.02, 5.64, 4.16 (Cp-H/Cp-H), 6.02/5.64, 4.16 (Cp-H/Cp-H), 5.64/4.16 (Cp-H/Cp-H), 5.62/5.54, 2.35, 2.22 (H-3/H-2, H-4, H-4'), 5.54/2.28, 0.94 (H-2/H-1, H-1').

²³ B. Temme, J. Karl, G. Erker, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *197*, 1867; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1755; J. Karl, *Dissertation*, Münster **1997**.

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 137.3/5.54$ (C-2/H-2), 126.5/6.10 (Cp-C/Cp-H), 121.5/6.02 (Cp-C/Cp-H), 120.4/5.62 (C-3/H-3), 109.8/4.16 (Cp-C/Cp-H), 108.0/5.64 (Cp-C/Cp-H), 56.4/2.28, 0.94 (C-1/H-1, H-1'), 24.5/2.35, 2.22 (C-4/H-4, H-4'), 14.5/0.89, 13.4/1.74, 12.0/1.50, 10.2/1.53 (je Cp*-CH₃/Cp*-CH₃), -0.9/0.01, -1.8/0.35 (je Si-CH₃/Si-CH₃).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 132.0/1.50$, 0.89 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 129.0/1.74, 1.53 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 120.7/1.74, 1.53 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 119.8/1.50, 0.89 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 104.3/0.35, 0.01 (ipso-Cp-C/Si-CH₃), 98.2/1.74, 0.89, 0.35, 0.01 (ipso-Cp*-C/Cp*-CH₃ und ipso-Cp*-C/Si-CH₃).

NOE-DIFF (599.9 MHz, Toluol-d₈, 298K): Eingestrahlt auf $\delta = 1.74$ (Cp*-CH₃); Antwort bei $\delta = 5.64$ (Cp-H), $\delta = 1.53$ (Cp*-CH₃), $\delta = 0.35$ (Si-CH₃). Eingestrahlt auf $\delta = 1.53$ (Cp*-CH₃); Antwort bei $\delta = 5.54$ (H-2), $\delta = 1.74$ (Cp*-CH₃). Eingestrahlt auf $\delta = 0.89$ (Cp*-CH₃); Antwort bei $\delta = 5.54$ (H-2), $\delta = 4.16$ (Cp-H), $\delta = 1.53$ (Cp*-CH₃). Eingestrahlt auf $\delta = 0.35$ (Si-CH₃); Antwort bei $\delta = 5.64$ (Cp-H), $\delta = 1.74$ (Cp*-CH₃). Eingestrahlt auf $\delta = 0.01$ (Si-CH₃); Antwort bei $\delta = 4.16$ (Cp-H), $\delta = 0.89$ (Cp*-CH₃).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, Toluol-d₈, 300K): $\delta = -15.3$.

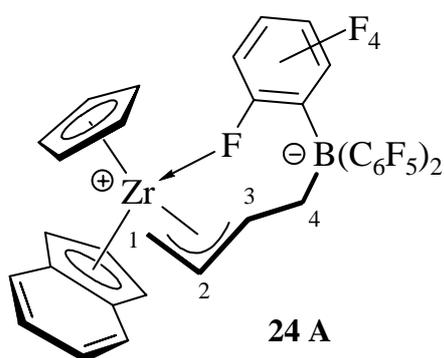
¹⁹F-NMR (564.3 MHz, Toluol-d₈, 298K): $\delta = -130.6$ (6F, ortho-Ph-F), -159.9 (3F, para-Ph-F), -163.0 (6F, meta-Ph-F).

¹⁹F-NMR (564.3 MHz, Toluol-d₈, 213K): $\delta = -124.0$, -129.4, -130.1, -132.2, -135.9 (je 1F, je ortho-Ph-F), -156.9 (1F, para-Ph-F), -158.3 (2F, meta-Ph-F), -160.0, -160.1 (je 1F, je para-Ph-F), -163.6, -163.9, -164.2, -165.0 (je 1F, je meta-Ph-F), -203.2 (1F, ortho-Ph-F, koordinierend).

¹⁹F-GCOSY (564.3 MHz/564.3 MHz, Toluol-d₈, 213K): $\delta^{19}\text{F}/\delta^{19}\text{F} = -124.0/-130.1$, -158.3 (ortho-Ph-F/ortho-Ph-F, meta-Ph-F), -129.4/-164.2 (ortho-Ph-F/meta-Ph-F), -130.1/163.6 (ortho-Ph-F/meta-Ph-F), -132.2/-165.0 (ortho-Ph-F/meta-Ph-F), -135.9/-163.9 (ortho-Ph-F/meta-Ph-F), -156.9/-158.3 (para-Ph-F/meta-Ph-F), -158.3/-203.2 (meta-Ph-F/ortho-Ph-F, koordinierend), -160.0/-163.9, -164.2 (para-Ph-F/meta-Ph-F), -160.1/-163.6, -165.0 (para-Ph-F/meta-Ph-F).

9.6.2 Reaktion von BCF mit Cyclopentadienyl(indenyl)(butadien)zirconium, Generierung von 24

Zu einer Lösung von 16.3 mg (0.05 mmol) Cyclopentadienyl(indenyl)(butadien)zirconium (**21**) in ca. 0.5 ml Toluol- d_8 gibt man eine Lösung von 25.6 mg (0.05 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) in ca. 0.5 ml Toluol- d_8 und beläßt eine Stunde bei Raumtemperatur. Dann wird die Lösung NMR-spektroskopisch vermessen. Es lassen sich zwei Diastereomere **A** und **B** im Verhältnis von ca. 55 : 45 nachweisen.



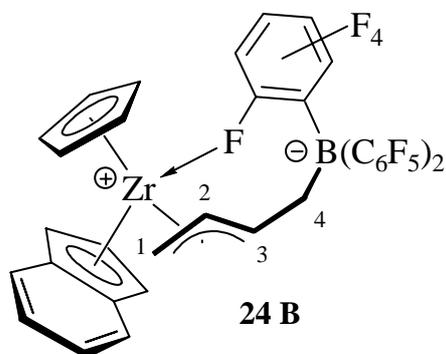
$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, Toluol- d_8 , 298K): δ = 7.07, 6.91, 6.88, 6.79 (je m, je 1H, je ind.- \underline{H}_{4-7}), 5.78, 5.59 (je m, je 1H, je ind.- $\underline{H}_{1,3}$), 5.26 (m, 1H, $\underline{H-3}$), 5.24 (s, 5H, Cp- \underline{H}), 4.91 (m, 1H, ind.- \underline{H}_2), 3.59 (dt, 1H, $\underline{H-2}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz), 2.29 (d, 1H, $\underline{H-4}$, $^2J_{\text{HH}} = 17.8$ Hz), 1.88 (dd, 1H, $\underline{H-4'}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 17.8$ Hz), 1.78 (dd, 1H, $\underline{H-1}$, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz), 0.82 (m, 1H, $\underline{H-1'}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, Toluol- d_8 , 298K): δ = 149.2 (dm, CF, ortho-Ph- \underline{CF} , $^1J_{\text{CF}} = 234$ Hz), 138.9 (dm, CF, para-Ph- \underline{CF} , $^1J_{\text{CF}} = 218$ Hz), 137.3 (dm, CF, meta-Ph- \underline{CF} , $^1J_{\text{CF}} = 235$ Hz), 133.3 (CH, $\underline{C-3}$), 131.2 (CH, $\underline{C-2}$), 128.0 (CH, ind.- \underline{C} , überlagert vom Lösungsmittelsignal), 127.3 (CH, ind.- \underline{C}), 126.3, 125.8 (je C, je ind.- \underline{C}), 125.1 (CH, ind.- \underline{C} , überlagert vom Lösungsmittelsignal), 123.7 (CH, ind.- \underline{C}), 118.0 (CH, ind.- \underline{C}_2), 111.1 (CH, Cp- \underline{C}), 96.6, 93.8 (je CH, Cp- \underline{C}_1 und Cp- \underline{C}_3), 58.6 (CH $_2$, $\underline{C-1}$), 28.6 (br, CH $_2$, $\underline{C-4}$) (die ipso-Ph- \underline{C} -Resonanz wird nicht beobachtet).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.07/6.91$, $6.91/6.79$, $6.88/6.79$ (je ind.- $\underline{H}/\text{ind.-}\underline{H}$), $5.78/5.59$, 4.91 (ind.- $\underline{H}/\text{ind.-}\underline{H}$), $5.59/4.91$ (ind.- $\underline{H}/\text{ind.-}\underline{H}$), $5.26/3.59$, 2.29 , 1.88 ($\underline{H-3}/\underline{H-2}$, $\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$), $3.59/1.78$, 0.82 ($\underline{H-2}/\underline{H-1}$, $\underline{H-1'}$), $2.29/1.88$ ($\underline{H-4}/\underline{H-4'}$), $1.78/0.82$ ($\underline{H-1}/\underline{H-1'}$).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 133.3/5.26$ ($\underline{C-3}/\underline{H-3}$), $131.2/3.59$ ($\underline{C-2}/\underline{H-2}$), $128.0/6.79$, $127.3/6.91$, $125.1/7.07$, $123.7/6.88$ (je ind.- $\underline{C}/\text{ind.-}\underline{H}$), $118.0/5.78$ (ind.- $\underline{C}_2/\text{ind.-}\underline{H}$), $111.1/5.24$ (Cp- $\underline{C}/\text{Cp-}\underline{H}$), $96.6/5.59$, $93.8/4.91$ (je ind.- $\underline{C}/\text{ind.-}\underline{H}$), $58.6/1.78$, 0.82 ($\underline{C-1}/\underline{H-1}$, $\underline{H-1'}$), $28.6/2.29$, 1.88 ($\underline{C-4}/\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 133.3/0.82$ ($\underline{\text{C}}\text{-3}/\underline{\text{H}}\text{-1}'$), 131.2/1.88, 1.78, 0.82 ($\underline{\text{C}}\text{-2}/\underline{\text{H}}\text{-4}'$, $\underline{\text{H}}\text{-1}$, $\underline{\text{H}}\text{-1}'$), 126.3, 125.8/7.07, 6.91, 6.88, 6.79, 5.78, 5.49, 4.91 (je ind.- $\underline{\text{C}}$ /ind.- $\underline{\text{H}}$, sich teilweise überlagernd), 111.1/5.24 (Cp- $\underline{\text{C}}$ /Cp- $\underline{\text{H}}$).



^1H -NMR (599.9 MHz, Toluol- d_8 , 298K): $\delta = 6.93$, 6.62, 6.47, 6.33 (je m, je 1H, je ind.- $\underline{\text{H}}_{4-7}$), 5.77 (m, 2H, ind.- $\underline{\text{H}}_{1,3}$), 5.62 (m, 1H, $\underline{\text{H}}\text{-2}$), 5.53 (m, 1H, ind.- $\underline{\text{H}}_2$), 5.32 (s, 5H, Cp- $\underline{\text{H}}$), 4.20 (m, 1H, $\underline{\text{H}}\text{-3}$), 2.39 (d, AB, 1H, $\underline{\text{H}}\text{-4}$, $^2J_{\text{HH}} = 17.8$ Hz), 2.10 (d, AB, 1H, $\underline{\text{H}}\text{-4}'$, $^2J_{\text{HH}} = 17.8$ Hz), 1.45 (dd, 1H, $\underline{\text{H}}\text{-1}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz), -1.66 (dd, 1H, $\underline{\text{H}}\text{-1}'$, $^3J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, Toluol- d_8 , 298K): $\delta = 135.8$ (CH, $\underline{\text{C}}\text{-2}$, überlagert von Ph- $\underline{\text{C}}$ -Resonanzen von **A**), 128.6 (CH, ind.- $\underline{\text{C}}$, überlagert vom Lösungsmittelsignal), 128.0 (C, ind.- $\underline{\text{C}}$, überlagert vom Lösungsmittelsignal), 127.6 (CH, $\underline{\text{C}}\text{-3}$), 126.2, 126.0, 122.9 (je CH, je ind.- $\underline{\text{C}}$), 120.6 (C, ind.- $\underline{\text{C}}$), 111.3 (CH, Cp- $\underline{\text{C}}$), 109.2, 104.4, 99.2 (je CH, je ind.- $\underline{\text{C}}$), 63.6 (CH_2 , $\underline{\text{C}}\text{-1}$) (die $\underline{\text{C}}\text{-4}$ -Resonanz und die Ph- $\underline{\text{C}}\text{F}$ und Ph- $\underline{\text{C}}$ -Resonanzen werden nicht beobachtet).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.93/6.62$, 6.62/6.47, 6.47/6.33 (je ind.- $\underline{\text{H}}/\text{ind.-}\underline{\text{H}}$), 5.77/5.53 (ind.- $\underline{\text{H}}/\text{ind.-}\underline{\text{H}}$), 5.62/4.20, 1.45, -1.66 ($\underline{\text{H}}\text{-2}/\underline{\text{H}}\text{-3}$, $\underline{\text{H}}\text{-1}$, $\underline{\text{H}}\text{-1}'$), 4.20/2.39, 2.10 ($\underline{\text{H}}\text{-3}/\underline{\text{H}}\text{-4}$, $\underline{\text{H}}\text{-4}'$), 2.39/2.10 ($\underline{\text{H}}\text{-4}/\underline{\text{H}}\text{-4}'$), 1.45/-1.66 ($\underline{\text{H}}\text{-1}/\underline{\text{H}}\text{-1}'$).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 135.8/5.62$ ($\underline{\text{C}}\text{-2}/\underline{\text{H}}\text{-2}$), 128.6/6.62 (ind.- $\underline{\text{C}}$ /ind.- $\underline{\text{H}}$), 127.6/4.20 ($\underline{\text{C}}\text{-3}/\underline{\text{H}}\text{-3}$), 126.2/6.93, 126.0/6.47, 122.9/6.33 (je ind.- $\underline{\text{C}}$ /ind.- $\underline{\text{H}}$), 111.3/5.32 (Cp- $\underline{\text{C}}$ /Cp- $\underline{\text{H}}$), 109.2/5.77, 104.4/5.77, 99.2/5.53 (je ind.- $\underline{\text{C}}$ /ind.- $\underline{\text{H}}$), 63.6/1.45, -1.66 ($\underline{\text{C}}\text{-1}/\underline{\text{H}}\text{-1}$, $\underline{\text{H}}\text{-1}'$) (weitere Kreuzsignale werden nicht beobachtet).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 128.0/6.93$, 6.62, 6.47, 6.33, 5.77 (je ind.- $\underline{\text{C}}$ /ind.- $\underline{\text{H}}$), 120.6/6.93, 6.47, 5.77 (je ind.- $\underline{\text{C}}$ /ind.- $\underline{\text{H}}$), 111.3/5.32 (Cp- $\underline{\text{C}}$ /Cp- $\underline{\text{H}}$).

NOE-DIFF (599.9 MHz, Toluol- d_8 , 233K): Eingestrahlt auf $\delta = 5.32$ (Cp- $\underline{\text{H}}$); Antwort bei $\delta = 5.62$ (stark, $\underline{\text{H}}\text{-2}$), $\delta = 1.45$ (schwach, $\underline{\text{H}}\text{-1}$).

Die ^{11}B - und ^{19}F -Spektren wurden nicht einzelnen Diastereomeren zugeordnet.

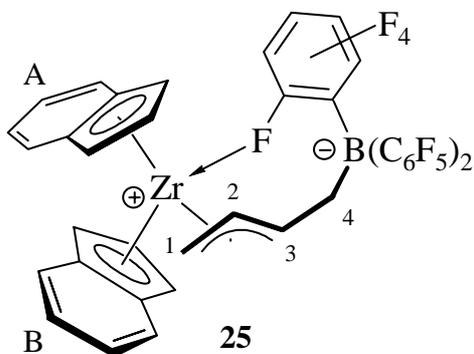
^{11}B -NMR (64.2 MHz, Toluol- d_8 , 300K): $\delta = -15.2$.

^{19}F -NMR (564.3 MHz, Toluol- d_8 , 298K): $\delta = -128.3$ (br, 6F, ortho-Ph- \underline{F}), -159.0 (3F, para-Ph- \underline{F}), -163.5 (6F, meta-Ph- \underline{F}).

^{19}F -NMR (564.3 MHz, Toluol- d_8 , 193K): $\delta = -125.2, -129.0, -131.1, -132.2, -134.0, -135.8$ (je br, zusammen 10F, ortho-Ph- \underline{F}), $-156.9, -158.3, -159.8, -162.1, -162.3, -163.9, -164.8$ (je br, zusammen 18F, meta-Ph- \underline{F} und ortho-Ph- \underline{F}), $-206.2, -207.0$ (je br, je 1F, je ortho-Ph- \underline{F} , koordinierend).

9.6.3 Reaktion von BCF mit Bis(indenyl)(butadien)zirconium, Generierung von 25

Zu einer Lösung von 18.5 mg (0.05 mmol) Bis(indenyl)(butadien)zirconium (**22**) in ca. 0.5 ml Toluol- d_8 gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 25.5 mg (0.05 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) in 0.5 ml Toluol- d_8 . Nach einer halben Stunde wird die Probe NMR-spektroskopisch vermessen.



^1H -NMR (599.9 MHz, Toluol- d_8 , 298K): $\delta = 6.98$ (m, 1H, ind. $_A$ - \underline{H}_7)²⁴, 6.87 (m, 1H, ind. $_B$ - \underline{H}_7), 6.80 (m, 1H, ind. $_A$ - \underline{H}_6), 6.72 (m, 1H, ind. $_A$ - \underline{H}_4), 6.62 (m, 1H, ind. $_A$ - \underline{H}_5), 6.53 (m, 1H, ind. $_B$ - \underline{H}_6), 6.44 (m, 1H, ind. $_B$ - \underline{H}_5), 6.34 (m, 1H, ind. $_B$ - \underline{H}_4), 5.95 (m, 1H, ind. $_A$ - \underline{H}_2), 5.74 (m, 1H, ind. $_B$ - \underline{H}_2), 5.72 (m, 1H, ind. $_B$ - \underline{H}_1), 5.61 (m, 1H, ind. $_B$ - \underline{H}_3), 5.56 (m, 1H, ind. $_A$ - \underline{H}_3), 5.35 (m, 1H, ind. $_A$ - \underline{H}_1), 4.41 (m, 1H, \underline{H} -3), 4.37 (m, 1H, \underline{H} -2), 2.30 (d, AB, 1H, \underline{H} -4, $^2J_{\text{HH}} = 18.5$ Hz), 1.99 (m, 1H, \underline{H} -4'), 0.19 (dd, 1H, \underline{H} -1, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz), -1.78 (dd, 1H, \underline{H} -1', $^3J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, Toluol- d_8 , 298K): $\delta = 149.3$ (dm, ortho- $\underline{\text{C}}_6\text{F}_5$, $^1J_{\text{CF}} = 233$ Hz), 139.0 (CH, $\underline{\text{C}}$ -3), 138.9 (dm, para- $\underline{\text{C}}_6\text{F}_5$, $^1J_{\text{CF}} = 230$ Hz), 137.3 (dm, meta- $\underline{\text{C}}_6\text{F}_5$, $^1J_{\text{CF}} = 232$ Hz), 130.5 (CH, $\underline{\text{C}}$ -2), 128.8 (CH, ind. $_B$ - $\underline{\text{C}}_6$, überlagert vom Lösungsmittelsignal), 128.0 (C, ind. $_B$ - $\underline{\text{C}}_{3a}$), 127.6 (CH, ind. $_A$ - $\underline{\text{C}}_5$), 127.5 (CH, ind. $_A$ - $\underline{\text{C}}_6$), 126.4 (CH, ind. $_B$ - $\underline{\text{C}}_5$), 126.2 (CH, ind. $_B$ - $\underline{\text{C}}_4$), 125.9 (C, ind. $_A$ - $\underline{\text{C}}_{7a}$), 125.2 (CH, ind. $_A$ - $\underline{\text{C}}_7$, überlagert vom Lösungsmittelsignal),

²⁴ Die beiden Ringe A und B lassen sich anhand der NOE- und GHMBC-Spektren identifizieren und zuordnen.

123.9 (C, ind._A-C_{3a}), 123.4 (CH, ind._A-C₄), 122.8 (CH, ind._B-C₇), 120.9 (C, ind._B-C_{7a}), 117.9 (CH, ind._A-C₂), 109.1 (CH, ind._B-C₂), 104.8 (CH, ind._B-C₃), 100.6 (CH, ind._B-C₁), 98.0 (CH, ind._A-C₃), 97.0 (CH, ind._A-C₁), 72.1 (CH₂, C-1), 28.3 (CH₂, br, C-4).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.98/6.80$, 5.35 (ind._A-H₇/ind._A-H₆, ind._A-H₁), 6.87/6.53, 5.72 (ind._B-H₇/ind._B-H₆, ind._B-H₁), 6.80/6.62 (ind._A-H₆/ind._A-H₅), 6.72/6.62, 5.56 (ind._A-H₄/ind._A-H₅, ind._A-H₃), 6.53/6.44 (ind._B-H₆/ind._B-H₅), 6.44/6.34 (ind._B-H₅/ind._B-H₄), 6.34/5.61 (ind._B-H₄/ind._B-H₃), 5.95/5.56, 5.35 (ind._A-H₂/ind._A-H₃, ind._A-H₁), 5.74/5.72, 5.61 (ind._B-H₂/ind._B-H₁, ind._B-H₃), 5.72/5.61 (ind._B-H₁/ind._B-H₃), 5.56/5.35 (ind._A-H₃/ind._A-H₁), 4.41/4.37, 2.30, 1.99 (H-3/H-2, H-4, H-4'), 4.37/0.19, -1.78 (H-2/H-1, H-1'), 2.30/1.99 (H-4/H-4'), 0.19/-1.78 (H-1/H-1').

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 139.0/4.41$ (C-3/H-3), 130.5/4.37 (C-2/H-2), 128.8/6.53 (ind._B-C₆/ind._B-H₆), 127.6/6.62 (ind._A-C₅/ind._A-H₅), 127.5/6.80 (ind._A-C₆/ind._A-H₆), 126.4/6.44 (ind._B-C₅/ind._B-H₅), 126.2/6.34 (ind._B-C₄/ind._B-H₄), 125.2/6.98 (ind._A-C₇/ind._A-H₇), 123.4/6.72 (ind._A-C₄/ind._A-H₄), 122.8/6.87 (ind._B-C₇/ind._B-H₇), 117.9/5.95 (ind._A-C₂/ind._A-H₂), 109.1/5.74 (ind._B-C₂/ind._B-H₂), 104.8/5.61 (ind._B-C₃/ind._B-H₃), 100.6/5.72 (ind._B-C₁/ind._B-H₁), 98.0/5.56 (ind._A-C₃/ind._A-H₃), 97.0/5.35 (ind._A-C₁/ind._A-H₁), 72.1/0.19, -1.78 (C-1/H-1, H-1'), 28.3/2.30, 1.99 (C-4/H-4, H-4').

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 130.5/0.19$, -1.78 (C-2/H-1, H-1'), 128.8/6.34 (ind._B-C₆/ind._B-H₄), 128.0/6.87, 6.53, 6.34 (ind._B-C_{3a}/ind._B-H₇, ind._B-H₆, ind._B-H₄), 127.6/6.98 (ind._A-C₅/ind._A-H₇), 127.5/6.72, 6.62 (ind._A-C₆/ind._A-H₄, ind._A-H₅), 126.4/6.87, 6.53 (ind._B-C₅/ind._B-H₇, ind._B-H₆), 125.9/6.80, 6.72 (ind._A-C_{7a}/ind._A-H₆, ind._A-H₄), 125.2/6.62 (ind._A-C₇/ind._A-H₅), 123.9/6.80 (ind._A-C_{3a}/ind._A-H₆), 123.4/6.98, 6.62 (ind._A-C₄/ind._A-H₇, ind._A-H₅), 122.8/6.44 (ind._B-C₇/ind._B-H₅), 120.9/6.87, 6.44, 6.34 (ind._B-C_{7a}/ind._B-H₇, ind._B-H₅, ind._B-H₄).

NOE-DIFF (599.9 MHz, Toluol-d₈, 298K): Eingestrahlt bei $\delta = 6.87$ (ind._B-H₇); Antwort bei $\delta = 6.53$ (ind._B-H₆), $\delta = 5.72$ (ind._B-H₁), $\delta = 4.41$ (stark, H-3). Eingestrahlt bei $\delta = 6.72$ (ind._A-H₄); Antwort bei $\delta = 5.56$ (ind._A-H₃). Eingestrahlt bei $\delta = 6.34$ (ind._B-H₄); Antwort bei $\delta = 5.61$ (ind._B-H₃), $\delta = 5.35$ (schwach, ind._A-H₁). Eingestrahlt bei $\delta = 5.95$ (ind._A-H₂); Antwort bei $\delta = 5.56$ (ind._A-H₃). Eingestrahlt bei $\delta = 5.61$ (ind._B-H₃); Antwort bei $\delta = 5.95$ (schwach, ind._A-H₂), $\delta = 4.41$ (H-3). Eingestrahlt bei $\delta = 5.35$ (ind._A-H₁); Antwort bei $\delta = 6.34$ (ind._B-H₄), $\delta = 5.95$ (ind._A-H₂), $\delta = 4.37$ (H-2). Eingestrahlt bei $\delta = 2.30$ (H-4); Antwort bei $\delta = 4.41$ (H-3).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, Toluol-d₈, 300K): $\delta = -14.5$.

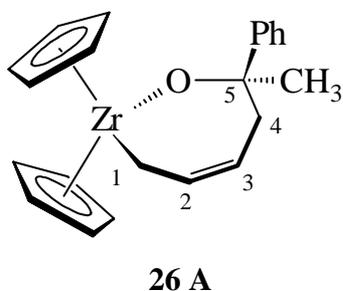
$^{19}\text{F-NMR}$ (564.3 MHz, Toluol- d_8 , 298K): $\delta = -128.5$ (6F, ortho-Ph- \underline{F}), -159.9 (3F, para-Ph- \underline{F}), -163.8 (6F, meta-Ph- \underline{F}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (564.3 MHz, Toluol- d_8 , 193K): $\delta = -124.2, -130.8, -132.1, -133.2, -134.2$ (je br, je 1F, je ortho-Ph- \underline{F}), -156.0 bis -165.0 (m, zusammen 9F, para-Ph- \underline{F} und meta-Ph- \underline{F}), -202.8 (br, 1F, ortho-Ph- \underline{F} , koordinierend).

9.7 Insertion von Ketonen in (Butadien)Zirconium-Verbindungen²⁵

9.7.1 Insertion von Acetophenon in (Butadien)zirconocen²⁶, Generierung von 26

Zu einer Lösung von 27.6 mg (0.10 mmol) (Butadien)zirconocen (**19**) in ca 1.0 ml Toluol- d_8 tropft man mit Hilfe einer Mikroliterspritze 12.0 mg (0.10 mmol) Acetophenon. Die anfangs rote Lösung wird innerhalb einer halben Stunde bei Raumtemperatur gelborange und wird dann NMR-spektroskopisch vermessen. Bei -65°C sind zwei Diastereomere **A** und **B** im Verhältnis 60 : 40 zu erkennen.



$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, Toluol- d_8 , 218K): $\delta = 7.32$ (pd, 2H, ortho-Ph- \underline{H}), 7.24 (pt, 2H, meta-Ph- \underline{H}), 7.12 (pt, 1H, para-Ph- \underline{H}), 6.28 (q, 1H, $\underline{H-2}$, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz), $5.59, 5.58$ (je s, je 5H, je Cp- \underline{H} , überlagert mit Cp-Signalen von **B**), 5.14 (q, 1H, $\underline{H-3}$, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz), 2.38 (dd, 1H, $\underline{H-4}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz), 1.67 (m, 2H, $\underline{H-1}$ und $\underline{H-1'}$), 1.51 (m, 1H, $\underline{H-4'}$), 1.09 (s, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, Toluol- d_8 , 218K): $\delta = 151.7$ (C, ipso-Ph- $\underline{\text{C}}$), 139.3 (CH, $\underline{\text{C-2}}$), $127.5, 126.0, 124.6$ (je CH, je Ph- $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$, teilweise überlagert von Lösungsmittelsignalen), 113.7 (CH, $\underline{\text{C-3}}$), $110.5, 108.3$ (je CH, je Cp- $\underline{\text{C}}$), 88.7 (C, $\underline{\text{C-5}}$), 41.2 (CH_2 , $\underline{\text{C-4}}$), 40.1 (CH_2 , $\underline{\text{C-1}}$), 27.6 (CH_3 , $\underline{\text{CH}_3}$).

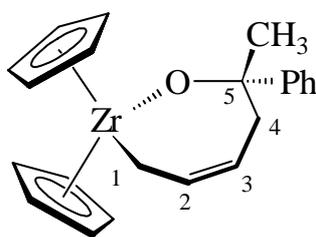
²⁵ Reviews: H. Yasuda, T. Okamoto, K. Mashima, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 363, 61; G. Erker, C. Krüger, G. Müller in *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 1; Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, M. Akita, H. Yasuda, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1983**, 56, 3735.

²⁶ G. Erker, K. Engel, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, 22, 494;

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 218K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.32/7.24$, 7.12 (ortho-Ph-H/meta-Ph-H, para-Ph-H), 7.24/7.12 (meta-Ph-H/para-Ph-H), 6.28/5.14, 1.67 (H-2/H-3, H-1, H-1'), 5.14/2.38, 1.51 (H-3/H-4, H-4'), 2.38/1.51 (H-4/H-4').

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 218K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 139.3/6.28$ (C-2/H-2), 127.5/7.24 (meta-Ph-C/meta-Ph-H), 126.0/7.12 (para-Ph-C/para-Ph-H), 124.6/7.32 (ortho-Ph-C/ortho-Ph-H), 113.7/5.14 (C-3/H-3), 110.5/5.58 (Cp-C/Cp-H), 108.3/5.59 (Cp-C/Cp-H), 41.2/2.38, 1.51 (C-4/H-4, H-4'), 40.1/1.67 (C-1/H-1, H-1'), 27.6/1.09 (CH₃/CH₃).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 218K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 151.7/7.24$, 1.09 (ipso-Ph-C/meta-Ph-H, CH₃), 139.3/2.38, 1.67, 1.51 (C-2/H-4, H-1, H-1', H-4'), 127.5/7.24 (meta-Ph-C/meta-Ph-H), 126.0/7.32, 7.24 (para-Ph-C/ortho-Ph-H, meta-Ph-H), 124.6/7.32, 7.12 (ortho-Ph-C/ortho-Ph-H, para-Ph-H), 113.7/2.38, 1.67, 1.51 (C-3/H-4, H-1, H-1', H-4'), 88.7/7.32, 1.51, 1.09 (C-5/ortho-Ph-H, H-4', CH₃), 41.2/1.09 (C-4/CH₃), 27.6/1.51 (CH₃/H-4').



26 B

$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, Toluol- d_8 , 218K): $\delta = 7.19$ (m, 2H, ortho-Ph-H), 7.14 (m, 2H, meta-Ph-H), 7.06 (m, 1H, para-Ph-H), 6.11 (q, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz), 5.57, 5.56 (je s, je 5H, je Cp-H), 4.80 (q, 1H, H-3, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz), 2.69 (dd, 1H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz), 1.84 (t, 1H, H-1, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz), 1.50 (m, 1H, H-1'), 1.40 (m, 1H, H-4'), 1.35 (s, 3H, CH₃).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150.8 MHz, Toluol- d_8 , 218K): $\delta = 149.4$ (C, ipso-Ph-C), 137.6 (CH, C-2, überlagert vom Lösungsmittelsignal), 127.4, 126.2, 125.0 (je CH, je Ph-CH, teilweise überlagert von Lösungsmittelsignalen), 114.6 (CH, C-3), 110.3, 109.0 (je CH, je Cp-C), 88.8 (C, C-5), 41.1 (CH₂, C-4), 39.2 (CH₂, C-1), 33.1 (CH₃, CH₃).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 218K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.19/7.14$, 7.06 (ortho-Ph-H/meta-Ph-H, para-Ph-H), 7.14/7.06 (meta-Ph-H/para-Ph-H), 6.11/4.80, 1.84, 1.50 (H-2/H-3, H-1, H-1'), 4.80/2.69, 1.40 (H-3/H-4, H-4'), 2.69/1.40 (H-4/H-4'), 1.84/1.50 (H-1/H-1').

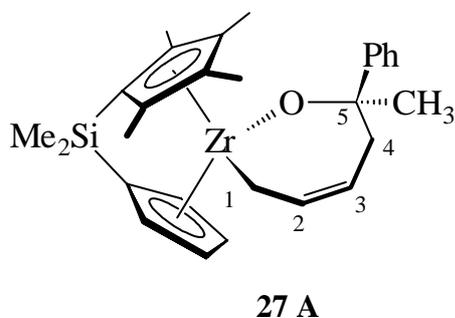
GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol- d_8 , 218K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 137.6/6.11$ (C-2/H-2), 127.4/7.19 (ortho-Ph-C/ortho-Ph-H), 126.2/7.06 (para-Ph-C/para-Ph-H), 125.0/7.14 (meta-Ph-C/meta-Ph-H), 114.6/4.80 (C-3/H-3), 110.3/5.56 (Cp-C/Cp-H), 109.0/5.57

(Cp-C/Cp-H), 41.1/2.69, 1.40 (C-4/H-4, H-4'), 39.2/1.84, 1.50 (C-1/H-1, H-1'), 33.1/1.35 (CH₃/CH₃).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, Toluol-d₈, 218K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 149.4/7.14$, 1.35 (ipso-Ph-C/meta-Ph-H, CH₃), 137.6/2.69, 1.84, 1.50 (C-2/H-4, H-1, H-1'), 127.4/7.19 (ortho-Ph-C/ortho-Ph-H), 126.2/7.14 (para-Ph-C/meta-Ph-H), 125.0/7.19, 7.06 (meta-Ph-C/ortho-Ph-H, para-Ph-H), 114.6/2.69, 1.84, 1.50, 1.40 (C-3/H-4, H-1, H-1', H-4'), 88.8/7.14, 2.69, 1.40, 1.35 (C-5/meta-Ph-H, H-4, H-4', CH₃), 41.1/6.11, 1.35 (C-4/H-2, CH₃), 39.2/6.11, 4.80, 1.40 (C-1/H-2, H-3, H-4').

9.7.2 Insertion von Acetophenon in Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium, Generierung von **27**

Zu einer Lösung von 18.0 mg (0.05 mmol) Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium (**20**) in ca. 0.9 ml Benzol-d₆ und ca. 0.1 ml THF-d₈ tropft man mit Hilfe einer Mikroliterspritze 6.00 mg (0.05 mmol) Acetophenon. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird die Lösung NMR-spektroskopisch vermessen. Man erkennt zwei diastereomere Verbindungen **A** und **B** im Verhältnis 60 : 40.



¹H-NMR (599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 9 : 1, 298K): $\delta = 7.36$ (m, 2H, ortho-Ph-H), 7.15 (m, 2H, meta-Ph-H), 7.06 (m, 1H, para-Ph-H), 6.59 (m, 1H, Cp-H), 6.20 (m, 1H, H-2), 6.06 (m, 2H, Cp-H), 5.28 (m, 1H, Cp-H), 4.96 (m, 1H, H-3), 2.47 (dd, 1H, H-4, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ²J_{HH} = 12.5 Hz), 2.06 (s, 3H, Cp*-CH₃), 1.68 (m, 1H, H-4'), 1.67 (s, 3H, Cp*-CH₃), 1.60 (s, 3H, Cp*-CH₃), 1.28 (dd, 1H, H-1, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ²J_{HH} = 9.6 Hz), 1.13 (s, 3H, CH₃), 1.07 (dt, 1H, H-1', ^{2,3}J_{HH} = 9.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz), 0.96 (s, 3H, Cp*-CH₃), 0.65, 0.49 (je s, je 3H, je Si-CH₃).

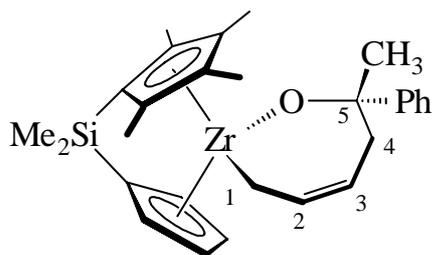
¹³C-¹H-NMR (150.8 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 9 : 1, 298K): $\delta = 152.5$ (C, ipso-Ph-C), 138.6 (CH, C-2), 128.0 (C, Cp*-C-CH₃, überlagert vom Lösungsmittelsignal), 127.9 (CH, meta-Ph-CH, überlagert vom Lösungsmittelsignal), 127.4 (C, Cp*-C-CH₃), 126.3 (CH, para-Ph-CH), 125.8 (CH, ortho-Ph-CH), 121.2 (C, Cp*-C-CH₃), 119.6 (C, Cp*-C-CH₃), 116.7 (CH, Cp-C), 114.1 (CH, Cp-C), 113.3 (CH, C-3), 110.8 (CH, Cp-C), 110.0 (CH, Cp-C), 109.4 (C, ipso-Cp-C), 101.3 (C, ipso-Cp*-C), 87.9 (C, C-5), 44.1 (CH₂, C-1), 36.8 (CH₂, C-4), 29.5 (CH₃, CH₃), 14.6, 14.0, 11.4, 10.9 (je CH₃, je Cp*-CH₃), -0.2, -0.4 (je CH₃, je Si-CH₃).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 9 : 1, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.36/7.15$ (ortho-Ph-H/meta-Ph-H), 7.15/7.06 meta-Ph-H/para-Ph-H), 6.59/6.06, 5.28 (Cp-H/Cp-H), 6.20/4.96, 1.28, 1.07 (H-2/H-3, H-1, H-1'), 6.06/5.28 (Cp-H/Cp-H), 4.96/2.47, 1.68 (H-3/H-4, H-4'), 2.47/1.68 (H-4/H-4'), 1.28/1.07 (H-1/H-1').

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 9 : 1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 138.6/6.20$ (C-2/H-2), 127.9/7.15 (meta-Ph-C/meta-Ph-H), 126.3/7.06 (para-Ph-C/para-Ph-H), 125.8/7.36 (ortho-Ph-C/ortho-Ph-H), 116.7/6.59, 114.1/6.06 (je Cp-C/Cp-H), 113.3/4.96 (C-3/H-3), 110.8/6.06, 110.0/5.28 (je Cp-C/Cp-H), 44.1/1.28, 1.07 (C-1/H-1, H-1'), 36.8/2.47, 1.68 (C-4/H-4, H-4'), 29.5/1.13 (CH₃/CH₃), 14.6/2.06, 14.0/1.67, 11.4/1.60, 10.9/0.96 (je Cp*-CH₃/Cp*-CH₃), -0.2/0.49, -0.4/0.65 (je Si-CH₃/Si-CH₃).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 9 : 1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 152.5/7.15$, 1.13 (ipso-Ph-C/meta-Ph-H, CH₃), 138.6/2.47, 1.68, 1.28, 1.07 (C-2/H-4, H-4', H-1, H-1'), 128.0/1.67, 1.60, 0.96 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 127.4/2.06, 1.60, 0.96 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 121.2/2.06, 0.96 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 119.6/1.67, 1.60 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 113.3/2.47, 1.68, 1.28, 1.07 (C-3/H-4, H-4', H-1, H-1'), 109.4/0.65, 0.49 (ipso-Cp-C/Si-CH₃), 101.3/2.06, 1.67, 0.65, 0.49 (ipso-Cp*-C/Cp*-CH₃, Si-CH₃), 87.9/7.36, 2.47, 1.68, 1.13 (C-5/ortho-Ph-H, H-4, H-4', CH₃), 36.8/1.07 (C-4/H-1').

NOE-DIFF (599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 9 : 1, 298K): Eingestrahlt bei $\delta = 7.36$ (ortho-Ph-H); Antwort bei $\delta = 7.15$ (meta-Ph-H), $\delta = 2.47$ (H-4), $\delta = 2.06$ (Cp*-CH₃), $\delta = 1.13$ (CH₃), $\delta = 0.96$ (Cp*-CH₃). Eingestrahlt bei $\delta = 6.59$ (Cp-H); Antwort bei $\delta = 6.20$ (H-2), $\delta = 6.06$ (schwach, Cp-H), $\delta = 5.28$ (stark, Cp-H). Eingestrahlt bei $\delta = 5.28$ (Cp-H); Antwort bei $\delta = 6.59$ (Cp-H), $\delta = 1.67$ (schwach, Cp*-CH₃), $\delta = 0.49$ (schwach, Si-CH₃). Eingestrahlt bei $\delta = 2.47$ (H-4); Antwort bei $\delta = 7.36$ (ortho-Ph-H), $\delta = 4.96$ (H-3), $\delta = 1.68$ (H-4'). Eingestrahlt bei $\delta = 2.06$ (Cp*-CH₃); Antwort bei $\delta = 7.36$ (ortho-Ph-H), $\delta = 6.06$ (schwach, Cp-H), $\delta = 0.96$ (schwach, Cp*-CH₃), $\delta = 0.65$ (Si-CH₃). Eingestrahlt bei $\delta = 1.60$ (Cp*-CH₃); Antwort bei $\delta = 1.07$ (schwach, H-1'), $\delta = 0.96$ (Cp*-CH₃). Eingestrahlt bei $\delta = 1.13$ (CH₃); Antwort bei $\delta = 7.36$ (stark, ortho-Ph-H), $\delta = 6.59$ (schwach, Cp-H), $\delta = 6.06$ (stark, Cp-H), $\delta = 4.96$ (stark, H-3), $\delta = 2.47$ (H-4). Eingestrahlt auf $\delta = 0.96$ (Cp*-CH₃); Antwort bei $\delta = 2.06$ (schwach, Cp*-CH₃), $\delta = 1.60$ (Cp*-CH₃).

**27 B**

$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 9 : 1, 298K): δ = 7.27 (m, 2H, ortho-Ph-H), 7.18 (m, 2H, meta-Ph-H), 7.04 (m, 1H, para-Ph-H), 6.24 (m, 1H, Cp-H), 5.94 (m, 1H, H-2), 5.91 (m, 1H, Cp-H), 5.13 (m, 1H, Cp-H), 5.04 (m, 1H, Cp-H), 4.94 (m, 1H, H-3), 2.67 (dd, 1H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz), 2.15, 1.77, 1.73, 1.70 (je s, je 3H, je Cp*-CH₃), 1.52 (dd, 1H, H-4', $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz), 1.31 (s, 3H, CH₃), 1.28 (m, 1H, H-1), 1.04 (dt, 1H, H-1', $^{2,3}J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz), 0.67, 0.50 (je s, je 3H, je Si-CH₃).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 9 : 1, 298K): δ = 149.6 (C, ipso-Ph-C), 137.9 (CH, C-2), 128.5 (C, Cp*-C-CH₃), 128.0 (CH, meta-Ph-CH, überlagert vom Lösungsmittelsignal), 126.4 (C, Cp*-C-CH₃), 126.3 (CH, ortho-Ph-CH), 126.1 (CH, para-Ph-CH), 122.3 (C, Cp*-C-CH₃), 119.0 (C, Cp*-C-CH₃), 118.0 (CH, Cp-C), 114.0 (CH, C-3), 112.7 (CH, Cp-C), 111.8 (CH, Cp-C), 110.7 (CH, Cp-C), 107.9 (C, ipso-Cp-C), 100.3 (C, ipso-Cp*-C), 89.9 (C, C-5), 44.3 (CH₂, C-1), 38.0 (CH₃, CH₃), 37.9 (CH₂, C-4), 14.6, 14.2, 11.8, 11.4 (je CH₃, je Cp*-CH₃), 0.0, -0.5 (je CH₃, je Si-CH₃).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 9 : 1, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.27/7.18$ (ortho-Ph-H/meta-Ph-H), 7.18/7.04 (meta-Ph-H/para-Ph-H), 6.24/5.13, 5.04 (Cp-H/Cp-H), 5.94/4.94, 1.28, 1.04 (H-2/H-3, H-1, H-1'), 5.91/5.13, 5.04 (Cp-H/Cp-H), 5.13/5.04 (Cp-H/Cp-H), 4.94/2.67, 1.52 (H-3/H-4, H-4'), 2.67/1.52 (H-4/H-4'), 1.28/1.04 (H-1/H-1').

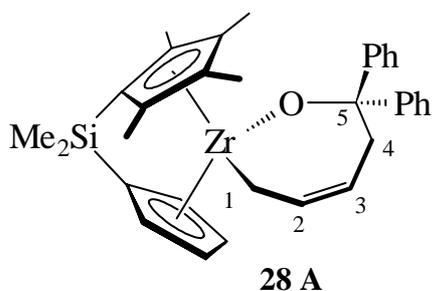
GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 9 : 1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 137.9/5.94$ (C-2/H-2), 128.0/7.18 (meta-Ph-C/meta-Ph-H), 126.3/7.27 (ortho-Ph-C/ortho-Ph-H), 126.1/7.04 (para-Ph-C/para-Ph-H), 118.0/6.24 (Cp-C/Cp-H), 114.0/4.94 (C-3/H-3), 112.7/5.04, 111.8/5.91, 110.7/5.13 (je Cp-C/Cp-H), 44.3/1.28, 1.04 (C-1/H-1, H-1'), 38.0/1.31 (CH₃/CH₃), 37.9/2.67, 1.52 (C-4/H-4, H-4'), 14.6/2.15, 14.2/1.70, 11.8/1.73, 11.4/1.77 (je Cp*-CH₃/Cp*-CH₃), 0.0/0.50, -0.5/0.67 (je Si-CH₃/Si-CH₃).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 9 : 1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 149.6/7.18$, 1.31 (ipso-Ph-C/meta-Ph-H, CH₃), 137.9/1.28, 1.04 (C-2/H-1, H-1'), 128.5/1.77, 1.73, 1.70 (ipso-Cp*-C/Cp*-CH₃), 128.0/7.27, 7.04 (meta-Ph-C/ortho-Ph-H, para-Ph-H), 126.4/2.15, 1.77, 1.73 (ipso-Cp*-C/Cp*-CH₃), 126.3/7.27 (ortho-Ph-C/ortho-Ph-H), 122.3/2.15, 1.73 (ipso-Cp*-C/Cp*-CH₃), 119.0/1.77, 1.70 (ipso-Cp*-C/Cp*-CH₃), 107.9/0.67, 0.50 (ipso-Cp-C/Si-CH₃), 100.3/2.15, 1.70, 0.67, 0.50 (ipso-Cp*-C/Cp*-CH₃, Si-CH₃), 89.9/7.27, 1.52, 1.31 (C-5/ortho-Ph-H, H-4', CH₃), 37.9/1.31 (C-4/CH₃).

