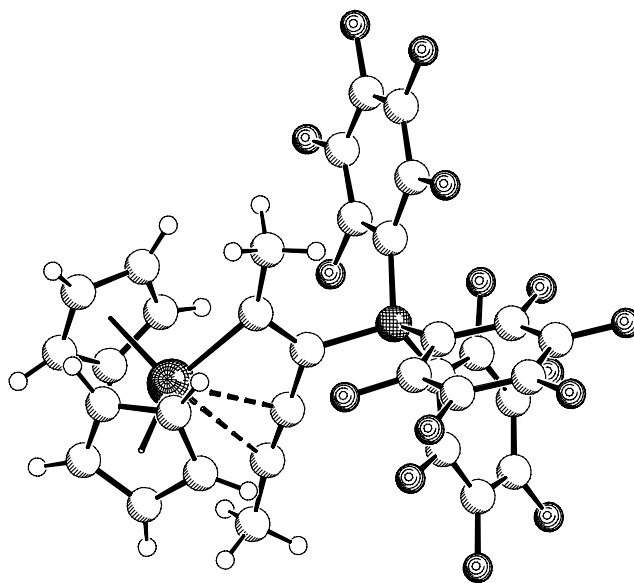




Westfälische Wilhelms-Universität Münster

Sabine Venne-Dunker

Bindungsaktivierung bei Bis(alkinyl)zirconocenen und Amino-funktionalisierten Zirconocenen



2002

Organische Chemie

**Bindungsaktivierung bei Bis(alkinyl)zirconocenen und
Amino-funktionalisierten Zirconocenen**

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

vorgelegt von
Sabine Venne-Dunker
aus Werne

2002

Dekan:	Prof. Dr. W. Lange
Erster Gutachter:	Prof. Dr. G. Erker
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. S. Grimme
Tag der mündlichen Prüfungen:	18., 20. und 25. März 2002
Tag der Promotion:	25. März 2002

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Erker in der Zeit von Oktober 1998 bis November 2001 am Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster angefertigt.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Gerhard Erker, danke ich für die Stellung des interessanten Themas dieser Arbeit, für seine stets gewährte Unterstützung und die vielen anregenden Diskussionen.

Meinen Eltern

Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht:

„Cyclopropenylum-Borate-Betaines: Opening an Organometallic Route to Neutral Carbocation-Like Compounds“, Sabine Venne-Dunker, Wolfgang Ahlers, Gerhard Erker and Roland Fröhlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1671-1678.

Verzeichnis der Abkürzungen:

9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
Cp	η^5 -Cyclopentadienyl
Cp`	η^5 -(Methylcyclopentadienyl)
Cp*	η^5 -(Pentamethylcyclopentadienyl)
Et	Ethyl
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
Me	Methyl
n. beob.	nicht beobachtet
Ph	Phenyl
RT	Raumtemperatur
<i>tert.</i> -But	<i>tert.</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran

Die Benennung aller Verbindungen erfolgt nach den IUPAC-Richtlinien. Bei der Beschreibung der Verbindungen wurde zu Vergleichszwecken und aus Gründen der Übersichtlichkeit eine unsystematische Atomnummerierung verwendet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	7
3	Darstellung der Zirconocen-Enin-Bor-Betaine	9
3.1	Allgemeines	9
3.2	Darstellung der Bis(alkinyl)zirconocene	10
3.3	Darstellung von Alkinylzirconocen-Kationen mit Hilfe von Bis(pentafluorphenyl)-N-pyrrolyl-boran	12
3.4	Darstellung der Enin-Bor-Betaine	17
3.5	Dynamik der Enin-Bor-Betaine	23
3.6	Fazit	28
4	Darstellung und Reaktionen der Zirconacyclopentatriene mit Boranen	29
4.1	Allgemeines	29
4.2	Darstellung der Cumulene	30
4.3	Reaktionen der Cumulene mit verschiedenen Boranen	32
4.4	Fazit	39
5	Insertionsreaktionen der Enin-Betaine: Darstellung metallierter Methylen- cyclopropen-Betain-Systeme und deren Hydrolyse	40
5.1	Allgemeines	40
5.2	Darstellung und Charakterisierung der Methylen-cyclopropen-Bor-Betain- Systeme	43
5.3	Hydrolyse der Insertionsprodukte	49
5.4	Betrachtungen des Mechanismus der Insertionsreaktionen mittels NMR-Experimenten	57
5.5	Betrachtungen zum Mechanismus mit quantenmechanischen Rechnungen	63
5.6	Fazit	68
6	Aminosubstituierte Zirconocene	69
6.1	Allgemeines	69
6.2	Fulvene	73
6.3	Dimethylamino- und Diethylamino-substituierte Cyclopentadienyllithium- Verbindungen	77
6.4	Dimethylamino- und Diethylamino-substituierte Dichlorozirconocene	79
6.5	Fazit	90