NOE-DIFF (599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 9 : 1, 298K): Eingestrahlt bei $\delta = 7.27$ (ortho-Ph-H); Antwort bei $\delta = 5.91$ (stark, Cp-H), $\delta = 5.04$ (Cp-H), $\delta = 4.94$ (H-3), $\delta = 2.67$ (H-4). Eingestrahlt bei $\delta = 5.13$ (Cp-H); Antwort bei $\delta = 6.24$ (Cp-H), $\delta = 1.70$ (Cp*-CH₃), $\delta = 0.50$ (Si-CH₃). Eingestrahlt bei $\delta = 5.04$ (Cp-H); Antwort bei $\delta = 6.24$ (Cp-H), $\delta = 5.91$ (Cp-H). Eingestrahlt bei $\delta = 2.67$ (H-4); Antwort bei $\delta = 7.27$ (ortho-Ph-H), $\delta = 4.94$ (H-3), $\delta = 1.52$ (H-4'). Eingestrahlt bei $\delta = 2.15$ (Cp*-CH₃); Antwort bei $\delta = 5.91$ (schwach, Cp-H), $\delta = 1.73$ (Cp*-CH₃), $\delta = 0.67$ (Si-CH₃). Eingestrahlt bei $\delta = 1.77$ (Cp*-CH₃); Antwort bei $\delta = 1.04$ (schwach, H-1'). Eingestrahlt bei $\delta = 1.31$ (CH₃); Antwort bei $\delta = 7.27$ (stark, ortho-Ph-H), $\delta = 5.94$ (schwach, H-2), $\delta = 2.67$ (H-4), $\delta = 1.73$ (stark, Cp*-CH₃).

9.7.3 Insertion von Benzophenon in Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium, Generierung von **28**

Zu einer Lösung von 18.0 mg (0.05 mmol) Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium (**20**) in ca 0.9 ml Benzol-d₆ und ca. 0.1 ml THF-d₈ gibt man 9.10 mg (0.05 mmol) Benzophenon. Man beläßt eine Stunde bei Raumtemperatur, dann wird die Lösung NMR-spektroskopisch vermessen. Man erkennt zwei Isomere **A** und **B** im Verhältnis von ca. 80 : 20.



¹H-NMR (599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 9 : 1, 298K): $\delta = 7.38$ (m, 2H, ortho-Ph-H), 7.33 (m, 2H, ortho-Ph-H), 7.12 (m, 2H, meta-Ph-H), 7.05 (m, 2H, meta-Ph-H), 6.94 (m, 1H, para-Ph-H), 6.92 (m, 1H, para-Ph-H), 6.44 (m, 1H, Cp-H), 6.19 (m, 1H, Cp-H), 5.99 (q, 1H, H-2, ³J_{HH} = 9.5 Hz), 5.54 (m, 1H, Cp-H), 5.13 (m, 1H, Cp-H), 4.81 (m, 1H, H-3), 3.27 (m, 1H, H-4), 2.13 (s, 3H, Cp*-CH₃), 1.89 (m, 1H, H-4'), 1.68

(2s, je 3H, je Cp*-CH₃), 1.31 (m, 1H, H-1), 1.05 (m, 1H, H-1'), 1.04 (s, 3H, Cp*-CH₃), 0.72, 0.55 (je s, je 3H, je Si-CH₃).

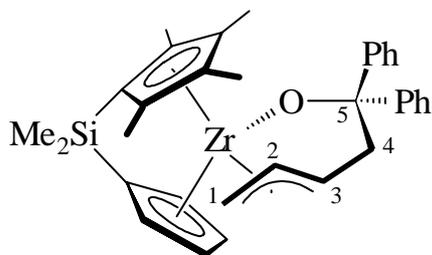
¹³C-{¹H}-NMR (150.8 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 9 : 1, 298K): $\delta = 152.3$ (C, ipso-Ph-C), 149.3 (C, ipso-Ph-C), 137.7 (CH, C-2), 130.3 (C, Cp*-C-CH₃), 128.0, 127.6 (je CH, je Ph-CH, teilweise überlagert vom Lösungsmittelsignal), 126.7, 126.6, 126.1, 125.8 (je CH, je Ph-CH), 125.7, 123.4, 118.5 (je C, je Cp*-C-CH₃), 119.1 (CH, Cp-C), 114.0 (CH, C-3), 112.9, 112.1, 110.9 (je CH, je Cp-C), 108.1 (C, ipso-Cp-C), 100.2 (C, ipso-Cp*-C), 93.4 (C, C-5), 45.4 (CH₂, C-1), 36.0 (CH₂, C-4), 14.7, 14.3, 11.5, 10.9 (je CH₃, je Cp*-CH₃), 0.3, -0.9 (je CH₃, je Si-CH₃).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 9 : 1, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.38/7.05$, 7.33/7.12 (je ortho-Ph-H/meta-Ph-H), 7.12/6.94, 7.05/6.92 (je meta-Ph-H/para-Ph-H), 6.44/6.19, 5.54, 5.13 (Cp-H/Cp-H), 6.19/5.54, 5.13 (Cp-H/Cp-H), 5.99/4.81, 1.31, 1.05 (H-2/H-3, H-1, H-1'), 5.54/5.13 (Cp-H/Cp-H), 4.81/3.27, 1.89 (H-3/H-4, H-4'), 3.27/1.89 (H-4/H-4'), 1.31/1.05 (H-1/H-1').

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 9 : 1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 137.7/5.99$ (C-2/H-2), 128.0/7.12, 127.6/7.05 (je meta-Ph-C/meta-Ph-H), 126.7/7.38, 126.6/7.33 (je ortho-Ph-C/ortho-Ph-H), 126.1/6.92, 125.8/6.94 (je para-Ph-C/para-Ph-H), 119.1/6.44 (Cp-C/Cp-H), 114.0/4.81 (C-3/H-3), 112.9/5.54, 112.1/6.19, 110.9/5.13 (je Cp-C/Cp-H), 45.4/1.31, 1.05 (C-1/H-1, H-1'), 36.0/3.27, 1.89 (C-4/H-4, H-4'), 14.7/2.13, 14.3/1.68, 10.9/1.04 (je Cp*-CH₃/Cp*-CH₃) (weitere Kreuzsignale werden nicht beobachtet).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 9 : 1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 152.3/7.05$, 149.3/7.12 (je ipso-Ph-C/meta-Ph-H), 137.7/1.05 (C-2/H-1'), 130.3/1.68, 1.04 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 125.7/2.13, 1.68, 1.04 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 123.4/2.13, 1.04 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 118.5/1.68 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 114.0/1.05 (C-3/H-1'), 108.1/0.72, 0.55 (ipso-Cp-C/Si-CH₃), 100.2/2.13, 1.68, 0.72, 0.55 (ipso-Cp*-C/Cp*-CH₃, Si-CH₃) (weitere Kreuzsignale werden nicht beobachtet).

NOE-DIFF (599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 9 : 1, 298K): Eingestrahlt bei $\delta = 2.13$ (Cp*-CH₃); Antwort bei $\delta = 7.38$ (ortho-Ph-H), $\delta = 6.19$ (Cp-H), $\delta = 1.04$ (Cp*-CH₃), $\delta = 0.72$ (Si-CH₃). Eingestrahlt bei $\delta = 1.68$ (Cp*-CH₃); Antwort bei $\delta = 5.13$ (Cp-H), $\delta = 1.04$ (Cp*-CH₃), $\delta = 0.55$ (Si-CH₃). Eingestrahlt bei $\delta = 1.04$ (Cp*-CH₃); Antwort bei $\delta = 7.38$ (ortho-Ph-H), $\delta = 5.99$ (schwach, H-2), $\delta = 2.13$ (Cp*-CH₃), $\delta = 1.89$ (schwach, H-4'), $\delta = 1.68$ (stark, Cp*-CH₃), $\delta = 1.31$ (stark, H-1).



28 B

¹H-NMR (599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 9 : 1, 298K): $\delta = 7.66$, 7.49 (je m, je 2H, je ortho-Ph-H), 7.28 (m, 1H, para-Ph-H), 7.19, 7.07 (je m, je 2H, je meta-Ph-H), 6.89 (m, 1H, para-Ph-H), 5.48, 5.47 (je m, je 1H, je Cp-H), 5.17 (ddd, 1H, H-3, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz), 4.87 (m, 1H, Cp-H), 4.74 (m, 1H, H-2), 4.22 (m, 1H, Cp-H), 3.69 (dd, 1H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz), 2.31 (s, 3H, Cp*-CH₃), 1.86 (m, 1H, H-1), 1.62, 1.61 (je s, je 3H, je Cp*-CH₃), 1.56 (m, 1H, H-4'), 1.39 (s, 3H, Cp*-CH₃), 1.26 (m, 1H, H-1'), 0.69, 0.50 (je s, je 3H, je Si-CH₃).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 9 : 1, 298K): δ = 152.2, 138.3 (je C, je ipso-Ph-C), 132.2, 130.1, 128.4, 127.5 (je CH, je Ph-CH), 127.0, 126.9 (je C, je Cp*-C-CH₃), 126.2, 125.8 (je CH, je Ph-CH), 121.1 (CH, Cp-C), 119.0 (C, Cp*-C-CH₃), 114.2, 113.7 (je CH, je Cp-C), 111.8 (C, Cp*-C-CH₃), 108.2 (CH, C-3), 107.7 (CH, Cp-C), 106.2 (CH, C-2), 102.5, 99.0 (je C, ipso-Cp-C und ipso-Cp*-C), 96.2 (C, C-5), 44.9 (CH₂, C-4), 43.9 (CH₂, C-1), 15.1, 14.6, 12.1, 11.9 (je CH₃, je Cp*-CH₃), 0.3, -0.7 (je CH₃, je Si-CH₃).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 9 : 1, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H}$ = 7.66/7.19, 7.49/7.07 (je ortho-Ph-H/meta-Ph-H), 7.28/7.19 (para-Ph-H/meta-Ph-H), 7.07/6.89 (meta-Ph-H/para-Ph-H), 5.48/5.47, 4.87, 4.22 (Cp-H/Cp-H), 5.47/4.87, 4.22 (Cp-H/Cp-H), 5.17/4.74, 3.69, 1.56 (H-3/H-2, H-4, H-4'), 4.87/4.22 (Cp-H/Cp-H), 4.74/1.86, 1.26 (H-2/H-1, H-1'), 3.69/1.56 (H-4/H-4'), 1.86/1.26 (H-1/H-1').

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 9 : 1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H}$ = 132.3/7.28 (para-Ph-C/para-Ph-H), 130.1/7.66 (ortho-Ph-C/ortho-Ph-H), 128.4/7.19 (meta-Ph-C/meta-Ph-H), 121.1/5.47, 114.2/4.87, 107.7/5.48 (je Cp-C/Cp-H) (weitere Kreuzsignale werden nicht beobachtet).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 9 : 1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H}$ = 152.2/7.07, 138.3/7.19 (je ipso-Ph-C/meta-Ph-H), 127.0/1.62, 1.61, 1.39 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 126.9/2.31, 1.61, 1.39 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 119.0/2.31, 1.39 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 111.8/1.62, 1.61 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 102.5/0.69, 0.50 (ipso-Cp-C/Si-CH₃), 99.0/2.31, 1.62, 0.69, 0.50 (ipso-Cp*-C/Cp*-CH₃ und Si-CH₃) (weitere Kreuzsignale werden nicht beobachtet).

NOE-DIFF (599.9 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 9 : 1, 298K): Eingestrahlt bei δ = 2.31 (Cp*-CH₃), Antwort bei δ = 7.49 (ortho-Ph-H), δ = 1.39 (Cp*-CH₃), δ = 0.69 (Si-CH₃). Eingestrahlt bei δ = 1.62 (Cp*-CH₃), Antwort bei δ = 4.87 (Cp-H), δ = 4.74 (schwach, H-2), δ = 1.26 (H-1'), δ = 0.50 (Si-CH₃). Eingestrahlt bei δ = 1.61 (Cp*-CH₃), Antwort bei δ = 4.74 (stark, H-2), δ = 1.39 (Cp*-CH₃), δ = 1.26 (H-1'), δ = 0.69 (Si-CH₃). Eingestrahlt bei δ = 1.39 (Cp*-CH₃), Antwort bei δ = 2.31 (Cp*-CH₃).

9.8 Insertion von Iminen in (Butadien)zirconium-Verbindungen

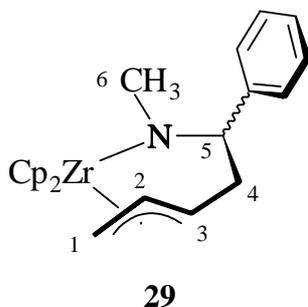
9.8.1 Reaktion von (Butadien)zirconocen mit Benzylidenmethylamin, Darstellung von **29**

Zu einer Lösung von 0.55 g (2.00 mmol) (Butadien)zirconocen (**19**) in 50 ml Toluol werden 0.24 g (2.00 mmol) Benzylidenmethylamin²⁷ gegeben. Die Reaktionsmischung wird 40 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel wird entfernt, der zurückgebliebene Feststoff wird in 30 ml Pentan suspendiert, abfiltriert, zweimal mit je 20 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 0.52 g (1.30 mmol, 65 %) eines gelben Pulvers, Smp. = 194°C. Röntgenfähige Kristalle der Verbindung konnten durch langsames Abdampfen einer Dichlormethanolösung erhalten werden. NMR-spektroskopisch kann nur eines der möglichen Diastereomere nachgewiesen werden.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3088 w, 2897 w, 2840 m, 2754 s, 1450 m, 1004 s, 999 s, 979 s, 877 m, 804 vs, 763 s, 703 s cm^{-1} .

CHN [C₂₂H₂₅NZr]

Berechnet:	C	66.95	H	6.38	N	3.55
Gefunden:	C	65.00	H	6.88	N	3.15



¹H-NMR (599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ = 7.25 (pt, 2H, meta-Ph-H), 7.14 (pt, 1H, para-Ph-H), 7.12 (pd, 2H, ortho-Ph-H), 5.87 (s, 5H, Cp-H), 5.82 (s, 5H, Cp-H), 5.80 (m, 1H, H-2), 5.03 (m, 1H, H-3), 4.60 (dd, 1H, H-5, ³J_{HH} = 11.5 Hz, ³J_{HH} = 4.5 Hz), 2.41 (m, 1H, H-4), 2.24 (s, 3H, H-6), 2.19 (dd, 1H, H-1, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ²J_{HH} = 2.5 Hz), 1.89 (dd, 1H, H-1', ³J_{HH} = 14.5 Hz, ²J_{HH} = 2.5 Hz), 1.72 (m, 1H, H-4').

¹³C-¹H-NMR (150.8 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ = 148.1 (C, ipso-Ph-C), 128.3 (CH, meta-Ph-C), 127.2 (CH, ortho-Ph-C), 126.4 (CH, para-Ph-C), 124.7 (CH, C-2), 110.5 (CH, C-3), 108.4 (CH, Cp-C), 106.6 (CH, Cp-C), 96.4 (CH, C-5), 46.6 (CH₂, C-4), 45.6 (CH₃, C-6), 42.9 (CH₂, C-1).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H}$ = 7.25/7.14, 7.12 (meta-Ph-H/para-Ph-H, ortho-Ph-H), 5.80/5.03, 2.19, 1.89 (H-2/H-3, H-1, H-1'), 5.03/2.41,

²⁷ Benzylidenmethylamin, ACROS, über Molsieb 4Å gerührt und unter Schutzgas umkondensiert.

1.72 (H-3/H-4, H-4'), 4.60/2.41, 1.72 (H-5/H-4, H-4'), 2.41/1.72 (H-4/H-4'), 2.19/1.89 (H-1/H-1').

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 128.3/7.25$ (meta-Ph-C/meta-Ph-H), 127.2/7.12 (ortho-Ph-C/ortho-Ph-H), 126.4/7.14 (para-Ph-C/para-Ph-H), 124.7/5.80 (C-2/H-2), 110.5/5.03 (C-3/H-3), 108.4/5.87, 106.6/5.82 (Cp-C/Cp-H), 96.4/4.60 (C-5/H-5), 46.6/2.41, 1.72 (C-4/H-4, H-4'), 45.6/2.24 (C-6/H-6), 42.9/2.19, 1.89 (C-1/H-1, H-1').

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 148.1/7.25$, 1.72 (ipso-Ph-C/meta-Ph-H, H-4'), 128.3/7.14, 7.12 (meta-Ph-C/para-Ph-H, ortho-Ph-H), 127.2/7.25, 7.14, 4.60 (ortho-Ph-C/meta-Ph-H, para-Ph-H, H-5), 126.4/7.25, 7.12 (para-Ph-C/meta-Ph-H, ortho-Ph-H), 124.7/1.72 (C-2/H-4'), 110.5/2.19, 1.89, 1.72 (C-3/H-1, H-1', H-4'), 108.4/5.87, 106.6/5.82 (je Cp-C/Cp-H), 96.4/7.12, 2.24, 1.72 (C-5/ortho-Ph-H, H-6, H-4'), 46.6/5.80, 4.60 (C-4/H-2, H-5), 45.6/2.41 (C-6/H-4), 42.9/5.03 (C-1/H-3).

9.8.2 Reaktion von Benzylcyclopentylidenamin mit (Butadien)zirconocen, Darstellung von **30**

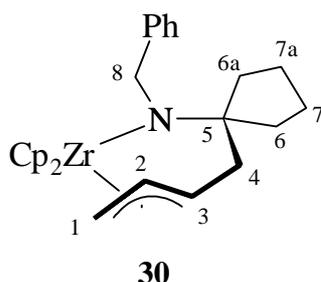
Zu einer Lösung von 1.38 g (5.00 mmol) (Butadien)zirconocen (**19**) in 120 ml Toluol tropft man 0.87 g (5.00 mmol) Benzylcyclopentylidenamin²⁸ und rührt für zwei Tage bei Raumtemperatur. Man entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum, wäscht den Rückstand mehrere Male mit Pentan oder Diethylether, trocknet erneut im Ölpumpenvakuum und versetzt mit wenig Toluol. Lagerung bei -20°C für zwei bis drei Tage liefert das Produkt in kristalliner Form. Einengen und erneute Lagerung bei -20°C liefert eine zweite Produktfraktion. Gesamtausbeute: 1.82 g (81%), Smp. 130°C. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten toluolischen Lösung erhalten werden.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3072$ w, 2951 m, 2863 m, 2792 w, 1575 w, 1446 m, 1087 m, 1017 s, 803 vs, 736 s cm⁻¹.

CHN [C₂₆H₃₁NZr]

Berechnet:	C	69.59	H	6.96	N	3.12
Gefunden:	C	67.94	H	6.62	N	2.50

²⁸ Benzylcyclopentylidenamin: Erhalten durch Kondensation von je 50.0 mmol Cyclopentanon und Benzylamin über aktiviertem Molsieb 4Å in Toluol. Reinigung durch Destillation unter Schutzgas (105°C/0.5 mbar).



$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 273K²⁹): δ = 7.34 (pd, 2H, ortho-Ph-H), 7.29 (pt, 2H, meta-Ph-H), 7.15 (pt, 1H, para-Ph-H), 5.83 (dt, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 5.81 (s, 5H, Cp-H), 5.66 (s, 5H, Cp-H), 4.87 (ddd, 1H, H-3, $^3J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz), 4.41 (d, AB, 1H, H-8, $^2J_{\text{HH}} = 18.5$ Hz), 3.91 (d, AB, 1H, H-8', $^2J_{\text{HH}} = 18.5$ Hz), 2.44 (dd, 1H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz), 2.22 (dd, 1H, H-1, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz), 1.88 (dd, 1H, H-1', $^3J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz), 1.77 (m, 1H, H-6), 1.68 (m, 1H, H-4'), 1.65 bis 1.50 (m, 3H, H-6' und H-7, H-7_a), 1.45 bis 1.27 (m, 2H, H-7' und H-7_a'), 1.09 bis 0.93 (m, 2H, H-6_a und H-6_a').

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, CD_2Cl_2 , 273K): δ = 148.6 (C, ipso-Ph-C), 127.5 (CH, meta-Ph-C), 127.2 (CH, ortho-Ph-C), 125.3 (CH, C-2), 124.8 (CH, para-Ph-C), 109.4 (CH, C-3), 108.1 (CH, Cp-C), 106.2 (CH, Cp-C), 97.2 (C, C-5), 55.8 (CH₂, C-8), 44.9 (CH₂, C-1), 44.0 (CH₂, C-4), 40.7 (CH₂, C-6), 29.6 (CH₂, C-6_a), 23.5 (CH₂, C-7), 21.1 (CH₂, C-7_a).

$(^1\text{H}\text{-}^{15}\text{N})\text{-GHMQC}$ (599.9 MHz/60.0 MHz, CD_2Cl_2 , 273K), : $\delta^1\text{H}/\delta^{15}\text{N} = 4.41, 3.91/-279.5$.

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.34/7.29$ (ortho-Ph-H/meta-Ph-H), 7.29/7.15 (meta-Ph-H/para-Ph-H), 5.83/4.87, 2.22, 1.88 (H-2/H-3, H-1, H-1'), 4.87/2.44, 1.68 (H-3/H-4, H-4'), 4.41/3.91 (H-8/H-8'), 2.44/1.68 (H-4/H-4'), 2.22/1.88 (H-1/H-1').

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 127.5/7.29$ (meta-Ph-C/meta-Ph-H), 127.2/7.34 (ortho-Ph-C/ortho-Ph-H), 124.8/7.15 (para-Ph-C/para-Ph-H), 125.3/5.83 (C-2/H-2), 108.1/5.66, 106.2/5.81 (Cp-C/Cp-H), 55.8/4.41, 3.91 (C-8/H-8, H-8'), 44.9/2.22, 1.88 (C-1/H-1, H-1'), 44.0/2.44, 1.68 (C-4/H-4, H-4'), 40.7/1.01 (C-6_a/H-6_a), 29.6/1.77, 1.63 (C-6/H-6, H-6'), 23.5/1.40 (C-7/H-7), 21.1/1.57 (C-7_a/H-7_a) (weitere Kreuzsignale konnten nicht aufgelöst werden).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 148.6/7.29$, 4.41, 3.91 (ipso-Ph-C/meta-Ph-H, H-8, H-8'), 127.2/7.15, 4.41, 3.91 (ortho-Ph-C/para-Ph-H, H-8, H-8'), 125.3/1.68 (C-2/H-4'), 109.4/2.44, 2.22, 1.88, 1.68 (C-3/H-4, H-1, H-1', H-4'), 108.1/5.66, 106.2/5.81 (je Cp-C/Cp-H), 97.2/4.41, 3.91, 1.68 (C-5/H-8, H-8', H-4'), 55.8/7.34 (C-8/

²⁹ Die Messung bei tiefer Temperatur ist notwendig, um die Dynamiken des Cyclopentans und des Benzylsubstituenten auszufrieren.

ortho-Ph-H), 44.0/5.83, 1.07 (C-4/H-2, H-6_a'), 40.7/1.63 (C-6/H-7), 29.6/1.63 (C-6_a/H-7), 23.5/1.63 (C-7/H-6'), 21.1/1.07 (C-7_a/H-6_a).

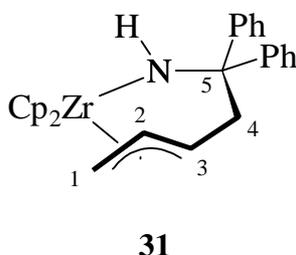
9.8.3 Reaktion von Benzophenonimin mit (Butadien)zirconocen, Darstellung von 31

Zu einer Lösung von 1.38 g (5.00 mmol) (Butadien)zirconocen (**19**) in 150 ml Toluol tropft man 0.91 g (5.00 mmol) Benzophenonimin³⁰. Man rührt für 7 Stunden bei Raumtemperatur und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Der feste Rückstand wird mit ca. 100 ml Pentan versetzt und über Nacht gerührt. Das Produkt wird daraufhin als hellgelbes Pulver auf einer Fritte isoliert und mit zweimal je 30 ml Pentan gewaschen. Ausbeute: 1.69 g (74%), Smp. 129°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3052 s, 2936 m, 2912 s, 2849 m, 1643 s, 1604 s, 1576 s, 1493 , 1450 s, 1228 m, 1173 s, 1064 s, 1020 s, 800 vs, 712 s, 611 s cm⁻¹.

CHN [C₂₇H₂₇NZr]

Berechnet:	C	71.00	H	5.96	N	3.07
Gefunden:	C	71.14	H	5.93	N	2.93



¹H-NMR (599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ = 7.47 bis 7.06 (m, 10H, Ph-H), 5.85 (s, 5H, Cp-H), 5.43 (dt, 1H, H-2, ³J_{HH} = 14.8 Hz, ³J_{HH} = 8.1 Hz), 5.26 (s, 5H, Cp-H), 5.08 (ddd, 1H, H-3, ³J_{HH} = 14.8 Hz, ³J_{HH} = 11.2 Hz, ³J_{HH} = 3.8 Hz), 3.22 (dd, 1H, H-4, ³J_{HH} = 3.8 Hz, ²J_{HH} = 12.7 Hz), 2.16 (dd, 1H, H-1, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ²J_{HH} = 3.2 Hz), 1.97 (dd, 1H, H-1', ³J_{HH} = 14.8 Hz, ²J_{HH} = 3.2 Hz), 1.71 (br, 1H, NH), 1.45 (dd, 1H, H-4', ³J_{HH} = 11.2 Hz, ²J_{HH} = 12.7 Hz).

¹³C-¹H-NMR (150.8 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ = 155.4, 151.6 (je C, je ipso-Ph-C), 128.2, 127.8, 127.5, 126.1, 125.7, 125.6 (je CH, je Ph-C), 124.8 (CH, C-2), 114.2 (CH, C-3), 108.6 (CH, Cp-C), 106.3 (CH, Cp-C), 97.3 (C, C-5), 47.6 (CH₂, C-4), 41.2 (CH₂, C-1).

(¹H-¹⁵N)-GHMOC (599.9 MHz/60.0 MHz, CD₂Cl₂, 273K), : $\delta^1\text{H}/\delta^{15}\text{N}$ = 1.71/-254.3 (d, ¹J_{HN} = 62 Hz).

³⁰ Benzophenonimin, Aldrich, über Molsieb 4Å gerührt und unter Schutzgas umkondensiert.

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 5.43/5.08, 2.16, 1.97$ (H-2/H-3, H-1, H-1'), $5.08/3.22, 1.45$ (H-3/H-4, H-4'), $3.22/1.45$ (H-4/H-4'), $2.16/1.97$ (H-1/H-1').

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 124.8/5.43$ (C-2/H-2), $114.2/5.08$ (C-3/H-3), $108.6/5.85, 106.3/5.26$ (je Cp-C/Cp-H), $47.6/3.22, 1.45$ (C-4/H-4, H-4'), $41.2/2.16, 1.97$ (C-1/H-1, H-1').

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 155.4/7.19, 1.45$ (ipso-Ph-C/Ph-H, H-4'), $151.6/7.31, 3.22, 1.45$ (ipso-Ph-C/Ph-H, H-4, H-4'), $124.8/3.22, 2.16, 1.45$ (C-2/H-4, H-1, H-4'), $114.2/3.22, 2.16, 1.97, 1.45$ (C-3/H-4, H-1, H-1', H-4'), $97.3/7.26, 7.14, 3.22, 1.45$ (C-5/Ph-H, H-4, H-4'), $47.6/5.43, 5.08, 1.71$ (C-4/H-2, H-3, NH), $41.2/5.43, 5.08$ (C-1/H-2, H-3).

9.8.4 Reaktion von Benzylidenbenzylamin mit (Butadien)zirconocen, Darstellung von 32

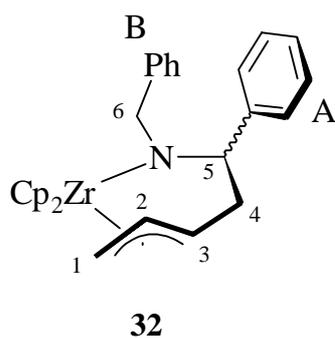
Zu einer Lösung von 2.76 g (10.0 mmol) (Butadien)zirconocen (**19**) in 200 ml Toluol gibt man 1.97 g (10.0 mmol) Benzylidenbenzylamin³¹. Die Mischung wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt, dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 100 ml Pentan über Nacht aufgerührt, wobei das Produkt als gelbes Pulver anfällt. Nach Filtration und Waschen mit Diethylether verbleiben 2.12 g (45%), Smp. 114°C. NMR-spektroskopisch kann nur eines der möglichen Diastereomere nachgewiesen werden. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten toluolischen Lösung erhalten werden.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3078 \text{ w}, 3024 \text{ w}, 2892 \text{ m}, 2831 \text{ m}, 2796 \text{ m}, 2767 \text{ m}, 1598 \text{ m}, 1570 \text{ s}, 1489 \text{ s}, 1450 \text{ s}, 1344 \text{ s}, 1261 \text{ s}, 1190 \text{ m}, 1024 \text{ vs}, 875 \text{ m}, 811 \text{ vs}, 740 \text{ vs}, 702 \text{ s cm}^{-1}$.

CHN [C₂₈H₂₉NZr]

Berechnet:	C	71.44	H	6.21	N	2.98
Gefunden:	C	71.21	H	6.32	N	2.66

³¹ Benzylidenbenzylamin, Aldrich, über Molsieb 4Å gerührt und unter Schutzgas umkondensiert.



$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 253K³²): δ = 7.34 (pt, 2H, meta-Ph- \underline{H}_B), 7.24 (pt, 2H, meta-Ph- \underline{H}_A), 7.18 (m, 4H, para-Ph- \underline{H}_A , para-Ph- \underline{H}_B , ortho-Ph- \underline{H}_B), 7.01 (pd, 2H, ortho-Ph- \underline{H}_A), 6.06 (m, 1H, $\underline{H-2}$), 5.83 (s, 5H, Cp- \underline{H}), 5.80 (s, 5H, Cp- \underline{H}), 5.67 (m, 1H, $\underline{H-3}$), 4.91 (d, 1H, $\underline{H-5}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 4.24 (d, AB, 1H, $\underline{H-6}$, $^2J_{\text{HH}} = 17.2$ Hz), 3.48 (d, AB, 1H, $\underline{H-6'}$, $^2J_{\text{HH}} = 17.2$ Hz), 2.39 bis 2.28 (m, 3H, $\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$, $\underline{H-1}$), 1.88 (m, 1H, $\underline{H-1'}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150.8 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): δ = 146.9 (C, ipso-Ph- \underline{C}_A), 142.4 (C, ipso-Ph- \underline{C}_B), 128.1 (CH, meta-Ph- \underline{C}_B), 127.9 (CH, meta-Ph- \underline{C}_A), 127.6 (CH, ortho-Ph- \underline{C}_A), 127.5 (CH, ortho-Ph- \underline{C}_B), 126.9 (CH, $\underline{C-2}$), 126.2 (CH, para-Ph- \underline{C}_A), 125.7 (CH, para-Ph- \underline{C}_B), 112.7 (CH, $\underline{C-3}$), 108.4 (CH, Cp- \underline{C}), 106.7 (CH, Cp- \underline{C}), 88.4 (CH, $\underline{C-5}$), 60.0 (CH_2 , $\underline{C-6}$), 44.0 (CH_2 , $\underline{C-1}$), 40.9 (CH_2 , $\underline{C-4}$).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.34/7.18$ (meta-Ph- \underline{H}_B /para-Ph- \underline{H}_B , ortho-Ph- \underline{H}_B), 7.24/7.18, 7.01 (meta-Ph- \underline{H}_A /para-Ph- \underline{H}_A , ortho-Ph- \underline{H}_A), 6.06/5.67, 2.30, 1.88 ($\underline{H-2}/\underline{H-3}$, $\underline{H-1}$, $\underline{H-1'}$), 5.67/2.33 ($\underline{H-3}/\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$), 4.91/2.33 ($\underline{H-5}/\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$), 4.24/3.48 ($\underline{H-6}/\underline{H-6'}$), 2.30/1.88 ($\underline{H-1}/\underline{H-1'}$).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 128.1/7.34$ (meta-Ph- \underline{C}_B /meta-Ph- \underline{H}_B), 127.9/7.24 (meta-Ph- \underline{C}_A /meta-Ph- \underline{H}_A), 127.6/7.01 (ortho-Ph- \underline{C}_A /ortho-Ph- \underline{H}_A), 127.5/7.16 (ortho-Ph- \underline{C}_B /ortho-Ph- \underline{H}_B), 126.9/6.06 ($\underline{C-2}/\underline{H-2}$), 126.2/7.19 (para-Ph- \underline{C}_A /para-Ph- \underline{H}_A), 112.7/5.67 ($\underline{C-3}/\underline{H-3}$), 108.4/5.80, 106.7/5.83 (je Cp- $\underline{C}/\text{Cp-}\underline{H}$), 88.4/4.91 ($\underline{C-5}/\underline{H-5}$), 60.0/4.42, 3.48 ($\underline{C-6}/\underline{H-6}$, $\underline{H-6'}$), 44.0/2.30, 1.88 ($\underline{C-1}/\underline{H-1}$, $\underline{H-1'}$), 40.9/2.33 ($\underline{C-4}/\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 253K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 146.9/7.24$, 4.91, 2.39 bis 2.28 (ipso-Ph- \underline{C}_A /meta-Ph- \underline{H}_A , $\underline{H-5}$, $\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$), 142.4/7.34, 4.24, 3.48 (ipso-Ph- \underline{C}_B /meta-Ph- \underline{H}_B , $\underline{H-6}$, $\underline{H-6'}$), 128.1/7.16 (meta-Ph- \underline{C}_B /ortho-Ph- \underline{H}_B), 127.6/7.19, 4.91 (ortho-Ph- \underline{C}_A /para-Ph- \underline{H}_A , $\underline{H-5}$), 127.5/7.22, 4.24, 3.48 (ortho-Ph- \underline{C}_B /para-Ph- \underline{H}_B , $\underline{H-6}$, $\underline{H-6'}$), 126.9/2.32, 1.88 ($\underline{C-2}/\underline{H-1}$, $\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$, $\underline{H-1'}$), 126.2/7.01 (para-Ph- \underline{C}_A /ortho-Ph- \underline{H}_A), 125.7/7.34, 7.16 (para-Ph- \underline{C}_B /meta-Ph- \underline{H}_B , ortho-Ph- \underline{H}_B), 112.7/4.91, 2.32 ($\underline{C-3}/\underline{H-5}$, $\underline{H-1}$, $\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$), 108.4/5.80, 106.7/5.83 (je Cp- $\underline{C}/\text{Cp-}\underline{H}$), 88.4/7.01, 4.24, 3.48, 2.39 bis 2.28 ($\underline{C-5}/\text{ortho-Ph-}\underline{H}_A$, $\underline{H-6}$, $\underline{H-6'}$, $\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$), 60.0/7.16, 4.91 ($\underline{C-6}/\text{ortho-Ph-}\underline{H}_B$, $\underline{H-5}$), 44.0/6.06, 5.67 ($\underline{C-1}/\underline{H-2}$, $\underline{H-3}$), 40.9/6.06, 5.67, 4.91 ($\underline{C-4}/\underline{H-2}$, $\underline{H-3}$, $\underline{H-5}$).

³² Die Messung bei tiefer Temperatur ist notwendig, um die Dynamik des Benzylsubstituenten auszufrieren.

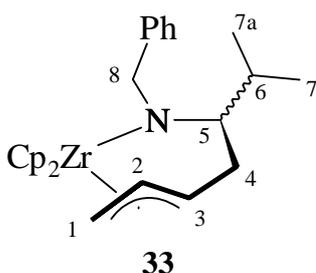
9.8.5 Reaktion von Benzylisobutylidenamin mit (Butadien)zirconocen, Darstellung von **33**

Zu einer Lösung von 1.38 g (5.0 mmol) (Butadien)zirconocen (**19**) in 120 ml Toluol gibt man 0.81 g (5.0 mmol) Benzylisobutylidenamin³³. Man rührt zwei Tage bei Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und versetzt den Rückstand mit 100 ml Pentan. Erneutes Rühren über Nacht liefert das Produkt als gelbes Pulver, das auf einer Fritte isoliert, mehrmals mit je 30 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Man erhält 1.73 g (79%), Smp. 149°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3091$ m, 2999 m, 2920s, 2868 s, 1611 w, 1446 s, 1242 w, 1091 s, 1018 s, 808 vs, 735 vs, 702 s cm^{-1} .

CHN [C₂₅H₃₁NZr]

Berechnet:	C	68.75	H	7.15	N	3.21
Gefunden:	C	65.79	H	7.13	N	2.49



¹H-NMR (599.9 MHz, CD₂Cl₂, 243K³⁴): $\delta = 7.30$ (m, 3H, meta-Ph-H, para-Ph-H), 7.15 (m, 2H, ortho-Ph-H), 5.88 (m, 1H, H-2), 5.86 (s, 5H, Cp-H), 5.71 (s, 5H, Cp-H), 5.13 (m, 1H, H-3), 4.34 (d, AB, 1H, H-8, ²J_{HH} = 17.2 Hz), 4.15 (d, AB, 1H, H-8', ²J_{HH} = 17.2 Hz), 3.69 (dd, 1H, H-5, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 3.0 Hz), 2.18 (m, 2H, H-4, H-1), 1.94 (m, 1H, H-6), 1.77 (m, 1H, H-4'), 1.71 (m, 1H, H-1'), 0.88 (d, 3H, H-7, ³J_{HH} = 7.2 Hz), 0.47 (d, 3H, H-7_a, ³J_{HH} = 7.2 Hz).

¹³C-¹H-NMR (150.8 MHz, CD₂Cl₂, 243K): $\delta = 142.3$ (C, ipso-Ph-C), 127.8 (CH, meta-Ph-C), 127.5 (CH, ortho-Ph-C), 126.4 (CH, para-Ph-C), 125.5 (CH, C-2), 112.8 (CH, C-3), 108.1 (CH, Cp-C), 106.6 (CH, Cp-C), 87.7 (CH, C-5), 59.8 (CH₂, C-8), 44.2 (CH₂, C-1), 34.2 (CH₂, C-4), 27.9 (CH, C-6), 22.6 (CH₃, C-7_a), 18.1 (CH₃, C-7).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 243K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.30/7.15$ (meta-Ph-H/ortho-Ph-H), 5.88/5.13, 2.18, 1.71 (H-2/H-3, H-1, H-1'), 5.13/2.18, 1.77 (H-3/H-4, H-4'), 4.34/4.15 (H-8/H-8'), 3.69/2.18, 1.94, 1.77 (H-5/H-4, H-6, H-4'), 2.18/1.77, 1.71 (H-4/H-4', H-1/H-1'), 1.94/0.88, 0.47 (H-6/H-7, H-7_a).

³³ Isobutylidenbenzylamin: Erhalten durch Kondensation von je 50.0 mmol Isobutyraldehyd und Benzylamin über aktiviertem Molsieb 4Å in Toluol. Reinigung durch Destillation unter Schutzgas (72°C/0.5 mbar).

³⁴ Die Messung bei tiefer Temperatur ist notwendig, um die Dynamiken des Isopropylrestes und des Benzylsubstituenten auszufrieren.

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 243K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 127.8/7.30$ (meta-Ph-C/meta-Ph-H), 127.5/7.15 (ortho-Ph-C/ortho-Ph-H), 126.4/7.30 (para-Ph-C/para-Ph-H), 125.5/5.88 (C-2/H-2), 112.8/5.13 (C-3/H-3), 108.1/5.71, 106.6/5.86 (je Cp-C/Cp-H), 87.7/3.69 (C-5/H-5), 59.8/4.34, 4.15 (C-8/H-8, H-8'), 44.2/2.18, 1.71 (C-1/H-1, H-1'), 34.2/2.18, 1.77 (C-4/H-4, H-4'), 27.9/1.94 (C-6/H-6), 22.6/0.47 (C-7'/H-7_a), 18.1/0.88 (C-7/H-7).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 243K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 142.3/7.30$, 4.34, 4.15 (ipso-Ph-C/ortho-Ph-H, H-8, H-8'), 127.8/7.30, 7.15 (meta-Ph-C/ para-Ph-H, ortho-Ph-H), 127.5/7.30, 7.15, 4.34, 4.15 (ortho-Ph-H/meta-Ph-H, para-Ph-H, ortho-Ph-H, H-8, H-8'), 125.5/2.18, 1.77 (C-2/H-4, H-4'), 112.8/5.88, 3.69, 2.18, 1.77 (C-3/H-2, H-5, H-4, H-4'), 108.1/5.71, 106.6/5.86 (je Cp-C/Cp-H), 87.7/4.34, 1.77, 0.88, 0.47 (C-5/H-8, H-4', H-7, H-7_a), 59.8/7.15, 0.88 (C-8/ortho-Ph-H, H-7), 34.2/5.88 (C-4/H-2), 27.9/1.77, 0.88, 0.47 (C-6/H-4', H-7, H-7_a), 22.6/0.88 (C-7_a/H-7), 18.1/0.47 (C-7/H-7_a).

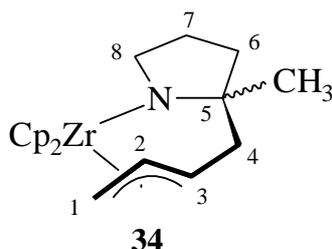
9.8.6 Reaktion von 2-Methylpyrrolin mit (Butadien)zirconocen, Darstellung von 34

Zu einer Lösung von 2.76 g (10.0 mmol) (Butadien)zirconocen (**19**) in 200 ml Toluol gibt man 0.84 g (10.0 mmol) 2-Methylpyrrolin³⁵. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur, filtriert die trübe Lösung und entfernt bis zum Beginn der Kristallisation das Lösungsmittel. Dann gibt man etwa 100 ml Pentan hinzu und lagert die Lösung mehrere Tage bei -20°C. Dabei fällt das Produkt in Form eines gelben Pulvers aus. Ein Wiederholen der Prozedur liefert eine zweite Produktfraktion. Gesamtausbeute: 2.15 g (60%), Smp. 70°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3088$ w, 2951 m, 2863 m, 1628 w, 1441 w, 1015 s, 797 vs, 740 vs cm⁻¹.

CHN [C₁₉H₂₅NZr]

Berechnet:	C	63.63	H	7.03	N	3.91
Gefunden:	C	62.42	H	6.80	N	3.56



¹H-NMR (599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): $\delta = 5.79$ (s, 5H, Cp-H), 5.71 (s, 5H, Cp-H), 5.68 (dt, 1H, H-2, ³J_{HH} = 14.5 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz), 5.22 (ddd, 1H, H-3, ³J_{HH} = 14.5 Hz, ³J_{HH} = 11.5 Hz, ³J_{HH} = 3.5 Hz), 3.22 (m, 1H, H-8), 2.90 (m, 1H, H-8'), 2.27 (dd, 1H, H-4, ³J_{HH} = 3.5 Hz, ²J_{HH} = 11.5 Hz), 2.12 (dd, 1H, H-1, ³J_{HH} =

³⁵ 2-Methylpyrrolin, ACROS, über Molsieb 4Å gerührt und unter Schutzgas umkondensiert.

7.7 Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz), 1.83 (dd, 1H, $\underline{H-1'}$, $^3J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz), 1.65 (m, 2H, $\underline{H-7}$, $\underline{H-7'}$), 1.53 (m, 1H, $\underline{H-6}$), 1.35 (m, 1H, $\underline{H-4'}$), 1.26 (m, 1H, $\underline{H-6'}$), 1.06 (s, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta = 125.2$ (CH, $\underline{\text{C-2}}$), 117.4 (CH, $\underline{\text{C-3}}$), 109.2 (CH, Cp- $\underline{\text{C}}$), 107.7 (CH, Cp- $\underline{\text{C}}$), 98.9 (C, $\underline{\text{C-5}}$), 56.0 (CH_2 , $\underline{\text{C-8}}$), 49.1 (CH_2 , $\underline{\text{C-4}}$), 42.9 (CH_2 , $\underline{\text{C-6}}$), 41.7 (CH_2 , $\underline{\text{C-1}}$), 28.0 (CH_2 , $\underline{\text{C-7}}$), 24.1 (CH_3 , $\underline{\text{CH}_3}$).

(^1H - ^{15}N)-GHMQC (599.9 MHz/60.0 MHz, CD_2Cl_2 , 273K), : $\delta^1\text{H}/\delta^{15}\text{N} = 3.22, 2.90/-249.3$.

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 5.68/5.22, 2.12, 1.83$ ($\underline{H-2}/\underline{H-3}, \underline{H-1}, \underline{H-1'}$), 5.22/2.27, 1.35 ($\underline{H-3}/\underline{H-4}, \underline{H-4'}$), 3.22/2.90, 1.65 ($\underline{H-8}/\underline{H-8'}$, $\underline{H-7}, \underline{H-7'}$), 2.90/1.65 ($\underline{H-8'}/\underline{H-7}, \underline{H-7'}$), 2.27/1.35 ($\underline{H-4}/\underline{H-4'}$), 2.12/1.83 ($\underline{H-1}/\underline{H-1'}$), 1.65/1.53, 1.26 ($\underline{H-7}, \underline{H-7'}/\underline{H-6}, \underline{H-6'}$), 1.53/1.26 ($\underline{H-6}/\underline{H-6'}$).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 125.2/5.68$ ($\underline{\text{C-2}}/\underline{H-2}$), 117.4/5.22 ($\underline{\text{C-3}}/\underline{H-3}$), 109.2/5.71, 107.7/5.79 (je Cp- $\underline{\text{C}}/\text{Cp-}\underline{H}$), 56.0/3.22, 2.91 ($\underline{\text{C-8}}/\underline{H-8}, \underline{H-8'}$), 49.1/2.27, 1.35 ($\underline{\text{C-4}}/\underline{H-4}, \underline{H-4'}$), 42.9/1.53, 1.26 ($\underline{\text{C-6}}/\underline{H-6}, \underline{H-6'}$), 41.7/2.12, 1.83 ($\underline{\text{C-1}}/\underline{H-1}, \underline{H-1'}$), 28.0/1.65 ($\underline{\text{C-7}}/\underline{H-7}, \underline{H-7'}$), 24.1/1.06 ($\underline{\text{CH}_3}/\underline{\text{CH}_3}$).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 125.2/5.22, 2.27, 2.12, 1.83, 1.35$ ($\underline{\text{C-2}}/\underline{H-3}, \underline{H-4}, \underline{H-1}, \underline{H-1'}$, $\underline{H-4'}$), 117.4/5.68, 2.27, 2.12, 1.83, 1.35 ($\underline{\text{C-3}}/\underline{H-2}, \underline{H-4}, \underline{H-1}, \underline{H-1'}$, $\underline{H-4'}$), 109.2/5.71, 107.7/5.79 (je Cp- $\underline{\text{C}}/\text{Cp-}\underline{H}$), 98.9/3.22, 2.27, 1.35, 1.06 ($\underline{\text{C-5}}/\underline{H-8}, \underline{H-4}, \underline{H-4'}$, $\underline{\text{CH}_3}$), 56.0/1.53 ($\underline{\text{C-8}}/\underline{H-6}$), 49.1/5.68, 1.26, 1.06 ($\underline{\text{C-4}}/\underline{H-2}, \underline{H-6'}$, $\underline{\text{CH}_3}$), 42.9/3.22, 1.65, 1.35, 1.06 ($\underline{\text{C-6}}/\underline{H-8}, \underline{H-7}, \underline{H-7'}$, $\underline{H-4'}$, $\underline{\text{CH}_3}$), 41.7/5.68, 5.22 ($\underline{\text{C-1}}/\underline{H-2}, \underline{H-3}$), 28.0/3.22, 2.90, 1.53, 1.26 ($\underline{\text{C-7}}/\underline{H-8}, \underline{H-8'}$, $\underline{H-6}, \underline{H-6'}$), 24.1/2.27, 1.53, 1.35, 1.26 ($\underline{\text{CH}_3}/\underline{H-4}, \underline{H-6}, \underline{H-4'}$, $\underline{H-6'}$).

9.8.7 Reaktion von 2-Methyl-2-oxazolin mit (Butadien)zirconocen, Generierung von 35

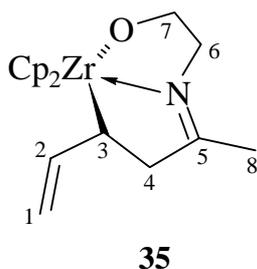
Zu einer Lösung von 2.76 g (10.0 mmol) (Butadien)zirconocen (**19**) in 150 ml Toluol werden 851 mg (0.85 ml, 10.0 mmol) 2-Methyl-2-oxazolin³⁶ gegeben. Man rührt 20 h bei Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und versetzt mit ca. 50 ml Pentan. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur liegt das Produkt in Pulverform vor und kann über eine Glasfritte abfiltriert werden. Nach zweimaligem Waschen mit je 20 ml Pentan verbleiben 2.95 g (8.18 mmol, 82 %) eines beigen Pulvers. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten toluolischen Lösung erhalten werden.

³⁶ 2-Methyl-2-oxazolin, Fluka, ungereinigt eingesetzt.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060$ m, 2826 m, 2673 w, 1654 s, 1589 s, 1448 w, 1368 w, 1106 s, 1015 s, 821 s, 795 vs, 765 m cm^{-1} .

CHN [$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NOZr}$]

Berechnet:	C	59.95	H	6.43	N	3.88
Gefunden:	C	58.74	H	6.53	N	3.48



$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta = 6.23$ (ddd, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 16.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz), 5.95 (s, 5H, Cp-H), 5.70 (s, 5H, Cp-H), 4.36 (ddd, 1H, H-1, $^3J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz), 4.19 (ddd, 1H, H-1, $^3J_{\text{HH}} = 16.9$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz), 3.90 (dt, 1H, H-7, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 9.8$ Hz), 3.71 (ddd, 1H, H-7', $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 9.8$ Hz), 3.28 (m, 1H, H-6), 3.11 (m, 1H, H-6'), 2.95 (m, 1H, H-4), 2.80 (m,

1H, H-4'), 2.53 (m, 1H, H-3), 2.03 (s, 3H, H-8).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta = 187.2$ (s, C, C-5), 147.9 (d, CH, $^1J_{\text{CH}} = 144$ Hz, C-2), 111.0 (d, CH, $^1J_{\text{CH}} = 171$ Hz, Cp-C), 110.6 (d, CH, $^1J_{\text{CH}} = 171$ Hz, Cp-C), 97.5 (dd, CH_2 , $^1J_{\text{CH}} = 157$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 151$ Hz, C-1), 69.0 (t, CH_2 , $^1J_{\text{CH}} = 139$ Hz, C-7), 56.4 (t, CH, $^1J_{\text{CH}} = 137$ Hz, C-6), 52.6 (d, CH, $^1J_{\text{CH}} = 125$ Hz, C-3), 48.8 (t, CH_2 , $^1J_{\text{CH}} = 121$ Hz, C-4), 20.2 (q, CH_3 , $^1J_{\text{CH}} = 128$ Hz, C-8).

$(^1\text{H}\text{-}^{15}\text{N})\text{-GHMOC}$ (599.9 MHz/60.0 MHz, CD_2Cl_2 , 273K), : $\delta^1\text{H}/\delta^{15}\text{N} = 3.28, 3.11/-105.6$.

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.23/4.36, 4.19, 2.53$ (H-2/H-1, H-1', H-3), 4.36/4.19 (H-1/H-1'), 3.90/3.71, 3.28, 3.11 (H-7/H-7', H-6, H-6'), 3.71/3.28, 3.11 (H-7'/H-6, H-6'), 3.28/3.11 (H-6/H-6'), 2.95/2.80, 2.53 (H-4/H-4', H-3), 2.80/2.53 (H-4'/H-3).

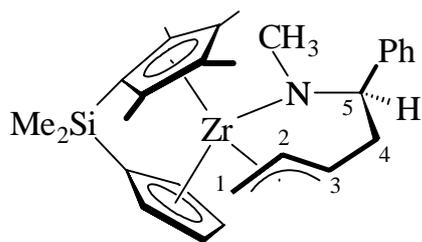
GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 147.9/6.23$ (C-2/H-2), 111.0/5.95, 110.6/5.70 (je Cp-C/Cp-H), 97.5/4.36, 4.19 (C-1/H-1, H-1'), 69.0/3.90, 3.71 (C-7/H-7, H-7'), 56.4/3.28, 3.11 (C-6/H-6, H-6'), 52.6/2.53 (C-3/H-3), 48.8/2.95, 2.80 (C-4/H-4, H-4'), 20.2/2.03 (C-8/H-8).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 187.2/3.28, 2.95, 2.80, 2.03$ (C-5/H-6, H-4, H-4', H-8), 111.0/5.95, 110.6/5.70 (je Cp-C/Cp-H), 52.6/6.23, 4.36, 4.19, 2.95, 2.80 (C-3/H-2, H-1, H-1', H-4, H-4'), 48.8/6.23, 2.03 (C-4/H-2, H-8).

9.8.8 Reaktion von Benzylidenmethylamin mit Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)-(tetramethylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium, Generierung von **36**

Eine Lösung von 18.0 mg (0.05 mmol) Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium in 0.5 ml Benzol- d_6 wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 6.00 mg (0.05 mmol) Benzylidenmethylamin²⁷ in 0.5 ml Tetrahydrofuran- d_8 versetzt. Mit dieser Lösung befüllt man ein NMR-Rohr, das daraufhin zugeschmolzen und in einem Autoklaven für 17 Stunden auf 80°C erhitzt wird. Dann erfolgt die NMR-spektroskopische Vermessung, man erkennt vier verschiedene Produkte **A** - **D** und noch vorhandenes Imin im Verhältnis 8 : 8 : 1 : 4 : 10.

Aufgrund der Komplexität konnten die ^1H - und ^{13}C -Resonanzen des Phenylringes nicht genau zugeordnet werden und sind im Folgenden nicht mit angegeben. Die anhand des *GHSQC*-Experimentes erkennbaren C-H-Korrelationen sind in der zu erwartenden Anzahl von 15 vorhanden und werden am Ende dieses Abschnitts zusammengefaßt aufgelistet.



36 A

$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 1:1, 298K): δ = 6.17, 5.44, 5.40, 5.33 (je m, je 1H, je Cp- \underline{H}), 5.02 (ddd, 1H, $\underline{H-3}$, $^3J_{\text{HH}} = 15.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz), 4.87 (ddd, 1H, $\underline{H-2}$, $^3J_{\text{HH}} = 15.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 4.36 (dd, 1H, $\underline{H-5}$, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz), 2.30 (m, 1H, $\underline{H-4}$), 2.25 (s, 3H, N- $\underline{\text{CH}_3}$), 2.05, 1.81 (je s, je 3H, je Cp*- $\underline{\text{CH}_3}$), 1.74 (dd, 1H, $\underline{H-1}$, $^3J_{\text{HH}} = 14.8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz), 1.70 (m, 1H,

$\underline{H-4'}$), 1.65, 1.61 (je s, je 3H, je Cp*- $\underline{\text{CH}_3}$), 1.54 (dd, 1H, $\underline{H-1'}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz), 0.58, 0.38 (je s, je 3H, je Si- $\underline{\text{CH}_3}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 1:1, 298K): δ = 147.9 (C, ipso-Ph- $\underline{\text{C}}$), 130.4 (C, Cp*- $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$), 126.4 (CH, $\underline{\text{C}}\text{-2}$, $^1J_{\text{CH}} = 150$ Hz), 121.4 (C, Cp*- $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$), 117.6 (C, Cp*- $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$), 116.7 (CH, Cp- $\underline{\text{C}}$), 114.2 (CH, $\underline{\text{C}}\text{-3}$, $^1J_{\text{CH}} = 157$ Hz), 113.2 (CH, Cp- $\underline{\text{C}}$), 113.0 (C, Cp*- $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$), 109.2 (CH, Cp- $\underline{\text{C}}$), 105.1 (CH, Cp- $\underline{\text{C}}$), 103.4 (C, ipso-Cp*- $\underline{\text{C}}$), 100.2 (C, ipso-Cp*- $\underline{\text{C}}$), 97.5 (CH, $\underline{\text{C}}\text{-5}$, $^1J_{\text{CH}} = 132$ Hz), 45.2 (CH₂, $\underline{\text{C}}\text{-4}$, $^1J_{\text{CH}} = 130$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 126$ Hz), 44.6 (CH₃, N- $\underline{\text{CH}_3}$), 44.5 (CH₂, $\underline{\text{C}}\text{-1}$, $^1J_{\text{CH}} = 158$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 147$ Hz), 16.3, 16.2, 12.1, 11.2 (je CH₃, je Cp*- $\underline{\text{CH}_3}$), 0.4, -1.4 (je CH₃, je Si- $\underline{\text{CH}_3}$).

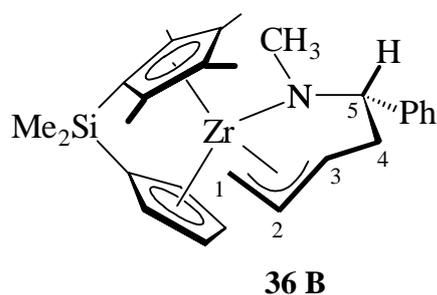
DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 1:1, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.17/5.44$, 5.40, 5.33 (Cp- \underline{H} /Cp- \underline{H}), 5.44/5.40, 5.33 (Cp- \underline{H} /Cp- \underline{H}), 5.40/5.33 (Cp- \underline{H} /Cp- \underline{H}), 5.02/4.87, 2.30, 1.70 ($\underline{H-3}/\underline{H-2}$, $\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$), 4.87/1.74, 1.54 ($\underline{H-2}/\underline{H-1}$, $\underline{H-1'}$), 4.36/2.30, 1.70 ($\underline{H-5}/\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$), 2.30/1.70 ($\underline{H-4}/\underline{H-4'}$), 1.74/1.54 ($\underline{H-1}/\underline{H-1'}$).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 126.4/4.87$ (C-2/H-2), 116.7/6.17 (Cp-C/Cp-H), 114.2/5.02 (C-3/H-3), 113.2/5.33, 109.2/5.44, 105.1/5.40 (je Cp-C/Cp-H), 97.5/4.36 (C-5/H-5), 45.2/2.30, 1.70 (C-4/H-4, H-4'), 44.6/2.25 (N-CH₃/N-CH₃), 44.5/1.74, 1.54 (C-1/H-1, H-1'), 16.3/2.05, 16.2/1.81, 12.1/1.61, 11.2/1.65 (je Cp*-CH₃/Cp*-CH₃), 0.4/0.58, -1.4/0.38 (je Si-CH₃/Si-CH₃).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 147.9/7.15$, 4.36, 1.70 (ipso-Ph-C/Ph-H, H-5, H-4'), 130.4/2.05, 1.65, 1.61 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 127.3/4.36 (Ph-C/H-5), 121.4/1.81, 1.65 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 117.6/1.81, 1.65, 1.61 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 114.2/4.87, 4.36, 1.74, 1.54 (C-3/H-2, H-5, H-1, H-1'), 113.0/2.05, 1.61 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 103.4/0.58, 0.38 (ipso-Cp-C/Si-CH₃), 100.2/2.05, 1.81, 0.58, 0.38 (ipso-Cp*-C/Cp*-CH₃, Si-CH₃), 97.5/2.25, 1.70 (C-5/N-CH₃, H-4').

1D-TOCSY (599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): Eingestrahlt bei $\delta = 6.17$ (Cp-H); Antwort bei $\delta = 5.44$, 5.40, 5.33 (je Cp-H). Eingestrahlt bei $\delta = 5.02$ (H-3); Antwort bei $\delta = 4.87$ (H-2), $\delta = 4.36$ (H-5), $\delta = 2.30$ (H-4), $\delta = 1.74$ (H-1), $\delta = 1.70$ (H-4'), $\delta = 1.54$ (H-1').

NOE-DIFF (599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): Eingestrahlt bei $\delta = 6.17$ (Cp-H); Antwort bei $\delta = 5.40$ (Cp-H), $\delta = 4.36$ (H-5), $\delta = 2.25$ (N-CH₃). Eingestrahlt bei $\delta = 5.40$ (Cp-H); Antwort bei $\delta = 6.17$ (Cp-H), $\delta = 2.05$, 1.81 (je Cp*-CH₃), $\delta = 1.74$ (H-1), $\delta = 0.38$ (Si-CH₃). Eingestrahlt bei $\delta = 5.40$ (Cp-H); Antwort bei $\delta = 6.17$ (Cp-H), $\delta = 2.25$ (N-CH₃), $\delta = 2.05$ (Cp*-CH₃), $\delta = 0.58$ (Si-CH₃). Eingestrahlt bei $\delta = 1.65$ (Cp*-CH₃); Antwort bei $\delta = 4.87$ (H-2) (weitere Effekte konnten nicht eindeutig zugeordnet werden).



¹H-NMR (599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): $\delta = 6.12$ (m, 1H, Cp-H), 5.80 (dt, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz), 5.68, 5.55, 5.52 (je, m, je 1H, je Cp-H), 5.12 (dd, 1H, H-5, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz), 4.33 (m, 1H, H-3), 2.42 (s, 3H, N-CH₃), 2.41 (m, 1H, H-4), 2.32 (s, 3H, Cp*-CH₃), 1.97 (dd, 1H, H-1, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz), 1.72 (m, 1H, H-4'), 1.68, 1.63, 1.52 (je s, je 3H, je Cp*-CH₃), 1.19 (m, 1H, H-1'), 0.63, 0.37 (je s, je 3H, Si-CH₃).

¹³C-¹H-NMR (150.8 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): $\delta = 128.7$ (C, Cp*-C-CH₃), 126.6 (CH, C-2, $^1J_{\text{CH}} = 150$ Hz), 124.6 (CH, Cp-C), 119.7 (C, Cp*-C-CH₃), 118.5 (C, Cp*-C-CH₃), 117.6 (CH, C-3, $^1J_{\text{CH}} = 148$ Hz), 113.5 (C, Cp*-C-CH₃), 108.9, 108.8 (je CH, je Cp-C), 108.2 (C, ipso-Cp-C), 104.0 (CH, Cp-C), 99.9 (C, ipso-Cp*-C), 96.3 (CH, C-5, $^1J_{\text{CH}} = 132$ Hz), 46.5

(CH₂, C-4, ¹J_{CH} = 132 Hz, ¹J_{CH} = 126 Hz), 46.0 (CH₂, C-1, ¹J_{CH} = 157 Hz, ¹J_{CH} = 147 Hz), 44.7 (CH₃, N-CH₃), 16.2, 14.9, 11.8, 11.0 (je CH₃, je Cp*-CH₃), 0.3, -1.2 (je CH₃, je Si-CH₃).

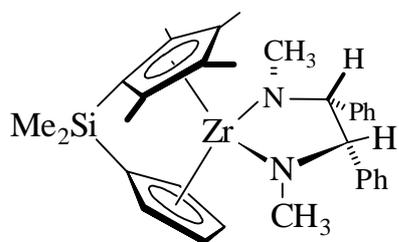
DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): δ¹H/δ¹H = 6.12/5.68, 5.55, 5.52 (Cp-H/Cp-H), 5.80/4.33, 1.97, 1.19 (H-2/H-3, H-1, H-1'), 5.12/2.41, 1.72 (H-5/H-4, H-4'), 4.33/2.41, 1.72 (H-3/H-4, H-4'), 2.41/1.72 (H-4/H-4'), 1.97/1.19 (H-1/H-1').

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): δ¹³C/δ¹H = 126.6/5.80 (C-2/H-2), 124.6/6.12 (Cp-C/Cp-H), 117.6/4.33 (C-3/H-3), 108.9/5.68, 108.8/5.52, 104.0/5.55 (je Cp-C/Cp-H), 96.3/5.12 (C-5/H-5), 46.5/2.41, 1.72 (C-4/H-4, H-4'), 46.0/1.97, 1.19 (C-1/H-1, H-1'), 44.7/2.42 (N-CH₃/N-CH₃), 16.2/2.32, 14.9/1.63, 11.8/1.52, 11.0/1.68 (je Cp*-CH₃/Cp*-CH₃), 0.3/0.63, -1.2/0.37 (je Si-CH₃/Si-CH₃).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): δ¹³C/δ¹H = 128.7/2.32, 1.68, 1.52 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 119.7/1.52 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 118.5/1.68, 1.52 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 113.5/2.32, 1.68 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 108.2/0.63, 0.37 (ipso-Cp-C/Si-CH₃), 99.9/2.32, 1.68 (ipso-Cp*-C/Cp*-CH₃), 99.9/0.63, 0.37 (ipso-Cp*-C/Si-CH₃).

1D-TOCSY (599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): Eingestrahlt bei δ = 5.12 (H-5); Antwort bei δ = 5.80 (H-2), δ = 4.33 (H-3), δ = 2.41 (H-4), δ = 1.97 (H-1), δ □=1.72 (H-4'), δ = 1.19 (H-1').

NOE-DIFF (599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): Eingestrahlt bei δ = 6.12 (Cp-H); Antwort bei δ = 7.02 (Ph-H), δ = 2.42 (N-CH₃). Eingestrahlt bei δ = 5.68 (Cp-H); Antwort bei δ = 1.97 (H-1), δ = 0.37 (Si-CH₃). Eingestrahlt bei δ = 1.63 (Cp*-CH₃); Antwort bei δ = 4.33 (H-3) (weitere Effekte konnten nicht eindeutig zugeordnet werden).



36 C

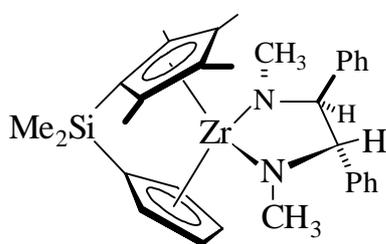
¹H-NMR (599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): δ = 6.98, 5.92 (je m, je 2H, je Cp-H), 4.72 (s, 2H, CH), 2.31 (s, 6H, N-CH₃), 2.03, 1.94 (je s, je 6H, je Cp*-CH₃), 0.66 (s, 6H, Si-CH₃).

¹³C-{¹H}-NMR (150.8 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): δ = 129.2, 120.1 (je C, je Cp*-C-CH₃), 119.8 (CH, Cp-C), 117.3 (C, ipso-Cp-C), 113.7 (CH, Cp-C), 112.6 (C, ipso-Cp*-C), 79.3 (CH, CH), 37.5 (CH₃, N-CH₃), 13.7, 11.7 (je CH₃, je Cp*-CH₃), 0.2 (CH₃, Si-CH₃).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.98/5.92$ (Cp-H/Cp-H).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 119.8/6.98, 113.7/5.92$ (je Cp-C/Cp-H), 79.3/4.72 (CH/CH), 37.5/2.31 (N-CH₃/N-CH₃), 13.7/1.94, 11.7/2.03 (je Cp*-CH₃/Cp*-CH₃), 0.2/0.66 (Si-CH₃/Si-CH₃).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 141.6/4.72, 130.3/4.72$ (je Ph-C/CH), 129.2/2.03, 1.94 (Cp*-CH₃/Cp*-CH₃), 120.1/2.03, 1.94 (Cp*-CH₃/Cp*-CH₃), 117.3/0.66 (ipso-Cp-C/Si-CH₃), 112.6/1.94, 0.66 (ipso-Cp*-C/Cp*-CH₃, Si-CH₃), 79.3/4.72, 2.31 (CH/CH, N-CH₃).



36 D

¹H-NMR (599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): $\delta = 6.90, 6.84, 5.94, 5.72$ (je m, je 1H, je Cp-H), 4.42, 4.13 (je d, je AB, je 1H, je CH, ³J_{HH} = 9.1 Hz), 2.10, 2.07 (je s, je 3H, je N-CH₃), 2.06, 1.99, 1.98, 1.91 (je s, je 3H, je Cp*-CH₃), 0.67, 0.65 (je s, je 3H, je Si-CH₃).

¹³C-{¹H}-NMR (150.8 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): $\delta = 132.5, 127.5, 124.0$ (je C, je Cp*-C-CH₃), 123.1 (CH, Cp-C), 122.1 (C, Cp*-C-CH₃), 119.5 (C, ipso-Cp-C), 115.1, 112.6, 111.6 (je CH, je Cp-C), 108.9 (C, ipso-Cp*-C), 82.1, 81.9 (je CH, je CH), 38.7, 36.0 (je CH₃, je N-CH₃), 14.4, 14.3, 12.2, 11.2 (je CH₃, je Cp*-CH₃), 0.3, 0.2 (je CH₃, je Si-CH₃).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.90/6.84, 5.94, 5.72$ (Cp-H/Cp-H), 6.84/5.94, 5.72 (Cp-H/Cp-H), 5.94/5.72 (Cp-H/Cp-H), 4.42/4.13 (CH/CH).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 123.1/6.90, 115/6.84, 112.6/5.72, 111.6/5.94$ (je Cp-C/Cp-H), 82.1/4.42, 81.9/4.13 (je CH/CH), 38.7/2.07, 36.0/2.10 (je N-CH₃/N-CH₃), 14.4/1.99, 14.3/1.91, 12.2/2.06, 11.2/1.98 (je), 0.3/0.67, 0.2/0.65 (je Si-CH₃/Si-CH₃).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 144.0/4.42, 143.2/4.13$ (je ipso-Ph-C/CH), 132.5/2.06, 1.98, 1.91 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 127.5/2.06, 1.99, 1.98 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 124.0/1.99, 1.98 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 122.1/2.06, 1.91 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 119.5/0.67, 0.65 (ipso-Cp-C/Si-CH₃), 108.9/1.99, 1.91, 0.67, 0.65

(ipso-Cp*-C/Cp*-CH₃, Si-CH₃), 82.1/4.13, 2.10 (CH/CH, N-CH₃), 81.9/4.42, 2.07 (CH/CH, N-CH₃).

1D-TOCSY (599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): Eingestrahlt bei $\delta = 4.42$ (CH); Antwort bei $\delta = 4.13$ (CH).

C-H-Korrelationen im Phenyl-Bereich, nicht zugeordnet.

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 130.2/6.96, 130.2/7.16, 129.1/6.91, 129.0/7.02, 128.5/7.17, 128.2/7.15, 128.1/7.64, 127.5/7.00, 127.3/7.20, 126.9/6.94, 126.5/6.95, 126.4/7.04, 126.3/6.90, 126.2/7.03, 126.1/7.01.$

Resonanzen des Imins.

¹H-NMR (599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 1:1, 298K): $\delta = 8.01$ (q, 1H, =CH, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz), 3.28 (d, 3H, CH₃, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz) (die Signale des Phenylrings sind überlagert).

9.9 Reaktion der Insertionsprodukte 29, 31 und 34 mit Kationenbildnern

9.9.1 Reaktion von 34 mit Tris(pentafluorphenyl)boran. Darstellung von 37

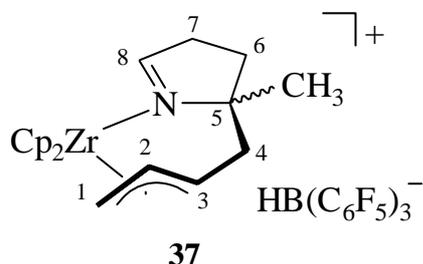
0.36 g (1.00 mmol) von **34** und 0,51 g (1.00 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) werden bei 0°C mit 20 ml Dichlormethan versetzt und für 1h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Pentan bei Raumtemperatur aufgerührt, bis das Produkt in Pulverform vorliegt (u.U. 2-3 Tage). Man erhält 0.77 g (88%) von Komplex **37**, Smp. 244°C (Zers..).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3124$ w, 2973 m, 2368 m, 1643 m, 1511 s, 1461 vs, 1272 m, 1103 s, 968 s, 821 s cm⁻¹.

CHN [C₃₇H₂₅BF₁₅NZr]

Berechnet:	C	51.04	H	2.89	N	1.61
Gefunden:	C	49.57	H	3.11	N	1.17

Exakte Masse	Berechnet für C ₁₉ H ₂₄ NZr ⁺	356.0956
	Gefundene Masse	356.0965



¹H-NMR (599.9 MHz, C₆D₅Br, 298K): δ = 7.42 (s, 1H, H-8), 5.45 (s, 5H, Cp-H), 5.44 (ddd, 1H, H-2, ³J_{HH} = 15.2 Hz, ³J_{HH} = 14.5 Hz, ³J_{HH} = 7.8 Hz), 5.26 (s, 5H, Cp-H), 4.34 (ddd, 1H, H-3, ³J_{HH} = 15.2 Hz, ³J_{HH} = 11.9 Hz, ³J_{HH} = 2.9 Hz), 2.40 (m, 2H, H-7, H-7'), 2.11 (dd, 1H, H-4, ³J_{HH} = 2.9 Hz, ²J_{HH} = 13.0 Hz), 2.05 (dd, 1H, H-1, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ²J_{HH} = 3.7 Hz), 1.70 (dd, 1H, H-1', ³J_{HH} = 14.5 Hz, ²J_{HH} = 3.7 Hz), 1.58 (m, 1H, H-6), 1.35 (m, 2H, H-4', H-6'), 0.84 (s, 3H, CH₃) (Das Resonanzsignal des Anions wird nicht beobachtet).

¹³C-¹H-NMR (150.8 MHz, C₆D₅Br, 298K): δ = 183.5 (CH, C-8, ¹J_{CH} = 181 Hz), 127.6 (CH, C-2, ¹J_{CH} = 143 Hz), 107.9 (CH, Cp-C, ¹J_{CH} = 176 Hz), 107.3 (CH, Cp-C, ¹J_{CH} = 175 Hz), 102.0 (CH, C-3, ¹J_{CH} = 148 Hz), 98.8 (C, C-5), 45.2 (CH₂, C-1, ¹J_{CH} = 150 Hz), 43.1 (CH₂, C-4, ¹J_{CH} = 125 Hz), 38.1 (CH₂, C-7, ¹J_{CH} = 137 Hz), 36.9 (CH₂, C-6, ¹J_{CH} = 134 Hz), 23.4 (CH₃, CH₃, ¹J_{CH} = 124 Hz), (Die Resonanzsignale des Anions werden nicht beobachtet).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, C₆D₅Br, 298K): δ = -24.9 (d, ¹J_{BH} = 85 Hz).

(¹H-¹⁵N)-GHMOC (599.9 MHz/60.0 MHz, CD₂Cl₂, 273K), : $\delta^1\text{H}/\delta^{15}\text{N} = 7.42/-88.8$.

GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, C₆D₅Br, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.42/2.40$ (H-8/H-7, H-7'), 5.44/4.34, 2.05, 1.70 (H-2/H-3, H-1, H-1'), 4.34/2.11, 1.35 (H-3/H-4, H-4'), 2.40/1.58, 1.35 (H-7, H-7'/H-6, H-6'), 2.11/1.35 (H-4/H-4'), 2.05/1.70 (H-1/H-1'), 1.58/1.35 (H-6/H-6').

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, C₆D₅Br, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 183.5/7.42$ (C-8/H-8), 127.6/5.44 (C-2/H-2), 107.9/5.26, 107.3/5.45 (je Cp-C/Cp-H), 102.0/4.34 (C-3/H-3), 45.2/2.05, 1.70 (C-1/H-1, H-1'), 43.1/2.11, 1.35 (C-4/H-4, H-4'), 38.1/2.40 (C-7/H-7, H-7'), 36.9/1.58, 1.35 (C-6/H-6, H-6'), 23.4/0.84 (CH₃/CH₃).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, C₆D₅Br, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 183.5/2.40$, 1.58 (C-8/H-7, H-7', H-6), 127.6/2.05, 1.35 (C-2/H-1, H-4'), 107.9/5.26, 107.3/5.45 (je Cp-C/Cp-H), 102.0/2.05, 1.70, 1.35 (C-3/H-1, H-1', H-4'), 98.8/7.42, 2.40, 1.35, 0.84 (C-5/H-8, H-7, H-7', H-4', H-6', CH₃), 43.1/5.44, 1.35, 0.84 (C-4/H-2, H-6', CH₃), 38.1/7.42, 1.58, 1.35 (C-7/H-8, H-6, H-6'), 36.9/2.40, 1.35, 0.84 (C-6/H-7, H-7', H-4', CH₃), 23.4/2.11, 1.58, 1.35 (C-9/H-4, H-6, H-4', H-6').

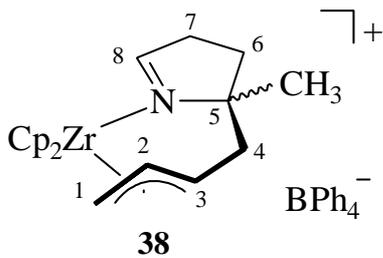
9.9.2 Reaktion von 34 mit Trityltetraphenylborat, Darstellung von 38

0.36 g (1.00 mmol) **34** und 0,57 g (1.00 mmol) Trityltetraphenylborat werden bei -78°C in 20 ml Dichlormethan gelöst. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird die Mischung über Nacht gerührt, dann vom Lösungsmittel befreit und mit 20 ml Pentan versetzt. Man filtriert das Produkt ab und wäscht noch dreimal mit wenig Pentan nach, um das Triphenylmethan zu entfernen. Es verbleiben 0.58 g (85%) des beigen Komplexes **38**, Smp. 215°C (Zers.).

CHN [$\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{BNZr}$]

Berechnet:	C	76.30	H	6.55	N	2.07
Gefunden:	C	73.42	H	6.51	N	1.39

Exakte Masse	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{NZr}^+$	356.0956
	Gefundene Masse	356.0987


38 $^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta = 7.42$ (m, 8H, ortho-Ph- $\underline{H}_{\text{Anion}}$), 7.23 (m, 1H, $\underline{H-8}$), 7.08 (pt, 8H, meta-Ph- $\underline{H}_{\text{Anion}}$), 6.93 (pt, 4H, para-Ph- $\underline{H}_{\text{Anion}}$), 5.92 (m, 1H, $\underline{H-2}$), 5.88 (s, 5H, Cp- \underline{H}), 5.62 (s, 5H, Cp- \underline{H}), 4.89 (ddd, 1H, $\underline{H-3}$, $^3J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 14.9$ Hz), 2.56 (m, 3H, $\underline{H-4}$, $\underline{H-7}$, $\underline{H-7'}$), 2.47 (dd, 1H, $\underline{H-1}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz), 2.14 (dd, 1H, $\underline{H-1'}$, $^3J_{\text{HH}} = 14.1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz), 1.99 (m, 1H, $\underline{H-6}$), 1.78 (dd, 1H, $\underline{H-4'}$, $^3J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz), 1.65 (m, 1H, $\underline{H-6'}$), 1.25 (s, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta = 184.6$ (CH, $\underline{\text{C-8}}$), 164.5 (C, q^{37} , ipso- $\underline{\text{C}}_{\text{Anion}}$, $^1J_{\text{BC}} = 49.5$ Hz), 136.2 (CH, ortho- $\underline{\text{C}}_{\text{Anion}}$), 128.2 (CH, $\underline{\text{C-2}}$), 126.3 (CH, q^{37} , meta- $\underline{\text{C}}_{\text{Anion}}$, $^3J_{\text{BC}} = 2.8$ Hz), 122.4 (CH, para- $\underline{\text{C}}_{\text{Anion}}$), 108.6 (CH, Cp- $\underline{\text{C}}$), 108.0 (CH, Cp- $\underline{\text{C}}$), 102.6 (CH, $\underline{\text{C-3}}$), 99.6 (C, $\underline{\text{C-5}}$), 46.1 (CH_2 , $\underline{\text{C-1}}$), 44.0 (CH_2 , $\underline{\text{C-4}}$), 38.9 (CH_2 , $\underline{\text{C-7}}$), 37.7 (CH_2 , $\underline{\text{C-6}}$), 24.4 (CH_3 , $\underline{\text{CH}_3}$).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.42/7.08$ (ortho-Ph- $\underline{H}_{\text{Anion}}$ /meta-Ph- $\underline{H}_{\text{Anion}}$), $7.23/2.56$ ($\underline{H-8}/\underline{H-7}$, $\underline{H-7'}$), $7.08/6.93$ (meta-Ph- $\underline{H}_{\text{Anion}}$ /para-Ph- $\underline{H}_{\text{Anion}}$), $5.92/4.89$, 2.47 , 2.14 ($\underline{H-2}/\underline{H-3}$, $\underline{H-1}$, $\underline{H-1'}$), $4.89/2.56$, 1.78 ($\underline{H-3}/\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$), $2.56/1.99$, 1.65 ($\underline{H-7}$, $\underline{H-7'}/\underline{H-6}$, $\underline{H-6'}$), $2.56/1.78$ ($\underline{H-4}/\underline{H-4'}$), $2.47/2.14$ ($\underline{H-1}/\underline{H-1'}$), $1.99/1.65$ ($\underline{H-6}/\underline{H-6'}$).

³⁷ 1:1:1-Quartett durch die Kopplung zum Quadropol-Kern Bor mit $J = 3/2$.

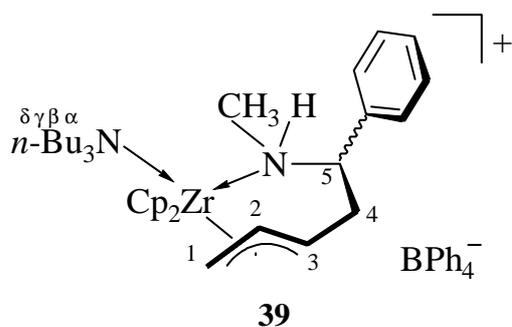
GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 184.6/7.23$ (C-8/H-8), 136.2/7.42 (ortho-Ph-C_{Anion}/ortho-Ph-H_{Anion}), 128.2/5.92 (C-2/H-2), 126.3/7.08 (meta-Ph-C_{Anion}/meta-Ph-H_{Anion}), 122.4/6.93 (para-Ph-C_{Anion}/para-Ph-H_{Anion}), 108.6/5.62, 108.0/5.88 (je Cp-C/Cp-H), 102.6/4.89 (C-3/H-3), 46.1/2.47, 2.14 (C-1/H-1, H-1'), 44.0/2.56, 1.78 (C-4/H-4, H-4'), 38.9/2.56 (C-7/H-7, H-7'), 37.7/1.99, 1.65 (C-6/H-6, H-6'), 24.4/1.25 (CH₃/CH₃).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 184.6/2.56$, 1.99 (C-8/H-7, H-7', H-6), 164.5/7.42, 7.08 (ipso-Ph-C_{Anion}/ortho-Ph-H_{Anion}, meta-Ph-H_{Anion}), 136.2/7.42, 7.08, 6.93 (ortho-Ph-C_{Anion}/ortho-Ph-H_{Anion}, meta-Ph-H_{Anion}, para-Ph-H_{Anion}), 128.2/2.56, 1.78 (C-2/H-4, H-4'), 126.3/7.42, 7.08, 6.93 (meta-Ph-C_{Anion}/ortho-Ph-H_{Anion}, meta-Ph-H_{Anion}, para-Ph-H_{Anion}), 122.4/7.42, 7.08 (para-Ph-C_{Anion}/ortho-Ph-H_{Anion}, meta-Ph-H_{Anion}), 108.6/5.62, 108.0/5.88 (je Cp-C/Cp-H), 102.6/2.56, 2.14, 1.78 (C-3/H-4, H-1', H-4'), 99.6/7.23, 2.56, 1.65, 1.25 (C-5/H-8, H-7, H-7', H-6', CH₃), 44.0/5.92, 1.65, 1.25 (C-4/H-2, H-6', CH₃), 38.9/7.23, 1.99, 1.65 (C-7/H-8, H-6, H-6'), 37.7/7.23, 1.78, 1.25 (C-6/H-8, H-4', CH₃), 24.4/1.99, 1.78, 1.65 (CH₃/H-6, H-4', H-6').

9.9.3 Reaktion von **29** mit [Tri(*n*-butyl)ammonium][tetraphenylborat], Darstellung von **39**

0.39 g (1.00 mmol) des Komplexes **29** und 0,51 g (1.00 mmol) [Tri(*n*-butyl)ammonium]-[tetraphenylborat] (**2**) werden bei -78°C in 20 ml Diethylether suspendiert. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird über Nacht nachgerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in 20 ml Pentan suspendiert. Nach Filtration und Trocknen verbleiben 0.79 g (88%) des Komplexes **39**, Smp. 204°C.

Exakte Masse	Berechnet für C ₂₂ H ₂₆ NZr ⁺	394.1112
	Gefundene Masse	394.1147



¹H-NMR (599.9 MHz, C₆D₆: THF-d₈ 4:1, 298K): $\delta = 7.31$ (m, 5H, Ph-H), 7.29 (m, 8H, Ph-H_{Anion}), 6.86 (pt, 8H, Ph-H_{Anion}), 6.72 (pt, 4H, Ph-H_{Anion}), 6.04 (s, 5H, Cp-H), 5.93 (s, 5H, Cp-H), 5.90 (dt, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz), 4.92 (ddd, 1H, H-3, $^3J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz), 4.11 (m, 1H, H-5), 2.89 (m, 1H, NH), 2.64 (m, 1H, H-4), 2.47 (dd, 1H, H-1, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz), 2.43 (br, 6H, α -H_{Amin}) 2.26 (m, 1H, H-1'), 2.20 (m,

^1H , $\underline{H-4'}$), 2.15 (d, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz), 1.40 (quintett, 6H, $\beta\text{-}\underline{H_{\text{Amin}}}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 1.31 (sextett, 6H, $\gamma\text{-}\underline{H_{\text{Amin}}}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 0.90 (t, 9H, $\delta\text{-}\underline{H_{\text{Amin}}}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 4:1, 298K): $\delta = 165.2$ (C, q^{37} , ipso-Ph- $\underline{\text{C}_{\text{Anion}}}$, $^1J_{\text{BC}} = 50.2$ Hz), 139.0 (C, ipso-Ph- $\underline{\text{C}}$), 137.2 (CH, ortho-Ph- $\underline{\text{C}_{\text{Anion}}}$), 129.8 (CH, Ph- $\underline{\text{CH}}$), 128.9 (CH, $\underline{\text{C-2}}$), 128.2, 127.9 (je CH, je Ph- $\underline{\text{CH}}$, überlagert vom Lösungsmittelsignal), 125.8 (CH, q^{37} , meta-Ph- $\underline{\text{C}_{\text{Anion}}}$, $^3J_{\text{BC}} = 2.5$ Hz), 121.9 (CH, para-Ph- $\underline{\text{C}_{\text{Anion}}}$), 110.3, 109.8 (je CH, je Cp- $\underline{\text{C}}$), 103.6 (CH, $\underline{\text{C-3}}$), 82.5 (CH, $\underline{\text{C-5}}$), 54.6 (CH_2 , $\alpha\text{-}\underline{\text{C}_{\text{Amin}}}$), 47.6 (CH_2 , $\underline{\text{C-1}}$), 41.6 (CH_2 , $\underline{\text{C-4}}$), 39.6 (CH_3 , $\underline{\text{CH}_3}$), 29.6 (CH_2 , br, $\beta\text{-}\underline{\text{C}_{\text{Amin}}}$), 21.2 (CH_2 , $\gamma\text{-}\underline{\text{C}_{\text{Amin}}}$), 14.3 (CH_3 , $\delta\text{-}\underline{\text{C}_{\text{Amin}}}$).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 4:1, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.36/7.25$ (Ph- $\underline{H}/\text{Ph-}\underline{H}$), 7.29/6.86 (ortho-Ph- $\underline{H_{\text{Anion}}}$ /meta-Ph- $\underline{H_{\text{Anion}}}$), 6.86/6.72 (meta-Ph- $\underline{H_{\text{Anion}}}$ /para-Ph- $\underline{H_{\text{Anion}}}$), 5.90/4.92, 2.47, 2.26 ($\underline{H-2}/\underline{H-3}$, $\underline{H-1}$, $\underline{H-1'}$), 4.92/2.65, 2.20 ($\underline{H-3}/\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$), 4.11/2.65, 2.20 ($\underline{H-5}/\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$), 2.89/2.15 ($\underline{\text{NH}}/\underline{H-6}$), 2.65/2.20 ($\underline{H-4}/\underline{H-4'}$), 2.47/2.26 ($\underline{H-1'}/\underline{H-1'}$), 2.43/1.40 ($\alpha\text{-}\underline{H_{\text{Amin}}}/\beta\text{-}\underline{H_{\text{Amin}}}$), 1.40/1.31 ($\beta\text{-}\underline{H_{\text{Amin}}}/\gamma\text{-}\underline{H_{\text{Amin}}}$), 1.31/0.90 ($\gamma\text{-}\underline{H_{\text{Amin}}}/\delta\text{-}\underline{H_{\text{Amin}}}$).

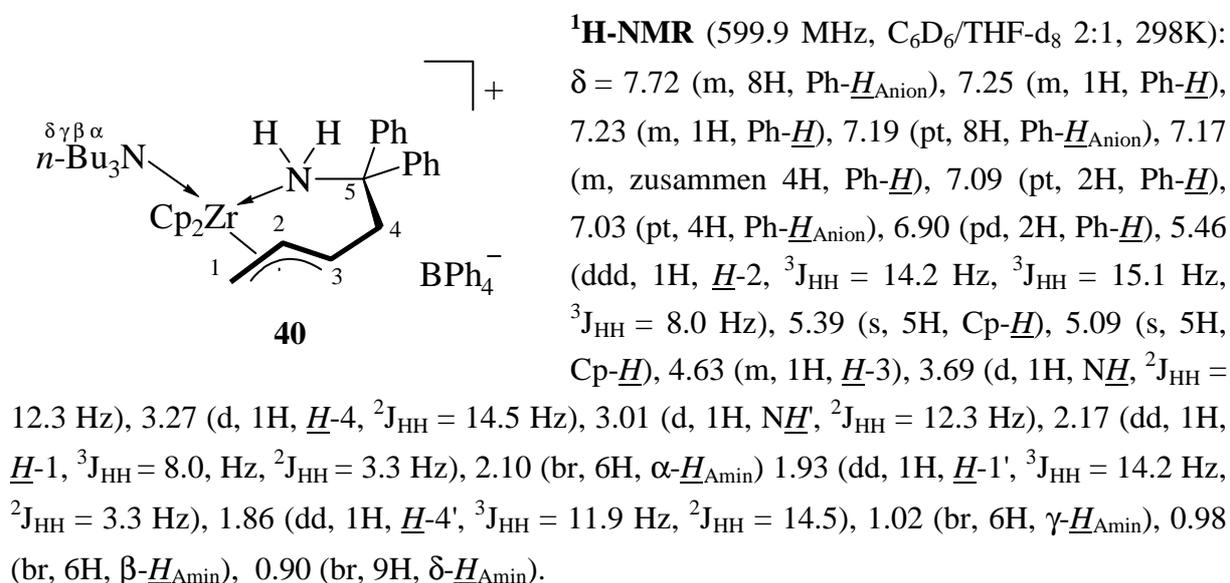
GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 4:1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 137.2/7.29$ (ortho-Ph- $\underline{\text{C}_{\text{Anion}}}$ /ortho-Ph- $\underline{H_{\text{Anion}}}$), 129.8/7.31 (Ph- $\underline{\text{C}}/\text{Ph-}\underline{H}$), 127.9/7.31 (Ph- $\underline{\text{C}}/\text{Ph-}\underline{H}$), 128.9/5.90 ($\underline{\text{C-2}}/\underline{H-2}$), 125.8/6.86 (meta-Ph- $\underline{\text{C}_{\text{Anion}}}$ /meta-Ph- $\underline{H_{\text{Anion}}}$), 121.9/6.72 (para-Ph- $\underline{\text{C}_{\text{Anion}}}$ /para-Ph- $\underline{H_{\text{Anion}}}$), 110.3/6.04, 109.8/5.93 (je Cp- $\underline{\text{C}}$ /je Cp- \underline{H}), 103.6/4.92 ($\underline{\text{C-3}}/\underline{H-3}$), 82.5/4.11 ($\underline{\text{C-5}}/\underline{H-5}$), 54.6/2.43 ($\alpha\text{-}\underline{\text{C}_{\text{Amin}}}/\alpha\text{-}\underline{H_{\text{Amin}}}$), 39.6/2.15 ($\underline{\text{CH}_3}/\underline{\text{CH}_3}$), 14.3/0.90 ($\delta\text{-}\underline{\text{C}_{\text{Amin}}}/\delta\text{-}\underline{H_{\text{Amin}}}$) (weitere Kreuzsignale werden nicht beobachtet).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 4:1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 165.2/7.29$, 6.86 (ipso-Ph- $\underline{\text{C}_{\text{Anion}}}$ /ortho-Ph- $\underline{H_{\text{Anion}}}$, meta-Ph- $\underline{H_{\text{Anion}}}$), 139.0/7.36 (ipso-Ph- $\underline{\text{C}}/\text{Ph-}\underline{H}$), 137.2/7.29, 6.86, 6.72 (ortho-Ph- $\underline{\text{C}_{\text{Anion}}}$ /ortho-Ph- $\underline{H_{\text{Anion}}}$, meta-Ph- $\underline{H_{\text{Anion}}}$, para-Ph- $\underline{H_{\text{Anion}}}$), 129.8/7.31 (Ph- $\underline{\text{C}}/\text{Ph-}\underline{H}$), 128.9/2.47, 2.20 ($\underline{\text{C-2}}/\underline{H-1}$, $\underline{H-4'}$), 127.9/7.31 (Ph- $\underline{\text{C}}/\text{Ph-}\underline{H}$), 125.8/7.29, 6.86, 6.72 (meta-Ph- $\underline{\text{C}_{\text{Anion}}}$ /ortho-Ph- $\underline{H_{\text{Anion}}}$, meta-Ph- $\underline{H_{\text{Anion}}}$, para-Ph- $\underline{H_{\text{Anion}}}$), 121.9/7.29, 6.86 (para-Ph- $\underline{\text{C}_{\text{Anion}}}$ /ortho-Ph- $\underline{H_{\text{Anion}}}$, meta-Ph- $\underline{H_{\text{Anion}}}$), 110.3/6.04, 109.8/5.93 (je Cp- $\underline{\text{C}}/\text{Cp-}\underline{H}$), 103.6/2.47, 2.26, 2.20 ($\underline{\text{C-3}}/\underline{H-1}$, $\underline{H-1'}$, $\underline{H-4}$), 82.5/7.25, 2.20, 2.15 ($\underline{\text{C-5}}/\text{Ph-}\underline{H}$, $\underline{H-4'}$, $\underline{\text{CH}_3}$), 54.6/1.40 ($\alpha\text{-}\underline{\text{C}_{\text{Amin}}}/\beta\text{-}\underline{H_{\text{Amin}}}$), 21.2/1.40, 0.90 ($\gamma\text{-}\underline{\text{C}_{\text{Amin}}}/\beta\text{-}\underline{H_{\text{Amin}}}$, $\delta\text{-}\underline{H_{\text{Amin}}}$), 14.3/1.31 ($\delta\text{-}\underline{\text{C}_{\text{Amin}}}/\gamma\text{-}\underline{H_{\text{Amin}}}$).