7	Reaktionen der N,N-Dialkylamino-substituierten Zirconocene mit (Butadien)magnesium	91
7.1	Allgemeines	91
7.2	(N,N-Dialkylamino)-substituierte Butadienverbindungen	92
7.3	Umsetzung von (Butadien)magnesium mit den Zirconocendichloriden 51, 52 und 54	95
7.4	Fazit	102
8	Insertionsreaktionen in das Zirconocen 57 und Polymerisationsexperimente	103
8.1	Darstellung der Monoinsertionsprodukte	103
8.2	Polymerisation von Ethen	109
8.3	Fazit	116
9	Zusammenfassung	117
	<i>Experimentalteil</i>	123
1	Allgemeines	123
2	Organische Edukte	127
3	Metallorganische Edukte	131
4	Ausgangsverbindungen mit Zirconium	138
5	Reaktionen mit verschiedenen Boranen	144
6	Insertionsreaktionen der Enin-Betaine: Darstellung metallierter Methylencyclopropen-Betain-Systeme und deren Hydrolyse	161
7	Aminosubstituierte Zirconocene	178
8	Reaktion von (Butadien)magnesium mit aminosubstituierten Zirconocenen	184
9	Insertionsreaktionen in das Metallocen 59	197
10	Polymerisationen	203
	<i>Anhang</i>	
A	Quantenchemische DFT-Rechnungen (nach <i>Christian Mück-Lichtenfeld</i>)	207
B	Kristallstrukturdaten	215
C	Temperaturabhängige ¹ H-NMR und ¹⁹ F-NMR-Spektren	245
D	Elektronenmikroskopische Bilder von Polyethylenen	249

1 Einleitung

Im Alten Testament wird vom Propheten Jesaja schon 700 Jahre vor Christus überliefert¹, daß zu den sieben Geistesgaben die *Gabe der Erkenntnis* zählt. Der hebräische Begriff *Erkenntnis* wurde später in der lateinischen Übersetzung² mit *Wissenschaft* gedeutet und gleichgestellt. Diese Suche nach Wahrheit und Erkenntnissen ist eine der elementarsten Grundbedürfnisse des Menschen, die sich auch heute in den modernen Wissenschaften widerspiegelt.

Die *Organometallchemie* als Kombination aus der Organischen und Anorganischen Chemie nimmt einen fundamentalen Platz in der Katalyse und Synthesechemie ein. Die gewaltige Zahl metallorganischer Verbindungstypen ermöglicht neue theoretische Modelle und praktische Anwendungen durch Erkenntnisse über Bindungsmodi zwischen Metall und Ligand.³ Besonders in der Katalyse nehmen Organometallverbindungen eine bedeutende Rolle ein.

Mit der Entdeckung des *Ziegler-Natta-Verfahrens* für Polyolefine im Jahre 1953 hielten Übergangsmetallkatalysatoren Einzug in die großtechnische Polymerisation.⁴ Davor war es nur möglich, Ethen unter hohem Druck und hoher Temperatur nach einem radikalischen Mechanismus zu polymerisieren.⁵ Durch den Einsatz des heterogenen Katalysatorsystems Titan-tetrachlorid/Triethylaluminium gelang es *Ziegler*, bei Normaldruck und Raumtemperatur Ethen zu unverzweigtem Polyethylen umzusetzen (**Abb. 1.1**). Die Übertragung dieser Methode auf die Polymerisation höherer α -Olefine sowie Untersuchungen zum stereochemischen Aufbau der erhaltenen Polymere erfolgte durch *Natta*. Für ihre bahnbrechenden Arbeiten wurden *Ziegler* und *Natta* 1963 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.^{4, 6} Erst durch diese Entwicklung konnte die Produktion der heute jährlich weltweit benötigten Polymermengen (über 62 Millionen Tonnen Polyethylen und 34 Millionen Tonnen Polypropylen 2000)⁷ gewährleistet werden.

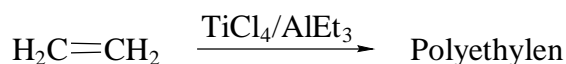


Abb. 1.1: *Mülheimer-Normaldruckverfahren*

¹ Altes Testament, *Buch Jesaja* 11, 2.

² Vgl. Lateinische Übersetzung des Alten Testaments, *Buch Jesaja* 11, 2 (<http://www.die-bibel.de>, 2002).

³ C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics, A Consise Introduction*, VCH Weinheim 1992.

⁴ a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541; b) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708; c) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1952**, 64, 232.

⁵ R. Mühlhaupt, B. Rieger, *Chimia* **1995**, 49, 468.

⁶ a) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545, b) G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 553.

⁷ Wirtschaftsdaten des Verbandes Kunststoffherzeugender Industrie e. V. (<http://www.vke.de>, 2002)

Breslow berichtete 1959 über den ersten homogenen Katalysator auf Metallocenbasis.⁸ Diese Systeme bieten im Gegensatz zu den heterogenen Katalysatoren den Vorteil, daß sie strukturell einheitliche, vollständig charakterisierbare Verbindungen darstellen. Hierdurch bieten sie die Möglichkeit, die Funktionsweise von Ziegler-Katalysatoren an definierten und beeinflussbaren Katalysatorzentren zu untersuchen.

Inzwischen liegt durch die breite Weiterentwicklung von homogenen Ziegler-Katalysatorsystemen eine unüberschaubare Zahl von Verbindungstypen vor. Durch vielfältige Ligandenmodifikationen wurde schnell erkannt, daß zum einen die katalytische Aktivität in der Polymerisation und zum anderen die chemische Struktur der polymeren Produkte durch Modifikation der Liganden am Metallzentrum gezielt beeinflusst werden kann.^{9,10}

Aufgrund der grundlegenden Arbeiten von Jordan,¹¹ Turner,¹² Eisch¹³ und Gassman¹⁴ geht man davon aus, daß die eigentlich polymerisationsaktiven Spezies der homogenen Metallocenkatalyse 14-Elektronen-Alkylmetallocen-Kationen des Typs $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$ (M = Ti, Zr, Hf; R = Alkyl) sind. Es entwickelte sich eine vielfältige Modifizierung der Katalysatoreinheit, wobei unterschiedliche Kationenbildungsprozesse untersucht wurden.¹⁵ Als effektive Systeme erwiesen sich Metallocene in Gegenwart eines geeigneten Cokatalysators.¹⁶

Die Verwendung von Metallocendichloriden in Gegenwart eines hohen Überschusses an Methylalumoxan (MAO) ist technisch am bedeutensten. Dabei wird zunächst durch σ -Ligandenaustausch aus dem Dichlorid die Dimethylverbindung gebildet. Diese wird dann durch den Lewis-sauren Cokatalysator in die eigentliche aktive Spezies, das Methylkation, überführt (Abb.1.2).¹⁷ Döring und Erker berichteten über den Einsatz von

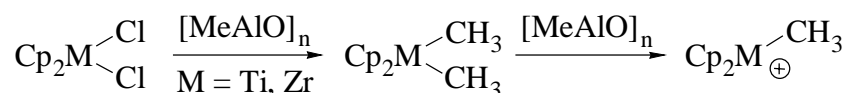


Abb. 1.2: Generierung der aktiven Spezies im $\text{Cp}_2\text{MCl}_2/\text{MAO}$ -System mit M = Zr, Ti

⁸ D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 81.