9.9.4 Reaktion von Komplex **31** mit [Tri(*n*-butyl)ammonium][tetraphenylborat], Darstellung von **40**

457 mg (1.00 mmol) von Komplex **31** und 0,51 g (1.00 mmol) [Tri(*n*-butyl)ammonium]-[tetraphenylborat] (**2**) werden bei -78°C in 20 ml Diethylether suspendiert. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird über Nacht nachgerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in 20 ml Pentan suspendiert. Nach Filtration und Trocknen verbleiben 0.71 g (74%) des Komplexes **40**, Smp. 247°C .

Aufgrund der schnellen Zersetzung des Komplexes in Lösung konnten keine ^{13}C -, *GHSQC*- und *GHMBC*-Spektren aufgenommen werden.



DQF-GCOSY (599.9 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 2:1, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.72/7.19$ (Ph- $\underline{H}_{\text{Anion}}$ /
Ph- $\underline{H}_{\text{Anion}}$), $7.25/7.17$ (Ph- \underline{H} /Ph- \underline{H}), $7.23/7.09$, 6.90 (je Ph- \underline{H} /Ph- \underline{H}), $7.19/7.03$ (Ph- $\underline{H}_{\text{Anion}}$ /
Ph- $\underline{H}_{\text{Anion}}$), $5.46/4.63$, 2.17 , 1.93 ($\underline{H-2}/\underline{H-3}$, $\underline{H-1}$, $\underline{H-1'}$), $4.63/3.27$, 1.86 ($\underline{H-3}/\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$),
 $3.69/3.01$ ($\underline{NH}/\underline{NH}$), $3.27/1.86$ ($\underline{H-4}/\underline{H-4'}$), $2.17/1.93$ ($\underline{H-1}/\underline{H-1'}$), $2.10/0.98$ (α - $\underline{H}_{\text{Amin}}/\beta$ - $\underline{H}_{\text{Amin}}$),
 $1.02/0.98$, 0.90 (γ - $\underline{H}_{\text{Amin}}/\beta$ - $\underline{H}_{\text{Amin}}$, δ - $\underline{H}_{\text{Amin}}$).

9.9.5 Reaktion von Komplex **29** mit [*N,N*-Dimethylanilinium][tetrakis(pentafluorphenyl)borat], Darstellung von **41**

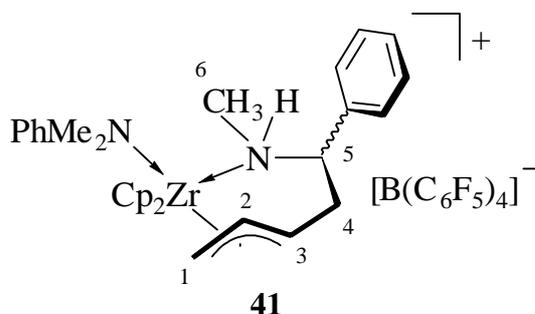
Eine Mischung aus 395 mg (1.00 mmol) von Komplex **29** und 800 mg (1.00 mmol) [*N,N*-Dimethylanilinium][tetrakis(pentafluorphenyl)borat] (**4**) wird bei -78°C in 50 ml

Diethylether suspendiert. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird über Nacht nachgerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in 20 ml Pentan suspendiert. Nach Filtration und Trocknen verbleiben 0.88 g (74%) des Komplexes **41**, Smp. 267°C (Zers.).

CHN [C₄₆H₂₆BF₂₀NZr · C₆H₅NMe₂]

Berechnet:	C	54.23	H	3.12	N	2.34
Gefunden:	C	52.56	H	3.19	N	2.04

Exakte Masse	Berechnet für C ₂₂ H ₂₆ NZr ⁺	394.1112
	Gefundene Masse	394.1099



¹H-NMR (599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ = 7.42 (m, 3H, Ph-H), 7.26 (m, 2H, Ph-H_{Amin}), 7.17 (m, 2H, Ph-H), 6.78 (m, 3H, Ph-H_{Amin}), 6.10 (s, 5H, Cp-H), 5.96 (s, 5H, Cp-H), 5.92 (m, 1H, H-2), 4.95 (ddd, 1H, H-3, ³J_{HH} = 15.3 Hz, ³J_{HH} = 11.3 Hz, ³J_{HH} = 3.6 Hz), 4.09 (dt, 1H, H-5, ³J_{HH} = 12.1 Hz, ³J_{HH} = 3.6 Hz), 2.95 (s, 6H, N(CH₃)_{Amin}), 2.85 (dt, 1H, H-4,

³J_{HH} = 3.6 Hz, ²J_{HH} = 14.5 Hz), 2.59 (dd, 1H, H-1, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ²J_{HH} = 3.6 Hz), 2.55 (m, 1H, NH), 2.35 (dd, 1H, H-1', ³J_{HH} = 14.3 Hz, ²J_{HH} = 3.6 Hz), 2.27 (d, 3H, NCH₃, ³J_{HH} = 6.2 Hz), 2.18 (ddd, 1H, H-4', ³J_{HH} = 15.3 Hz, ³J_{HH} = 12.1 Hz, ²J_{HH} = 14.5 Hz).

¹³C-¹H-NMR (150.8 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ = 150.5 (C, ipso-Ph-C_{Amin}), 148.6 (CF, dm, ortho-Ph-C_{Anion}, ¹J_{CF} = 241 Hz), 138.6 (CF, dm, para-Ph-C_{Anion}, ¹J_{CF} = 247 Hz), 137.3 (C, ipso-Ph-C), 136.7 (CF, dm, meta-Ph-C_{Anion}, ¹J_{CF} = 245 Hz), 130.1, 130.0 (je CH, je Ph-C), 129.5 (CH, meta-Ph-C_{Amin}), 128.6 (CH, C-2), 126.4 (CH, Ph-C), 124.7 (C, br, ipso-Ph-C_{Anion}), 118.0 (CH, para-Ph-C_{Amin}), 113.4 (CH, ortho-Ph-C_{Amin}), 109.5, 108.9 (je CH, je Cp-C), 102.4 (CH, C-3), 83.1 (CH, C-5), 47.8 (CH₂, C-1), 41.7 (CH₂, C-4), 41.2 (CH₃, N(CH₃)_{Amin}), 39.6 (CH₃, NCH₃).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ¹H/δ¹H = 7.42/7.17 (Ph-H/Ph-H), 7.26/6.78 (Ph-H_{Amin}/Ph-H_{Amin}), 5.92/4.95, 2.59, 2.35 (H-2/H-3, H-1, H-1'), 4.95/2.85, 2.18 (H-3/H-4, H-4'), 4.09/2.85, 2.55, 2.18 (H-5/H-4, NH, H-4'), 2.85/2.18 (H-4/H-4'), 2.59/2.35 (H-1/H-1'), 2.55/2.27 (NH/NCH₃).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 130.1, 130.0/7.42$ (je Ph-C/Ph-H), 129.5/7.26 (Ph-C_{Amin}/Ph-H_{Amin}), 128.6/5.92 (C-2/H-2), 126.4/7.17 (Ph-C/Ph-H), 118.0, 113.4/6.78 (je Ph-C_{Amin}/Ph-H_{Amin}), 109.5/6.10, 108.9/5.96 (je Cp-C/Cp-H), 102.4/4.95 (C-3/H-3), 83.1/4.09 (C-5/H-5), 47.8/2.59, 2.35 (C-1/H-1, H-1'), 41.7/2.85, 2.18 (C-4/H-4, H-4'), 41.2/2.95 (N(CH₃)_{Amin}/N(CH₃)_{Amin}), 39.6/2.27 (NCH₃/NCH₃).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 150.5/7.26, 2.95$ (ipso-Ph-C_{Amin}/Ph-H_{Amin}, N(CH₃)_{Amin}), 137.3/7.42, 7.17, 4.09, 2.18 (ipso-Ph-C/Ph-H, H-5, H-4'), 130.0/7.42, 7.17 (Ph-C/Ph-H), 128.6/4.95, 2.59, 2.18 (C-2/H-3, H-1, H-4'), 118.0/6.78 (Ph-C_{Amin}/Ph-H_{Amin}), 113.4/6.78, 2.95 (Ph-C_{Amin}/Ph-H_{Amin}, N(CH₃)_{Amin}), 109.5/6.10, 108.9/5.96 (je Cp-C/Cp-H), 102.4/4.09, 2.85, 2.59, 2.35, 2.18 (C-3/H-5, H-4, H-1, H-1', H-4'), 83.1/7.17, 2.85, 2.55, 2.27, 2.18 (C-5/Ph-H, H-4, NH, NCH₃, H-4'), 47.8/4.95 (C-1/H-3), 41.7/5.92, 4.95, 4.09 (C-4/H-2, H-3, H-5), 41.2/2.95 (N(CH₃)_{Amin}/N(CH₃)_{Amin}), 39.6/4.09, 2.55 (NCH₃/H-5, NH).

9.9.6 Reaktion von Komplex 31 mit [N,N-Dimethylanilinium][tetrakis(pentafluorphenyl)borat], Darstellung von 42

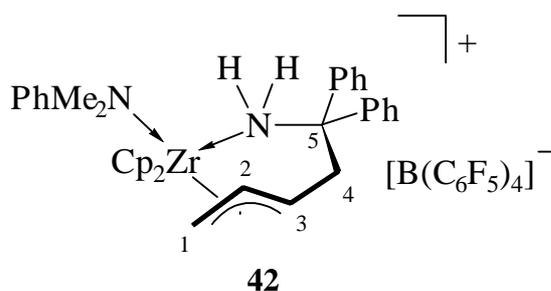
Eine Mischung aus 457 mg (1.00 mmol) von Komplex **31** und 800 mg (1.00 mmol) [N,N-Dimethylanilinium][tetrakis(pentafluorphenyl)borat] (**4**) wird bei -78°C in 50 ml Diethylether suspendiert. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird über Nacht nachgerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in 20 ml Pentan suspendiert. Nach Filtration und Trocknen verbleiben 1.02 g (81%) des Komplexes **42**, Smp. 288°C (Zers.).

CHN [C₅₁H₂₈BF₂₀NZr · C₆H₅NMe₂]

Berechnet:	C	56.33	H	3.12	N	2.23
Gefunden:	C	54.55	H	3.09	N	2.31

Exakte Masse	Berechnet für C ₂₇ H ₂₈ NZr ⁺	456.1269
	Gefundene Masse	456.1231

¹H-NMR (599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): $\delta = 7.60$ (m, 2H, meta-Ph-H), 7.52 (m, 1H, para-Ph-H), 7.43 (m, 2H, ortho Ph-H), 7.38 (m, 2H, meta-Ph-H), 7.32 (m, 1H, para-Ph-H), 7.26 (m, 2H, Ph-H_{Amin}), 7.03 (m, 2H, ortho-Ph-H), 6.81 (m, 3H, Ph-H_{Amin}), 5.98 (m, 1H, H-2), 5.96, 5.54 (je s, je 5H, je Cp-H), 5.13 (ddd, 1H, H-3, ³J_{HH} = 14.9 Hz, ³J_{HH} = 11.9 Hz, ³J_{HH} =



2.8 Hz), 3.76 (dd, 1H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 14.9$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 15.6$ Hz), 3.57, 3.30 (je d, je 1H, NH und NH', je $^2J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz), 2.95 (s, 6H, N(CH₃)_{Amin}), 2.60 (dd, 1H, H-1, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz), 2.38 (dd, 1H, H-1', $^3J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz), 2.31 (dd, 1H, H-4', $^3J_{\text{HH}} = 11.9$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 15.6$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta = 149.9$ (C, ipso-Ph-C_{Amin}), 148.6 (CF, dm, ortho-Ph-C_{Anion}, $^1J_{\text{CF}} = 242$ Hz), 146.4, 140.1 (je C, je ipso-Ph-C), 138.7 (CF, dm, para-Ph-C_{Anion}, $^1J_{\text{CF}} = 242$ Hz), 136.7 (CF, dm, meta-Ph-C_{Anion}, $^1J_{\text{CF}} = 248$ Hz), 130.5 (CH, Ph-C), 130.3 (CH, C-2), 129.9, 129.7 (je CH, je Ph-C), 129.6 (CH, meta-Ph-C_{Amin}), 128.7, 126.8, 124.2 (je CH, je Ph-C), 124.0 (C, br, ipso-Ph-C_{Anion}), 118.7 (CH, para-Ph-C_{Amin}), 113.8 (CH, ortho-Ph-C_{Amin}), 108.7, 108.4 (je CH, je Cp-C), 102.1 (CH, C-3), 85.9 (C, C-5), 46.6 (CH₂, C-1), 44.6 (CH₂, C-4), 41.6 (CH₃, N(CH₃)_{Amin}).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.60/7.52$, 7.43 und 7.38/7.32, 7.03 (je Ph-H/Ph-H), 7.26/6.81 (Ph-H_{Amin}/Ph-H_{Amin}), 5.98/5.13, 2.60, 2.38 (H-2/H-3, H-1, H-1'), 5.13/3.76, 2.31 (H-3/H-4, H-4'), 3.76/2.31 (H-4/H-4'), 3.57/3.30 (NH/NH'), 2.60/2.38 (H-1/H-1').

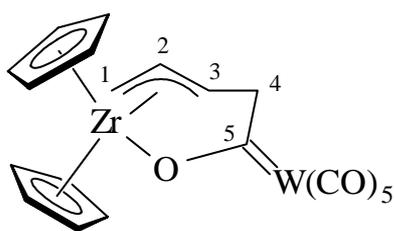
GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 130.5/7.60$ (Ph-C/Ph-H), 130.3/5.98 (C-2/H-2), 129.9/7.52, 129.7/7.38 (Ph-C/Ph-H), 129.6/7.26 (Ph-C_{Amin}/Ph-H_{Amin}), 128.7/7.32, 126.8/7.43, 124.2/7.60 (je Ph-C/Ph-H), 118.7/6.81, 113.8/6.81 (je Ph-C_{Amin}/Ph-H_{Amin}), 102.1/5.13 (C-3/H-3), 46.6/2.60, 2.38 (C-1/H-1, H-1'), 44.6/3.76, 2.31 (C-4/H-4, H-4'), 41.6/2.95 (N(CH₃)_{Amin}/N(CH₃)_{Amin}).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 149.9/7.27$, 2.95 (ipso-Ph-C_{Amin}/Ph-H_{Amin}, N(CH₃)_{Amin}), 146.4/7.38, 3.57, 2.31 (ipso-Ph-C/Ph-H, NH, H-4'), 140.1/7.60, 3.57, 2.31 (ipso-Ph-C/Ph-H, NH, H-4'), 130.5/7.60 (Ph-C/Ph-H), 130.2/2.60, 2.31 (C-2/H-1, H-4'), 129.9/7.43, 129.7/7.38, 128.7/7.03 (je Ph-C/Ph-H), 126.8/7.52, 7.43 und 124.2/7.32, 7.03 (je Ph-C/Ph-H), 108.7/5.96, 108.4/5.54 (je Cp-C/Cp-H), 102.1/3.76, 2.60, 2.38, 2.31 (C-3/H-4, H-1, H-1', H-4'), 85.9/7.43, 7.03, 3.57, 2.31 (C-5/Ph-H, NH, H-4'), 44.6/5.98, 3.30 (C-4/H-2, NH'), 41.6/2.95 (N(CH₃)_{Amin}/N(CH₃)_{Amin}).

9.10 Insertion von Wolframhexacarbonyl in (Butadien)zirconium-Verbindungen³⁸

9.10.1 Reaktion von $W(CO)_6$ mit (Butadien)zirconocen^{38,39}, Generierung von **43**

Eine Mischung aus 28.0 mg (0.10 mmol) (Butadien)zirconocen (**19**) und 35.0 mg (0.10 mmol) Wolframhexacarbonyl werden in 1.0 ml deuteriertem Benzol gelöst und nach 30 min bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch vermessen.

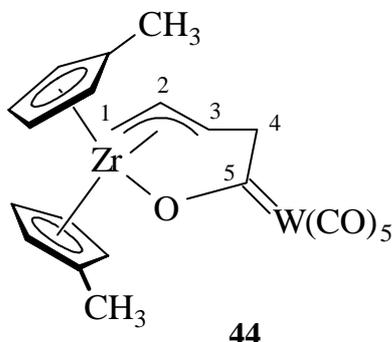
**43**

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 300K): δ = 5.25 (s, 5H, Cp-H), 5.20 (s, 5H, Cp-H), 4.91 (m, 1H, H-2), 4.56 (m, 1H, H-3), 4.00 (dd, 1H, H-4, ³J_{HH} = 4.5 Hz, ²J_{HH} = 17.8 Hz), 2.42 (dd, 1H, H-4', ³J_{HH} = 9.8 Hz, ²J_{HH} = 17.8 Hz), 1.49 (m, 2H, H-1 und H-1').

¹³C-¹H-NMR (150.8 MHz, C₆D₆, 298K): δ = 342.2 (C, C-5), 205.8 (C, trans-C≡O), 200.7 (C, cis-C≡O), 129.5 (CH, C-2, ¹J_{CH} = 141 Hz), 113.1 (CH, C-3, ¹J_{CH} = 157 Hz), 108.9, 108.8, (je CH, je Cp-C, ¹J_{CH} = 177 Hz), 71.7 (CH₂, C-4, ¹J_{CH} = 136 Hz), 44.4 (CH₂, C-1, ¹J_{CH} = 151 Hz, ¹J_{CH} = 142 Hz).

9.10.2 Reaktion von $W(CO)_6$ mit Bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium⁴⁰, Generierung von **44**

Eine Mischung aus 30.0 mg (0.10 mmol) Bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium und 35.0 mg (0.10 mmol) Wolframhexacarbonyl werden in 1.0 ml deuteriertem Benzol gelöst und nach 30 min bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch untersucht.

**44**

¹H-NMR (599.9 MHz, C₆D₆, 298K): δ = 5.24 (m, 2H, Cp-H), 5.17 (m, 2H, Cp-H), 5.09 (m, 1H, Cp-H), 5.02 (m, 1H, Cp-H), 4.99 (m, 1H, Cp-H), 4.97 (m, 1H, H-2), 4.90 (m, 1H, Cp-H), 4.55 (ddd, 1H, H-3, ³J_{HH} = 15.4 Hz, ³J_{HH} = 9.9 Hz, ³J_{HH} = 4.8 Hz), 4.03 (dd, 1H, H-4, ³J_{HH} = 4.8 Hz,

³⁸ G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R. Reinhardt, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7649; Review: G. Erker, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *41*, 372.

³⁹ H. C. Strauch, *Dissertation*, Münster **1999**.

⁴⁰ G. Erker, F. Sosna, R. Zwettler, C. Krüger, *Organometallics* **1989**, *8*, 450.

$^2J_{\text{HH}} = 17.7$ Hz), 2.49 (dd, 1H, $\underline{H-4'}$, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 17.7$ Hz), 1.69, 1.68 (je s, je 3H, je Cp- $\underline{CH_3}$), 1.58 (dd, 1H, $\underline{H-1}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz), 1.53 (dd, 1H, $\underline{H-1'}$, $^3J_{\text{HH}} = 14.1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 336.2$ (C, $\underline{C-5}$), 205.5 (C, trans- $\underline{C}\equiv\text{O}$), 200.7 (C, cis- $\underline{C}\equiv\text{O}$), 130.3 (CH, $\underline{C-2}$), 125.8 (C, ipso- \underline{C} -Cp), 122.1 (C, ipso- \underline{C} -Cp), 112.6 (CH, $\underline{C-3}$), 112.2, 110.5, 110.2, 108.9, 106.7, 106.6, 105.4, 105.1 (je CH, je Cp- \underline{C}), 71.8 (CH_2 , $\underline{C-4}$), 45.7 (CH_2 , $\underline{C-1}$), 15.2, 14.8 (je CH_3 , je Cp- $\underline{CH_3}$).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 5.24/5.17$, 5.09, 5.02, 4.99, 4.90 (Cp- \underline{H} /Cp- \underline{H}), 5.17/5.09, 5.02, 4.99, 4.97, 4.90 (Cp- \underline{H} /Cp- \underline{H}), 5.09/4.90 (Cp- \underline{H} /Cp- \underline{H}), 5.02/4.99 (Cp- \underline{H} /Cp- \underline{H}), 4.97/4.55, 1.58, 1.53 ($\underline{H-2}/\underline{H-3}$, $\underline{H-1}$, $\underline{H-1'}$), 4.55/4.03, 2.49 ($\underline{H-3}/\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$), 4.03/2.49 ($\underline{H-4}/\underline{H-4'}$), 1.58/1.53 ($\underline{H-1}/\underline{H-1'}$).

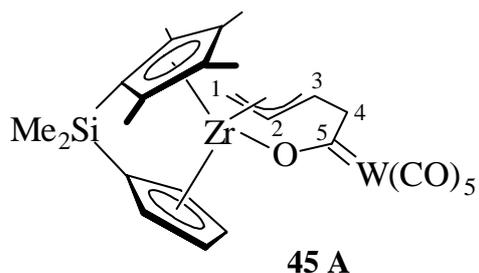
GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 130.3/4.97$ ($\underline{C-2}/\underline{H-2}$), 112.6/4.55 ($\underline{C-3}/\underline{H-3}$), 112.2/4.90, 110.5/4.99, 110.2/5.24, 108.9/5.17, 106.7/5.09, 106.6/5.17, 105.4/5.24 und 105.1/5.02 (je Cp- \underline{C} /Cp- \underline{H}), 71.8/4.03 und 71.8/2.49 ($\underline{C-4}/\underline{H-4}$ und $\underline{H-4'}$), 45.7/1.58 und 45.7/1.53 ($\underline{C-1}/\underline{H-1}$ und $\underline{H-1'}$), 15.2/1.69 und 14.8/1.68 (je Cp- $\underline{CH_3}$ /Cp- $\underline{CH_3}$).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 130.3/4.55$ ($\underline{C-2}/\underline{H-3}$), 130.3/4.03 ($\underline{C-2}/\underline{H-4}$), 130.3/2.49 ($\underline{C-2}/\underline{H-4'}$), 130.3/1.58 ($\underline{C-2}/\underline{H-1}$), 130.3/1.53 ($\underline{C-2}/\underline{H-1'}$), 125.8/1.69 (ipso- \underline{C} /Cp- $\underline{CH_3}$), 122.1/1.68 (ipso- \underline{C} /Cp- $\underline{CH_3}$), 112.6/4.03 ($\underline{C-3}/\underline{H-4}$), 112.6/2.49 ($\underline{C-3}/\underline{H-4'}$), 112.6/1.58 ($\underline{C-3}/\underline{H-1}$), 112.6/1.53 ($\underline{C-3}/\underline{H-1'}$), 112.2/1.69 (Cp- \underline{C} /Cp- $\underline{CH_3}$), 110.2/1.68 (Cp- \underline{C} /Cp- $\underline{CH_3}$), 105.1/1.69 (Cp- \underline{C} /Cp- $\underline{CH_3}$), 71.8/4.97 ($\underline{C-4}/\underline{H-2}$), 71.8/4.55 ($\underline{C-4}/\underline{H-3}$), 45.7/4.55 ($\underline{C-1}/\underline{H-3}$).

9.10.3 Reaktion von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium, Generierung von **45**

Eine Mischung aus 39.0 mg (0.10 mmol) Dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)(butadien)zirconium (**20**) und 35.0 mg (0.10 mmol) Wolframhexacarbonyl werden in ca. 1.0 ml deuteriertem Benzol gelöst und nach 30 min bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch vermessen. Man erkennt zwei Diastereomere **A** und **B** im Verhältnis 55:45.

^1H -NMR (599.9 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 5.65$ (m, 1H, Cp- \underline{H}), 5.58 (m, 1H, Cp- \underline{H}), 5.48 (m, 1H, Cp- \underline{H}), 5.13 (ddd, 1H, $\underline{H-2}$, $^3J_{\text{HH}} = 15.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz), 4.61 (m, 1H, Cp- \underline{H}), 4.01 (dd, 1H, $\underline{H-4}$, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 17.9$ Hz), 3.95 (m, 1H, $\underline{H-3}$), 2.66 (dd, 1H,



$\underline{H-4'}$, ${}^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, ${}^2J_{\text{HH}} = 17.9$ Hz), 2.08 (s, 3H, Cp- $\underline{CH_3}$), 1.67 (dd, 1H, $\underline{H-1}$, ${}^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, ${}^2J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz), 1.41 (s, 3H, Cp- $\underline{CH_3}$), 1.23 (s, 3H, Cp- $\underline{CH_3}$), 1.21 (s, 3H, Cp- $\underline{CH_3}$), 0.89 (dd, 1H, $\underline{H-1'}$, ${}^3J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, ${}^2J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz), 0.48 (s, 3H, Si- $\underline{CH_3}$), 0.27 (s, 3H, Si- $\underline{CH_3}$).

${}^{13}\text{C}\{-{}^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 338.3$ (C, $\underline{C-5}$), 205.4 (C, trans- $\underline{C}\equiv\text{O}$), 200.8 (C, cis- $\underline{C}\equiv\text{O}$), 132.2 (CH, $\underline{C-2}$), 128.0 (C, Cp*- $\underline{C-CH_3}$, überlagert vom Lösungsmittelsignal), 126.0 (C, Cp*- $\underline{C-CH_3}$), 121.0 (C, Cp*- $\underline{C-CH_3}$), 120.8 (CH, Cp- \underline{C}), 117.6 (CH, Cp- \underline{C}), 117.1 (C, Cp*- $\underline{C-CH_3}$), 115.9 (CH, $\underline{C-3}$), 108.2 (CH, Cp- \underline{C}), 105.0 (C, ipso- $\underline{C-Cp}$), 103.9 (CH, Cp- \underline{C}), 91.7 (C, ipso- $\underline{C-Cp}^*$), 71.9 (CH₂, $\underline{C-4}$), 48.8 (CH₂, $\underline{C-1}$), 14.3 (CH₃, Cp*- $\underline{CH_3}$), 13.8 (CH₃, Cp*- $\underline{CH_3}$), 11.8 (CH₃, Cp*- $\underline{CH_3}$), 11.3 (CH₃, Cp*- $\underline{CH_3}$), -0.4 (CH₃, Si- $\underline{CH_3}$), -1.1 (CH₃, Si- $\underline{CH_3}$).

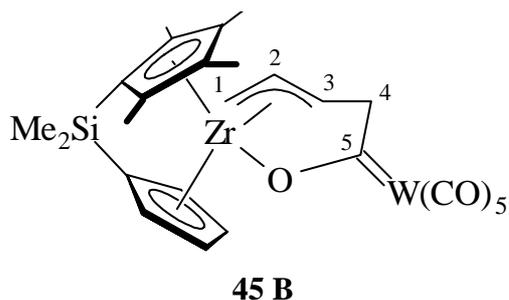
DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 5.65/5.58$, 5.48, 4.61 (Cp- $\underline{H}/\text{Cp-}\underline{H}$), 5.58/5.48, 4.61 (Cp- $\underline{H}/\text{Cp-}\underline{H}$), 5.48/4.61 (Cp- $\underline{H}/\text{Cp-}\underline{H}$), 5.13/3.95, 1.67, 0.89 ($\underline{H-2}/\underline{H-3}$, $\underline{H-1}$, $\underline{H-1'}$), 4.01/3.95, 2.66 ($\underline{H-4}/\underline{H-3}$, $\underline{H-4'}$), 3.95/2.66 ($\underline{H-3}/\underline{H-4'}$), 1.67/0.89 ($\underline{H-1}/\underline{H-1'}$).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 132.2/5.13$ ($\underline{C-2}/\underline{H-2}$), 120.8/5.65, 117.6/5.58 (je Cp- $\underline{C}/\text{Cp-}\underline{H}$), 115.9/3.95 ($\underline{C-3}/\underline{H-3}$), 108.2/5.48, 103.9/4.61 (je Cp- $\underline{C}/\text{Cp-}\underline{H}$), 71.9/4.01, 2.66 ($\underline{C-4}/\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$), 48.8/1.67, 0.89 ($\underline{C-1}/\underline{H-1}$, $\underline{H-1'}$), 14.3/2.08, 13.8/1.23, 11.8/1.21, 11.3/1.41 (je Cp*- $\underline{CH_3}/\text{Cp}^*\text{-}\underline{CH_3}$).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 132.2/4.01$, 3.95, 2.66 ($\underline{C-2}/\underline{H-4}$, $\underline{H-3}$, $\underline{H-4'}$), 128.0/2.08, 1.41, 1.23 (Cp*- $\underline{C-CH_3}/\text{Cp}^*\text{-}\underline{CH_3}$), 126.0/1.41, 1.23, 1.21 (Cp*- $\underline{C-CH_3}/\text{Cp}^*\text{-}\underline{CH_3}$), 121.0/2.08, 1.41 (Cp*- $\underline{C-CH_3}/\text{Cp}^*\text{-}\underline{CH_3}$), 117.1/1.23, 1.21 (Cp*- $\underline{C-CH_3}/\text{Cp}^*\text{-}\underline{CH_3}$), 115.9/4.01, 2.66, 1.67, 0.89 ($\underline{C-3}/\underline{H-4}$, $\underline{H-4'}$, $\underline{H-1}$, $\underline{H-1'}$), 105.0/0.48 (ipso-Cp- $\underline{C}/\text{Si-}\underline{CH_3}$), 91.7/2.08, 1.21, 0.48, 0.27 (ipso-Cp*- $\underline{C}/\text{Cp}^*\text{-}\underline{CH_3}$, Si- $\underline{CH_3}$).

NOE-DIFF (599.9 MHz, Toluol- d_8 , 298K): Eingestrahlt⁴¹ bei $\delta = 1.21$ (Cp*- $\underline{CH_3}$); Antwort bei $\delta = 4.61$ (Cp- \underline{H}), $\delta = 0.89$ ($\underline{H-1'}$), $\delta = 0.27$ (Si- $\underline{CH_3}$). Eingestrahlt bei $\delta = 1.23$ (Cp*- $\underline{CH_3}$); Antwort bei $\delta = 3.95$ ($\underline{H-3}$), $\delta = 0.89$ ($\underline{H-1'}$). Eingestrahlt bei $\delta = 1.41$ (Cp*- $\underline{CH_3}$); Antwort bei $\delta = 3.95$ ($\underline{H-3}$), $\delta = 1.23$ (Cp*- $\underline{CH_3}$).

⁴¹ Die angegebenen Resonanzfrequenzen sind der Übersicht halber diejenigen aus den entsprechenden ${}^1\text{H}$ -Spektren in Benzol- d_6 und können leicht von den tatsächlich in Toluol- d_8 gemessenen abweichen.



$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 5.87$ (m, 1H, Cp-H), 5.75 (m, 1H, Cp-H), 5.48 (m, 1H, Cp-H), 4.72 (ddd, 1H, H-3, $^3J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz), 4.57 (m, 1H, Cp-H), 4.35 (ddd, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz), 4.15 (dd, 1H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz), 2.35 (dd, 1H, H-4', $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz), 2.06 (s, 3H, Cp-CH₃), 1.73 (dd, 1H, H-1, $^3J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz), 1.37 (s, 3H, Cp-CH₃), 1.32 (s, 3H, Cp-CH₃), 1.28 (s, 3H, Cp-CH₃), 1.10 (dd, 1H, H-1', $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz), 0.47 (s, 3H, Si-CH₃), 0.28 (s, 3H, Si-CH₃).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 150.8 MHz, 298 K): $\delta = 334.6$ (C, C-5), 200.6 (C, cis-C=O), 191.1 (C, trans-C=O), 131.7 (CH, C-2), 127.8 (C, Cp*-C-CH₃, überlagert vom Lösungsmittelsignal), 125.6 (C, Cp*-C-CH₃), 121.4 (CH, Cp-C), 119.8 (C, Cp*-C-CH₃), 118.4 (CH, Cp-C), 114.5 (C, Cp*-C-CH₃), 112.9 (CH, C-3), 109.6 (CH, Cp-C), 106.9 (CH, Cp-C), 99.7 (C, ipso-C-Cp), 96.8 (C, ipso-C-Cp*), 71.7 (CH₂, C-4), 45.8 (CH₂, C-1), 14.2 (CH₃, Cp*-CH₃), 13.9 (CH₃, Cp*-CH₃), 10.9 (CH₃, Cp*-CH₃), 10.8 (CH₃, Cp*-CH₃), -0.7 (CH₃, Si-CH₃), -1.0 (CH₃, Si-CH₃).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 5.87/5.75$, 5.48, 4.57 (Cp-H/Cp-H), 5.75/5.48, 4.57 (Cp-H/Cp-H), 5.48/4.57 (Cp-H/Cp-H), 4.72/4.35, 4.15, 2.35 (H-3/H-2, H-4, H-4'), 4.35/1.73, 1.10 (H-2/H-1, H-1'), 4.15/2.35 (H-4/H-4'), 1.73/1.10 (H-1/H-1').

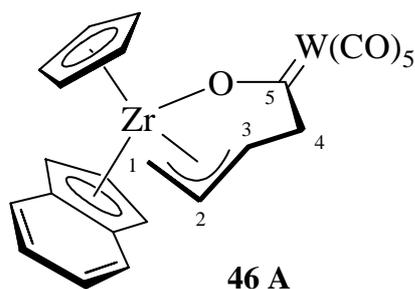
GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 131.7/4.35$ (C-2/H-2), 121.4/5.48, 118.4/5.87 (je Cp-C/Cp-H), 112.9/4.72 (C-3/H-3), 109.6/5.75, 106.9/4.57 (je Cp-C/Cp-H), 71.7/4.15, 2.35 (C-4/H-4, H-4'), 45.8/1.73, 1.10 (C-1/H-1, H-1'), 14.2/1.28, 13.9/2.06, 10.9/1.37, 10.8/1.32 (je Cp*-CH₃/Cp*-CH₃).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 131.7/4.15$, 2.35, 1.10 (C-2/H-4, H-4', H-1'), 127.8/1.37, 1.32, 1.28 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 125.6/2.06, 1.37, 1.28 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 119.8/2.06, 1.28 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 114.5/1.37, 1.32 (Cp*-C-CH₃/Cp*-CH₃), 112.9/4.15, 2.35, 1.73, 1.10 (C-3/H-4, H-4', H-1, H-1'), 99.7/0.47, 0.28 (ipso-Cp-C/Si-CH₃), 96.8/2.06, 1.32, 0.47, 0.28 (ipso-Cp*-C/Cp*-CH₃, Si-CH₃).

NOE-DIFF (599.9 MHz, Toluol-*d*₈, 298K): Eingestrahlt³⁷ bei $\delta = 1.28$ (Cp*-CH₃); Antwort bei $\delta = 4.57$ (Cp-H), $\delta = 4.35$ (H-2), $\delta = 2.35$ (H-4'), $\delta = 0.28$ (Si-CH₃). Eingestrahlt bei $\delta = 1.37$ (Cp*-CH₃); Antwort bei $\delta = 4.35$ (H-2), $\delta = 1.10$ (H-1').

9.10.4 Reaktion von $W(CO)_6$ mit Cyclopentadienyl(indenyl)(butadien)zirconium, Generierung von 46

Zu einer Lösung von 32.6 mg (0.10 mmol) Cyclopentadienyl(indenyl)(butadien)zirconium (**21**) in ca. 0.8 ml Benzol- d_6 gibt man eine Lösung von 35.0 mg (0.10 mmol) Wolframhexacarbonyl in ca. 0.4 ml THF- d_8 und beläßt eine Stunde bei Raumtemperatur. Dann wird die Lösung NMR-spektroskopisch vermessen. Man erkennt drei Isomere **A**, **B** und **C** im Verhältnis von ca. 20:65:15.



1H -NMR (599.9 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 2 : 1, 298K): δ = 7.29, 7.16 (je m, je 1H, ind.- H_7 und ind.- H_4), 6.86, 6.81 (je m, je 1H, ind.- H_5 und ind.- H_6), 6.36 (m, 1H, ind.- H_2), 5.86 (m, 1H, ind.- $H_{3/1}$), 5.56 (s, 5H, Cp- H), 5.40 (m, 1H, ind.- $H_{1/3}$), 4.82 (ddd, 1H, H_3 , $^3J_{HH} = 15.0$ Hz, $^3J_{HH} = 9.6$ Hz, $^3J_{HH} = 5.0$ Hz), 3.84 (dd, 1H, H_4 , $^3J_{HH} = 5.0$ Hz, $^2J_{HH} = 17.5$ Hz), 3.05 (ddd, 1H, H_2 , $^3J_{HH} = 15.8$ Hz, $^3J_{HH} = 15.0$ Hz, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz), 2.33 (dd, 1H, H_4' , $^3J_{HH} = 9.6$ Hz, $^2J_{HH} = 17.5$ Hz), 1.77 (dd, 1H, H_1 , $^3J_{HH} = 15.8$ Hz, $^2J_{HH} = 3.0$ Hz), 1.25 (dd, 1H, H_1' , $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, $^2J_{HH} = 3.0$ Hz).

^{13}C -NMR (150.8 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 2 : 1, 298K): δ = 135.6 (CH, C_2), 128.1 (C, ind.- $C_{3a/7a}$, überlagert vom Lösungsmittelsignal), 126.0 (CH, ind.- $C_{7/4}$), 125.9 (CH, ind.- $C_{5/6}$), 124.9 (CH, ind.- $C_{6/5}$), 124.8 (C, ind.- $C_{7a/3a}$), 123.3 (CH, ind.- $C_{4/7}$), 118.1 (CH, ind.- C_2), 115.3 (CH, C_3), 109.4 (CH, Cp- C), 96.2 (CH, ind.- $C_{3/1}$), 91.3 (CH, ind.- $C_{1/3}$), 70.8 (CH_2 , C_4), 51.1 (CH_2 , C_1).

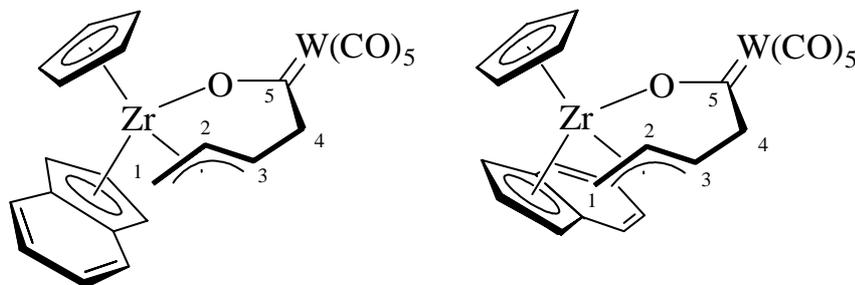
DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 2 : 1, 298K): $\delta^1H/\delta^1H = 7.29/6.81$, 5.40 (ind.- $H_{7/4}$ /ind.- $H_{6/5}$, ind.- $H_{1/3}$), 7.16/6.86, 5.86 (ind.- $H_{4/7}$ /ind.- $H_{5/6}$, ind.- $H_{3/1}$), 6.86/6.81 (ind.- $H_{5/6}$ /ind.- $H_{6/5}$), 6.36/5.86, 5.40 (ind.- H_2 /ind.- $H_{3/1}$, ind.- $H_{1/3}$), 5.86/5.40 (ind.- $H_{3/1}$ /ind.- $H_{1/3}$), 4.82/3.84, 3.05, 2.33 (H_3/H_4 , H_2 , H_4'), 3.84/2.33 (H_4/H_4'), 3.05/1.77, 1.25 (H_2/H_1 , H_1'), 1.77/1.25 (H_1/H_1').

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 2 : 1, 298K): $\delta^{13}C/\delta^1H = 135.6/3.05$ (C_2/H_2), 126.0/7.29 (ind.- $C_{7/4}$ /ind.- $H_{7/4}$), 125.9/6.86 (ind.- $C_{5/6}$ /ind.- $H_{5/6}$), 124.9/6.81 (ind.- $C_{6/5}$ /ind.- $H_{6/5}$), 123.3/7.16 (ind.- $C_{4/7}$ /ind.- $H_{4/7}$), 118.1/6.36 (ind.- C_2 /ind.- H_2), 115.3/4.82 (C_3/H_3), 109.4/5.56 (Cp- C /Cp- H), 96.2/5.86 (ind.- $C_{3/1}$ /ind.- $H_{3/1}$), 91.3/5.40 (ind.- $C_{1/3}$ /ind.- $H_{1/3}$), 70.8/3.84, 2.33 (C_4/H_4 , H_4'), 51.1/1.77, 1.25 (C_1/H_1 , H_1').

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 2 : 1, 298K): $\delta^{13}C/\delta^1H = 135.6/2.33$, 1.25 (C_2/H_4' , H_1'), 128.1/7.29, 7.16, 6.36 (ind.- $C_{7a/3a}$ /ind.- $H_{7/4}$, ind.- $H_{4/7}$, ind.- H_2), 124.8/7.16,

5.86 (ind.- $\underline{C}_{3a/7a}$ /ind.- $\underline{H}_{4/7}$, ind.- $\underline{H}_{3/1}$), 115.3/3.84, 2.33, 1.25 (\underline{C} -3/ \underline{H} -4, \underline{H} -4', \underline{H} -1'), 91.3/6.86 (ind.- $\underline{C}_{1/3}$ /ind.- $\underline{H}_{5/6}$), 70.8/3.05 (\underline{C} -4/ \underline{H} -2).

Die Rotationsisomere **46 B** und **46 C** werden nicht zugeordnet.



46 B und **C**

46 B

$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 2 : 1, 298K): δ = 7.35 (m, 1H, ind.- $\underline{H}_{7/4}$), 6.95 (m, 1H, ind.- $\underline{H}_{6/5}$), 6.91 (m, 1H, ind.- $\underline{H}_{4/7}$), 6.83 (m, 1H, ind.- $\underline{H}_{5/6}$), 6.27 (m, 1H, ind.- \underline{H}_2), 6.19 (m, 1H, ind.- $\underline{H}_{3/1}$), 5.49 (s, 5H, Cp- \underline{H}), 5.47 (m, 1H, ind.- $\underline{H}_{1/3}$), 5.28 (ddd, 1H, \underline{H} -2, $^3J_{\text{HH}} = 15.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz), 3.73 (dd, 1H, \underline{H} -4, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 17.9$ Hz), 2.32 (dd, 1H, \underline{H} -4', $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 17.9$ Hz), 2.19 (dd, 1H, \underline{H} -1, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz), 1.32 (dd, 1H, \underline{H} -1', $^3J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz), 0.92 (ddd, 1H, \underline{H} -3, $^3J_{\text{HH}} = 15.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 2 : 1, 298K): δ = 133.6 (CH, \underline{C} -2), 127.4 (CH, ind.- $\underline{C}_{7/4}$), 127.2 (C, ind.- $\underline{C}_{7a/3a}$), 126.3 (CH, ind.- $\underline{C}_{5/6}$), 125.7 (C, ind.- $\underline{C}_{3a/7a}$), 125.2 (CH, ind.- $\underline{C}_{6/5}$), 123.2 (CH, ind.- $\underline{C}_{4/7}$), 120.7 (CH, \underline{C} -3), 114.1 (CH, ind.- \underline{C}_2), 109.0 (CH, Cp- \underline{C}), 93.1 (CH, ind.- $\underline{C}_{1/3}$), 92.3 (CH, ind.- $\underline{C}_{3/1}$), 71.3 (CH_2 , \underline{C} -4), 51.4 (CH_2 , \underline{C} -1).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 2 : 1, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.35/6.95$, 5.47 (ind.- $\underline{H}_{7/4}$ /ind.- $\underline{H}_{6/5}$, ind.- $\underline{H}_{1/3}$), 6.95/6.83 (ind.- $\underline{H}_{6/5}$ /ind.- $\underline{H}_{5/6}$), 6.91/6.83, 6.19 (ind.- $\underline{H}_{4/7}$ /ind.- $\underline{H}_{5/6}$, ind.- $\underline{H}_{3/1}$), 6.27/6.19, 5.47 (ind.- \underline{H}_2 /ind.- $\underline{H}_{3/1}$, ind.- $\underline{H}_{1/3}$), 6.19/5.47 (ind.- $\underline{H}_{3/1}$ /ind.- $\underline{H}_{1/3}$), 5.28/2.19, 1.32, 0.92 (\underline{H} -2/ \underline{H} -1, \underline{H} -1', \underline{H} -3), 3.73/2.32, 0.92 (\underline{H} -4/ \underline{H} -4', \underline{H} -3), 2.19/1.32 (\underline{H} -1/ \underline{H} -1').