⁹ W. Kaminsky, K. Küpler, H. H. Brinzinger, S. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1995**, *97*, 507; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 507.

¹⁰ a) J. A. Ewen, *Metallocene-based Polyolefines*, J. Scheirs, W. Kaminsky, Wiley Series in Polymer Science Vol. 1, **2000**, 3; b) *Advances on Organometallic Catalysis and Olefin Polymerisation in China and Germany*, J. Sun, C. Janik, Chemical Industry Press, Beijing **2001**.

¹¹ a) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, W. E. Dasher, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1987**, *6*, 104.; b) R. F. Jordan, R. E. LaPointe, C. S. Bajgur, S. F. Echols, R. Willet, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4111; c) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willet, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *108*, 7410.

¹² G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728.

¹³ J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7219.

¹⁴ P. G. Gassman, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7875.

¹⁵ Übersichtsartikel: a) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325; b) M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, *12*, 486.

¹⁶ E. Y.-X. Chen., T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.

¹⁷ a) H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390; b) W. Kaminsky, *Macromol. Phys.* **1996**, *197*, 3907.

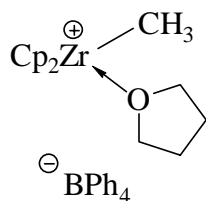


Abb. 1.3:
Jordan-Kation

Lithiumorganylboraten zur selektiven Chloridabstraktion aus Phosphin- oder Amin-substituierten Zirconocendichloriden.¹⁸

Die erste Bildung eines Zirconium-Kations mit einer 14-Elektronen-Konfiguration wurde von *Jordan* im Jahre 1987 durch Umsetzung von Dimethylzirconocen mit Amoniumtetraphenylboraten beschrieben.⁹ Dabei wird das gebildete „Jordan-Kation“ (**Abb. 1.3**) durch die Koordination eines Tetrahydrofurans an das Metallzentrum stabilisiert, was jedoch eine relativ niedrige Polymerisationsaktivität bedingt.

Im Gegensatz dazu gelang es *Marks* 1991 durch Verwendung der Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran¹⁹ bei der Umsetzung mit Dimethylzirconocen das Tetrahydrofuran-freie „Marks-Kation“ darzustellen (**Abb. 1.4**).²⁰

Das so gebildete Kation wird in Toluol donorfrei generiert. Da die Bor-gebundene Methylgruppe in das kationische Zentrum nur leicht koordiniert, ist eine nahezu ungehinderte Annäherung der Olefine an das kationische Metallzentrum möglich.

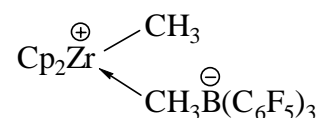


Abb. 1.4: Marks-Kation

Die Methode von *Marks*, Tris(pentafluorphenyl)boran als Methylgruppen-Abstraktor zu verwenden, wurde von *Temme* erfolgreich auf (Butadien)metallocen angewendet.²¹ Bei der Umsetzung der Butadien-Verbindungen mit $B(C_6F_5)_3$ entsteht der in **Abb. 1.5** dargestellte betainische Komplex. Systeme dieser Art sind aktive Einkomponentenkatalysatoren für die Polymerisation von Ethen und Propen.²²

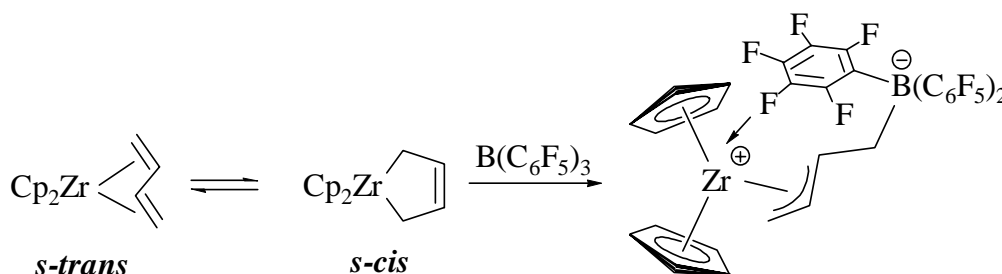


Abb. 1.5: Synthese des (Butadien)Zirconocen/ $B(C_6F_5)_3$ -Betains

¹⁸ S. Döring, *Dissertation*, Münster **1997**.