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, C_6D_6 : THF- d_8 2 : 1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 133.6/5.28$ (\underline{C} -2/ \underline{H} -2), 127.4/7.35 (ind.- $\underline{C}_{7/4}$ /ind.- $\underline{H}_{7/4}$), 126.3/6.83 (ind.- $\underline{C}_{5/6}$ /ind.- $\underline{H}_{5/6}$), 125.2/6.95 (ind.- $\underline{C}_{6/5}$ /ind.- $\underline{H}_{6/5}$), 123.2/6.91 (ind.- $\underline{C}_{4/7}$ /ind.- $\underline{H}_{4/7}$), 120.7/0.92 (\underline{C} -3/ \underline{H} -3), 114.1/6.27

(ind.-C₂/ind.-H₂), 109.0/5.49 (Cp-C/Cp-H), 93.1/5.47 (ind.-C_{1/3}/ind.-H_{1/3}), 92.3/6.19 (ind.-C_{3/1}/ind.-H_{3/1}), 71.3/3.73, 2.32 (C-4/H-4, H-4'), 51.4/2.19, 1.32 (C-1/H-1, H-1').

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 2 : 1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 133.6/3.37, 2.32, 2.19, 1.32, 0.92$ (C-2/H-4, H-4', H-1, H-1', H-3), 127.2/7.35, 6.83, 6.27, 6.19, 5.47 (ind.-C_{7a/3a}/ind.-H_{7/4}, ind.-H_{5/6}, ind.-H₂, ind.-H_{3/1}, ind.-H_{1/3}), 125.7/7.35, 6.91, 6.83, 6.27, 6.19, 5.47 (ind.-C_{3a/7a}/ind.-H_{7/4}, ind.-H_{4/7}, ind.-H_{5/6}, ind.-H₂, ind.-H_{3/1}, ind.-H_{1/3}), 120.7/3.73, 2.32, 2.19, 1.32 (C-3/H-4, H-4', H-1, H-1'), 114.1/6.19, 5.47 (ind.-C₂/ind.-H_{3/1}, ind.-H_{1/3}), 109.0/5.49 (Cp-C/Cp-H), 93.1/6.91, 6.27, 6.19 (ind.-C_{1/3}/ind.-H_{4/7}, ind.-H₂, ind.-H_{3/1}), 92.3/7.35, 6.27, 5.47 (ind.-C_{3/1}/ind.-H_{7/4}, ind.-H₂, ind.-H_{1/3}), 71.3/5.28, 2.32, 2.19, 0.92 (C-4/H-2, H-4', H-1, H-3), 51.4/1.32, 0.92 (C-1/H-1', H-3).

46 C

¹H-NMR (599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 2 : 1, 298K): $\delta = 7.26, 7.18, 6.90, 6.78$ (je m, je 1H, ind.-H₄₋₇), 6.33, 5.77, 5.54 (je m, je 1H, ind.-H₁₋₃), 5.49 (s, 5H, Cp-H, überlagert vom Cp-Signal von **A**), 4.08 (ddd, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 15.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 3.64 (dd, 1H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 18.0$ Hz), 2.28 (dd, 1H, H-4', $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 18.0$ Hz), 1.44 (m, 1H, H-1), 1.20 (dd, 1H, H-1', $^3J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz), 1.04 (ddd, 1H, H-3, $^3J_{\text{HH}} = 15.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (150.8 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 2 : 1, 298K): $\delta = 136.7$ (CH, C-2), 128.2, 126.4, 125.3, 124.6 (je CH, ind.-C₄₋₇), 121.4 (CH, C-3), 114.5, 96.0, 95.0 (je CH, ind.-C₁₋₃), 71.0 (CH₂, C-4), 57.4 (CH₂, C-1) (weitere Kohlenstoffsignale werden nicht beobachtet).

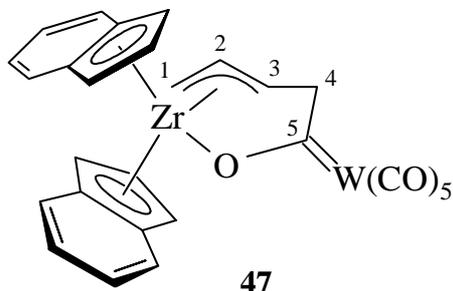
DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 2 : 1, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.26/6.90, 7.18/6.78$ (je ind.-H/ind.-H), 6.33/5.77, 5.54 (ind.-H/ind.-H), 5.77/5.54 (ind.-H/ind.-H), 4.08/1.44, 1.20, 1.04 (H-2/H-1, H-1', H-3), 3.64/2.28, 1.04 (H-4/H-4', H-3), 2.28/1.04 (H-4'/H-3), 1.44/1.20 (H-1/H-1').

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 2 : 1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 136.7/4.08$ (C-2/H-2), 128.2/6.90, 126.4/6.78, 125.3/7.26, 124.6/7.18 (je ind.-C/ind.-H), 121.4/1.04 (C-3/H-3), 114.5/6.33, 96.0/5.54, 95.0/5.77 (je ind.-C/ind.-H), 71.0/3.64, 2.28 (C-4/H-4, H-4'), 57.4/1.44, 1.20 (C-1/H-1, H-1').

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, C₆D₆ : THF-d₈ 2 : 1, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 95.0/6.90, 6.33$ (ind.-C/ind.-H) (weitere Kreuzsignale werden nicht beobachtet).

9.10.5 Reaktion von $W(CO)_6$ mit Bis(indenyl)(butadien)zirconium, Generierung von **47**

Zu einer Lösung von 18.5 mg (0.05 mmol) Bis(indenyl)(butadien)zirconium (**22**) in 0.5 ml Benzol- d_6 gibt man eine Lösung von 17.5 mg (0.05 mmol) Wolframhexacarbonyl in 0.5 ml Benzol- d_6 . Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird die Probe NMR-spektroskopisch untersucht.



$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, Benzol- d_6 , 298K): δ = 7.26 (m, 1H, ind.-H), 7.14 (m, 1H, ind.-H), 7.03 (m, 1H, ind.-H), 6.85 (m, 1H, ind.-H), 6.81 (m, 1H, ind.-H), 6.77 (m, 1H, ind.-H), 6.64 (m, 2H, ind.-H), 5.93 (m, 1H, ind.-H), 5.85 (m, 1H, ind.-H), 5.61 (m, 1H, ind.-H), 5.38 (m, 1H, ind.-H), 5.27 (m, 1H, ind.-H), 5.22 (m, 1H, ind.-H), 3.80 (m, 1H, H-2), 3.65 (m, 1H, H-4), 2.18 (m, 1H, H-4'), 1.35 (m, 1H, H-1), 1.12 (m, 1H, H-1'), 0.97 (m, 1H, H-3).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, Benzol- d_6 , 298K): δ = 342.5 (C, C-5), 206.0, 191.1 (je C, je C=O), 136.4 (CH, C-2, $^1J_{\text{CH}}$ = 165 Hz), 127.1, 126.5, 126.1, 125.8, 125.5, 125.3, 125.1, 124.9, 124.3, 124.2, 123.6, 122.6, 118.6, 114.1, 95.9, 94.7, 94.5, 93.5 (je CH und C, je ind.-C), 121.8 (CH, C-3, $^1J_{\text{CH}}$ = 144 Hz), 70.9 (CH₂, C-4, $^1J_{\text{CH}}$ = 138 Hz und 128 Hz), 57.0 (CH₂, C-1, $^1J_{\text{CH}}$ = 139 Hz und 131 Hz).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, Benzol- d_6 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H}$ = 7.26/6.85, 6.64 (ind.-H/ind.-H), 7.14/6.77 (ind.-H/ind.-H), 7.03/6.81 (ind.-H/ind.-H), 6.85/6.64 (ind.-H/ind.-H), 6.81/6.77 (ind.-H/ind.-H), 5.93/5.61, 5.27 (ind.-H/ind.-H), 5.85/5.38, 5.22 (ind.-H/ind.-H), 5.61/5.27 (ind.-H/ind.-H), 5.38/5.22 (ind.-H/ind.-H), 3.80/1.35, 1.12, 0.97 (H-2/H-1, H-1', H-3), 3.65/2.18, 0.97 (H-4/H-4', H-3), 2.18/0.97 (H-4'/H-3), 1.35/1.12 (H-1/H-1').

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, Benzol- d_6 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H}$ = 136.4/3.80 (C-2/H-2), 126.5/6.64 (ind.-C/ind.-H), 125.5/6.85 (ind.-C/ind.-H), 122.6/6.64 (ind.-C/ind.-H), 121.8/0.97 (C-3/H-3), 118.6/5.85 (ind.-C/ind.-H), 114.1/5.93 (ind.-C/ind.-H), 95.9/5.38 (ind.-C/ind.-H), 94.7/5.27 (ind.-C/ind.-H), 94.5/5.61 (ind.-C/ind.-H), 93.5/5.22 (ind.-C/ind.-H), 70.9/3.65, 2.18 (C-4/H-4, H-4'), 57.0/1.35, 1.12 (C-1/H-1, H-1').

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, Benzol- d_6 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H}$ = 136.4/2.18, 1.35 (C-2/H-4', H-1), 127.1/7.14, 6.81, 6.64, 5.93 (ind.-C/ind.-H), 126.5/7.26, 6.85 (ind.-C/ind.-H), 126.1/7.14, 6.64, 5.93, 5.61, 5.27 (ind.-C/ind.-H), 125.8/6.64 (ind.-C/ind.-H), 125.3/7.03 (ind.-C/ind.-H), 124.9/7.26, 5.93, 5.85, 5.61 (ind.-C/ind.-H), 124.3/6.77, 6.64, 5.85, 5.22 (ind.-C/ind.-H), 123.6/7.14, 5.38, 5.27 (ind.-C/ind.-H), 122.6/5.22 (ind.-C/ind.-H), 121.8/2.18,

1.35, 1.12 (C-3/H-4', H-1, H-1'), 118.6/5.38, 5.22 (ind.-C/ind.-H), 114.1/5.61, 5.27 (ind.-C/ind.-H).

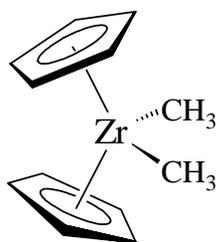
9.11 Reaktion von Dimethylzirconocen und Zirconocenmethylchlorid mit Aminosäuren

9.11.1 Allgemeines

Alle Aminosäurederivate werden vor der Umsetzung mit den metallorganischen Reagenzien über mehrere Tage bei 70°C im Ölpumpenvakuum getrocknet und unter Schutzgas aufbewahrt.

9.11.2 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconiumdimethyl⁴² (*Dimethylzirconocen*) (**48**)

Zu einer Suspension von 30.0 g (103 mmol) Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dichlorozirconium (**8**) werden unter Eiskühlung 130 ml (208 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Hexan getropft. Nach Entfernen der Kühlung wird noch 4h bei Raumtemperatur gerührt, dann



48

das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit je 100 ml Pentan extrahiert. Aus dieser Lösung kann bei -20°C das Produkt in Form langer beiger Nadeln auskristallisiert werden. Einengen der Mutterlauge und erneute Kristallisation bei tiefer Temperatur liefert eine zweite Produktfraktion. Man erhält insgesamt 16.8 g (66.8 mmol, 65 %) Produkt.

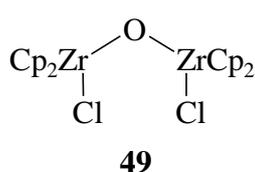
¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 300K): δ = 5.71 (s, 10H, Cp-H), -0.14 (s, 6H, Zr-CH₃).

¹³C-{¹H}-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, 300K): δ = 110.4 (CH, Cp-C), 30.4 (CH₃, Zr-CH₃).

⁴² P. C. Wailes, H. Weigold, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, 405; P. C. Wailes, H. Weigold, A. P. Bell, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 33, 181; E. Samuel, M. D. Rausch *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6263.

9.11.3 μ -Oxo-bis[chlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium]^{37,43} (**49**)

30.4 g (104 mmol) Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dichlorozirconium (**8**) werden in 250 ml Dichlormethan gelöst und mit 1.40 ml (77.8 mmol) Wasser versetzt. Es fällt ein weißer Feststoff aus. Man läßt über Nacht rühren, kühlt die Lösung anschließend auf 0°C ab und filtriert den Niederschlag ab. Die Lösung wird im Vakuum bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt und anschließend mit 100 ml Pentan versetzt. Das Produkt wird in Form eines weißen, kristallinen Feststoffes isoliert. Ausbeute: 20.8 g (78 %).

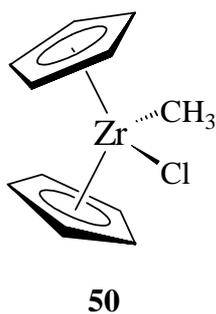


¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 300K): δ = 6.30 (s, 20H, Cp-H).

¹³C-¹H-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, 300K): δ = 114.1 (CH, Cp-C).

9.11.4 Chlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)methylzirconium⁴⁴ (**50**)

Eine Suspension aus 9.40 g (17.7 mmol) μ -Oxo-bis[chlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium] (**49**) in 200 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 4.99 ml (55.3 mmol, 7.37 g) Trimethylaluminium in 20 ml Toluol versetzt. Es entsteht innerhalb von einer Minute eine klare, gelbe Lösung. Nach halbstündigem Rühren gibt man 60 ml Diethylether zu und engt die Lösung anschließend auf 50 ml ein. Nach Zugabe von 200 ml Pentan fällt ein gelber Feststoff aus, der isoliert und mit Pentan gewaschen wird. Das Filtrat wird erneut auf die Hälfte des Volumens eingengt, mit 50 ml Pentan versetzt und so eine zweite Fraktion des Produktes isoliert. Ausbeute: 8.14 g (85 %)



¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 300K): δ = 5.80 (s, 10H, Cp-H), 0.38 (s, 3H, Zr-CH₃).

¹³C-¹H-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, 300K): δ = 112.5 (CH, Cp-C), 32.1 (CH₃, Zr-CH₃).

⁴³ M. Albrecht, *Dissertation*, Münster **1992**.

⁴⁴ J. R. Surtrees, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1965**, 567.

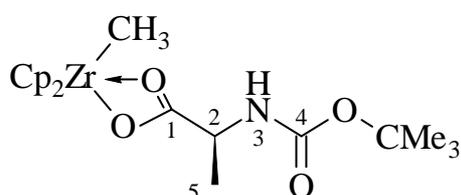
9.11.5 Reaktion von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylzirconium mit BOC-Ala-OH, Darstellung von 51

Zu einer Mischung aus 1.89 g (10.0 mmol) BOC-Ala-OH und 2.51 g (10.0 mmol) Dimethylzirconocen (**48**) gibt man bei Raumtemperatur 100 ml THF. Nachdem die heftige Gasentwicklung abgeklungen ist wird noch ca. ½ h gerührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein weißes Pulver, das mit 20 ml Pentan gewaschen wird. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum verbleiben 3.82 g (9.00 mmol, 90 %) der analysereinen Substanz. Smp. = 101°C (Zers.). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind das Monomere **A**, das Dimere **B**, und ein Hydrolyseprodukt mit μ -Oxo-Struktur **C** im Verhältnis 55:25:20 zu erkennen.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3324 m, 3111 w, 2977 s, 2932 s, 1702 vs, 1645 s, 1545 s, 1532 s, 1460 m, 1367 m, 1252 m, 1165 s, 1017 s, 813 vs cm^{-1} .

CHN [$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{Zr}$]

Berechnet:	C	53.74	H	6.41	N	3.30
Gefunden:	C	53.86	H	6.83	N	3.08



51 A

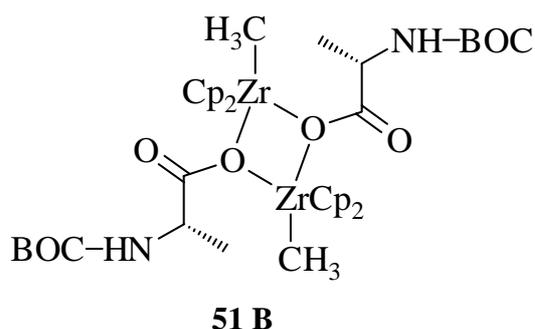
$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): δ = 6.21 (br, 1H, $\underline{\text{NH}}$), 5.98, 5.97 (je s, je 5H, je Cp- $\underline{\text{H}}$), 3.76 (qn, 1H, $\underline{\text{H-2}}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz), 1.44 (s, 9H, BOC- $\underline{\text{CH}_3}$), 1.23 (d, 3H, $\underline{\text{H-5}}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz), 0.03 (s, 3H, Zr- $\underline{\text{CH}_3}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, THF- d_8 , 298K): δ = 189.2 (C, $\underline{\text{C-1}}$), 156.4 (C, $\underline{\text{C-4}}$), 111.8, 111.7 (je CH, je Cp- $\underline{\text{C}}$), 78.7 (C, BOC- $\underline{\text{C-CH}_3}$), 51.2 (CH, $\underline{\text{C-2}}$), 31.4 (CH_3 , Zr- $\underline{\text{CH}_3}$), 28.6 (CH_3 , BOC- $\underline{\text{CH}_3}$), 16.6 (CH_3 , $\underline{\text{C-5}}$).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.21/3.76$ ($\underline{\text{NH}}/\underline{\text{H-2}}$), 3.76/1.23 ($\underline{\text{H-2}}/\underline{\text{H-5}}$).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 111.8/5.98$, 111.7/5.97 (je Cp- $\underline{\text{C}}/\text{Cp-}\underline{\text{H}}$), 51.2/3.76 ($\underline{\text{C-2}}/\underline{\text{H-2}}$), 31.4/0.03 (Zr- $\underline{\text{CH}_3}$ /Zr- $\underline{\text{CH}_3}$), 28.6/1.44 (BOC- $\underline{\text{CH}_3}$ /BOC- $\underline{\text{CH}_3}$), 16.6/1.23 ($\underline{\text{C-5}}/\underline{\text{H-5}}$).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 189.2/3.76$ ($\underline{\text{C-1}}/\underline{\text{H-2}}$), 111.8/5.98, 111.7/5.97 (je Cp- $\underline{\text{C}}/\text{Cp-}\underline{\text{H}}$), 78.7/1.44 (BOC- $\underline{\text{C-CH}_3}$ /BOC- $\underline{\text{CH}_3}$).



$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): δ = 6.30 (s, 5H, Cp-H), 6.20 (br, 1H, NH), 5.96 (s, 5H, Cp-H), 3.92 (qn, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 1.45 (s, 9H, BOC-CH₃), 1.32 (d, 3H, H-5, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 0.11 (s, 3H, Zr-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.8 MHz, THF- d_8 , 298K): δ = 182.4 (C, C-1), 115.1, 114.0 (je CH, je Cp-C),

78.6 (C, BOC-C-CH₃), 51.6 (CH, C-2), 17.6 (CH₃, C-5) (weitere Signale können nicht beobachtet werden).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.20/3.92$ (NH/H-2), 3.92/1.32 (H-2/H-5).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 115.1/6.30$, 114.0/5.96 (je Cp-C/Cp-H), 51.6/3.92 (C-2/H-2).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 182.4/3.92$, 1.32 (C-1/H-2, H-5).

51 C

$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): δ = 6.30 (s, 5H, Cp-H, überlagert von Signalen der anderen Isomere), 6.16 (br, 1H, NH), 5.98 (s, 5H, Cp-H, überlagert von Signalen der anderen Isomere), 4.02 (qn, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz), 1.43 (s, 9H, BOC-CH₃), 1.36 (d, 3H, H-5, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150.8 MHz, THF- d_8 , 298K): δ = 111.5, 111.3 (je CH, je Cp-C), 78.5 (C, BOC-C-CH₃), 51.5 (CH, C-2), 18.3 (CH₃, C-5) (weitere Signale können nicht beobachtet werden).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.16/4.02$ (NH/H-2), 4.02/1.36 (H-2/H-5).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 111.5/6.30$, 111.3/5.98 (je Cp-C/Cp-H), 51.5/4.02 (C-2/H-2).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 51.5/1.36$ (C-2/H-5).

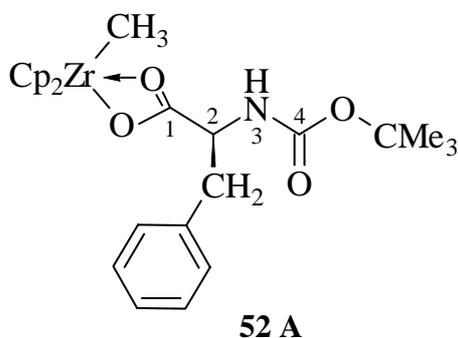
9.11.6 Reaktion von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylzirconium mit BOC-Phe-OH, Darstellung von 52

Zu einer Mischung aus 1.06 g (4.00 mmol) BOC-Phe-OH und 1.01 g (4.00 mmol) Dimethylzirconocen (**48**) gibt man bei Raumtemperatur 50 ml THF. Nachdem die heftige Gasentwicklung abgeklungen ist, wird noch ca. ½ h gerührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man wäscht mehrmals mit wenig Pentan und trocknet erneut; es verbleiben 1.96 g (3.92 mmol, 98 %) eines weißen Pulvers. Smp. = 145°C (Zers.). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind das Monomere **A**, das Dimere **B**, und ein Hydrolyseprodukt mit μ -Oxo-Struktur **C** im Verhältnis 47:29:24 zu erkennen.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3375$ s, 3322 s, 3104 w, 2975 s, 2934 s, 1716 vs, 1637 vs, 1533 s, 1459 m, 1368 m, 1262 m, 1177 s, 1025 s, 810 vs cm^{-1} .

CHN [$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{Zr}$]

Berechnet:	C	59.97	H	6.24	N	2.80
Gefunden:	C	60.24	H	6.09	N	2.94



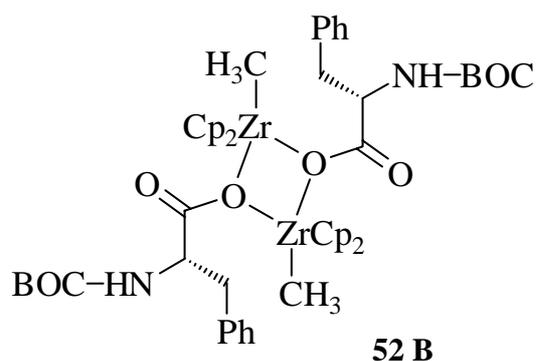
$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta = 7.26$ (pd, 2H, ortho-Ph-H), 7.23 (pt, 2H, meta-Ph-H), 7.18 (pt, 1H, para-Ph-H), 6.14 (br, 1H, NH), 5.94, 5.93 (je s, je 5H, je Cp-H), 4.07 (dt, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz), 3.02 (dd, AB, 1H, H-5, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 13.9$ Hz), 2.88 (dd, AB, 1H, H-5', $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 13.9$ Hz), 1.42 (s, 9H, BOC-CH₃), 0.04 (s, 3H, Zr-CH₃).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta = 187.7$ (C, C-1), 156.4 (C, C-4), 138.6 (C, ipso-Ph-C), 130.1, 128.9, 127.1 (je CH, je Ph-C), 111.8 (2 x CH, je Cp-C), 78.9 (C, BOC-C-CH₃), 57.0 (CH, C-2), 37.1 (CH₂, C-5), 31.5 (CH₃, Zr-CH₃), 28.5 (CH₃, BOC-CH₃).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.26/7.23$ (ortho-Ph-H/meta-Ph-H), 7.23/7.18 (meta-Ph-H/para-Ph-H), 6.14/4.07 (NH/H-2), 4.07/3.02, 2.88 (H-2/H-5, H-5').

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 111.8/5.94$, 5.93 (je Cp-C/Cp-H), 57.0/4.07 (C-2/H-2), 37.1/3.02, 2.88 (C-5/H-5, H-5'), 31.5/0.04 (Zr-CH₃/Zr-CH₃), 28.5/1.42 (BOC-CH₃/BOC-CH₃).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 187.7/4.07, 3.02, 2.88$ ($\underline{\text{C}}-1/\underline{\text{H}}-2, \underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$), 156.4/1.42 ($\underline{\text{C}}-4/\text{BOC}-\underline{\text{CH}}_3$), 138.6/7.23, 4.07, 3.02, 2.88 (ipso-Ph- $\underline{\text{C}}/\text{meta-Ph-}\underline{\text{H}}, \underline{\text{H}}-2, \underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$), 130.1/7.23, 3.02, 2.88 (Ph- $\underline{\text{C}}/\text{meta-Ph-}\underline{\text{H}}, \underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$), 111.8/5.94, 5.93, 0.04 (Cp- $\underline{\text{C}}/\text{Cp-}\underline{\text{H}}, \text{Zr-}\underline{\text{CH}}_3$), 78.9/1.42 (BOC- $\underline{\text{C}}-\text{CH}_3/\text{BOC}-\underline{\text{CH}}_3$), 57.0/3.02, 2.88 ($\underline{\text{C}}-2/\underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$).



$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta = 7.30$ bis 7.10 (m, zusammen 5H, Ph- $\underline{\text{H}}$), 6.27, 6.19 (je s, je 5H, je Cp- $\underline{\text{H}}$), 6.10 (br, 1H, $\underline{\text{NH}}$), 4.30 (dt, 1H, $\underline{\text{H}}-2, {}^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, ${}^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz), 3.17 (dd, AB, 1H, $\underline{\text{H}}-5, {}^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, ${}^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz), 3.00 (m, 1H, $\underline{\text{H}}-5'$), 1.41 (s, 9H, BOC- $\underline{\text{CH}}_3$), 0.06 (s, 3H, Zr- $\underline{\text{CH}}_3$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta = 180.9$ (C, $\underline{\text{C}}-1$), 156.3 (C, $\underline{\text{C}}-4$), 139.1 (C, ipso-Ph- $\underline{\text{C}}$), 130.2, 128.8, 126.9 (je CH, je Ph- $\underline{\text{C}}$), 115.1, 114.1 (je CH, je Cp- $\underline{\text{C}}$), 78.7 (C, BOC- $\underline{\text{C}}-\text{CH}_3$), 57.4 (CH, $\underline{\text{C}}-2$), 38.3 ($\text{CH}_2, \underline{\text{C}}-5$), 31.5 ($\text{CH}_3, \text{Zr-}\underline{\text{CH}}_3$), 28.6 ($\text{CH}_3, \text{BOC-}\underline{\text{CH}}_3$).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.10/4.30$ ($\underline{\text{NH}}/\underline{\text{H}}-2$), 4.30/3.17, 3.00 ($\underline{\text{H}}-2/\underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 57.4/4.30$ ($\underline{\text{C}}-2/\underline{\text{H}}-2$), 38.3/3.17, 3.00 ($\underline{\text{C}}-5/\underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$), 31.5/0.06 (Zr- $\underline{\text{CH}}_3/\text{Zr-}\underline{\text{CH}}_3$), 28.6/1.41 (BOC- $\underline{\text{CH}}_3/\text{BOC-}\underline{\text{CH}}_3$).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 180.9/4.30, 3.17, 3.00$ ($\underline{\text{C}}-1/\underline{\text{H}}-2, \underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$), 138.6/4.30, 3.17, 3.00 (ipso-Ph- $\underline{\text{C}}/\underline{\text{H}}-2, \underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$), 130.2/7.24, 3.17, 3.00 (Ph- $\underline{\text{C}}/\text{Ph-}\underline{\text{H}}, \underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$), 78.7/1.41 (BOC- $\underline{\text{C}}-\text{CH}_3/\text{BOC-}\underline{\text{CH}}_3$), 57.4/3.17, 3.00 ($\underline{\text{C}}-2/\underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$).

52 C

$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta = 7.30$ bis 7.10 (m, zusammen 5H, Ph- $\underline{\text{H}}$), 6.13 (br, 1H, $\underline{\text{NH}}$), 6.07, 5.97 (je s, je 5H, je Cp- $\underline{\text{H}}$), 4.25 (dt, 1H, $\underline{\text{H}}-2, {}^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz), 3.17 (m, 1H, $\underline{\text{H}}-5$), 3.03 (m, 1H, $\underline{\text{H}}-5'$), 1.44 (s, 9H, BOC- $\underline{\text{CH}}_3$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta = 178.7$ (C, $\underline{C-1}$), 156.2 (C, $\underline{C-4}$), 138.9 (C, ipso-Ph- \underline{C}), 130.3, 128.8, 127.0 (je CH, je Ph- \underline{C}), 113.9, 111.3 (je CH, je Cp- \underline{C}), 78.8 (C, BOC- $\underline{C-CH_3}$), 57.2 (CH, $\underline{C-2}$), 37.6 (CH_2 , $\underline{C-5}$), 28.6 (CH_3 , BOC- $\underline{CH_3}$).

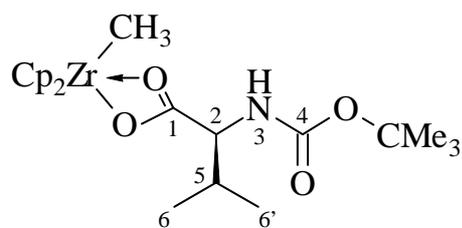
DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.13/4.25$ ($\underline{NH}/\underline{H-2}$), 4.25/3.17, 3.03 ($\underline{H-2}/\underline{H-5}$, $\underline{H-5}'$).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 57.2/4.25$ ($\underline{C-2}/\underline{H-2}$), 37.6/3.17, 3.03 ($\underline{C-5}/\underline{H-5}$, $\underline{H-5}'$), 28.6/1.44 (BOC- $\underline{CH_3}$ /BOC- $\underline{CH_3}$).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298 K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 178.7/4.25$, 3.17, 3.03 ($\underline{C-1}/\underline{H-2}$, $\underline{H-5}$, $\underline{H-5}'$), 138.6/4.25, 3.17, 3.03 (ipso-Ph- $\underline{C}/\underline{H-2}$, $\underline{H-5}$, $\underline{H-5}'$), 130.3/7.24, 3.17, 3.03 (Ph- $\underline{C}/\text{Ph-}\underline{H}$, $\underline{H-5}$, $\underline{H-5}'$), 78.8/1.44 (BOC- $\underline{C-CH_3}$ /BOC- $\underline{CH_3}$), 57.2/3.17, 3.03 ($\underline{C-2}/\underline{H-5}$, $\underline{H-5}'$).

9.11.7 Reaktion von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylzirconium mit BOC-Val-OH, Darstellung von 53

Zu einer Mischung aus 1.09 g (5.00 mmol) BOC-Val-OH und 1.26 g (5.00 mmol) Dimethylzirconocen (**48**) gibt man bei Raumtemperatur 50 ml THF. Nachdem die heftige



Gasentwicklung abgeklungen ist, wird noch ca. $\frac{1}{2}$ h gerührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein weißes Pulver, das mit 10 ml Pentan gewaschen wird. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum verbleiben 2.11 g (4.66 mmol, 93 %) der analysenreinen Substanz.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3319$ s, 2975 s, 2933 s, 2883 m, 1716 vs, 1538 s, 1461 m, 1364 m, 1278 m, 1163 s, 1018 s, 828 vs cm^{-1} .

CHN [$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{Zr}$]

Berechnet:	C	55.72	H	6.90	N	3.09
Gefunden:	C	55.25	H	7.16	N	3.08

^1H -NMR (599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta = 6.07$ (d, 1H, \underline{NH} , $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz), 5.99, 5.98 (je s, je 5H, je Cp- \underline{H}), 3.70 (dd, 1H, $\underline{H-2}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz), 2.00 (m, 1H, $\underline{H-5}$), 1.45 (s, 9H, BOC- $\underline{CH_3}$), 0.95, 0.93 (je d, je 3H, $\underline{H-6}$ und $\underline{H-6}'$, je $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 0.03 (s, 3H, Zr- $\underline{CH_3}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta = 188.5$ (C, $\underline{\text{C}}-1$), 156.8 (C, $\underline{\text{C}}-4$), 111.7 (CH, Cp- $\underline{\text{C}}$), 78.8 (C, BOC- $\underline{\text{C}}-\text{CH}_3$), 61.3 (CH, $\underline{\text{C}}-2$), 31.5 (CH_3 , Zr- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 30.7 (CH, $\underline{\text{C}}-5$), 28.6 (CH_3 , BOC- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 19.6, 18.7 (je CH_3 , $\underline{\text{C}}-6$ und $\underline{\text{C}}-6'$).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.07/3.70$ ($\underline{\text{N}}\underline{\text{H}}/\underline{\text{H}}-2$), 3.70/2.00 ($\underline{\text{H}}-2/\underline{\text{H}}-5$), 2.00/0.95, 0.93 ($\underline{\text{H}}-5/\underline{\text{H}}-6$, $\underline{\text{H}}-6'$).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 111.7/5.99$, 5.98 (Cp- $\underline{\text{C}}$ /Cp- $\underline{\text{H}}$), 61.3/3.70 ($\underline{\text{C}}-2/\underline{\text{H}}-2$), 31.5/0.03 (Zr- $\underline{\text{C}}\text{H}_3/\text{Zr-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 30.7/2.00 ($\underline{\text{C}}-5/\underline{\text{H}}-5$), 28.6/1.45 (BOC- $\underline{\text{C}}\text{H}_3/\text{BOC-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 19.6/0.95, 18.7/0.93 ($\underline{\text{C}}-6/\underline{\text{H}}-6$ und $\underline{\text{C}}-6'/\underline{\text{H}}-6'$).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 188.5/3.70$, 0.03 ($\underline{\text{C}}-1/\underline{\text{H}}-2$, Zr- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 156.8/3.70 ($\underline{\text{C}}-4/\underline{\text{H}}-2$), 111.7/5.99, 5.98, 0.03 (Cp- $\underline{\text{C}}$ /Cp- $\underline{\text{H}}$, Zr- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 78.8/1.45 (BOC- $\underline{\text{C}}-\text{CH}_3/\text{BOC-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 61.3/2.00, 0.95, 0.93 ($\underline{\text{C}}-5/\underline{\text{H}}-2$, $\underline{\text{H}}-6$, $\underline{\text{H}}-6'$), 30.7/3.70, 0.95, 0.93 ($\underline{\text{C}}-5/\underline{\text{H}}-2$, $\underline{\text{H}}-6$, $\underline{\text{H}}-6'$), 28.6/1.45 (BOC- $\underline{\text{C}}\text{H}_3/\text{BOC-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 19.6/0.93, 18.7/0.95 ($\underline{\text{C}}-6/\underline{\text{H}}-6'$ und $\underline{\text{C}}-6'/\underline{\text{H}}-6$).

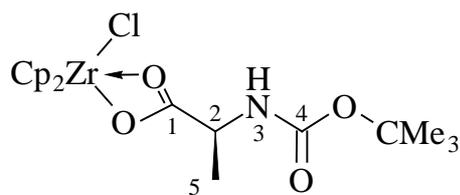
9.11.8 Reaktion von Chlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)methylzirconium mit BOC-Ala-OH, Darstellung von 54

Zu einer Mischung aus 1.89 g (10.0 mmol) BOC-Ala-OH und 2.72 g (10.0 mmol) Chlorobis-(η^5 -cyclopentadienyl)methylzirconium (**50**) gibt man bei Raumtemperatur 100 ml THF. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein beiges Pulver, das zweimal mit 20 ml Pentan gewaschen wird. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum verbleiben 3.78 g (8.51 mmol, 85 %) der analysenreinen Substanz. Im NMR-Spektrum erkennt man das Monomer **A** und das Dimer **B** im Verhältnis von 60:40.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3324$ m, 3118 w, 2977 m, 2932 m, 1702 vs, 1645 s, 1558 m, 1252 m, 1165 s, 1017 s, 813 vs cm^{-1} .

CHN [$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{ClNO}_4\text{Zr}$]

Berechnet:	C	48.58	H	5.44	N	3.15
Gefunden:	C	49.77	H	5.86	N	2.69



54 A

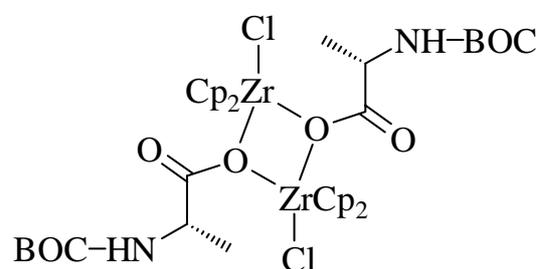
$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): δ = 6.44 (d, br, 1H, NH , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 6.26, 6.25 (je s, je 5H, je Cp- \underline{H}), 3.87 (qn, 1H, $\underline{H-2}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 1.45 (s, 9H, BOC- \underline{CH}_3), 1.30 (d, 3H, $\underline{H-5}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150.8 MHz, THF- d_8 , 298K): δ = 188.2 (C, $\underline{C-1}$), 156.6 (C, $\underline{C-4}$), 115.5, 115.4 (je CH, je Cp- \underline{C}), 78.9 (C, BOC- $\underline{C-CH}_3$), 51.3 (CH, $\underline{C-2}$), 28.6 (CH_3 , BOC- \underline{CH}_3), 16.3 (CH_3 , $\underline{C-5}$).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.44/3.87$ ($\text{NH}/\underline{H-2}$), 3.87/1.30 ($\underline{H-2}/\underline{H-5}$).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 115.5/6.26$, 115.4/6.25 (je Cp- $\underline{C}/\text{Cp-}\underline{H}$), 51.3/3.87 ($\underline{C-2}/\underline{H-2}$), 28.6/1.45 (BOC- $\underline{CH}_3/\text{BOC-}\underline{CH}_3$), 16.3/1.30 ($\underline{C-5}/\underline{H-5}$).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 188.2/1.30$ ($\underline{C-1}/\underline{H-5}$), 115.5/6.26, 115.4/6.25 (je Cp- $\underline{C}/\text{Cp-}\underline{H}$), 78.9/1.45 (BOC- $\underline{C-CH}_3/\text{BOC-}\underline{CH}_3$), 51.3/1.30 ($\underline{C-2}/\underline{H-5}$), 16.3/3.87 ($\underline{C-5}/\underline{H-2}$).



54 B

$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): δ = 6.49, 6.30 (je s, je 5H, je Cp- \underline{H}), 6.19 (d, br, 1H, NH , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 3.92 (qn, 1H, $\underline{H-2}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 1.44 (s, 9H, BOC- \underline{CH}_3), 1.32 (d, 3H, $\underline{H-5}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150.8 MHz, THF- d_8 , 298K): δ = 182.5 (C, $\underline{C-1}$), 116.8, 115.1 (je CH, je Cp- \underline{C}), 79.0 (C, BOC- $\underline{C-CH}_3$), 51.6 (CH, $\underline{C-2}$), 28.6 (CH_3 , BOC- \underline{CH}_3), 17.6 (CH_3 , $\underline{C-5}$) (die $\underline{C-4}$ -Resonanz wird nicht beobachtet).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.19/3.92$ ($\text{NH}/\underline{H-2}$), 3.92/1.32 ($\underline{H-2}/\underline{H-5}$).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 116.8/6.49$, 115.1/6.30 (je Cp- $\underline{C}/\text{Cp-}\underline{H}$), 51.6/3.92 ($\underline{C-2}/\underline{H-2}$), 28.6/1.44 (BOC- $\underline{CH}_3/\text{BOC-}\underline{CH}_3$), 17.6/1.32 ($\underline{C-5}/\underline{H-5}$).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 182.5/3.92$, 1.32 ($\underline{C-1}/\underline{H-2}$, $\underline{H-5}$), 116.8/6.49, 115.1/6.30 (je Cp- $\underline{C}/\text{Cp-}\underline{H}$), 79.0/1.44 (BOC- $\underline{C-CH}_3/\text{BOC-}\underline{CH}_3$), 51.6/1.32 ($\underline{C-2}/\underline{H-5}$), 17.6/3.92 ($\underline{C-5}/\underline{H-2}$).

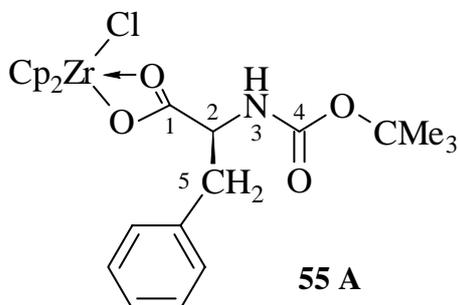
9.11.9 Reaktion von Chlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)methylzirconium mit BOC-Phe-OH, Darstellung von **55**

Zu einer Mischung aus 1.06 g (4.00 mmol) BOC-Phe-OH und 1.09 g (4.00 mmol) Chlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)methylzirconium (**50**) gibt man bei Raumtemperatur 50 ml THF. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Um das Produkt in Pulverform zu erhalten, wird über Nacht in Cyclopentan gerührt, der Feststoff abfiltriert und mehrmals mit wenig Cyclopentan gewaschen. Trocknen im Ölpumpenvakuum ergibt 1.46 g (2.79 mmol, 70 %) eines weißen Pulvers. Im NMR-Spektrum erkennt man das Monomere **A** und das Dimere **B** im Verhältnis von 60:40.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3417$ s, 3375 s, 3112 m, 2974 s, 2940 m, 1716 vs, 1698 vs, 15423 s, 1506 s, 1479 s, 1367 m, 1250 m, 1165 vs, 1016 s, 820 vs cm^{-1} .

CHN [$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{ClNO}_4\text{Zr}$]

Berechnet:	C	55.31	H	5.45	N	2.69
Gefunden:	C	55.07	H	5.41	N	2.42



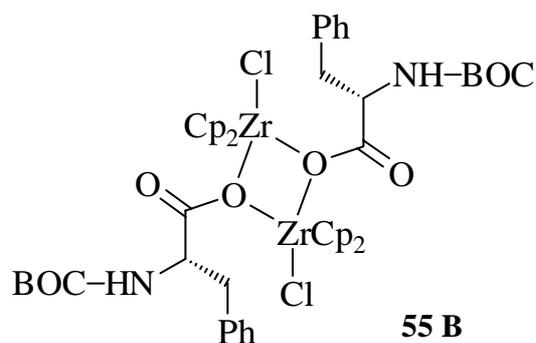
$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta = 7.28$ (m, 5H, Ph-H), 6.42 (d, br, 1H, NH, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 6.22, 6.17 (je s, je 5H, je Cp-H), 4.18 (dt, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz), 3.08 (dd, AB, 1H, H-5, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz), 2.96 (dd, AB, 1H, H-5', $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz), 1.44 (s, 9H, BOC-CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta = 186.8$ (C, C-1), 156.6 (C, C-4), 138.5 (C, ipso-Ph-C), 130.1, 129.0, 127.3 (je CH, je Ph-C), 115.5, 115.4 (je CH, je Cp-C), 79.2 (C, BOC-C-CH₃), 57.2 (CH, C-2), 37.0 (CH₂, C-5), 28.5 (CH₃, BOC-CH₃).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.42/4.18$ (NH/H-2), 4.18/3.08, 2.96 (H-2/H-5, H-5'), 3.08/2.96 (H-5/H-5').

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 130.1/7.28$, 129.0/7.28, 127.3/7.28 (je Ph-C/Ph-H), 115.5/6.22, 115.4/6.17 (je Cp-C/Cp-H), 57.2/4.18 (C-2/H-2), 37.0/3.08, 2.96 (C-5/H-5, H-5'), 28.5/1.44 (BOC-CH₃/BOC-CH₃).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 186.8/4.18, 3.08, 2.96$ ($\underline{\text{C}}-1/\underline{\text{H}}-2, \underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$), 156.6/4.18 ($\underline{\text{C}}-4/\underline{\text{H}}-2$), 138.5/7.28, 4.18, 3.08, 2.96 (ipso-Ph- $\underline{\text{C}}$ /Ph- $\underline{\text{H}}$, $\underline{\text{H}}-2, \underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$), 130.1/7.28, 3.08, 2.96 (Ph- $\underline{\text{C}}$ /Ph- $\underline{\text{H}}$, $\underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$), 129.0/7.28, 127.3/7.28 (je Ph- $\underline{\text{C}}$ /Ph- $\underline{\text{H}}$), 115.5/6.22, 115.4/6.17 (je Cp- $\underline{\text{C}}$ /Cp- $\underline{\text{H}}$), 79.2/1.44 (BOC- $\underline{\text{C}}$ -CH $_3$ /BOC- $\underline{\text{C}}$ H $_3$), 57.2/3.08, 2.96 ($\underline{\text{C}}-2/\underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$), 37.0/7.28, 4.18 ($\underline{\text{C}}-5/\text{Ph-}\underline{\text{H}}, \underline{\text{H}}-2$).



$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta = 7.27$ (m, 2H, Ph- $\underline{\text{H}}$), 7.19 (m, 3H, Ph- $\underline{\text{H}}$), 6.50, 6.19 (je s, je 5H, je Cp- $\underline{\text{H}}$), 6.13 (d, br, 1H, $\underline{\text{NH}}$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 4.25 (pq, 1H, $\underline{\text{H}}-2$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 3.17 (dd, AB, 1H, $\underline{\text{H}}-5$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 13.8$ Hz), 3.03 (dd, AB, 1H, $\underline{\text{H}}-5'$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 13.8$ Hz), 1.44 (s, 9H, BOC- $\underline{\text{C}}$ H $_3$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta = 180.9$ (C, $\underline{\text{C}}-1$), 156.3 (C, $\underline{\text{C}}-4$), 139.0 (C, ipso-Ph- $\underline{\text{C}}$), 130.3, 128.8, 127.0 (je CH, je Ph- $\underline{\text{C}}$), 116.8, 115.1 (je CH, je Cp- $\underline{\text{C}}$), 78.8 (C, BOC- $\underline{\text{C}}$ -CH $_3$), 57.3 (CH, $\underline{\text{C}}-2$), 37.6 (CH $_2$, $\underline{\text{C}}-5$), 28.6 (CH $_3$, BOC- $\underline{\text{C}}$ H $_3$).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.27/7.19$ (Ph- $\underline{\text{H}}$ /Ph- $\underline{\text{H}}$), 6.13/4.25 ($\underline{\text{NH}}/\underline{\text{H}}-2$), 4.25/3.17, 3.03 ($\underline{\text{H}}-2/\underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$), 3.17/3.03 ($\underline{\text{H}}-5/\underline{\text{H}}-5'$).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 130.3/7.27, 128.8/7.19, 127.0/7.19$ (je Ph- $\underline{\text{C}}$ /Ph- $\underline{\text{H}}$), 116.8/6.50, 115.1/6.19 (je Cp- $\underline{\text{C}}$ /Cp- $\underline{\text{H}}$), 57.3/4.25 ($\underline{\text{C}}-2/\underline{\text{H}}-2$), 37.6/3.17, 3.03 ($\underline{\text{C}}-5/\underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$), 28.6/1.44 (BOC- $\underline{\text{C}}$ H $_3$ /BOC- $\underline{\text{C}}$ H $_3$).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 180.9/4.25, 3.17, 3.03$ ($\underline{\text{C}}-1/\underline{\text{H}}-2, \underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$), 156.3/4.25 ($\underline{\text{C}}-4/\underline{\text{H}}-2$), 139.0/7.19, 4.25, 3.17, 3.03 (ipso-Ph- $\underline{\text{C}}$ /Ph- $\underline{\text{H}}$, $\underline{\text{H}}-2, \underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$), 130.3/7.27, 3.17, 3.03 (Ph- $\underline{\text{C}}$ /Ph- $\underline{\text{H}}$, $\underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$), 116.8/6.50, 115.1/6.19 (je Cp- $\underline{\text{C}}$ /Cp- $\underline{\text{H}}$), 78.8/1.44 (BOC- $\underline{\text{C}}$ -CH $_3$ /BOC- $\underline{\text{C}}$ H $_3$), 57.3/3.17, 3.03 ($\underline{\text{C}}-2/\underline{\text{H}}-5, \underline{\text{H}}-5'$), 37.6/4.25 ($\underline{\text{C}}-5/\underline{\text{H}}-2$).