¹⁹ A. G. Massey, A. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245.

²⁰ a) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623; b) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10015; c) ein analoges Titan-System: T. L. Tremblay, S. W. Eward, M. J. Sarsfield, M. C. Baird, *Chem. Comm.* **1997**, 9, 831.

²¹ a) B. Temme, *Dissertation*, Münster **1994**; b) B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1755; c) B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *J. Am. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 1713; d) B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1570.

²² a) B. Temme, J. Karl, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 919; b) J. Karl, *Dissertation*, Münster **1997**; c) J. Karl, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 535, 59; d) M. Dahlmann, *Dissertation*, Münster **1999**; e) M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, 18, 4459; f) M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (33), 7986; g) B. Temme, J. Karl, M. Dahlmann, K. Bergander, G. Kehr, H. Luftmann, R. Fröhlich, T. Jödicke, G. Erker *Advances on Organometallic Catalysis and Olefin Polymerisation in China and Germany*, J. Sun, C. Janik, Chemical Industry Press, Beijing **2001**, 1.

Funktionalisierte Metallocene sind für die Metallocenforschung von besonderem Interesse, da von den entsprechenden Komplexen neue interessante Eigenschaften in bezug auf Reaktions-, Koordinations- und Löslichkeitsverhalten zu erwarten sind. Durch die Einführung von funktionellen, besonders polaren Gruppen, kann eine gezielte Steuerung der katalytischen Aktivität von (Butadien)zirconocenen ermöglicht werden.

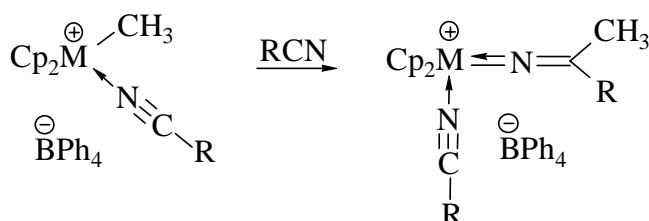


Abb. 1.6: Insertion von Nitrilen in das *Jordan*-Kation
(R = Me, Ph, Bu, Pr; M = Ti, Zr)

Elektronendefiziente Komplexe der frühen Übergangsmetallkomplexe sind nicht nur für ihre Eigenschaften als gute Polymerisationskatalysatoren, sondern auch für ihre leicht ablaufenden Insertionsreaktionen bekannt. Dies beruht auf der hohen Affinität des Lewis-sauren Gruppe-4-Metall-Zentrums gegenüber Donoren.

Es ist somit möglich von diesen Metallocen-Kationen die entsprechenden Addukte zu erhalten, die anschließend sehr leicht Insertionsreaktionen in die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung eingehen.

Ein Großteil der Arbeiten auf diesem Gebiet wurde von *Jordan* und *Bochmann* durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß das isolierbare Methylmetallocen-Kation-Nitril-Addukt in Gegenwart eines Überschusses an Nitril in einer langsamen Reaktion das entsprechende Insertionsprodukt liefert (**Abb. 1.6**).²³ Das Nitril schiebt sich im Sinne einer 1,2-Insertion in die noch bestehende Metall-Kohlenstoff-Bindung ein. Das Metall liegt anschließend Stickstoff-gebunden vor und wird durch die Koordination eines weiteren Äquivalents Nitril stabilisiert. Bei der Umsetzung der Methylmetallocen-Kationen mit Isonitril ist eine ähnliche Reaktion zu beobachten. Unter 1,1-Insertion wird eine η^2 -Iminoacylstruktur²⁴ ausgebildet, wobei auch hier ein weiteres Äquivalent Isonitril an das Metallzentrum koordiniert (**Abb. 1.7**).¹⁴ Es wird dabei das thermodynamisch günstigere *N-inside* Isomer gebildet. Bei der Umsetzung von permethyliertem Dimethylzirconocen mit Tris(pentafluorphenyl)boran in der Gegenwart von drei Atmosphären Kohlenmonoxid hat *Jordan* eine η^2 -Acyl-CO-Insertionsverbindung hergestellt (**Abb. 1.8**).¹⁴ Das kationische Metallzentrum wird durch die Koordination eines weiteren Kohlenmonoxids stabilisiert. Es werden

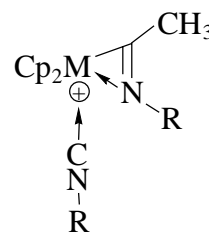


Abb. 1.7: Insertion von Isonitril in das *Jordan*-Kation

²³ a) M. Bochmann, L. M. Wilson, *Organometallics* **1988**, 7, 1148; b) Y. W. Alalyunas, R. F. Jordan, S. F. Echols, S. L. Borkowsky, P. K. Bradley, *Organometallics* **1991**, 10, 1406; c) Z. Guo, D. Swenson, A. S. Guram, R. F. Jordan, *Organometallics* **1994**, 13, 766.

²⁴ Allgemeine Literatur zu η^2 -Acyl-Strukturen: a) M. Pankowski, C. Cabestaing, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 516, 11 (Acyl); b) B. Temme, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 488, 177 (Iminoacyl); c) D. J. Cook, A. F. Hill, *Chem. Comm.* **1997**, 10, 955 (Thioacyl); d) F. Lindberg, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron* **1996**, 15, 1459 (Iminoacylphosphacyl).

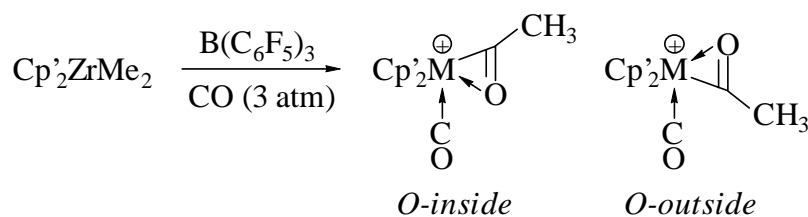


Abb. 1.8: Reaktion des Marks-Kations mit Kohlenmonoxid
(Cp' = Cp: *O-inside*:*O-outside* = 5 : 1; Cp' = Me₅Cp: *O-inside* *O-outside* = 1:9)

die beiden Konformere *O-inside* und *O-outside* im Verhältnis 1 : 9 erhalten. Bei der Umsetzung des Cyclopentadienyl-substituierten Marks-Kations wird ebenfalls ein *O-inside*/*O-outside* Gemisch erhalten, diesmal jedoch im Verhältnis 5 : 1. Dies kann dadurch begründet werden, daß das *inside*-Produkt thermodynamisch begünstigter ist, bei sterischen Wechselwirkungen (wie dem permethylierten Cyclopentadienylring) jedoch das *outside*-Produkt bevorzugt wird.

In das *Jordan*-Kation können auch unfunctionalisierte Alkine und Allene inseriert werden.²⁵ 1992 hat *Horton* das Methylzirconocen-Kation donorfrei hergestellt und darin zwei Äquivalente 2-Butin inseriert, wobei nach einem 1,5-Hydrid-Shift das in **Abb. 1.9** dargestellte Produkt resultiert.²⁶

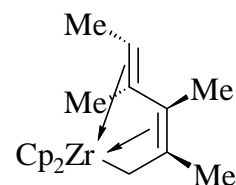


Abb.1.9: Doppelte Butinininsertion in das *Jordan*-Kation

Die aufgeführten Beispiele belegen die vielseitige Chemie der *Alkylmetallocen*-Kationen, die von einfachen C-C-Verknüpfungsreaktionen bis zur Darstellung industriell bedeutsamer Polymere reicht. *Alkenyl*- und *Alkynylmetallocen*-Kationen hingegen sind bisher kaum untersucht und dargestellt worden.²⁴