9.11.10 Reaktion von Chlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)methylzirconium mit BOC-Val-OH, Darstellung von 56

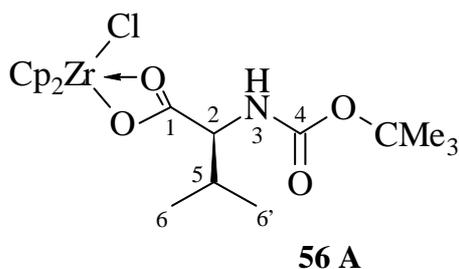
Zu einer Mischung aus 1.09 g (5.00 mmol) BOC-Val-OH und 1.36 g (5.00 mmol) Chlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)methylzirconium gibt man bei Raumtemperatur 50 ml THF.

Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein weißes Pulver, das zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen wird. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum verbleiben 2.06 g (4.35 mmol, 87 %) der analysenreinen Substanz. Im NMR-Spektrum erkennt man das Monomere **A** und das Dimere **B** im Verhältnis von 60:40. Aus einer gesättigten toluolischen Lösung konnten röntgenfähige Kristalle der Verbindung erhalten werden.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3368$ s, 3112 m, 2970 s, 2932 m, 1710 vs, 1539 s, 1503 s, 1466 s, 1275 m, 1164 s, 1019 s, 821 vs, 801 vs cm^{-1} .

CHN [$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{ClNO}_4\text{Zr}$]

Berechnet:	C	50.77	H	5.97	N	2.96
Gefunden:	C	50.32	H	6.08	N	2.88



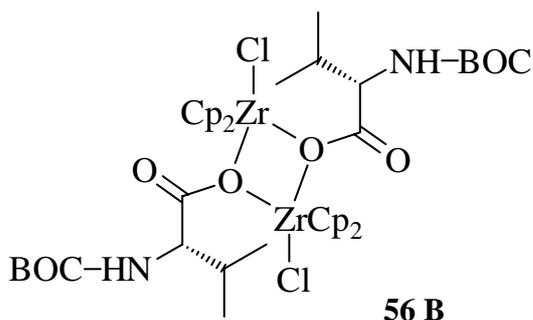
$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta = 6.32$ (br, 1H, NH), 6.27, 6.26 (je s, je 5H, je Cp-H), 3.81 (dd, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz), 2.08 (m, 1H, H-5), 1.46 (s, 9H, BOC-CH₃), 1.00, 0.98 (je d, je 3H, H-6 und H-6', je $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta = 187.6$ (C, C-1), 156.1 (C, C-4), 115.4 (CH, Cp-C), 79.0 (C, BOC-C-CH₃), 61.5 (CH, C-2), 30.5 (CH, C-5), 28.6 (CH₃, BOC-CH₃), 19.7, 18.8 (je CH₃, C-6 und C-6').

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.32/3.81$ (NH/H-2), 3.81/2.08 (H-2/H-5), 2.08/1.00, 0.98 (je H-5/H-6, H-6'), 1.00/0.98 (H-6/H-6').

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 115.4/6.27$, 6.26 (je Cp-C/Cp-H), 61.5/3.81 (C-2/H-2), 30.5/2.08 (C-5/H-5), 28.6/1.46 (BOC-CH₃/BOC-CH₃), 19.7/1.00 (C-6/H-6), 18.8/0.98 (C-6'/H-6').

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 187.6/3.81$, 2.08 (C-1/H-2, H-5), 115.4/6.27, 6.26 (je Cp-C/Cp-H), 79.0/1.46 (BOC-C-CH₃/BOC-CH₃), 61.5/2.08, 1.00, 0.98 (C-2/H-5, H-6, H-6'), 30.5/3.81, 1.00, 0.98 (C-5/H-2, H-6, H-6'), 19.7/3.81, 2.08, 0.98 (C-6/H-2, H-5, H-6'), 18.8/3.81, 2.08, 1.00 (C-6'/H-2, H-5, H-6).



$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): δ = 6.49, 6.32 (je s, je 5H, je Cp-H), 6.03 (br, 1H, NH), 3.87 (dd, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz), 2.13 (m, 1H, H-5), 1.45 (s, 9H, BOC-CH₃), 0.99, 0.96 (je d, je 3H, H-6 und H-6', je $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, THF- d_8 , 298K): δ = 181.5 (C, C-1), 116.7, 114.9 (je CH, je Cp-C), 78.7 (C, BOC-C-CH₃), 61.5 (CH, C-2), 31.2 (CH, C-5), 28.6 (CH₃, BOC-CH₃), 19.8, 18.6 (je CH₃, C-6 und C-6') (die C-4-Resonanz wird nicht beobachtet).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 6.03/3.87$ (NH/H-2), 3.87/2.13 (H-2/H-5), 2.13/0.99, 0.96 (je H-5/H-6, H-6'), 0.99/0.96 (H-6/H-6').

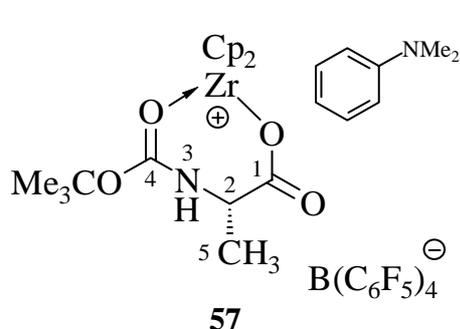
GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 116.7/6.49$, 114.9/6.32 (je Cp-C/Cp-H), 61.5/3.87 (C-2/H-2), 31.2/2.13 (C-5/H-5), 28.6/1.45 (BOC-CH₃/BOC-CH₃), 19.8/0.99 (C-6/H-6), 18.6/0.96 (C-6'/H-6').

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, THF- d_8 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 181.5/3.87$ (C-1/H-2), 116.7/6.49, 114.9/6.32 (je Cp-C/Cp-H), 78.7/1.45 (BOC-C-CH₃/BOC-CH₃), 61.5/2.13, 0.99, 0.96 (C-2/H-5, H-6, H-6'), 31.2/3.87, 0.99, 0.96 (C-5/H-2, H-6, H-6'), 19.8/3.87, 2.13, 0.96 (C-6/H-2, H-5, H-6'), 18.6/3.87, 2.13, 0.99 (C-6'/H-2, H-5, H-6).

9.12 Reaktionen der Aminosäure-Verbindungen 51 und 53 mit Kationenbildnern

9.12.1 Reaktion von 51 mit [N,N-Dimethylanilinium][tetrakis(pentafluorphenyl)borat], Generierung von 57

Zu einer Lösung von 21.2 mg (0.05 mmol) **51** in 0.5 ml CD₂Cl₂ gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 40.0 mg (0.05 mmol) [N,N-Dimethylanilinium][tetrakis(pentafluorphenyl)borat] (**4**) in 0.5 ml CD₂Cl₂. Nach einer halben Stunde bei Raumtemperatur wird die Lösung NMR-spektroskopisch vermessen.



¹H-NMR (599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ = 7.75 (d, 1H, NH, ³J_{HH} = 5.3 Hz), 7.33 (m, 2H, meta-Ph-H_{Amin}), 6.98 (pt, 1H, para-Ph-H_{Amin}), 6.96 (pd, 2H, ortho-Ph-H_{Amin}), 6.40, 6.38 (je s, je 5H, je Cp-H), 4.34 (dd, 1H, H-2, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ³J_{HH} = 5.3 Hz), 3.03 (s, 6H, N(CH₃)_{Amin}), 1.64 (s, 9H, BOC-CH₃), 1.61 (d, 3H, H-5, ³J_{HH} = 7.2 Hz).

¹³C-¹H-NMR (150.8 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ = 184.0 (C, C-1), 159.9 (C, C-4), 148.6 (dm, CF, ortho-Ph-C_{FAnion}, ¹J_{CF} = 238 Hz), 147.6 (C, ipso-Ph-C_{Amin}), 138.3 (dm, CF, para-Ph-C_{FAnion}, ¹J_{CF} = 244 Hz), 136.7 (dm, CF, meta-Ph-C_{FAnion}, ¹J_{CF} = 247 Hz), 130.2 (CH, meta-Ph-C_{Amin}), 124.2 (br, C, ipso-Ph-C_{Anion}), 122.3 (CH, Ph-C_{Amin}), 117.1, 116.8 (je CH, je Cp-C), 115.5 (CH, Ph-C_{Amin}), 90.2 (C, BOC-C-CH₃), 52.1 (CH, C-2), 43.4 (CH₃, N(CH₃)_{Amin}), 28.9 (CH₃, BOC-CH₃), 18.3 (CH₃, C-5).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H}$ = 7.75/4.34 (NH/H-2), 7.33/6.98 (meta-Ph-H/para-Ph-H), 4.34/1.61 (H-2/H-5).

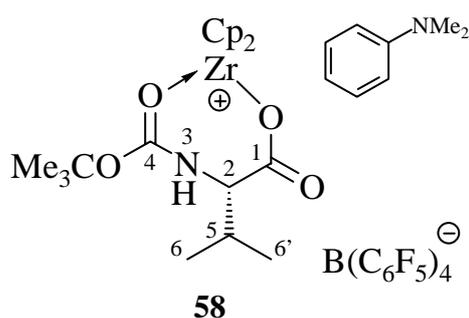
GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H}$ = 130.2/7.33 (meta-Ph-C_{Amin}/meta-Ph-H_{Amin}), 117.1/6.40, 116.8/6.38 (je Cp-C/Cp-H).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H}$ = 184.0/7.75, 1.61 (C-1/NH, H-5), 147.6/3.03 (ipso-Ph-C_{Amin}), 117.1/6.40, 116.8/6.38 (je Cp-C/Cp-H), 90.2/1.64 (BOC-C-CH₃/BOC-CH₃), 52.1/1.61 (C-2/H-5).

NOE-DIFF (599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ = Eingestrahlt auf 1.64 (BOC-CH₃), Antwort bei 6.40, 6.38 (je Cp-H).

9.12.2 Reaktion von **53** mit $[N,N\text{-Dimethylanilinium}][\text{tetrakis(pentafluorphenyl)borat}]$, Generierung von **58**

Zu einer Lösung von 22.7 mg (0.05 mmol) **53** in 0.5 ml CD_2Cl_2 gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 40.0 mg (0.05 mmol) $[N,N\text{-Dimethylanilinium}][\text{tetrakis(pentafluorphenyl)borat}]$ (**4**) in 0.5 ml CD_2Cl_2 . Nach einer halben Stunde wird die Lösung NMR-spektroskopisch vermessen.



$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ = 7.63 (d, 1H, NH , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 7.26 (m, 2H, meta-Ph- H_{Amin}), 6.83 (m, 2H, ortho-Ph- H_{Amin}), 6.80 (m, 1H, para-Ph- H_{Amin}), 6.43, 6.42 (je s, je 5H, je Cp- H), 4.38 (dd, 1H, H-2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz), 2.97 (s, 6H, N(CH_3)), 2.39 (m, 1H, H-5), 1.63 (s, 9H, BOC- CH_3), 1.09, 1.06 (je d, je 3H, H-6 , $\text{H-6}'$, je $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ = 183.8 (C, C-1), 160.2 (C, C-4), 149.6 (C, ipso-Ph- C_{Amin}), 148.6 (dm, CF, ortho-Ph- CF_{Anion} , $^1J_{\text{CF}} = 242$ Hz), 138.6 (dm, CF, para-Ph- CF_{Anion} , $^1J_{\text{CF}} = 246$ Hz), 136.7 (dm, CF, meta-Ph- CF_{Anion} , $^1J_{\text{CF}} = 241$ Hz), 129.6 (CH, Ph- C_{Amin}), 117.3, 116.3 (je CH, je Cp- C), 116.0, 113.9 (je CH, je Ph- C_{Amin}), 90.4 (C, BOC- C-CH_3), 61.3 (CH, C-2), 41.7 (CH_3 , N(CH_3) $_{\text{Amin}}$), 33.0 (CH, C-5), 28.8 (CH_3 , BOC- CH_3), 19.3, 17.7 (je CH_3 , C-6 , $\text{C-6}'$).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} = 7.63/4.38$ ($\text{NH}/\text{H-2}$), 7.26/6.83, 6.80 (meta-Ph- H_{Amin} /ortho-Ph- H_{Amin} , para-Ph- H_{Amin}), 4.38/2.39 ($\text{H-2}/\text{H-5}$), 2.39/1.09, 1.06 ($\text{H-5}/\text{H-6}$, $\text{H-6}'$), 1.09/1.06 ($\text{H-6}/\text{H-6}'$).

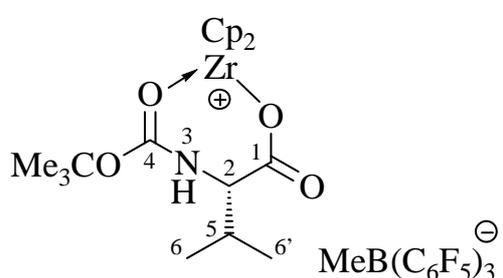
GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 129.6/7.26$ (meta-Ph- C_{Amin} /meta-Ph- H_{Amin}), 117.3/6.43, 116.3/6.42 (je Cp- $\text{C}/\text{Cp-}\text{H}$), 61.3/4.38 ($\text{C-2}/\text{H-2}$), 41.7/2.97 (N(CH_3) $_{\text{Amin}}$ / N(CH_3) $_{\text{Amin}}$), 33.0/2.39 ($\text{C-5}/\text{H-5}$), 28.8/1.63 (BOC- CH_3 /BOC- CH_3), 19.3/1.09 ($\text{C-6}/\text{H-6}$), 17.7/1.06 ($\text{C-6}'/\text{H-6}'$).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 183.8/7.63$, 4.38 ($\text{C-1}/\text{NH}$, H-2), 149.6/2.97 (ipso-Ph- C_{Amin} /N(CH_3) $_{\text{Amin}}$), 117.3/6.43, 116.3/6.42 (je Cp- $\text{C}/\text{Cp-}\text{H}$), 90.4/1.63 (BOC- C-CH_3 /BOC- CH_3), 61.3/1.09, 1.06 ($\text{C-2}/\text{H-6}$, $\text{H-6}'$), 33.0/1.09, 1.06 ($\text{C-5}/\text{H-6}$, $\text{H-6}'$), 19.3/1.06 ($\text{C-6}/\text{H-6}'$), 17.7/1.09 ($\text{C-6}'/\text{H-6}'$).

NOE-DIFF (599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ = Eingestrahlt auf 1.63 (BOC-CH₃), Antwort bei 6.43 (Cp-H). Eingestrahlt bei 1.09 (H-6), Antwort bei 6.42 (Cp-H), 4.38 (H-2), 2.39 (H-5).

9.12.3 Reaktion von 53 mit Tris(pentafluorphenyl)boran, Generierung von 59

22.7 mg (0.05 mmol) **53** und 25.6 mg (0.05 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) werden bei Raumtemperatur mit 1.0 ml CD₂Cl₂ versetzt und nach Auflösen NMR-spektroskopisch vermessen. Man erkennt ein monomeres Hauptprodukt **A** und eine dimere Spezies **B** im Verhältnis von 83:17.



59 A

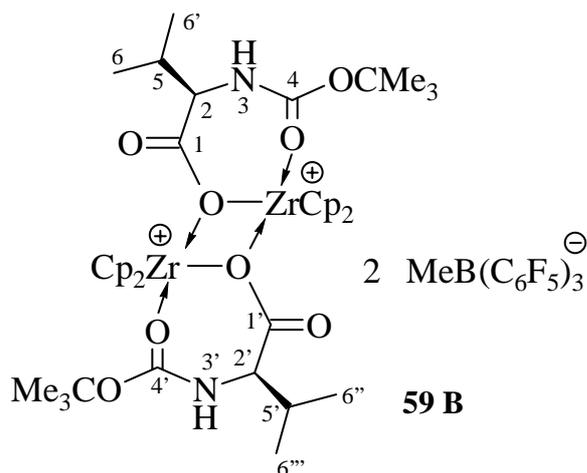
¹H-NMR (599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ = 7.64 (d, 1H, NH, ³J_{HH} = 7.3 Hz), 6.42, 6.40 (je s, je 5H, je Cp-H), 4.37 (dd, 1H, H-2, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ³J_{HH} = 3.4 Hz), 2.38 (m, 1H, H-5), 1.61 (s, 9H, BOC-CH₃), 1.08, 1.06 (je d, je 3H, H-6 und H-6', je ³J_{HH} = 7.0 Hz), 0.49 (br, 3H, CH₃-B(C₆F₅)₃-Anion).

¹³C-¹H-NMR (150.8 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ = 183.8 (C, C-1), 160.2 (C, C-4), 148.7 (dm, CF, ortho-Ph-CF_{Anion}, ¹J_{CF} = 237 Hz), 137.9 (dm, CF, para-Ph-CF_{Anion}, ¹J_{CF} = 243 Hz), 136.7 (dm, CF, meta-Ph-CF_{Anion}, ¹J_{CF} = 245 Hz), 129.4 (br, C, ipso-Ph-CF_{Anion}), 117.3, 116.3 (je CH, je Cp-C), 90.3 (C, BOC-C-CH₃), 61.3 (CH, C-2), 33.0 (CH, C-5), 28.8 (CH₃, BOC-CH₃), 19.4, 17.8 (je CH₃, C-6 und C-6'), 10.4 (br, CH₃, CH₃-B(C₆F₅)₃-Anion).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H}$ = 7.64/4.37 (NH/H-2), 4.37/2.38 (H-2/H-5), 2.38/1.08, 1.06 (H-5/H-6, H-6').

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H}$ = 117.3/6.40, 116.3/6.42 (je Cp-C/Cp-H), 61.3/4.37 (C-2/H-2), 33.0/2.38 (C-5/H-5), 28.8/1.61 (BOC-CH₃/BOC-CH₃), 19.4/1.08, 17.8/1.06 (C-6/H-6, C-6'/H-6').

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD₂Cl₂, 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H}$ = 183.8/7.64, 4.37 (C-1/NH, H-2), 160.2/4.37 (C-4/H-2), 129.4/0.49 (ipso-Ph-CF_{Anion}/CH₃-B(C₆F₅)₃), 117.3/6.40, 116.3/6.42 (je Cp-C/Cp-H), 90.3/1.61 (BOC-C-CH₃/BOC-CH₃), 61.3/1.08, 1.06 (C-2/H-6, H-6'), 33.0/1.08, 1.06 (C-5/H-6, H-6'), 28.8/1.61 (BOC-CH₃/BOC-CH₃), 19.4/1.06, 17.8/1.08 (C-6/H-6', C-6'/H-6').



$^1\text{H-NMR}$ (599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta =$ 7.98 (d, 1H, NH , $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz), 6.84 (d, 1H, NH' , $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz), 6.50, 6.46, 6.13, 5.96 (je s, je 5H, je Cp-H), 4.67 (dd, 1H, $\text{H-2}'$, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz), 4.29 (dd, 1H, H-2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz), 2.31 (m, 1H, H-5), 2.26 (m, 1H, $\text{H-5}'$), 1.63 (m, zusammen 18 H, je BOC-CH_3), 1.04, 1.03, 1.02, 0.98 (je m, je 3H, H-6 , $\text{H-6}'$, $\text{H-6}''$ und $\text{H-6}'''$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta =$ 186.0, 183.4 (je C, $\text{C-1}'$ und C-1), 161.2, 160.0 (je C, $\text{C-4}'$ und C-4), 117.0, 116.9, 116.6, 115.5 (je CH, je Cp-H), 89.8 (C, BOC-C-CH_3), 61.5, 61.2 (je CH, $\text{C-2}'$ und C-2), 32.8, 32.1 (je CH, C-5 und $\text{C-5}'$), 28.9 (CH_3 , BOC-CH_3), 19.1, 17.8 (je 2x CH_3 , H-6 , $\text{H-6}'$, $\text{H-6}''$ und $\text{H-6}'''$).

DQF-GCOSY (599.9 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H} =$ 7.98/4.29 ($\text{NH}/\text{H-2}$), 6.84/4.67 ($\text{NH}'/\text{H-2}'$), 4.67/2.26 ($\text{H-2}'/\text{H-5}'$), 4.29/2.31 ($\text{H-2}/\text{H-5}$), 2.31/1.04, 1.03 ($\text{H-5}/\text{H-6}$, $\text{H-6}'$), 2.26/1.02, 0.98 ($\text{H-5}'/\text{H-6}''$, $\text{H-6}'''$).

GHSQC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} =$ 117.0/6.50, 116.9/6.13, 116.6/6.46, 115.5/5.96 (je $\text{Cp-C}/\text{Cp-H}$), 61.5/4.67 ($\text{C-2}'/\text{H-2}'$), 61.2/4.29 ($\text{C-2}/\text{H-2}$), 32.8/2.31 ($\text{C-5}/\text{H-5}$), 32.1/2.26 ($\text{C-5}'/\text{H-5}'$), 28.9/1.63 ($\text{BOC-CH}_3/\text{BOC-CH}_3$).

GHMBC (150.8 MHz/599.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} =$ 186.0/6.84 ($\text{C-1}'/\text{NH}'$), 183.4/7.98 ($\text{C-1}/\text{NH}$), 161.2/4.67 ($\text{C-4}'/\text{H-2}'$), 117.0/6.50, 116.9/6.13, 116.6/6.46, 115.5/5.96 (je $\text{Cp-C}/\text{Cp-H}$), 89.8/1.63 ($\text{BOC-C-CH}_3/\text{BOC-CH}_3$).

9.13 Polymerisationsexperimente

9.13.1 Arbeitsvorschrift

Ein ausgeheizter 1-l Glasautoklav (Fa. *Büchi*) wird unter Argon mit 200 ml Toluol befüllt und auf 298 K temperiert. Dann werden 0.5 ml Triisobutylaluminium als Scavenger hinzugegeben und die Mischung unter Rühren (800 U/min) für ca. 30 Minuten bei einem Druck von 2 bar mit Ethylen gesättigt. Anschließend wird der Katalysator injiziert. Dabei werden die Katalysatorsysteme **23** - **25** ca. 15 Minuten vorher durch Zusammengeben von Tris(pentafluorphenyl)boran und der jeweiligen Butadienverbindung in Toluol erzeugt, die Systeme **42**, **46** und **47** werden als Lösungen in einem Toluol/Brombenzol-Gemisch eingesetzt. Der Abbruch der Polymerisation erfolgt nach der angegebenen Zeit durch Zugabe von ca. 20 ml einer 1:1-Mischung aus Methanol und 2N Salzsäure. Man läßt das geöffnete System daraufhin noch 30 min bei Raumtemperatur rühren, um nicht verbrauchtes Ethylen aus dem Autoklaven entweichen zu lassen. Das gebildete Polymer wird auf einer Glasfritte gesammelt, mit viel Wasser gewaschen und für mindestens 17 Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

9.13.2 Schmelzpunkte

Die für das gebildete Polyethylen ermittelten Schmelzpunkte wurden an einem Differential Scanning Calorimeter DSC 2910 der Firma *DuPont* gemessen (siehe Allgemeine Bemerkungen). Alle Proben wurden dabei zunächst aufgeschmolzen, wieder abgekühlt und dann erneut erhitzt. Die Aufheizrate wurde hierbei auf 3°C/min vermindert.

9.13.3 Polymerisationsergebnisse

<i>Kat.</i>	<i>Menge /mg</i>	<i>Toluol/C₆H₅Br</i>	<i>Dauer /h</i>	<i>Ausbeute /g</i>	<i>Aktivität*</i>	<i>Smp. /°C</i>
23	10.2 + 7.8 ^a	5/- ml	½	21.50	1075	125.0
24	10.2 + 6.5 ^a	5/- ml	½	32.01	1605	126.9
25	10.2 + 7.2 ^a	5/- ml	½	22.03	1115	125.5
37	15.0	3/2 ml	1	2.24	65	129.3
41	15.0	3/4 ml	1	2.74	110	129.2
42	15.0	2/1 ml	1	4.30	177	131.0

*Aktivität in kg (Polymer) / [mol (Kat.) · h · bar (Ethylen)], ^a BCF + Butadien-Verbindung

9.14 Tabellarische Zusammenfassung weiterer Versuche

9.14.1 Versuche zur weiteren Umsetzung der Imin-Insertionsprodukte 29, 31 und 34

Komplex	Reagenz	$T/^\circ\text{C}$	t/h	LM^{45}	Bemerkungen
29	Isocyanate, div. ⁴⁶	60	1	Toluol-d ₈	keine Insertion, Komplex intakt
29	''	80	''	''	''
29	''	100	''	''	''
29	''	120	''	''	teilweise Zersetzung
29	''	140	''	''	komplette Zersetzung
29	Isobutyraldehyd	25	48	Benzol-d ₆	keine Insertion, Komplex intakt
29	Diethylcarbonat	25	72	THF-d ₈	''
29	<i>t</i> -Butylisocyanid	25	20	Benzol-d ₆	''
29	<i>p</i> -Tolunitril	50	2	THF-d ₈	keine Insertion, teilweise Zersetzung
31	Cl-C(O)OCH ₃	-78	2	Toluol	keine Insertion, Komplex intakt
31	Cl-C(O)OCH ₃	0	17	THF	keine Insertion, teilweise Zersetzung
34	Cl-C(O)OCH ₃	-78	5	''	keine Insertion, teilweise Zersetzung
34	<i>p</i> -Tolylisocyanat	50	2	THF-d ₈	keine Insertion, Komplex intakt
34	2 Äq. BCF	25	3	CD ₂ Cl ₂	37 entsteht, keine Weiterreaktion

Tab. 9-1: Umsetzung verschiedener Imin-Insertionsprodukte mit Elektrophilen.

9.14.2 Versuche zur Insertion von Iminen in verschiedene (Butadien)metallocen-Verbindungen

L_2M	Imin	$T/^\circ\text{C}$	t/h	LM^{40}	Bemerkungen
Cp ₂ Hf	2-Methylpyrrolin	25	17	Toluol	keine Insertion
''	''	65	5	THF	keine Insertion, teilw. Zersetzung
''	BMA ⁴⁷	25	17	''	keine Insertion
''	BPI ⁴⁸	25	72	Toluol	''

Tab. 9-2: Umsetzung verschiedener Imine mit (Butadien)hafnocen.

⁴⁵ LM = Lösungsmittel

⁴⁶ *p*-Tolylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, *t*-Butylisocyanat, 2,6-Dimethylphenylisocyanat

⁴⁷ BMA = Benzylidenbenzylamin

⁴⁸ BPI = Benzophenonimin

L_2M	<i>Imin</i>	$T/^\circ\text{C}$	t/h	LM^{40}	<i>Bemerkungen</i>
$\text{Cp}'_2\text{Zr}$	2-Methylpyrrolin	25	48	Toluol	keine Insertion
''	''	80	2	''	keine Insertion, teilw. Zersetzung
''	BMA ⁴²	25	17	THF	keine Insertion
''	''	65	2	''	''
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{Zr}$	''	25	72	Toluol	''
''	''	80	5	''	keine Insertion, teilw. Zersetzung
$\text{Cp}(\text{ind})\text{Zr}^{49}$	BPI ⁴³	25	72	''	keine Insertion
''	''	50	2	''	keine Insertion, teilw. Zersetzung

Tab. 9-3: Umsetzung verschiedener Imine mit substituierten (Butadien)zirconocen-Verbindungen.

9.14.3 Weitere Versuche

<i>Reaktanden</i>	$T/^\circ\text{C}$	t/h	LM^{40}	<i>Bemerkungen</i>
35 + 3-Cyclopentenon	25	1	Benzol-d ₆	keine Reaktion, Reaktanden intakt
35 + $\text{W}(\text{CO})_6$	25	17	''	''
43 + BMA ⁴²	25	17	Toluol-d ₈	''
''	80	5	''	- $\text{W}(\text{CO})_6$, Formation von 29
37 + <i>t</i> -Butylisonitril	25	1	CD_2Cl_2	keine Koordination des Isonitrils
39 + <i>t</i> -Butylisonitril	25	3	CD_2Cl_2	''

Tab. 9-4: Weitere Umsetzungen.

⁴⁹ ind = Indenyl, $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7^-$

10 ANHANG

10.1.1 Daten zu den Röntgenstrukturuntersuchungen

10.1.2 Allgemeine Angaben

Verwendete Geräte:

Cu-Strahlung : Enraf-Nonius **CAD4** mit sealed tube generator FR550.
Mo-Strahlung : Nonius **MACH3** mit rotating anode generator FR591.
Nonius **KappaCCD** mit rotating anode generator FR591.

Verwendete Programme:

Datensammlung:

CAD4 und MACH3 **Express** (Nonius B. V., 1994).
KappaCCD **Collect** (Nonius B. V., 1998).

Datenreduktion:

CAD4 und MACH3 **MoIEN** (K. Fair, Enraf Nonius B. V., 1990).
KappaCCD **Denzo-SMN** (Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzymology* **1997**, 276, 307).

Absorptionskorrektur:

CAD4 und MACH3 **MoIEN** (K. Fair, Enraf Nonius B. V., 1990).
KappaCCD **SORTAV** (R. H. Blessing, *Acta Cryst.* **1995**, A51, 33;
R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 421).

Strukturlösung:

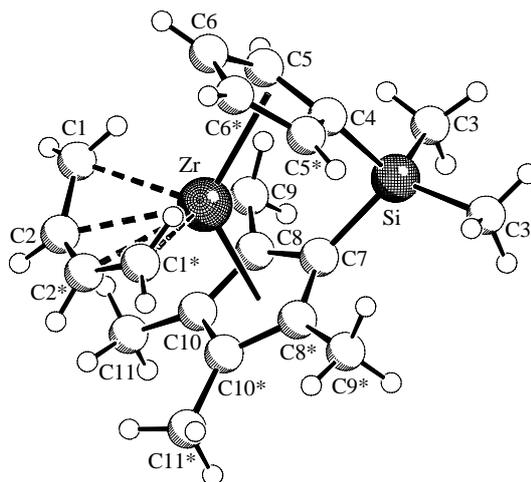
SHELXXS-86 und **SHELX-97** (G. M. Sheldrick,
Acta. Cryst. **1990**, A46, 467).

Strukturverfeinerung:

SHELX97 (G. M. Sheldrick, Göttingen 1997).

Graphische Darstellung:

SCHAKAL-92 und **SCHAKAL-97** (E. Keller, Freiburg 1997).
DIAMOND (K. Brandenburg, Bonn 1997).



Crystal data and structure refinement for ERK1696

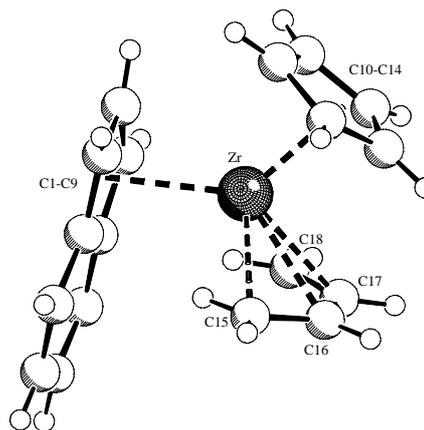
Identification code	ERK1696
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₈ SiZr
Formula weight	387.73
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	orthorhombic, Pnma (No. 62)
Unit cell dimensions	a = 9.950(1) Å b = 13.433(1) Å c = 13.571(1) Å
Volume	1813.9(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.420 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.668 mm ⁻¹
F(000)	808
Crystal size	0.55 x 0.20 x 0.10 mm
Theta range for data collection	2.13 to 27.47°.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 14, -12 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	8933 / 2160 [R(int) = 0.0301]
Completeness to theta = 27.47	99.8 %
Max. and min. transmission	0.9362 and 0.7103
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2160 / 0 / 119
Goodness-of-fit on F ²	1.055
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0283, wR ² = 0.0745
R indices (all data)	R1 = 0.0310, wR ² = 0.0762
Largest diff. peak and hole	0.532 and -0.382 eÅ ⁻³

Bond lengths (Å) and angles (°) for ERK1696

Zr-C(2B)#1	2.290(8)	C(1A)#1-Zr-C(1A)	90.77(15)
Zr-C(2B)	2.290(8)	C(2B)#1-Zr-C(7)	152.8(3)
Zr-C(1B)#1	2.399(3)	C(2B)-Zr-C(7)	152.8(3)
Zr-C(1A)#1	2.399(3)	C(1B)#1-Zr-C(7)	127.64(8)
Zr-C(1A)	2.399(3)	C(1A)#1-Zr-C(7)	127.64(8)
Zr-C(7)	2.448(2)	C(1A)-Zr-C(7)	127.64(8)
Zr-C(2A)#1	2.459(3)	C(2B)#1-Zr-C(2A)#1	23.7(3)
Zr-C(2A)	2.459(3)	C(2B)-Zr-C(2A)#1	37.8(3)
Zr-C(8)#1	2.4926(17)	C(1B)#1-Zr-C(2A)#1	34.00(11)
Zr-C(8)	2.4926(17)	C(1A)#1-Zr-C(2A)#1	34.00(11)
Zr-C(4)	2.515(3)	C(1A)-Zr-C(2A)#1	62.82(11)
Zr-C(5)	2.522(2)	C(7)-Zr-C(2A)#1	130.14(12)
Zr-C(5)#1	2.522(2)	C(2B)#1-Zr-C(2A)	37.8(3)
Zr-C(6)	2.623(2)	C(2B)-Zr-C(2A)	23.7(3)
C(1A)-C(2A)	1.421(5)	C(1B)#1-Zr-C(2A)	62.82(11)
C(2A)-C(2A)#1	1.286(7)	C(1A)#1-Zr-C(2A)	62.82(11)
C(2B)-C(2B)#1	1.096(19)	C(1A)-Zr-C(2A)	34.00(11)
Si-C(3)	1.860(2)	C(7)-Zr-C(2A)	130.14(12)
Si-C(3)#1	1.860(2)	C(2A)#1-Zr-C(2A)	30.32(16)
Si-C(7)	1.864(2)	C(2B)#1-Zr-C(8)#1	120.6(3)
Si-C(4)	1.866(3)	C(2B)-Zr-C(8)#1	136.9(3)
C(4)-C(5)#1	1.423(3)	C(1B)#1-Zr-C(8)#1	94.18(9)
C(4)-C(5)	1.423(3)	C(1A)#1-Zr-C(8)#1	94.18(9)
C(5)-C(6)	1.409(3)	C(1A)-Zr-C(8)#1	136.79(8)
C(6)-C(6)#1	1.393(5)	C(7)-Zr-C(8)#1	33.71(5)
C(7)-C(8)#1	1.433(2)	C(2A)#1-Zr-C(8)#1	101.17(11)
C(7)-C(8)	1.433(2)	C(2A)-Zr-C(8)#1	115.76(11)
C(8)-C(10)	1.413(2)	C(2B)#1-Zr-C(8)	136.9(3)
C(8)-C(9)	1.510(2)	C(2B)-Zr-C(8)	120.6(3)
C(10)-C(10)#1	1.418(4)	C(1B)#1-Zr-C(8)	136.79(8)
C(10)-C(11)	1.498(3)	C(1A)#1-Zr-C(8)	136.79(8)
		C(1A)-Zr-C(8)	94.18(9)
C(2B)#1-Zr-C(2B)	27.7(5)	C(7)-Zr-C(8)	33.71(5)
C(2B)#1-Zr-C(1B)#1	31.9(3)	C(2A)#1-Zr-C(8)	115.76(11)
C(2B)-Zr-C(1B)#1	59.5(3)	C(2A)-Zr-C(8)	101.17(11)
C(2B)#1-Zr-C(1A)#1	31.9(3)	C(8)#1-Zr-C(8)	54.87(8)
C(2B)-Zr-C(1A)#1	59.5(3)	C(2B)#1-Zr-C(4)	134.8(3)
C(1B)#1-Zr-C(1A)#1	0.00(17)	C(2B)-Zr-C(4)	134.8(3)
C(2B)#1-Zr-C(1A)	59.5(3)	C(1B)#1-Zr-C(4)	123.86(8)
C(2B)-Zr-C(1A)	31.9(3)	C(1A)#1-Zr-C(4)	123.86(8)
C(1B)#1-Zr-C(1A)	90.77(15)	C(1A)-Zr-C(4)	123.86(8)

C(7)-Zr-C(4)	67.09(9)	C(2A)-C(1A)-Zr	75.31(17)
C(2A)#1-Zr-C(4)	155.87(11)	C(2A)#1-C(2A)-C(1A)	138.5(2)
C(2A)-Zr-C(4)	155.87(11)	C(2A)#1-C(2A)-Zr	74.84(8)
C(8)#1-Zr-C(4)	87.77(7)	C(1A)-C(2A)-Zr	70.69(17)
C(8)-Zr-C(4)	87.77(7)	C(2B)#1-C(2B)-Zr	76.2(2)
C(2B)#1-Zr-C(5)	119.9(3)	C(3)-Si-C(3)#1	108.00(18)
C(2B)-Zr-C(5)	106.4(3)	C(3)-Si-C(7)	113.63(8)
C(1B)#1-Zr-C(5)	131.26(8)	C(3)#1-Si-C(7)	113.63(8)
C(1A)#1-Zr-C(5)	131.26(8)	C(3)-Si-C(4)	113.30(9)
C(1A)-Zr-C(5)	91.09(9)	C(3)#1-Si-C(4)	113.30(9)
C(7)-Zr-C(5)	87.19(7)	C(7)-Si-C(4)	94.72(12)
C(2A)#1-Zr-C(5)	142.16(12)	C(5)#1-C(4)-C(5)	105.8(3)
C(2A)-Zr-C(5)	123.67(11)	C(5)#1-C(4)-Si	124.65(13)
C(8)#1-Zr-C(5)	116.25(7)	C(5)-C(4)-Si	124.65(13)
C(8)-Zr-C(5)	91.59(7)	C(5)#1-C(4)-Zr	73.85(14)
C(4)-Zr-C(5)	32.81(7)	C(5)-C(4)-Zr	73.85(14)
C(2B)#1-Zr-C(5)#1	106.4(3)	Si-C(4)-Zr	97.90(11)
C(2B)-Zr-C(5)#1	119.9(3)	C(6)-C(5)-C(4)	108.9(2)
C(1B)#1-Zr-C(5)#1	91.09(9)	C(6)-C(5)-Zr	78.10(13)
C(1A)#1-Zr-C(5)#1	91.09(9)	C(4)-C(5)-Zr	73.34(14)
C(1A)-Zr-C(5)#1	131.26(9)	C(6)#1-C(6)-C(5)	108.12(14)
C(7)-Zr-C(5)#1	87.19(7)	C(6)#1-C(6)-Zr	74.60(5)
C(2A)#1-Zr-C(5)#1	123.67(11)	C(5)-C(6)-Zr	70.19(11)
C(2A)-Zr-C(5)#1	142.16(12)	C(8)#1-C(7)-C(8)	106.5(2)
C(8)#1-Zr-C(5)#1	91.59(7)	C(8)#1-C(7)-Si	125.17(11)
C(8)-Zr-C(5)#1	116.25(7)	C(8)-C(7)-Si	125.17(11)
C(4)-Zr-C(5)#1	32.81(7)	C(8)#1-C(7)-Zr	74.84(11)
C(5)-Zr-C(5)#1	53.47(11)	C(8)-C(7)-Zr	74.84(11)
C(2B)#1-Zr-C(6)	88.9(3)	Si-C(7)-Zr	100.29(10)
C(2B)-Zr-C(6)	81.6(3)	C(10)-C(8)-C(7)	108.56(16)
C(1B)#1-Zr-C(6)	101.49(8)	C(10)-C(8)-C(9)	123.45(17)
C(1A)#1-Zr-C(6)	101.49(8)	C(7)-C(8)-C(9)	127.78(16)
C(1A)-Zr-C(6)	79.71(8)	C(10)-C(8)-Zr	79.91(10)
C(7)-Zr-C(6)	117.60(7)	C(7)-C(8)-Zr	71.45(11)
C(2A)#1-Zr-C(6)	112.22(12)	C(9)-C(8)-Zr	119.27(12)
C(2A)-Zr-C(6)	103.84(11)	C(8)-C(10)-C(10)#1	108.12(10)
C(8)#1-Zr-C(6)	140.28(6)	C(8)-C(10)-C(11)	125.63(18)
C(8)-Zr-C(6)	121.64(6)	C(10)#1-C(10)-C(11)	125.66(12)
C(4)-Zr-C(6)	53.24(8)	C(8)-C(10)-Zr	68.29(10)
C(5)-Zr-C(6)	31.71(7)	C(10)#1-C(10)-Zr	74.43(4)
C(5)#1-Zr-C(6)	52.28(7)	C(11)-C(10)-Zr	129.74(14)

21



Crystal data and structure refinement for ERK1839

SCHAKAL

Identification code	ERK1839
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₈ Zr
Formula weight	325.54
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2(1)/n No.14
Unit cell dimensions	a = 11.877(1) Å b = 14.844(1) Å β = 107.24(1)° c = 16.501(1) Å
Volume	2778.4(3) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.557 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.774 mm ⁻¹
F(000)	1328
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.03 mm
Theta range for data collection	1.88 to 27.90°.
Limiting indices	-15 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected / unique	12067 / 6611 [R(int) = 0.0331]
Completeness to theta = 27.90	99.7 %
Max. and min. transmission	0.9772 and 0.8010
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6611 / 0 / 343
Goodness-of-fit on F ²	1.005
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0496, wR ² = 0.1075
R indices (all data)	R1 = 0.0733, wR ² = 0.1171
Largest diff. peak and hole	2.062 and -0.693 eÅ ⁻³

Bond lengths (Å) and angles (°) for ERK1839

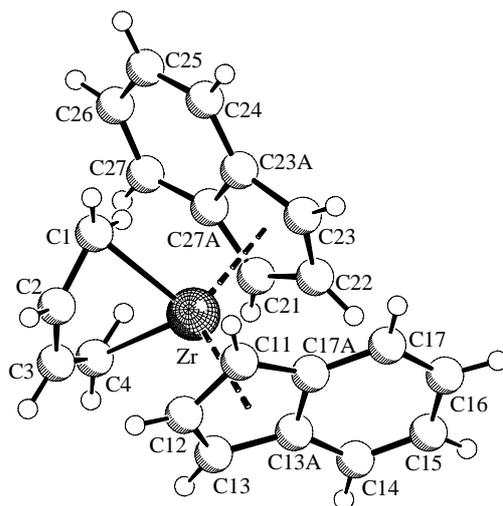
Zr(1)-C(15)	2.324(5)	Zr(2)-C(1A)	2.549(4)
Zr(1)-C(18)	2.363(4)	C(1A)-C(2A)	1.404(6)
Zr(1)-C(17)	2.468(4)	C(1A)-C(9A)	1.440(6)
Zr(1)-C(16)	2.501(5)	C(2A)-C(3A)	1.405(6)
Zr(1)-C(14)	2.504(4)	C(3A)-C(4A)	1.426(6)
Zr(1)-C(10)	2.507(4)	C(4A)-C(5A)	1.411(6)
Zr(1)-C(13)	2.509(4)	C(4A)-C(9A)	1.438(5)
Zr(1)-C(2)	2.517(4)	C(5A)-C(6A)	1.359(7)
Zr(1)-C(12)	2.527(4)	C(6A)-C(7A)	1.419(8)
Zr(1)-C(11)	2.532(4)	C(7A)-C(8A)	1.372(7)
Zr(1)-C(3)	2.539(4)	C(8A)-C(9A)	1.414(6)
Zr(1)-C(1)	2.574(4)	C(10A)-C(11A)	1.406(6)
C(1)-C(2)	1.416(6)	C(10A)-C(14A)	1.408(6)
C(1)-C(9)	1.423(6)	C(11A)-C(12A)	1.410(6)
C(2)-C(3)	1.409(6)	C(12A)-C(13A)	1.397(6)
C(3)-C(4)	1.430(6)	C(13A)-C(14A)	1.407(6)
C(4)-C(5)	1.421(6)	C(15A)-C(16A)	1.396(8)
C(4)-C(9)	1.436(6)	C(16A)-C(17A)	1.342(8)
C(5)-C(6)	1.364(7)	C(17A)-C(18A)	1.402(6)
C(6)-C(7)	1.408(7)		
C(7)-C(8)	1.373(7)	C(15)-Zr(1)-C(18)	85.3(2)
C(8)-C(9)	1.420(6)	C(15)-Zr(1)-C(17)	61.91(17)
C(10)-C(14)	1.406(6)	C(18)-Zr(1)-C(17)	33.95(14)
C(10)-C(11)	1.407(6)	C(15)-Zr(1)-C(16)	33.48(17)
C(11)-C(12)	1.407(6)	C(18)-Zr(1)-C(16)	63.01(17)
C(12)-C(13)	1.398(6)	C(17)-Zr(1)-C(16)	31.66(16)
C(13)-C(14)	1.410(6)	C(15)-Zr(1)-C(14)	122.47(19)
C(15)-C(16)	1.400(7)	C(18)-Zr(1)-C(14)	137.96(15)
C(16)-C(17)	1.356(7)	C(17)-Zr(1)-C(14)	128.88(15)
C(17)-C(18)	1.414(6)	C(16)-Zr(1)-C(14)	122.24(16)
Zr(2)-C(15A)	2.338(5)	C(15)-Zr(1)-C(10)	93.59(19)
Zr(2)-C(18A)	2.368(4)	C(18)-Zr(1)-C(10)	130.18(14)
Zr(2)-C(17A)	2.471(5)	C(17)-Zr(1)-C(10)	104.15(15)
Zr(2)-C(16A)	2.490(6)	C(16)-Zr(1)-C(10)	89.97(16)
Zr(2)-C(11A)	2.504(4)	C(14)-Zr(1)-C(10)	32.59(14)
Zr(2)-C(10A)	2.512(4)	C(15)-Zr(1)-C(13)	145.95(18)
Zr(2)-C(12A)	2.513(4)	C(18)-Zr(1)-C(13)	106.82(15)
Zr(2)-C(2A)	2.524(4)	C(17)-Zr(1)-C(13)	111.58(15)
Zr(2)-C(13A)	2.529(4)	C(16)-Zr(1)-C(13)	125.05(17)
Zr(2)-C(14A)	2.534(4)	C(14)-Zr(1)-C(13)	32.67(14)
Zr(2)-C(3A)	2.543(4)	C(10)-Zr(1)-C(13)	54.04(14)

C(15)-Zr(1)-C(2)	126.02(16)	C(11)-Zr(1)-C(1)	130.02(14)
C(18)-Zr(1)-C(2)	116.97(14)	C(3)-Zr(1)-C(1)	53.59(13)
C(17)-Zr(1)-C(2)	150.35(15)	C(2)-C(1)-C(9)	107.5(4)
C(16)-Zr(1)-C(2)	157.35(17)	C(2)-C(1)-Zr(1)	71.6(2)
C(14)-Zr(1)-C(2)	74.22(14)	C(9)-C(1)-Zr(1)	81.5(2)
C(10)-Zr(1)-C(2)	103.67(14)	C(3)-C(2)-C(1)	109.4(4)
C(13)-Zr(1)-C(2)	77.42(15)	C(3)-C(2)-Zr(1)	74.7(2)
C(15)-Zr(1)-C(12)	122.47(17)	C(1)-C(2)-Zr(1)	76.1(2)
C(18)-Zr(1)-C(12)	85.37(15)	C(2)-C(3)-C(4)	107.2(4)
C(17)-Zr(1)-C(12)	80.31(16)	C(2)-C(3)-Zr(1)	72.9(2)
C(16)-Zr(1)-C(12)	94.06(17)	C(4)-C(3)-Zr(1)	81.3(2)
C(14)-Zr(1)-C(12)	53.68(15)	C(5)-C(4)-C(3)	132.6(4)
C(10)-Zr(1)-C(12)	53.81(14)	C(5)-C(4)-C(9)	119.6(4)
C(13)-Zr(1)-C(12)	32.22(14)	C(3)-C(4)-C(9)	107.8(4)
C(2)-Zr(1)-C(12)	108.58(15)	C(5)-C(4)-Zr(1)	124.5(3)
C(15)-Zr(1)-C(11)	93.92(17)	C(3)-C(4)-Zr(1)	67.3(2)
C(18)-Zr(1)-C(11)	97.85(14)	C(9)-C(4)-Zr(1)	75.9(2)
C(17)-Zr(1)-C(11)	75.83(15)	C(6)-C(5)-C(4)	119.1(4)
C(16)-Zr(1)-C(11)	73.64(16)	C(5)-C(6)-C(7)	121.4(5)
C(14)-Zr(1)-C(11)	53.60(14)	C(8)-C(7)-C(6)	121.7(5)
C(10)-Zr(1)-C(11)	32.41(14)	C(7)-C(8)-C(9)	118.6(4)
C(13)-Zr(1)-C(11)	53.54(14)	C(8)-C(9)-C(1)	132.7(4)
C(2)-Zr(1)-C(11)	126.72(14)	C(8)-C(9)-C(4)	119.6(4)
C(12)-Zr(1)-C(11)	32.29(14)	C(1)-C(9)-C(4)	107.6(4)
C(15)-Zr(1)-C(3)	121.50(17)	C(8)-C(9)-Zr(1)	126.0(3)
C(18)-Zr(1)-C(3)	85.16(14)	C(1)-C(9)-Zr(1)	67.8(2)
C(17)-Zr(1)-C(3)	118.01(15)	C(4)-C(9)-Zr(1)	73.6(2)
C(16)-Zr(1)-C(3)	135.92(16)	C(14)-C(10)-C(11)	107.7(4)
C(14)-Zr(1)-C(3)	101.84(14)	C(14)-C(10)-Zr(1)	73.6(2)
C(10)-Zr(1)-C(3)	133.90(14)	C(11)-C(10)-Zr(1)	74.8(2)
C(13)-Zr(1)-C(3)	91.66(14)	C(10)-C(11)-C(12)	108.1(4)
C(2)-Zr(1)-C(3)	32.35(14)	C(10)-C(11)-Zr(1)	72.8(2)
C(12)-Zr(1)-C(3)	114.01(14)	C(12)-C(11)-Zr(1)	73.6(2)
C(11)-Zr(1)-C(3)	144.57(14)	C(13)-C(12)-C(11)	108.1(4)
C(15)-Zr(1)-C(1)	95.50(16)	C(13)-C(12)-Zr(1)	73.2(2)
C(18)-Zr(1)-C(1)	131.77(14)	C(11)-C(12)-Zr(1)	74.1(2)
C(17)-Zr(1)-C(1)	148.91(15)	C(12)-C(13)-C(14)	108.0(4)
C(16)-Zr(1)-C(1)	128.93(17)	C(12)-C(13)-Zr(1)	74.6(2)
C(14)-Zr(1)-C(1)	80.53(14)	C(14)-C(13)-Zr(1)	73.5(2)
C(10)-Zr(1)-C(1)	97.98(14)	C(10)-C(14)-C(13)	108.0(4)
C(13)-Zr(1)-C(1)	99.03(15)	C(10)-C(14)-Zr(1)	73.8(2)
C(2)-Zr(1)-C(1)	32.27(13)	C(13)-C(14)-Zr(1)	73.8(2)
C(12)-Zr(1)-C(1)	130.74(15)	C(16)-C(15)-Zr(1)	80.2(3)

C(17)-C(16)-C(15)	127.2(5)	C(15A)-Zr(2)-C(14A)	93.56(18)
C(17)-C(16)-Zr(1)	72.9(3)	C(18A)-Zr(2)-C(14A)	97.44(15)
C(15)-C(16)-Zr(1)	66.3(3)	C(17A)-Zr(2)-C(14A)	76.22(17)
C(16)-C(17)-C(18)	133.4(5)	C(16A)-Zr(2)-C(14A)	73.66(18)
C(16)-C(17)-Zr(1)	75.5(3)	C(11A)-Zr(2)-C(14A)	53.44(14)
C(18)-C(17)-Zr(1)	69.0(2)	C(10A)-Zr(2)-C(14A)	32.39(15)
C(17)-C(18)-Zr(1)	77.1(2)	C(12A)-Zr(2)-C(14A)	53.33(15)
C(15A)-Zr(2)-C(18A)	85.4(2)	C(2A)-Zr(2)-C(14A)	125.93(15)
C(15A)-Zr(2)-C(17A)	61.60(19)	C(13A)-Zr(2)-C(14A)	32.26(15)
C(18A)-Zr(2)-C(17A)	33.60(15)	C(15A)-Zr(2)-C(3A)	98.38(16)
C(15A)-Zr(2)-C(16A)	33.44(18)	C(18A)-Zr(2)-C(3A)	133.38(14)
C(18A)-Zr(2)-C(16A)	62.73(18)	C(17A)-Zr(2)-C(3A)	151.29(17)
C(17A)-Zr(2)-C(16A)	31.39(18)	C(16A)-Zr(2)-C(3A)	131.78(18)
C(15A)-Zr(2)-C(11A)	121.2(2)	C(11A)-Zr(2)-C(3A)	77.92(14)
C(18A)-Zr(2)-C(11A)	138.36(15)	C(10A)-Zr(2)-C(3A)	96.73(14)
C(17A)-Zr(2)-C(11A)	129.29(17)	C(12A)-Zr(2)-C(3A)	95.56(15)
C(16A)-Zr(2)-C(11A)	121.68(18)	C(2A)-Zr(2)-C(3A)	32.19(14)
C(15A)-Zr(2)-C(10A)	92.5(2)	C(13A)-Zr(2)-C(3A)	127.35(15)
C(18A)-Zr(2)-C(10A)	129.67(15)	C(14A)-Zr(2)-C(3A)	128.34(14)
C(17A)-Zr(2)-C(10A)	104.07(16)	C(15A)-Zr(2)-C(1A)	121.83(17)
C(16A)-Zr(2)-C(10A)	89.39(18)	C(18A)-Zr(2)-C(1A)	84.94(14)
C(11A)-Zr(2)-C(10A)	32.55(14)	C(17A)-Zr(2)-C(1A)	117.27(15)
C(15A)-Zr(2)-C(12A)	145.04(19)	C(16A)-Zr(2)-C(1A)	135.47(17)
C(18A)-Zr(2)-C(12A)	107.50(15)	C(11A)-Zr(2)-C(1A)	102.85(14)
C(17A)-Zr(2)-C(12A)	112.62(17)	C(10A)-Zr(2)-C(1A)	134.95(14)
C(16A)-Zr(2)-C(12A)	125.12(18)	C(12A)-Zr(2)-C(1A)	92.12(14)
C(11A)-Zr(2)-C(12A)	32.64(14)	C(2A)-Zr(2)-C(1A)	32.12(13)
C(10A)-Zr(2)-C(12A)	54.00(14)	C(13A)-Zr(2)-C(1A)	113.79(14)
C(15A)-Zr(2)-C(2A)	128.24(16)	C(14A)-Zr(2)-C(1A)	144.58(15)
C(18A)-Zr(2)-C(2A)	116.07(14)	C(3A)-Zr(2)-C(1A)	53.57(13)
C(17A)-Zr(2)-C(2A)	149.23(15)	C(2A)-C(1A)-C(9A)	107.5(4)
C(16A)-Zr(2)-C(2A)	158.96(18)	C(2A)-C(1A)-Zr(2)	73.0(2)
C(11A)-Zr(2)-C(2A)	74.27(14)	C(9A)-C(1A)-Zr(2)	80.4(2)
C(10A)-Zr(2)-C(2A)	104.35(15)	C(1A)-C(2A)-C(3A)	109.6(4)
C(12A)-Zr(2)-C(2A)	75.85(14)	C(1A)-C(2A)-Zr(2)	74.9(2)
C(15A)-Zr(2)-C(13A)	122.39(17)	C(3A)-C(2A)-Zr(2)	74.6(2)
C(18A)-Zr(2)-C(13A)	85.51(15)	C(2A)-C(3A)-C(4A)	107.6(4)
C(17A)-Zr(2)-C(13A)	81.26(17)	C(2A)-C(3A)-Zr(2)	73.2(2)
C(16A)-Zr(2)-C(13A)	94.40(18)	C(4A)-C(3A)-Zr(2)	81.1(2)
C(11A)-Zr(2)-C(13A)	53.68(14)	C(5A)-C(4A)-C(3A)	132.7(4)
C(10A)-Zr(2)-C(13A)	53.90(15)	C(5A)-C(4A)-C(9A)	119.5(4)
C(12A)-Zr(2)-C(13A)	32.16(14)	C(3A)-C(4A)-C(9A)	107.8(4)
C(2A)-Zr(2)-C(13A)	106.55(15)	C(5A)-C(4A)-Zr(2)	125.0(3)

C(3A)-C(4A)-Zr(2)	67.6(2)
C(9A)-C(4A)-Zr(2)	74.4(2)
C(6A)-C(5A)-C(4A)	118.9(4)
C(5A)-C(6A)-C(7A)	121.9(5)
C(8A)-C(7A)-C(6A)	121.1(5)
C(7A)-C(8A)-C(9A)	118.4(4)
C(8A)-C(9A)-C(4A)	120.2(4)
C(8A)-C(9A)-C(1A)	132.7(4)
C(4A)-C(9A)-C(1A)	107.0(4)
C(8A)-C(9A)-Zr(2)	125.2(3)
C(4A)-C(9A)-Zr(2)	74.9(2)
C(1A)-C(9A)-Zr(2)	68.0(2)
C(11A)-C(10A)-C(14A)	107.3(4)
C(11A)-C(10A)-Zr(2)	73.4(2)
C(14A)-C(10A)-Zr(2)	74.7(2)
C(10A)-C(11A)-C(12A)	108.3(4)
C(10A)-C(11A)-Zr(2)	74.0(2)
C(12A)-C(11A)-Zr(2)	74.0(2)
C(13A)-C(12A)-C(11A)	108.1(4)
C(13A)-C(12A)-Zr(2)	74.5(3)
C(11A)-C(12A)-Zr(2)	73.3(2)
C(12A)-C(13A)-C(14A)	107.8(4)
C(12A)-C(13A)-Zr(2)	73.3(2)
C(14A)-C(13A)-Zr(2)	74.1(2)
C(13A)-C(14A)-C(10A)	108.5(4)
C(13A)-C(14A)-Zr(2)	73.6(2)
C(10A)-C(14A)-Zr(2)	72.9(2)
C(16A)-C(15A)-Zr(2)	79.2(3)
C(17A)-C(16A)-C(15A)	128.4(6)
C(17A)-C(16A)-Zr(2)	73.5(3)
C(15A)-C(16A)-Zr(2)	67.3(3)
C(16A)-C(17A)-C(18A)	134.5(5)
C(16A)-C(17A)-Zr(2)	75.1(3)
C(18A)-C(17A)-Zr(2)	69.2(3)
C(17A)-C(18A)-Zr(2)	77.2(3)

22



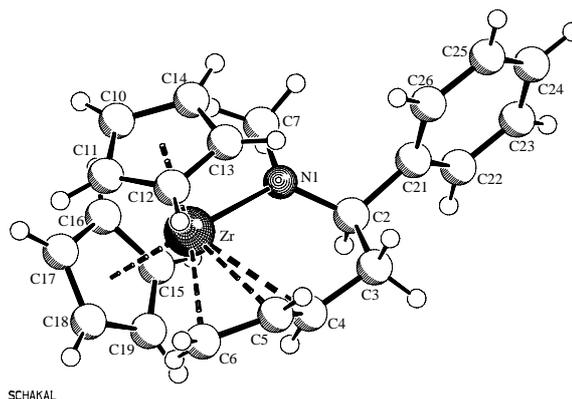
Crystal data and structure refinement for ERK1831

Identification code	ERK1831
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₀ Zr
Formula weight	375.60
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, Cc (No.9)
Unit cell dimensions	a = 6.199(1) Å b = 32.326(1) Å β = 107.77(1)° c = 8.432(1) Å
Volume	1609.1(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.550 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.680 mm ⁻¹
F(000)	768
Crystal size	0.30 x 0.10 x 0.03 mm
Theta range for data collection	2.52 to 27.86°.
Limiting indices	-6 ≤ h ≤ 8, -41 ≤ k ≤ 42, -10 ≤ l ≤ 11
Reflections collected / unique	6769 / 2957 [R(int) = 0.0501]
Completeness to theta = 27.86	98.4 %
Max. and min. transmission	0.9799 and 0.8220
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2957 / 2 / 208
Goodness-of-fit on F ²	1.039
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0382, wR ² = 0.0752
R indices (all data)	R1 = 0.0496, wR ² = 0.0795
Absolute structure parameter	0.01(6)
Largest diff. peak and hole	0.590 and -0.581 eÅ ⁻³

Bond lengths (Å) and angles (°) for ERK1831

Zr-C(1)	2.324(5)	C(2)-Zr-C(12)	74.42(17)
Zr-C(4)	2.325(5)	C(1)-Zr-C(3)	62.09(16)
Zr-C(2)	2.495(5)	C(4)-Zr-C(3)	34.34(17)
Zr-C(12)	2.498(5)	C(2)-Zr-C(3)	32.15(15)
Zr-C(3)	2.499(5)	C(12)-Zr-C(3)	75.02(17)
Zr-C(22)	2.510(5)	C(1)-Zr-C(22)	127.90(17)
Zr-C(11)	2.518(5)	C(4)-Zr-C(22)	112.65(19)
Zr-C(13)	2.528(7)	C(2)-Zr-C(22)	159.02(16)
Zr-C(23)	2.545(7)	C(12)-Zr-C(22)	126.09(18)
Zr-C(21)	2.560(5)	C(3)-Zr-C(22)	146.98(17)
Zr-C(17A)	2.701(5)	C(1)-Zr-C(11)	97.67(19)
Zr-C(13A)	2.713(5)	C(4)-Zr-C(11)	131.24(19)
C(1)-C(2)	1.420(7)	C(2)-Zr-C(11)	90.38(17)
C(2)-C(3)	1.383(6)	C(12)-Zr-C(11)	32.40(18)
C(3)-C(4)	1.434(7)	C(3)-Zr-C(11)	103.36(18)
C(11)-C(12)	1.400(8)	C(22)-Zr-C(11)	105.63(18)
C(11)-C(17A)	1.437(7)	C(1)-Zr-C(13)	126.1(2)
C(12)-C(13)	1.415(9)	C(4)-Zr-C(13)	86.7(2)
C(13)-C(13A)	1.437(8)	C(2)-Zr-C(13)	95.2(2)
C(13A)-C(14)	1.414(7)	C(12)-Zr-C(13)	32.7(2)
C(13A)-C(17A)	1.444(6)	C(3)-Zr-C(13)	79.6(2)
C(14)-C(15)	1.348(9)	C(22)-Zr-C(13)	105.1(2)
C(15)-C(16)	1.407(8)	C(11)-Zr-C(13)	54.2(2)
C(16)-C(17)	1.367(8)	C(1)-Zr-C(23)	100.35(19)
C(17)-C(17A)	1.409(7)	C(4)-Zr-C(23)	132.2(2)
C(21)-C(22)	1.404(8)	C(2)-Zr-C(23)	134.31(19)
C(21)-C(27A)	1.445(7)	C(12)-Zr-C(23)	127.4(2)
C(22)-C(23)	1.411(9)	C(3)-Zr-C(23)	155.10(19)
C(23)-C(23A)	1.428(8)	C(22)-Zr-C(23)	32.4(2)
C(23A)-C(24)	1.420(7)	C(11)-Zr-C(23)	96.1(2)
C(23A)-C(27A)	1.429(6)	C(13)-Zr-C(23)	124.86(13)
C(24)-C(25)	1.355(7)	C(1)-Zr-C(21)	115.82(18)
C(25)-C(26)	1.424(7)	C(4)-Zr-C(21)	82.12(18)
C(26)-C(27)	1.369(7)	C(2)-Zr-C(21)	132.55(17)
C(27)-C(27A)	1.421(7)	C(12)-Zr-C(21)	146.01(18)
		C(3)-Zr-C(21)	115.73(17)
C(1)-Zr-C(4)	82.0(2)	C(22)-Zr-C(21)	32.14(17)
C(1)-Zr-C(2)	34.02(17)	C(11)-Zr-C(21)	136.9(2)
C(4)-Zr-C(2)	62.62(17)	C(13)-Zr-C(21)	114.5(2)
C(1)-Zr-C(12)	97.85(19)	C(23)-Zr-C(21)	53.6(2)
C(4)-Zr-C(12)	98.98(19)	C(1)-Zr-C(17A)	126.01(16)

C(4)-Zr-C(17A)	138.47(18)	C(15)-C(14)-C(13A)	119.2(5)
C(2)-Zr-C(17A)	121.67(15)	C(14)-C(15)-C(16)	121.7(7)
C(12)-Zr-C(17A)	52.17(17)	C(17)-C(16)-C(15)	121.2(7)
C(3)-Zr-C(17A)	126.61(16)	C(16)-C(17)-C(17A)	119.3(5)
C(22)-Zr-C(17A)	76.22(16)	C(17)-C(17A)-C(11)	133.5(5)
C(11)-Zr-C(17A)	31.72(16)	C(17)-C(17A)-C(13A)	118.9(4)
C(13)-Zr-C(17A)	52.52(19)	C(11)-C(17A)-C(13A)	107.4(4)
C(23)-Zr-C(17A)	77.58(19)	C(17)-C(17A)-Zr	127.7(3)
C(21)-Zr-C(17A)	105.78(17)	C(11)-C(17A)-Zr	67.1(3)
C(1)-Zr-C(13A)	148.60(16)	C(13A)-C(17A)-Zr	75.0(3)
C(4)-Zr-C(13A)	109.17(18)	C(22)-C(21)-C(27A)	107.1(5)
C(2)-Zr-C(13A)	124.92(15)	C(22)-C(21)-Zr	72.0(3)
C(12)-Zr-C(13A)	52.20(17)	C(27A)-C(21)-Zr	81.1(3)
C(3)-Zr-C(13A)	110.73(16)	C(21)-C(22)-C(23)	109.6(5)
C(22)-Zr-C(13A)	76.04(15)	C(21)-C(22)-Zr	75.9(3)
C(11)-Zr-C(13A)	52.53(16)	C(23)-C(22)-Zr	75.2(3)
C(13)-Zr-C(13A)	31.57(18)	C(22)-C(23)-C(23A)	107.5(5)
C(23)-Zr-C(13A)	93.38(18)	C(22)-C(23)-Zr	72.4(3)
C(21)-Zr-C(13A)	95.07(16)	C(23A)-C(23)-Zr	81.8(3)
C(17A)-Zr-C(13A)	30.94(14)	C(24)-C(23A)-C(23)	133.0(5)
C(2)-C(1)-Zr	79.6(3)	C(24)-C(23A)-C(27A)	119.1(4)
C(3)-C(2)-C(1)	125.5(4)	C(23)-C(23A)-C(27A)	107.8(5)
C(3)-C(2)-Zr	74.1(3)	C(24)-C(23A)-Zr	124.4(3)
C(1)-C(2)-Zr	66.4(3)	C(23)-C(23A)-Zr	67.1(3)
C(2)-C(3)-C(4)	126.0(5)	C(27A)-C(23A)-Zr	75.0(3)
C(2)-C(3)-Zr	73.8(3)	C(25)-C(24)-C(23A)	120.1(5)
C(4)-C(3)-Zr	66.2(3)	C(24)-C(25)-C(26)	120.7(5)
C(3)-C(4)-Zr	79.5(3)	C(27)-C(26)-C(25)	121.4(5)
C(12)-C(11)-C(17A)	107.9(5)	C(26)-C(27)-C(27A)	118.8(5)
C(12)-C(11)-Zr	73.0(3)	C(27)-C(27A)-C(23A)	119.9(4)
C(17A)-C(11)-Zr	81.2(3)	C(27)-C(27A)-C(21)	132.6(5)
C(11)-C(12)-C(13)	109.5(5)	C(23A)-C(27A)-C(21)	107.5(4)
C(11)-C(12)-Zr	74.6(3)	C(27)-C(27A)-Zr	123.6(3)
C(13)-C(12)-Zr	74.8(3)	C(23A)-C(27A)-Zr	74.8(3)
C(12)-C(13)-C(13A)	107.6(5)	C(21)-C(27A)-Zr	67.5(3)
C(12)-C(13)-Zr	72.5(3)		
C(13A)-C(13)-Zr	81.3(4)		
C(14)-C(13A)-C(13)	133.0(5)		
C(14)-C(13A)-C(17A)	119.6(4)		
C(13)-C(13A)-C(17A)	107.2(5)		
C(14)-C(13A)-Zr	127.7(3)		
C(13)-C(13A)-Zr	67.1(3)		
C(17A)-C(13A)-Zr	74.1(3)		



Crystal data and structure refinement for ERK1208

Identification code	ERK1208
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₅ N Zr
Formula weight	394.65
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	tetragonal, I-4 (No.82)
Unit cell dimensions	a = 20.995(1) Å b = 20.995(1) Å c = 8.039(1) Å
Volume	3543.5(5) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.480 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.623 mm ⁻¹
F(000)	1632
Crystal size	0.35 x 0.10 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.94 to 27.48°.
Limiting indices	-17<=h<=27, -17<=k<=27, -6<=l<=8
Reflections collected / unique	6355 / 3654 [R(int) = 0.0316]
Completeness to theta = 27.48	95.1 %
Max. and min. transmission	0.9695 and 0.8115
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3654 / 0 / 218
Goodness-of-fit on F ²	1.021
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0279, wR ² = 0.0538
R indices (all data)	R1 = 0.0332, wR ² = 0.0555
Absolute structure parameter	-0.02(4)
Largest diff. peak and hole	0.273 and -0.250 eÅ ⁻³

Bond lengths (Å) and angles (°) for ERK1208

Zr-N(1)	2.157(2)	N(1)-Zr-C(16)	91.78(9)
Zr-C(6)	2.472(3)	C(6)-Zr-C(16)	126.88(11)
Zr-C(5)	2.487(3)	C(5)-Zr-C(16)	146.59(11)
Zr-C(4)	2.618(3)	N(1)-Zr-C(10)	102.83(10)
		C(6)-Zr-C(10)	120.15(11)
Zr-C(16)	2.519(3)	C(5)-Zr-C(10)	130.18(12)
Zr-C(10)	2.532(3)	C(16)-Zr-C(10)	81.10(11)
Zr-C(17)	2.539(3)	N(1)-Zr-C(17)	124.04(9)
Zr-C(11)	2.536(3)	C(6)-Zr-C(17)	101.13(11)
Zr-C(14)	2.553(3)	C(5)-Zr-C(17)	132.05(11)
Zr-C(13)	2.562(4)	C(16)-Zr-C(17)	32.27(10)
Zr-C(18)	2.565(3)	C(10)-Zr-C(17)	76.41(11)
Zr-C(19)	2.570(3)	N(1)-Zr-C(11)	129.36(10)
Zr-C(15)	2.568(3)	C(6)-Zr-C(11)	88.38(11)
N(1)-C(7)	1.453(3)	C(5)-Zr-C(11)	105.54(10)
N(1)-C(2)	1.459(3)	C(16)-Zr-C(11)	97.72(10)
C(2)-C(21)	1.523(4)	C(10)-Zr-C(11)	31.98(11)
C(2)-C(3)	1.525(4)	C(17)-Zr-C(11)	77.41(10)
C(21)-C(26)	1.374(4)	N(1)-Zr-C(14)	77.02(10)
C(21)-C(22)	1.383(4)	C(6)-Zr-C(14)	123.45(15)
C(22)-C(23)	1.385(4)	C(5)-Zr-C(14)	112.86(15)
C(23)-C(24)	1.364(5)	C(16)-Zr-C(14)	100.29(15)
C(24)-C(25)	1.384(4)	C(10)-Zr-C(14)	31.88(12)
C(25)-C(26)	1.378(4)	C(17)-Zr-C(14)	106.25(14)
C(3)-C(4)	1.481(4)	C(11)-Zr-C(14)	52.35(11)
C(4)-C(5)	1.356(4)	N(1)-Zr-C(13)	85.14(14)
C(5)-C(6)	1.417(4)	C(6)-Zr-C(13)	93.45(16)
C(10)-C(11)	1.396(5)	C(5)-Zr-C(13)	82.39(15)
C(10)-C(14)	1.397(5)	C(16)-Zr-C(13)	131.02(14)
C(11)-C(12)	1.376(4)	C(10)-Zr-C(13)	52.48(13)
C(12)-C(13)	1.374(6)	C(17)-Zr-C(13)	126.76(12)
C(13)-C(14)	1.390(6)	C(11)-Zr-C(13)	51.92(12)
C(15)-C(16)	1.398(5)	C(14)-Zr-C(13)	31.53(15)
C(15)-C(19)	1.392(4)	N(1)-Zr-C(18)	130.41(9)
C(16)-C(17)	1.406(4)	C(6)-Zr-C(18)	74.38(11)
C(17)-C(18)	1.378(4)	C(5)-Zr-C(18)	101.79(11)
C(18)-C(19)	1.410(4)	C(16)-Zr-C(18)	52.73(10)
		C(10)-Zr-C(18)	103.79(11)
N(1)-Zr-C(6)	123.87(9)	C(17)-Zr-C(18)	31.33(10)
N(1)-Zr-C(5)	91.66(9)	C(11)-Zr-C(18)	92.74(10)
C(6)-Zr-C(5)	33.22(10)	C(14)-Zr-C(18)	135.47(13)

C(13)-Zr-C(18)	143.48(13)	C(6)-C(5)-Zr	72.80(16)
N(1)-Zr-C(19)	100.48(9)	C(5)-C(6)-Zr	73.98(16)
C(6)-Zr-C(19)	80.85(11)	C(11)-C(10)-C(14)	107.0(3)
C(5)-Zr-C(19)	94.26(11)	C(11)-C(10)-Zr	74.18(17)
C(16)-Zr-C(19)	52.48(10)	C(14)-C(10)-Zr	74.87(19)
C(10)-Zr-C(19)	128.19(11)	C(12)-C(11)-C(10)	108.4(3)
C(17)-Zr-C(19)	52.29(10)	C(12)-C(11)-Zr	75.87(18)
C(11)-Zr-C(19)	124.45(10)	C(10)-C(11)-Zr	73.84(16)
C(14)-Zr-C(19)	152.75(14)	C(11)-C(12)-C(13)	108.5(4)
C(13)-Zr-C(19)	173.57(15)	C(11)-C(12)-Zr	72.90(18)
C(18)-Zr-C(19)	31.88(9)	C(13)-C(12)-Zr	74.0(2)
N(1)-Zr-C(15)	78.75(9)	C(12)-C(13)-C(14)	108.2(3)
C(6)-Zr-C(15)	111.80(12)	C(12)-C(13)-Zr	74.9(2)
C(5)-Zr-C(15)	117.28(11)	C(14)-C(13)-Zr	73.9(2)
C(16)-Zr-C(15)	31.88(10)	C(13)-C(14)-C(10)	107.9(4)
C(10)-Zr-C(15)	112.26(11)	C(13)-C(14)-Zr	74.6(2)
C(17)-Zr-C(15)	52.73(10)	C(10)-C(14)-Zr	73.3(2)
C(11)-Zr-C(15)	128.23(10)	C(16)-C(15)-C(19)	107.5(3)
C(14)-Zr-C(15)	124.26(14)	C(16)-C(15)-Zr	72.15(17)
C(13)-Zr-C(15)	154.61(16)	C(19)-C(15)-Zr	74.37(17)
C(18)-Zr-C(15)	52.56(10)	C(15)-C(16)-C(17)	108.0(3)
C(19)-Zr-C(15)	31.44(10)	C(15)-C(16)-Zr	75.96(17)
C(7)-N(1)-C(2)	110.1(2)	C(17)-C(16)-Zr	74.64(17)
C(7)-N(1)-Zr	116.55(16)	C(18)-C(17)-C(16)	108.4(3)
C(2)-N(1)-Zr	128.00(17)	C(18)-C(17)-Zr	75.37(17)
N(1)-C(2)-C(21)	114.2(2)	C(16)-C(17)-Zr	73.10(16)
N(1)-C(2)-C(3)	108.0(2)	C(17)-C(18)-C(19)	107.7(3)
C(21)-C(2)-C(3)	109.5(2)	C(17)-C(18)-Zr	73.30(17)
C(26)-C(21)-C(22)	118.5(3)	C(19)-C(18)-Zr	74.26(17)
C(26)-C(21)-C(2)	121.3(2)	C(15)-C(19)-C(18)	108.4(3)
C(22)-C(21)-C(2)	120.0(2)	C(15)-C(19)-Zr	74.19(17)
C(23)-C(22)-C(21)	120.9(3)	C(18)-C(19)-Zr	73.86(17)
C(24)-C(23)-C(22)	120.0(3)		
C(23)-C(24)-C(25)	119.5(3)		
C(24)-C(25)-C(26)	120.4(3)		
C(21)-C(26)-C(25)	120.7(3)		
C(4)-C(3)-C(2)	107.6(2)		
C(5)-C(4)-C(3)	124.3(3)		
C(5)-C(4)-Zr	69.33(16)		
C(3)-C(4)-Zr	109.07(18)		
C(4)-C(5)-C(6)	123.7(3)		
C(4)-C(5)-Zr	80.01(17)		

Bond lengths (Å) and angles (°) for ERK1870

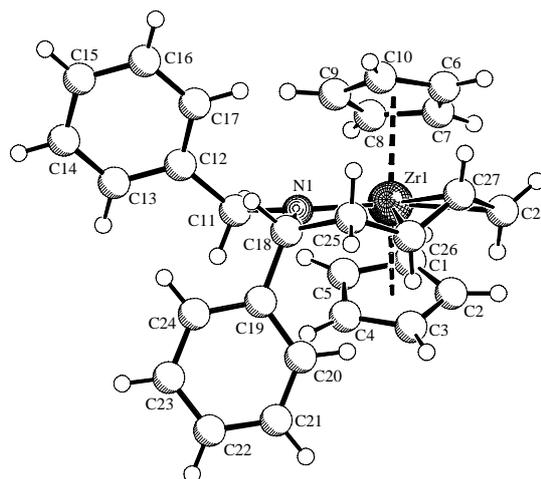
Zr(1)-N(1)	2.178(3)	Zr(10)-C(126)	2.469(4)
Zr(1)-C(26)	2.473(4)	Zr(10)-C(125)	2.490(4)
Zr(1)-C(25)	2.491(4)	Zr(10)-C(104)	2.532(4)
Zr(1)-C(10)	2.548(4)	Zr(10)-C(110)	2.551(4)
Zr(1)-C(2)	2.558(4)	Zr(10)-C(109)	2.554(4)
Zr(1)-C(9)	2.562(4)	Zr(10)-C(105)	2.565(4)
Zr(1)-C(8)	2.570(4)	Zr(10)-C(108)	2.570(4)
Zr(1)-C(4)	2.570(4)	Zr(10)-C(106)	2.575(4)
Zr(1)-C(3)	2.577(4)	Zr(10)-C(103)	2.572(4)
Zr(1)-C(1)	2.583(4)	Zr(10)-C(102)	2.586(4)
Zr(1)-C(5)	2.590(4)	Zr(10)-C(107)	2.586(4)
Zr(1)-C(6)	2.589(4)	N(101)-C(111)	1.470(5)
N(1)-C(11)	1.476(5)	N(101)-C(118)	1.481(5)
N(1)-C(18)	1.487(5)	C(101)-C(105)	1.387(6)
C(1)-C(5)	1.390(6)	C(101)-C(102)	1.407(6)
C(1)-C(2)	1.410(6)	C(102)-C(103)	1.402(6)
C(2)-C(3)	1.396(6)	C(103)-C(104)	1.399(6)
C(3)-C(4)	1.389(6)	C(104)-C(105)	1.408(6)
C(4)-C(5)	1.404(6)	C(106)-C(107)	1.390(6)
C(6)-C(7)	1.399(6)	C(106)-C(110)	1.403(6)
C(6)-C(10)	1.405(6)	C(107)-C(108)	1.402(6)
C(7)-C(8)	1.410(6)	C(108)-C(109)	1.403(6)
C(8)-C(9)	1.396(6)	C(109)-C(110)	1.400(6)
C(9)-C(10)	1.406(6)	C(111)-C(112)	1.516(5)
C(11)-C(12)	1.525(5)	C(112)-C(113)	1.381(6)
C(12)-C(13)	1.386(5)	C(112)-C(117)	1.391(5)
C(12)-C(17)	1.389(5)	C(113)-C(114)	1.390(5)
C(13)-C(14)	1.387(5)	C(114)-C(115)	1.380(6)
C(14)-C(15)	1.372(6)	C(115)-C(116)	1.368(6)
C(15)-C(16)	1.372(6)	C(116)-C(117)	1.372(6)
C(16)-C(17)	1.379(6)	C(118)-C(123)	1.546(6)
C(18)-C(23)	1.534(5)	C(118)-C(122)	1.550(6)
C(18)-C(22)	1.545(5)	C(118)-C(119)	1.551(6)
C(18)-C(19)	1.552(5)	C(119)-C(120)	1.480(6)
C(19)-C(20)	1.537(5)	C(120)-C(121)	1.512(7)
C(20)-C(21)	1.482(7)	C(121)-C(122)	1.542(6)
C(21)-C(22)	1.448(6)	C(123)-C(124)	1.488(6)
C(23)-C(24)	1.476(5)	C(124)-C(125)	1.362(5)
C(24)-C(25)	1.373(5)	C(125)-C(126)	1.404(6)
C(25)-C(26)	1.406(6)		
Zr(10)-N(101)	2.184(3)	N(1)-Zr(1)-C(26)	123.30(12)

N(1)-Zr(1)-C(25)	91.39(13)	C(3)-Zr(1)-C(1)	52.16(14)
C(26)-Zr(1)-C(25)	32.91(13)	N(1)-Zr(1)-C(5)	130.22(14)
N(1)-Zr(1)-C(10)	81.97(13)	C(26)-Zr(1)-C(5)	74.12(15)
C(26)-Zr(1)-C(10)	124.72(15)	C(25)-Zr(1)-C(5)	101.13(15)
C(25)-Zr(1)-C(10)	117.88(14)	C(10)-Zr(1)-C(5)	129.46(14)
N(1)-Zr(1)-C(2)	93.99(13)	C(2)-Zr(1)-C(5)	52.21(15)
C(26)-Zr(1)-C(2)	126.29(15)	C(9)-Zr(1)-C(5)	98.85(14)
C(25)-Zr(1)-C(2)	147.25(15)	C(8)-Zr(1)-C(5)	92.76(15)
C(10)-Zr(1)-C(2)	94.86(15)	C(4)-Zr(1)-C(5)	31.58(14)
N(1)-Zr(1)-C(9)	111.15(13)	C(3)-Zr(1)-C(5)	52.09(15)
C(26)-Zr(1)-C(9)	113.42(14)	C(1)-Zr(1)-C(5)	31.18(13)
C(25)-Zr(1)-C(9)	127.28(14)	N(1)-Zr(1)-C(6)	83.23(13)
C(10)-Zr(1)-C(9)	31.95(13)	C(26)-Zr(1)-C(6)	97.52(15)
C(2)-Zr(1)-C(9)	80.27(15)	C(25)-Zr(1)-C(6)	86.18(14)
N(1)-Zr(1)-C(8)	132.81(13)	C(10)-Zr(1)-C(6)	31.73(13)
C(26)-Zr(1)-C(8)	81.93(14)	C(2)-Zr(1)-C(6)	126.53(14)
C(25)-Zr(1)-C(8)	99.06(14)	C(9)-Zr(1)-C(6)	52.44(13)
C(10)-Zr(1)-C(8)	52.47(14)	C(8)-Zr(1)-C(6)	52.14(13)
C(2)-Zr(1)-C(8)	100.72(14)	C(4)-Zr(1)-C(6)	176.43(14)
C(9)-Zr(1)-C(8)	31.56(13)	C(3)-Zr(1)-C(6)	149.44(15)
N(1)-Zr(1)-C(4)	100.01(14)	C(1)-Zr(1)-C(6)	124.90(13)
C(26)-Zr(1)-C(4)	81.99(16)	C(5)-Zr(1)-C(6)	144.90(14)
C(25)-Zr(1)-C(4)	95.20(15)	C(11)-N(1)-C(18)	111.8(3)
C(10)-Zr(1)-C(4)	146.87(15)	C(11)-N(1)-Zr(1)	115.0(2)
C(2)-Zr(1)-C(4)	52.05(15)	C(18)-N(1)-Zr(1)	128.5(2)
C(9)-Zr(1)-C(4)	124.51(14)	C(5)-C(1)-C(2)	108.0(4)
C(8)-Zr(1)-C(4)	124.32(14)	C(5)-C(1)-Zr(1)	74.7(2)
N(1)-Zr(1)-C(3)	79.68(13)	C(2)-C(1)-Zr(1)	73.1(2)
C(26)-Zr(1)-C(3)	113.04(16)	C(3)-C(2)-C(1)	107.9(4)
C(25)-Zr(1)-C(3)	119.21(15)	C(3)-C(2)-Zr(1)	75.0(2)
C(10)-Zr(1)-C(3)	119.97(15)	C(1)-C(2)-Zr(1)	75.0(2)
C(2)-Zr(1)-C(3)	31.54(13)	C(4)-C(3)-C(2)	107.8(4)
C(9)-Zr(1)-C(3)	111.60(15)	C(4)-C(3)-Zr(1)	74.1(3)
C(8)-Zr(1)-C(3)	130.39(14)	C(2)-C(3)-Zr(1)	73.5(2)
C(4)-Zr(1)-C(3)	31.30(14)	C(3)-C(4)-C(5)	108.6(4)
N(1)-Zr(1)-C(1)	125.75(13)	C(3)-C(4)-Zr(1)	74.6(3)
C(26)-Zr(1)-C(1)	99.99(14)	C(5)-C(4)-Zr(1)	75.0(3)
C(25)-Zr(1)-C(1)	130.79(15)	C(1)-C(5)-C(4)	107.6(4)
C(10)-Zr(1)-C(1)	100.07(14)	C(1)-C(5)-Zr(1)	74.1(2)
C(2)-Zr(1)-C(1)	31.83(13)	C(4)-C(5)-Zr(1)	73.4(2)
C(9)-Zr(1)-C(1)	72.68(14)	C(7)-C(6)-C(10)	108.1(4)
C(8)-Zr(1)-C(1)	79.36(14)	C(7)-C(6)-Zr(1)	74.8(2)
C(4)-Zr(1)-C(1)	51.90(14)	C(10)-C(6)-Zr(1)	72.5(2)

C(6)-C(7)-C(8)	107.7(4)	C(126)-Zr(10)-C(104)	126.92(14)
C(6)-C(7)-Zr(1)	73.9(2)	C(125)-Zr(10)-C(104)	147.92(14)
C(8)-C(7)-Zr(1)	73.0(2)	N(101)-Zr(10)-C(110)	81.85(12)
C(9)-C(8)-C(7)	108.4(4)	C(126)-Zr(10)-C(110)	124.64(15)
C(9)-C(8)-Zr(1)	73.9(2)	C(125)-Zr(10)-C(110)	117.55(14)
C(7)-C(8)-Zr(1)	75.3(2)	C(104)-Zr(10)-C(110)	94.53(14)
C(8)-C(9)-C(10)	107.7(4)	N(101)-Zr(10)-C(109)	110.52(13)
C(8)-C(9)-Zr(1)	74.6(2)	C(126)-Zr(10)-C(109)	114.39(15)
C(10)-C(9)-Zr(1)	73.5(2)	C(125)-Zr(10)-C(109)	128.01(14)
C(9)-C(10)-C(6)	108.1(4)	C(104)-Zr(10)-C(109)	79.25(14)
C(9)-C(10)-Zr(1)	74.6(2)	C(110)-Zr(10)-C(109)	31.85(13)
C(6)-C(10)-Zr(1)	75.7(2)	N(101)-Zr(10)-C(105)	125.74(13)
N(1)-C(11)-C(12)	119.2(3)	C(126)-Zr(10)-C(105)	100.20(14)
C(13)-C(12)-C(17)	117.9(4)	C(125)-Zr(10)-C(105)	131.03(14)
C(13)-C(12)-C(11)	124.5(4)	C(104)-Zr(10)-C(105)	32.05(13)
C(17)-C(12)-C(11)	117.6(4)	C(110)-Zr(10)-C(105)	100.22(13)
C(14)-C(13)-C(12)	120.9(4)	C(109)-Zr(10)-C(105)	72.42(14)
C(15)-C(14)-C(13)	119.8(4)	N(101)-Zr(10)-C(108)	133.32(13)
C(14)-C(15)-C(16)	120.4(4)	C(126)-Zr(10)-C(108)	82.63(14)
C(15)-C(16)-C(17)	119.7(4)	C(125)-Zr(10)-C(108)	100.13(14)
C(16)-C(17)-C(12)	121.3(4)	C(104)-Zr(10)-C(108)	99.22(14)
N(1)-C(18)-C(23)	105.2(3)	C(110)-Zr(10)-C(108)	52.70(14)
N(1)-C(18)-C(22)	117.0(3)	C(109)-Zr(10)-C(108)	31.78(13)
C(23)-C(18)-C(22)	109.3(3)	C(105)-Zr(10)-C(108)	78.06(15)
N(1)-C(18)-C(19)	114.8(3)	N(101)-Zr(10)-C(106)	83.92(14)
C(23)-C(18)-C(19)	108.9(3)	C(126)-Zr(10)-C(106)	96.95(15)
C(22)-C(18)-C(19)	101.5(3)	C(125)-Zr(10)-C(106)	85.85(14)
C(20)-C(19)-C(18)	105.6(3)	C(104)-Zr(10)-C(106)	126.17(13)
C(21)-C(20)-C(19)	104.2(4)	C(110)-Zr(10)-C(106)	31.78(13)
C(22)-C(21)-C(20)	111.3(4)	C(109)-Zr(10)-C(106)	52.48(13)
C(21)-C(22)-C(18)	107.0(4)	C(105)-Zr(10)-C(106)	124.52(14)
C(24)-C(23)-C(18)	110.0(3)	C(108)-Zr(10)-C(106)	52.48(15)
C(25)-C(24)-C(23)	125.7(4)	N(101)-Zr(10)-C(103)	79.14(13)
C(25)-C(24)-Zr(1)	68.8(2)	C(126)-Zr(10)-C(103)	113.67(14)
C(23)-C(24)-Zr(1)	108.8(2)	C(125)-Zr(10)-C(103)	119.62(14)
C(24)-C(25)-C(26)	123.2(4)	C(104)-Zr(10)-C(103)	31.80(13)
C(24)-C(25)-Zr(1)	80.3(2)	C(110)-Zr(10)-C(103)	119.62(14)
C(26)-C(25)-Zr(1)	72.8(2)	C(109)-Zr(10)-C(103)	110.78(14)
C(25)-C(26)-Zr(1)	74.3(2)	C(105)-Zr(10)-C(103)	52.51(14)
N(101)-Zr(10)-C(126)	123.14(13)	C(108)-Zr(10)-C(103)	129.26(14)
N(101)-Zr(10)-C(125)	91.28(13)	C(106)-Zr(10)-C(103)	149.37(15)
C(126)-Zr(10)-C(125)	32.88(13)	N(101)-Zr(10)-C(102)	99.61(14)
N(101)-Zr(10)-C(104)	93.79(13)	C(126)-Zr(10)-C(102)	82.41(15)

C(125)-Zr(10)-C(102)	95.53(14)	C(109)-C(108)-C(107)	107.0(4)
C(104)-Zr(10)-C(102)	52.40(13)	C(109)-C(108)-Zr(10)	73.5(2)
C(110)-Zr(10)-C(102)	146.90(14)	C(107)-C(108)-Zr(10)	74.8(2)
C(109)-Zr(10)-C(102)	124.35(14)	C(108)-C(109)-C(110)	108.3(4)
C(105)-Zr(10)-C(102)	52.09(14)	C(108)-C(109)-Zr(10)	74.8(2)
C(108)-Zr(10)-C(102)	123.70(15)	C(110)-C(109)-Zr(10)	74.0(2)
C(106)-Zr(10)-C(102)	176.16(15)	C(106)-C(110)-C(109)	107.9(4)
C(103)-Zr(10)-C(102)	31.53(13)	C(106)-C(110)-Zr(10)	75.1(2)
N(101)-Zr(10)-C(107)	113.51(14)	C(109)-C(110)-Zr(10)	74.2(2)
C(126)-Zr(10)-C(107)	72.65(15)	N(101)-C(111)-C(112)	118.6(3)
C(125)-Zr(10)-C(107)	76.06(14)	C(113)-C(112)-C(117)	117.3(4)
C(104)-Zr(10)-C(107)	129.47(14)	C(113)-C(112)-C(111)	124.1(4)
C(110)-Zr(10)-C(107)	52.07(14)	C(117)-C(112)-C(111)	118.5(4)
C(109)-Zr(10)-C(107)	52.06(14)	C(112)-C(113)-C(114)	121.1(4)
C(105)-Zr(10)-C(107)	109.22(15)	C(115)-C(114)-C(113)	120.0(4)
C(108)-Zr(10)-C(107)	31.57(13)	C(116)-C(115)-C(114)	119.4(4)
C(106)-Zr(10)-C(107)	31.26(14)	C(115)-C(116)-C(117)	120.3(4)
C(103)-Zr(10)-C(107)	160.71(14)	C(116)-C(117)-C(112)	121.7(4)
C(102)-Zr(10)-C(107)	145.78(16)	N(101)-C(118)-C(123)	105.0(3)
C(111)-N(101)-C(118)	111.6(3)	N(101)-C(118)-C(122)	114.9(3)
C(111)-N(101)-Zr(10)	115.6(2)	C(123)-C(118)-C(122)	109.5(3)
C(118)-N(101)-Zr(10)	128.2(2)	N(101)-C(118)-C(119)	116.8(3)
C(105)-C(101)-C(102)	108.1(4)	C(123)-C(118)-C(119)	109.0(3)
C(105)-C(101)-Zr(10)	73.3(2)	C(122)-C(118)-C(119)	101.5(3)
C(102)-C(101)-Zr(10)	73.9(2)	C(120)-C(119)-C(118)	106.1(4)
C(103)-C(102)-C(101)	108.1(4)	C(119)-C(120)-C(121)	109.4(4)
C(103)-C(102)-Zr(10)	73.7(2)	C(120)-C(121)-C(122)	104.8(4)
C(101)-C(102)-Zr(10)	74.5(2)	C(121)-C(122)-C(118)	105.8(3)
C(102)-C(103)-C(104)	107.6(4)	C(124)-C(123)-C(118)	109.1(3)
C(102)-C(103)-Zr(10)	74.8(2)	C(125)-C(124)-C(123)	125.2(4)
C(104)-C(103)-Zr(10)	72.5(2)	C(125)-C(124)-Zr(10)	68.8(2)
C(103)-C(104)-C(105)	108.2(4)	C(123)-C(124)-Zr(10)	108.6(2)
C(103)-C(104)-Zr(10)	75.7(2)	C(124)-C(125)-C(126)	123.0(4)
C(105)-C(104)-Zr(10)	75.3(2)	C(124)-C(125)-Zr(10)	80.6(2)
C(101)-C(105)-C(104)	108.0(4)	C(126)-C(125)-Zr(10)	72.8(2)
C(101)-C(105)-Zr(10)	75.5(2)	C(125)-C(126)-Zr(10)	74.4(2)
C(104)-C(105)-Zr(10)	72.7(2)		
C(107)-C(106)-C(110)	107.6(4)		
C(107)-C(106)-Zr(10)	74.8(2)		
C(110)-C(106)-Zr(10)	73.2(2)		
C(106)-C(107)-C(108)	109.1(4)		
C(106)-C(107)-Zr(10)	73.9(2)		
C(108)-C(107)-Zr(10)	73.6(2)		

32



Crystal data and structure refinement for ERK1872

Identification code	ERK1872
Empirical formula	C ₂₈ H ₂₉ N Zr
Formula weight	470.74
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	orthorhombic, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (No. 19)
Unit cell dimensions	a = 11.516(1) Å α = 90°. b = 17.227(1) Å β = 90°. c = 22.510(1) Å γ = 90°.
Volume	4465.7(5) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.400 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.507 mm ⁻¹
F(000)	1952
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.81 to 27.88°.
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 15, -22 ≤ k ≤ 21, -29 ≤ l ≤ 27
Reflections collected / unique	37107 / 10611 [R(int) = 0.0774]
Completeness to theta = 27.88	99.8 %
Max. and min. transmission	0.9751 and 0.9278
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10611 / 0 / 541
Goodness-of-fit on F ²	0.955
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0497, wR ² = 0.0804
R indices (all data)	R1 = 0.0979, wR ² = 0.0937
Absolute structure parameter	0.01(4)
Largest diff. peak and hole	0.333 and -0.511 eÅ ⁻³

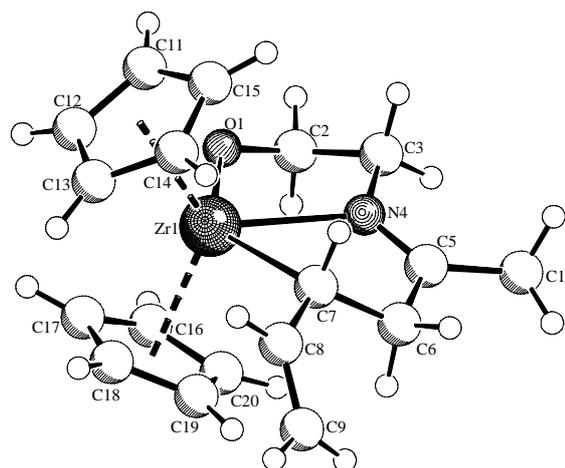
Bond lengths (Å) and angles (°) for ERK1872

Zr(1)-N(1)	2.185(3)	C(27)-C(28)	1.409(7)
Zr(1)-C(28)	2.479(5)	Zr(10)-N(101)	2.187(3)
Zr(1)-C(27)	2.511(4)	Zr(10)-C(128)	2.483(4)
Zr(1)-C(8)	2.534(5)	Zr(10)-C(127)	2.500(4)
Zr(1)-C(5)	2.535(4)	Zr(10)-C(110)	2.542(5)
Zr(1)-C(7)	2.551(5)	Zr(10)-C(102)	2.554(4)
Zr(1)-C(1)	2.561(5)	Zr(10)-C(101)	2.561(5)
Zr(1)-C(9)	2.565(4)	Zr(10)-C(104)	2.562(4)
Zr(1)-C(4)	2.568(4)	Zr(10)-C(106)	2.566(4)
Zr(1)-C(3)	2.568(4)	Zr(10)-C(103)	2.569(4)
Zr(1)-C(2)	2.583(4)	Zr(10)-C(105)	2.567(4)
Zr(1)-C(10)	2.590(4)	Zr(10)-C(109)	2.578(4)
N(1)-C(11)	1.462(5)	Zr(10)-C(126)	2.583(4)
N(1)-C(18)	1.473(5)	N(101)-C(111)	1.457(5)
C(1)-C(2)	1.377(7)	N(101)-C(118)	1.474(5)
C(1)-C(5)	1.413(7)	C(101)-C(105)	1.381(7)
C(2)-C(3)	1.418(7)	C(101)-C(102)	1.420(7)
C(3)-C(4)	1.382(7)	C(102)-C(103)	1.405(7)
C(4)-C(5)	1.413(7)	C(103)-C(104)	1.394(6)
C(6)-C(10)	1.383(7)	C(104)-C(105)	1.419(7)
C(6)-C(7)	1.405(8)	C(106)-C(107)	1.389(7)
C(7)-C(8)	1.406(8)	C(106)-C(110)	1.412(6)
C(8)-C(9)	1.387(7)	C(107)-C(108)	1.397(7)
C(9)-C(10)	1.394(6)	C(108)-C(109)	1.397(6)
C(11)-C(12)	1.528(5)	C(109)-C(110)	1.391(7)
C(12)-C(17)	1.380(6)	C(111)-C(112)	1.530(5)
C(12)-C(13)	1.384(6)	C(112)-C(113)	1.384(6)
C(13)-C(14)	1.380(5)	C(112)-C(117)	1.403(6)
C(14)-C(15)	1.384(6)	C(113)-C(114)	1.398(6)
C(15)-C(16)	1.369(6)	C(114)-C(115)	1.383(6)
C(16)-C(17)	1.388(6)	C(115)-C(116)	1.374(6)
C(18)-C(19)	1.528(5)	C(116)-C(117)	1.383(6)
C(18)-C(25)	1.535(5)	C(118)-C(125)	1.529(5)
C(19)-C(24)	1.367(6)	C(118)-C(119)	1.535(6)
C(19)-C(20)	1.386(5)	C(119)-C(120)	1.374(6)
C(20)-C(21)	1.378(6)	C(119)-C(124)	1.379(6)
C(21)-C(22)	1.367(6)	C(120)-C(121)	1.380(6)
C(22)-C(23)	1.354(7)	C(121)-C(122)	1.367(7)
C(23)-C(24)	1.395(7)	C(122)-C(123)	1.361(7)
C(25)-C(26)	1.487(6)	C(123)-C(124)	1.397(7)
C(26)-C(27)	1.370(6)	C(125)-C(126)	1.487(6)

C(126)-C(127)	1.375(6)	C(5)-Zr(1)-C(3)	52.58(17)
C(127)-C(128)	1.397(6)	C(7)-Zr(1)-C(3)	123.90(16)
		C(1)-Zr(1)-C(3)	52.45(17)
N(1)-Zr(1)-C(28)	123.66(15)	C(9)-Zr(1)-C(3)	150.72(17)
N(1)-Zr(1)-C(27)	92.38(15)	C(4)-Zr(1)-C(3)	31.23(15)
C(28)-Zr(1)-C(27)	32.78(15)	N(1)-Zr(1)-C(2)	129.47(14)
N(1)-Zr(1)-C(8)	105.36(17)	C(28)-Zr(1)-C(2)	75.27(17)
C(28)-Zr(1)-C(8)	118.28(19)	C(27)-Zr(1)-C(2)	103.21(18)
C(27)-Zr(1)-C(8)	127.58(17)	C(8)-Zr(1)-C(2)	102.13(18)
N(1)-Zr(1)-C(5)	92.03(14)	C(5)-Zr(1)-C(2)	52.33(16)
C(28)-Zr(1)-C(5)	127.50(17)	C(7)-Zr(1)-C(2)	92.04(17)
C(27)-Zr(1)-C(5)	149.28(17)	C(1)-Zr(1)-C(2)	31.04(15)
C(8)-Zr(1)-C(5)	80.10(18)	C(9)-Zr(1)-C(2)	133.27(17)
N(1)-Zr(1)-C(7)	131.48(14)	C(4)-Zr(1)-C(2)	52.23(15)
C(28)-Zr(1)-C(7)	86.3(2)	C(3)-Zr(1)-C(2)	31.97(15)
C(27)-Zr(1)-C(7)	102.1(2)	N(1)-Zr(1)-C(10)	85.61(14)
C(8)-Zr(1)-C(7)	32.10(17)	C(28)-Zr(1)-C(10)	94.14(17)
C(5)-Zr(1)-C(7)	97.5(2)	C(27)-Zr(1)-C(10)	81.74(16)
N(1)-Zr(1)-C(1)	124.18(15)	C(8)-Zr(1)-C(10)	52.01(16)
C(28)-Zr(1)-C(1)	101.23(18)	C(5)-Zr(1)-C(10)	128.92(17)
C(27)-Zr(1)-C(1)	132.55(17)	C(7)-Zr(1)-C(10)	52.06(16)
C(8)-Zr(1)-C(1)	74.97(17)	C(1)-Zr(1)-C(10)	125.47(17)
C(5)-Zr(1)-C(1)	32.19(16)	C(9)-Zr(1)-C(10)	31.37(13)
C(7)-Zr(1)-C(1)	76.94(18)	C(4)-Zr(1)-C(10)	152.92(16)
N(1)-Zr(1)-C(9)	79.07(14)	C(3)-Zr(1)-C(10)	174.84(17)
C(28)-Zr(1)-C(9)	123.41(17)	C(2)-Zr(1)-C(10)	143.57(16)
C(27)-Zr(1)-C(9)	112.55(16)	C(11)-N(1)-C(18)	109.9(3)
C(8)-Zr(1)-C(9)	31.56(16)	C(11)-N(1)-Zr(1)	118.2(2)
C(5)-Zr(1)-C(9)	98.14(17)	C(18)-N(1)-Zr(1)	129.9(2)
C(7)-Zr(1)-C(9)	52.54(16)	C(2)-C(1)-C(5)	108.0(5)
C(1)-Zr(1)-C(9)	104.06(16)	C(2)-C(1)-Zr(1)	75.4(3)
N(1)-Zr(1)-C(4)	78.27(13)	C(5)-C(1)-Zr(1)	72.9(3)
C(28)-Zr(1)-C(4)	112.90(16)	C(1)-C(2)-C(3)	108.3(5)
C(27)-Zr(1)-C(4)	120.19(16)	C(1)-C(2)-Zr(1)	73.6(2)
C(8)-Zr(1)-C(4)	111.67(18)	C(3)-C(2)-Zr(1)	73.4(2)
C(5)-Zr(1)-C(4)	32.15(16)	C(4)-C(3)-C(2)	108.1(5)
C(7)-Zr(1)-C(4)	128.10(19)	C(4)-C(3)-Zr(1)	74.4(2)
C(1)-Zr(1)-C(4)	52.82(16)	C(2)-C(3)-Zr(1)	74.6(2)
C(9)-Zr(1)-C(4)	122.81(17)	C(3)-C(4)-C(5)	107.9(5)
N(1)-Zr(1)-C(3)	99.39(14)	C(3)-C(4)-Zr(1)	74.4(3)
C(28)-Zr(1)-C(3)	82.07(16)	C(5)-C(4)-Zr(1)	72.7(3)
C(27)-Zr(1)-C(3)	96.71(16)	C(1)-C(5)-C(4)	107.6(4)
C(8)-Zr(1)-C(3)	126.98(17)	C(1)-C(5)-Zr(1)	74.9(3)

C(4)-C(5)-Zr(1)	75.2(3)	C(27)-C(28)-Zr(1)	74.9(3)
C(10)-C(6)-C(7)	108.0(5)	N(101)-Zr(10)-C(128)	124.30(14)
C(10)-C(6)-Zr(1)	74.2(3)	N(101)-Zr(10)-C(127)	93.41(13)
C(7)-C(6)-Zr(1)	72.3(3)	C(128)-Zr(10)-C(127)	32.57(14)
C(6)-C(7)-C(8)	107.1(4)	N(101)-Zr(10)-C(110)	102.81(14)
C(6)-C(7)-Zr(1)	76.1(3)	C(128)-Zr(10)-C(110)	119.96(16)
C(8)-C(7)-Zr(1)	73.3(3)	C(127)-Zr(10)-C(110)	127.51(15)
C(9)-C(8)-C(7)	108.4(5)	N(101)-Zr(10)-C(102)	90.79(13)
C(9)-C(8)-Zr(1)	75.5(3)	C(128)-Zr(10)-C(102)	126.89(15)
C(7)-C(8)-Zr(1)	74.6(3)	C(127)-Zr(10)-C(102)	148.23(16)
C(8)-C(9)-C(10)	107.8(5)	C(110)-Zr(10)-C(102)	81.82(16)
C(8)-C(9)-Zr(1)	73.0(3)	N(101)-Zr(10)-C(101)	123.04(14)
C(10)-C(9)-Zr(1)	75.3(3)	C(128)-Zr(10)-C(101)	101.46(17)
C(6)-C(10)-C(9)	108.7(5)	C(127)-Zr(10)-C(101)	132.64(16)
C(6)-C(10)-Zr(1)	74.9(3)	C(110)-Zr(10)-C(101)	76.65(17)
C(9)-C(10)-Zr(1)	73.3(3)	C(102)-Zr(10)-C(101)	32.25(15)
N(1)-C(11)-C(12)	116.8(3)	N(101)-Zr(10)-C(104)	99.97(13)
C(17)-C(12)-C(13)	117.9(4)	C(128)-Zr(10)-C(104)	80.51(15)
C(17)-C(12)-C(11)	121.4(4)	C(127)-Zr(10)-C(104)	95.63(15)
C(13)-C(12)-C(11)	120.6(4)	C(110)-Zr(10)-C(104)	128.91(16)
C(14)-C(13)-C(12)	121.3(4)	C(102)-Zr(10)-C(104)	52.66(15)
C(13)-C(14)-C(15)	119.7(4)	C(101)-Zr(10)-C(104)	52.68(16)
C(16)-C(15)-C(14)	119.8(4)	N(101)-Zr(10)-C(106)	130.52(13)
C(15)-C(16)-C(17)	119.9(4)	C(128)-Zr(10)-C(106)	88.29(16)
C(12)-C(17)-C(16)	121.2(4)	C(127)-Zr(10)-C(106)	103.70(16)
N(1)-C(18)-C(19)	114.3(3)	C(110)-Zr(10)-C(106)	32.08(14)
N(1)-C(18)-C(25)	107.3(3)	C(102)-Zr(10)-C(106)	97.22(17)
C(19)-C(18)-C(25)	114.0(3)	C(101)-Zr(10)-C(106)	76.34(17)
C(24)-C(19)-C(20)	114.9(4)	C(104)-Zr(10)-C(106)	123.42(16)
C(24)-C(19)-C(18)	121.1(3)	N(101)-Zr(10)-C(103)	78.05(13)
C(20)-C(19)-C(18)	123.9(4)	C(128)-Zr(10)-C(103)	111.53(16)
C(21)-C(20)-C(19)	122.9(4)	C(127)-Zr(10)-C(103)	119.19(16)
C(22)-C(21)-C(20)	120.4(4)	C(110)-Zr(10)-C(103)	112.96(16)
C(23)-C(22)-C(21)	118.4(5)	C(102)-Zr(10)-C(103)	31.82(15)
C(22)-C(23)-C(24)	120.6(5)	C(101)-Zr(10)-C(103)	52.76(17)
C(19)-C(24)-C(23)	122.7(4)	C(104)-Zr(10)-C(103)	31.52(14)
C(26)-C(25)-C(18)	110.1(3)	C(106)-Zr(10)-C(103)	127.47(17)
C(27)-C(26)-C(25)	125.9(4)	N(101)-Zr(10)-C(105)	129.76(14)
C(27)-C(26)-Zr(1)	71.0(3)	C(128)-Zr(10)-C(105)	74.68(16)
C(25)-C(26)-Zr(1)	110.5(3)	C(127)-Zr(10)-C(105)	102.82(16)
C(26)-C(27)-C(28)	121.3(5)	C(110)-Zr(10)-C(105)	103.80(16)
C(26)-C(27)-Zr(1)	77.9(2)	C(102)-Zr(10)-C(105)	52.50(15)
C(28)-C(27)-Zr(1)	72.3(3)	C(101)-Zr(10)-C(105)	31.25(15)

C(104)-Zr(10)-C(105)	32.11(15)	C(107)-C(106)-Zr(10)	76.1(3)
C(106)-Zr(10)-C(105)	91.42(16)	C(110)-C(106)-Zr(10)	73.0(3)
C(103)-Zr(10)-C(105)	52.44(15)	C(106)-C(107)-C(108)	108.5(5)
N(101)-Zr(10)-C(109)	78.08(13)	C(106)-C(107)-Zr(10)	72.8(3)
C(128)-Zr(10)-C(109)	122.27(16)	C(108)-C(107)-Zr(10)	73.9(3)
C(127)-Zr(10)-C(109)	110.28(15)	C(109)-C(108)-C(107)	108.2(5)
C(110)-Zr(10)-C(109)	31.52(15)	C(109)-C(108)-Zr(10)	73.7(3)
C(102)-Zr(10)-C(109)	101.41(16)	C(107)-C(108)-Zr(10)	74.9(3)
C(101)-Zr(10)-C(109)	106.42(16)	C(110)-C(109)-C(108)	107.6(5)
C(104)-Zr(10)-C(109)	154.07(15)	C(110)-C(109)-Zr(10)	72.8(3)
C(106)-Zr(10)-C(109)	52.46(15)	C(108)-C(109)-Zr(10)	75.0(3)
C(103)-Zr(10)-C(109)	125.69(16)	C(109)-C(110)-C(106)	108.4(4)
C(105)-Zr(10)-C(109)	135.22(16)	C(109)-C(110)-Zr(10)	75.7(3)
N(101)-Zr(10)-C(126)	67.36(12)	C(106)-C(110)-Zr(10)	74.9(3)
C(128)-Zr(10)-C(126)	57.30(15)	N(101)-C(111)-C(112)	116.6(3)
C(127)-Zr(10)-C(126)	31.34(13)	C(113)-C(112)-C(117)	117.5(4)
C(110)-Zr(10)-C(126)	147.65(16)	C(113)-C(112)-C(111)	122.8(4)
C(102)-Zr(10)-C(126)	127.34(16)	C(117)-C(112)-C(111)	119.6(4)
C(101)-Zr(10)-C(126)	135.17(16)	C(112)-C(113)-C(114)	121.3(4)
C(104)-Zr(10)-C(126)	83.42(15)	C(115)-C(114)-C(113)	120.1(4)
C(106)-Zr(10)-C(126)	133.86(15)	C(116)-C(115)-C(114)	119.3(4)
C(103)-Zr(10)-C(126)	95.57(16)	C(115)-C(116)-C(117)	120.7(4)
C(105)-Zr(10)-C(126)	105.70(16)	C(116)-C(117)-C(112)	121.1(4)
C(109)-Zr(10)-C(126)	118.33(15)	N(101)-C(118)-C(125)	107.9(3)
C(111)-N(101)-C(118)	111.1(3)	N(101)-C(118)-C(119)	114.9(3)
C(111)-N(101)-Zr(10)	117.7(2)	C(125)-C(118)-C(119)	112.9(3)
C(118)-N(101)-Zr(10)	129.3(2)	C(120)-C(119)-C(124)	116.3(4)
C(105)-C(101)-C(102)	107.9(5)	C(120)-C(119)-C(118)	124.0(4)
C(105)-C(101)-Zr(10)	74.6(3)	C(124)-C(119)-C(118)	119.7(4)
C(102)-C(101)-Zr(10)	73.6(3)	C(119)-C(120)-C(121)	122.1(5)
C(103)-C(102)-C(101)	107.6(4)	C(122)-C(121)-C(120)	120.8(5)
C(103)-C(102)-Zr(10)	74.7(3)	C(123)-C(122)-C(121)	118.7(5)
C(101)-C(102)-Zr(10)	74.2(3)	C(122)-C(123)-C(124)	120.1(5)
C(104)-C(103)-C(102)	108.4(4)	C(119)-C(124)-C(123)	121.9(4)
C(104)-C(103)-Zr(10)	74.0(3)	C(126)-C(125)-C(118)	109.6(3)
C(102)-C(103)-Zr(10)	73.5(3)	C(127)-C(126)-C(125)	127.6(4)
C(103)-C(104)-C(105)	107.6(5)	C(127)-C(126)-Zr(10)	71.0(2)
C(103)-C(104)-Zr(10)	74.5(2)	C(125)-C(126)-Zr(10)	111.0(3)
C(105)-C(104)-Zr(10)	74.1(2)	C(126)-C(127)-C(128)	122.5(4)
C(101)-C(105)-C(104)	108.6(4)	C(126)-C(127)-Zr(10)	77.6(2)
C(101)-C(105)-Zr(10)	74.1(2)	C(128)-C(127)-Zr(10)	73.0(2)
C(104)-C(105)-Zr(10)	73.8(2)	C(127)-C(128)-Zr(10)	74.4(2)
C(107)-C(106)-C(110)	107.3(4)		



Crystal data and structure refinement for ERK1903

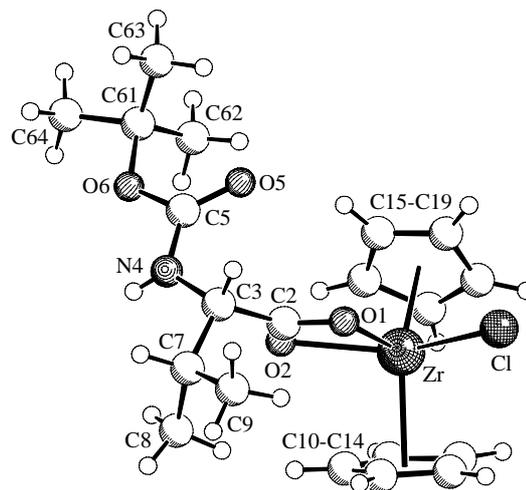
Identification code	ERK1903
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₃ N O Zr
Formula weight	360.59
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 ₁ /c (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 10.486(1) Å α = 90°. b = 13.273(1) Å β = 94.73(1)°. c = 11.591(1) Å γ = 90°.
Volume	1607.7(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.490 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.683 mm ⁻¹
F(000)	744
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.10 mm
Theta range for data collection	1.95 to 27.93°.
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 17, -13 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	13970 / 3845 [R(int) = 0.0480]
Completeness to theta = 27.93	99.5 %
Max. and min. transmission	0.9349 and 0.9045
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3845 / 0 / 191
Goodness-of-fit on F ²	1.032
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0325, wR ² = 0.0723
R indices (all data)	R1 = 0.0488, wR ² = 0.0787
Largest diff. peak and hole	0.633 and -0.614 eÅ ⁻³

Bond lengths (Å) and angles (°) for ERK1903

Zr(1)-O(1)	2.0937(16)	C(18)-Zr(1)-C(17)	32.19(11)
Zr(1)-N(4)	2.378(2)	O(1)-Zr(1)-C(19)	122.54(9)
Zr(1)-C(7)	2.448(2)	N(4)-Zr(1)-C(19)	98.14(8)
Zr(1)-C(18)	2.503(3)	C(7)-Zr(1)-C(19)	72.54(8)
Zr(1)-C(17)	2.516(3)	C(18)-Zr(1)-C(19)	31.53(9)
Zr(1)-C(19)	2.539(3)	C(17)-Zr(1)-C(19)	52.48(9)
Zr(1)-C(12)	2.554(2)	O(1)-Zr(1)-C(12)	87.54(8)
Zr(1)-C(13)	2.557(2)	N(4)-Zr(1)-C(12)	141.44(9)
Zr(1)-C(15)	2.568(3)	C(7)-Zr(1)-C(12)	123.06(8)
Zr(1)-C(14)	2.571(2)	C(18)-Zr(1)-C(12)	89.01(10)
Zr(1)-C(20)	2.579(3)	C(17)-Zr(1)-C(12)	79.19(10)
Zr(1)-C(16)	2.582(3)	C(19)-Zr(1)-C(12)	120.42(9)
O(1)-C(2)	1.365(3)	O(1)-Zr(1)-C(13)	119.02(8)
C(2)-C(3)	1.492(4)	N(4)-Zr(1)-C(13)	144.86(8)
C(3)-N(4)	1.467(3)	C(7)-Zr(1)-C(13)	93.54(8)
N(4)-C(5)	1.279(3)	C(18)-Zr(1)-C(13)	76.57(9)
C(5)-C(6)	1.491(4)	C(17)-Zr(1)-C(13)	84.30(11)
C(5)-C(10)	1.502(3)	C(19)-Zr(1)-C(13)	102.76(9)
C(6)-C(7)	1.517(3)	C(12)-Zr(1)-C(13)	31.97(8)
C(7)-C(8)	1.470(3)	O(1)-Zr(1)-C(15)	90.46(8)
C(8)-C(9)	1.336(4)	N(4)-Zr(1)-C(15)	95.61(8)
C(11)-C(12)	1.389(4)	C(7)-Zr(1)-C(15)	85.93(8)
C(11)-C(15)	1.395(4)	C(18)-Zr(1)-C(15)	128.90(9)
C(12)-C(13)	1.407(4)	C(17)-Zr(1)-C(15)	131.37(10)
C(13)-C(14)	1.394(4)	C(19)-Zr(1)-C(15)	146.91(9)
C(14)-C(15)	1.409(4)	C(12)-Zr(1)-C(15)	52.45(9)
C(16)-C(17)	1.385(5)	C(13)-Zr(1)-C(15)	52.78(8)
C(16)-C(20)	1.387(4)	O(1)-Zr(1)-C(14)	120.81(8)
C(17)-C(18)	1.391(5)	N(4)-Zr(1)-C(14)	113.43(8)
C(18)-C(19)	1.370(4)	C(7)-Zr(1)-C(14)	71.73(8)
C(19)-C(20)	1.388(4)	C(18)-Zr(1)-C(14)	99.73(9)
		C(17)-Zr(1)-C(14)	115.11(11)
O(1)-Zr(1)-N(4)	69.79(7)	C(19)-Zr(1)-C(14)	115.53(9)
O(1)-Zr(1)-C(7)	135.23(7)	C(12)-Zr(1)-C(14)	52.22(8)
N(4)-Zr(1)-C(7)	66.23(7)	C(13)-Zr(1)-C(14)	31.56(8)
O(1)-Zr(1)-C(18)	123.78(10)	C(15)-Zr(1)-C(14)	31.82(8)
N(4)-Zr(1)-C(18)	129.46(9)	O(1)-Zr(1)-C(20)	91.63(9)
C(7)-Zr(1)-C(18)	91.41(10)	N(4)-Zr(1)-C(20)	81.67(8)
O(1)-Zr(1)-C(17)	92.49(11)	C(7)-Zr(1)-C(20)	89.99(9)
N(4)-Zr(1)-C(17)	130.64(10)	C(18)-Zr(1)-C(20)	52.26(9)
C(7)-Zr(1)-C(17)	122.51(10)	C(17)-Zr(1)-C(20)	52.21(10)

C(19)-Zr(1)-C(20)	31.46(10)	C(11)-C(15)-Zr(1)	74.88(15)
C(12)-Zr(1)-C(20)	131.33(9)	C(14)-C(15)-Zr(1)	74.18(14)
C(13)-Zr(1)-C(20)	128.79(9)	C(17)-C(16)-C(20)	108.0(3)
C(15)-Zr(1)-C(20)	175.76(9)	C(17)-C(16)-Zr(1)	71.60(17)
C(14)-Zr(1)-C(20)	146.99(9)	C(20)-C(16)-Zr(1)	74.29(16)
O(1)-Zr(1)-C(16)	74.32(9)	C(16)-C(17)-C(18)	107.8(3)
N(4)-Zr(1)-C(16)	99.60(11)	C(16)-C(17)-Zr(1)	76.90(18)
C(7)-Zr(1)-C(16)	120.58(10)	C(18)-C(17)-Zr(1)	73.39(16)
C(18)-Zr(1)-C(16)	52.33(10)	C(19)-C(18)-C(17)	108.0(3)
C(17)-Zr(1)-C(16)	31.50(11)	C(19)-C(18)-Zr(1)	75.69(15)
C(19)-Zr(1)-C(16)	51.86(9)	C(17)-C(18)-Zr(1)	74.42(17)
C(12)-Zr(1)-C(16)	103.80(11)	C(18)-C(19)-C(20)	108.5(3)
C(13)-Zr(1)-C(16)	115.54(11)	C(18)-C(19)-Zr(1)	72.78(16)
C(15)-Zr(1)-C(16)	153.05(10)	C(20)-C(19)-Zr(1)	75.86(16)
C(14)-Zr(1)-C(16)	146.61(11)	C(16)-C(20)-C(19)	107.6(3)
C(20)-Zr(1)-C(16)	31.18(10)	C(16)-C(20)-Zr(1)	74.54(16)
C(2)-O(1)-Zr(1)	123.44(16)	C(19)-C(20)-Zr(1)	72.68(15)
O(1)-C(2)-C(3)	111.2(2)		
N(4)-C(3)-C(2)	106.2(2)		
C(5)-N(4)-C(3)	121.8(2)		
C(5)-N(4)-Zr(1)	122.90(17)		
C(3)-N(4)-Zr(1)	114.63(16)		
N(4)-C(5)-C(6)	115.9(2)		
N(4)-C(5)-C(10)	125.2(2)		
C(6)-C(5)-C(10)	118.9(2)		
C(5)-C(6)-C(7)	110.6(2)		
C(8)-C(7)-C(6)	114.0(2)		
C(8)-C(7)-Zr(1)	118.81(16)		
C(6)-C(7)-Zr(1)	110.45(16)		
C(9)-C(8)-C(7)	128.3(3)		
C(12)-C(11)-C(15)	108.8(2)		
C(12)-C(11)-Zr(1)	73.13(15)		
C(15)-C(11)-Zr(1)	73.69(14)		
C(11)-C(12)-C(13)	108.2(2)		
C(11)-C(12)-Zr(1)	75.50(15)		
C(13)-C(12)-Zr(1)	74.16(14)		
C(14)-C(13)-C(12)	107.2(2)		
C(14)-C(13)-Zr(1)	74.75(14)		
C(12)-C(13)-Zr(1)	73.87(14)		
C(13)-C(14)-C(15)	108.7(2)		
C(13)-C(14)-Zr(1)	73.69(14)		
C(15)-C(14)-Zr(1)	74.00(14)		
C(11)-C(15)-C(14)	107.0(2)		

56



Crystal data and structure refinement for ERK1811

Identification code	ERK1811
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₈ Cl N O ₄ Zr
Formula weight	473.10
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	orthorhombic, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (No. 19)
Unit cell dimensions	a = 9.320(1) Å b = 12.983(1) Å c = 18.333(1) Å
Volume	2218.3(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.417 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.639 mm ⁻¹
F(000)	976
Crystal size	0.35 x 0.30 x 0.30 mm
Theta range for data collection	1.92 to 27.87°.
Limiting indices	-9<=h<=12, -16<=k<=17, -15<=l<=24
Reflections collected / unique	16989 / 5249 [R(int) = 0.0334]
Completeness to theta = 27.87	99.9 %
Max. and min. transmission	0.8314 and 0.8072
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5249 / 0 / 252
Goodness-of-fit on F ²	1.042
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0263, wR ² = 0.0588
R indices (all data)	R1 = 0.0297, wR ² = 0.0603
Absolute structure parameter	-0.02(3)
Largest diff. peak and hole	0.354 and -0.436 eÅ ⁻³

Bond lengths (Å) and angles (°) for ERK1811

Zr-O(1)	2.2580(14)	O(2)-Zr-C(10)	90.62(13)
Zr-O(2)	2.3015(15)	C(18)-Zr-C(10)	89.64(17)
Zr-C(18)	2.474(3)	O(1)-Zr-C(14)	136.05(10)
Zr-C(10)	2.482(3)	O(2)-Zr-C(14)	122.41(12)
Zr-C(14)	2.485(3)	C(18)-Zr-C(14)	108.1(2)
Zr-C(19)	2.498(3)	C(10)-Zr-C(14)	33.71(15)
Zr-C(16)	2.499(3)	O(1)-Zr-C(19)	89.54(9)
Zr-C(17)	2.500(3)	O(2)-Zr-C(19)	76.61(10)
Zr-C(11)	2.511(3)	C(18)-Zr-C(19)	32.15(15)
Zr-C(15)	2.517(3)	C(10)-Zr-C(19)	121.78(14)
Zr-C(12)	2.520(3)	C(14)-Zr-C(19)	134.39(13)
Zr-Cl	2.5289(6)	O(1)-Zr-C(16)	129.77(12)
O(1)-C(2)	1.273(2)	O(2)-Zr-C(16)	124.43(9)
C(2)-O(2)	1.257(3)	C(18)-Zr-C(16)	52.40(11)
C(2)-C(3)	1.520(3)	C(10)-Zr-C(16)	99.88(16)
C(3)-N(4)	1.446(3)	C(14)-Zr-C(16)	89.07(13)
C(3)-C(7)	1.542(3)	C(19)-Zr-C(16)	51.51(11)
N(4)-C(5)	1.349(3)	O(1)-Zr-C(17)	141.97(10)
C(5)-O(5)	1.221(3)	O(2)-Zr-C(17)	103.53(14)
C(5)-O(6)	1.342(3)	C(18)-Zr-C(17)	32.52(14)
O(6)-C(61)	1.484(3)	C(10)-Zr-C(17)	77.04(12)
C(61)-C(62)	1.513(4)	C(14)-Zr-C(17)	81.71(13)
C(61)-C(63)	1.516(4)	C(19)-Zr-C(17)	52.75(11)
C(61)-C(64)	1.520(4)	C(16)-Zr-C(17)	31.20(13)
C(7)-C(9)	1.523(4)	O(1)-Zr-C(11)	98.73(11)
C(7)-C(8)	1.526(5)	O(2)-Zr-C(11)	70.05(11)
C(10)-C(11)	1.328(6)	C(18)-Zr-C(11)	104.72(15)
C(10)-C(14)	1.440(6)	C(10)-Zr-C(11)	30.85(13)
C(11)-C(12)	1.322(5)	C(14)-Zr-C(11)	53.53(13)
C(12)-C(13)	1.337(5)	C(19)-Zr-C(11)	132.82(16)
C(13)-C(14)	1.435(6)	C(16)-Zr-C(11)	130.37(16)
C(15)-C(19)	1.311(6)	C(17)-Zr-C(11)	104.06(13)
C(15)-C(16)	1.347(5)	O(1)-Zr-C(15)	99.15(10)
C(16)-C(17)	1.344(5)	O(2)-Zr-C(15)	105.91(12)
C(17)-C(18)	1.393(6)	C(18)-Zr-C(15)	51.78(13)
C(18)-C(19)	1.377(6)	C(10)-Zr-C(15)	128.32(13)
		C(14)-Zr-C(15)	119.67(12)
O(1)-Zr-O(2)	56.76(5)	C(19)-Zr-C(15)	30.29(13)
O(1)-Zr-C(18)	112.11(16)	C(16)-Zr-C(15)	31.15(12)
O(2)-Zr-C(18)	73.51(11)	C(17)-Zr-C(15)	51.73(10)
O(1)-Zr-C(10)	129.57(12)	C(11)-Zr-C(15)	154.82(13)

O(1)-Zr-C(12)	85.53(9)	C(9)-C(7)-C(8)	110.7(3)
O(2)-Zr-C(12)	84.75(9)	C(9)-C(7)-C(3)	111.1(2)
C(18)-Zr-C(12)	135.18(14)	C(8)-C(7)-C(3)	113.0(3)
C(10)-Zr-C(12)	51.19(12)	C(11)-C(10)-C(14)	108.6(3)
C(14)-Zr-C(12)	52.85(11)	C(11)-C(10)-Zr	75.75(19)
C(19)-Zr-C(12)	160.28(15)	C(14)-C(10)-Zr	73.26(17)
C(16)-Zr-C(12)	141.80(13)	C(12)-C(11)-C(10)	109.3(4)
C(17)-Zr-C(12)	127.87(11)	C(12)-C(11)-Zr	75.17(19)
C(11)-Zr-C(12)	30.47(12)	C(10)-C(11)-Zr	73.39(19)
C(15)-Zr-C(12)	169.26(14)	C(11)-C(12)-C(13)	111.8(4)
O(1)-Zr-Cl	76.22(4)	C(11)-C(12)-Zr	74.36(18)
O(2)-Zr-Cl	132.89(4)	C(13)-C(12)-Zr	75.10(18)
C(18)-Zr-Cl	128.40(9)	C(12)-C(13)-C(14)	106.9(4)
C(10)-Zr-Cl	125.30(11)	C(12)-C(13)-Zr	74.20(17)
C(14)-Zr-Cl	92.41(14)	C(14)-C(13)-Zr	71.63(16)
C(19)-Zr-Cl	102.24(13)	C(13)-C(14)-C(10)	103.4(3)
C(16)-Zr-Cl	82.31(10)	C(13)-C(14)-Zr	75.15(16)
C(17)-Zr-Cl	112.81(12)	C(10)-C(14)-Zr	73.03(18)
C(11)-Zr-Cl	124.88(10)	C(19)-C(15)-C(16)	109.6(4)
C(15)-Zr-Cl	76.79(9)	C(19)-C(15)-Zr	74.0(2)
C(12)-Zr-Cl	95.11(9)	C(16)-C(15)-Zr	73.66(18)
C(2)-O(1)-Zr	93.42(13)	C(17)-C(16)-C(15)	108.8(3)
O(2)-C(2)-O(1)	117.93(19)	C(17)-C(16)-Zr	74.43(18)
O(2)-C(2)-C(3)	122.25(19)	C(15)-C(16)-Zr	75.18(18)
O(1)-C(2)-C(3)	119.81(19)	C(16)-C(17)-C(18)	106.7(3)
O(2)-C(2)-Zr	59.96(11)	C(16)-C(17)-Zr	74.37(17)
O(1)-C(2)-Zr	58.02(10)	C(18)-C(17)-Zr	72.74(18)
C(3)-C(2)-Zr	177.37(16)	C(19)-C(18)-C(17)	106.5(3)
C(2)-O(2)-Zr	91.82(12)	C(19)-C(18)-Zr	74.9(2)
N(4)-C(3)-C(2)	110.86(19)	C(17)-C(18)-Zr	74.74(19)
N(4)-C(3)-C(7)	111.05(18)	C(15)-C(19)-C(18)	108.4(3)
C(2)-C(3)-C(7)	111.7(2)	C(15)-C(19)-Zr	75.7(2)
C(5)-N(4)-C(3)	118.8(2)	C(18)-C(19)-Zr	73.0(2)
O(5)-C(5)-O(6)	126.0(2)		
O(5)-C(5)-N(4)	122.8(2)		
O(6)-C(5)-N(4)	111.23(18)		
C(5)-O(6)-C(61)	119.91(17)		
O(6)-C(61)-C(62)	109.6(2)		
O(6)-C(61)-C(63)	110.9(2)		
C(62)-C(61)-C(63)	112.1(2)		
O(6)-C(61)-C(64)	102.19(19)		
C(62)-C(61)-C(64)	111.4(3)		
C(63)-C(61)-C(64)	110.2(3)		

Danksagung

*...oft bedrückt mich der Gedanke,
in welchem Maße mein Leben auf
der Arbeit meiner Mitmenschen
aufgebaut ist, und ich weiß, wieviel
ich ihnen schulde...*

A. E. 1932

Allen Gerdnerinnen und Gerdnern im AK "RK" schulde ich für die gute Zeit, die stete Unterstützung und die freundliche Atmosphäre viel Dank. Als *Outsider* mußten mich besonders die alten Hasen Ulrich *Tower* Blaschke, Chrissie Strauch und Marc Dahlmann zuerst einmal mit der Arbeitsweise und diversen AK-Eigenheiten vertraut machen, wofür ich ihnen sehr dankbar bin. *Captain* Thorsten (mit θ) Dreier danke ich für die Einführung in die *Glove-Box*-Arbeit und ihre Instandhaltung. Es war manchmal 'ne ganz schön nervige Sache! Der damaligen Besatzung des *Sechsers*, in dem ich mein erstes Jahr verbringen durfte, namentlich Alexander *Lolleck* Snell, Carsten Puke, Joachim Strauch, *Frenchie* Jean-Luc Fauré, Klaus Kunz und *Lehrer* Ingo Brümmer, danke ich für die schöne Zeit. Später in 222 waren Steve Döring und Michael Hill meine Laborkollegen und, wenn auch grundverschieden, haben meine Zeit dort stets abwechslungsreich gestaltet: Danke dafür! Für die viele Unterstützung, die mir zuteil und vor allem die viele Zeit, die mir gewährt wurde, danke ich der münster'schen NMR-Abteilung mit Klaus Bergander, Dieter Kaiser, Karin Voß und Gerald Kehr. Diverse Tage und Nächte habe ich, nicht immer allein, vorm 600er meine Linien gezählt! Vielen Dank natürlich auch an die Röntgenabteilung unter Roland Fröhlich. Birgit hat nie aufgegeben, meine auch noch so kleinen Kristalle sorgfältigst auszusuchen. Olga und Pia haben einige Zeit lang noch viel Arbeit auf die Berechnungen verwandt und viele schöne Bilder *gemalt*. Für viele kleine und große Reparaturen, besonders, als unsere alte *Glove-Box* am Ende zum Pflegefall wurde, danke ich der Werkstatt mit Helmut Schäfer und seinen Mitarbeitern herzlich. Vielen, vielen Dank auch an unseren AK-*Engel* Angelika. Ohne ihre gute Arbeit und die tägliche Unterstützung mit Kaffee, Plätzchen und anderen guten Taten wäre die Zeit in Münster sicherlich nicht halb so leicht gewesen. Daneben hat Christian Sarter, zuerst als *Manager* des AK und später des kompletten Instituts, immer für den nötigen Durchblick bei den vielen kleinen *Bürokratika* gesorgt, vielen Dank dafür! Meinen beiden Forschis, Edgar *Air* Jordan und Leonie Braun, danke ich für die gute Mitarbeit während ihrer Zeit in 222 und die beigesteuerten Ergebnisse. Ebenso muß ich meinen *Azubis* Katrin und Sven danken, die in kurzer Zeit viel zuwege brachten und unserer immer freundlichen Nina, der man die miese Laune irgendwie nie ansah (vielleicht hatte sie auch nie miese Laune, wer weiß?!). Den Korrekturlesern gilt mein besonderer Dank, da es zum Schluß doch etwas stressig wurde: Sabine, Carsten, Thorsten, Gesa, Fritjof, Jelue, Mübo, Joachim, Michael und vor allem Gerald haben mich sehr unterstützt und dem geneigten Leser einiges an Mißverständnissen erspart. Außerdem ist es Sabine zu verdanken, daß ich das letzte Jahr zusammen mit ihr in der Weseler Straße als *Städter* überlebt habe. Auch wenn ich ihren *Vegetarismus* nicht adaptiert habe und sie meine Mettwurst im Kühlschrank akzeptieren mußte, ist es eine schöne Zeit in der WG. Prof. Dr. Gerhard Erker habe ich für die große Chance zu danken, bei ihm im AK meine Doktorarbeit anfertigen zu dürfen, bei der er mir nicht nur finanzielle Unterstützung gewährte, sondern auch jeder Zeit durch Diskussionsbereitschaft und wissenschaftlichen Rat zur Seite stand. Prof. Dr. Timothy Warren und seiner Frau Jenny danke ich für die Gastfreundschaft bei meinem Besuch in Washington D.C. mit Klaus und Mustafa und die schöne Zeit, die wir dort haben durften.

DANKE!