Die ersten Untersuchungen zu Insertionsreaktionen in *Alkynylmetallocen*-Kationen wurden von *Temme*²⁷ und *Ahlers*²⁸ durchgeführt. Tetrahydrofuran-stabilisierte Alkynylzirconocen-Kationen analog zum *Jordan*-Kation können durch Umsetzung von Bis(alkynyl)zirconocenen mit N,N-Dimethyl-aniliniumtetraphenylborat (APB) zwar generiert, aber nicht isoliert werden. Im Gegensatz dazu ist bei der Umsetzung von Bis(alkynyl)zirconocenen mit der bereits von *Marks* benutzten Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran eine definierte Reaktion zu beobachten. Es werden Organometallbetaine (**Abb. 1.10**) durch eine Abstraktions/Insertionsreaktion erhalten.

²⁵ R. F. Jordan, R. E. LaPointe, P. K. Bradley, N. Baenzinger, *Organometallics* **1989**, *8*, 1892.

²⁶ a) A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics* **1991**, *10*, 3910; b) A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics* **1992**, *11*, 8.

²⁷ a) B. Temme, *Dissertation*, Münster **1994**; b) B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1755; c) B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *J. Am. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 1713; d) B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1570.

²⁸ W. Ahlers, *Diplomarbeit*, Münster **1994**, W. Ahlers, *Dissertation*, Münster **1997**; b) G. Erker, W. Ahlers, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5853; c) W. Ahlers, B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, T. Fox, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 191; d) W. Ahlers, B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Organometallics* **1997**, *16*, 1140; e) W. Ahlers, G. Erker, R. Fröhlich, U. Peuchert, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1069; f) W. Ahlers, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1097.

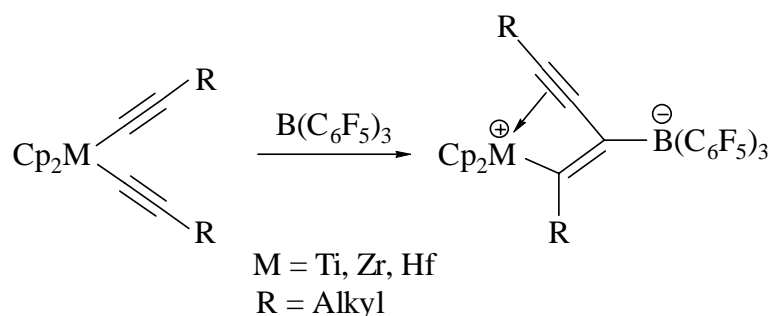


Abb. 1.10: Darstellung der Metallocen-Enin-Bor-Betaine

Eine interessante Folgereaktion dieser Enin-Betaine stellt deren Umsetzung mit Nitrilen oder Isonitrilen dar. Es bilden sich metallierte Methylencyclopropen-Betaine, die vermutlich durch intramolekulare Insertion der koordinierenden Dreifachbindung in die Metall-C(sp²)-Bindung und anschließende Insertion des entsprechenden Nitrils bzw. Isonitrils entstehen. In **Abb. 1.11** ist das Insertionsprodukt von Benzonitril in das Enin-Bor-Betain dargestellt.²⁹

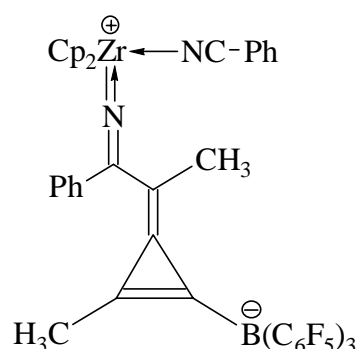


Abb. 1.11: Insertion von Benzonitril in das Enin-Betain

Bei der Hydrolyse der metallierten Methylencyclopropen-Betaine entstehen außergewöhnliche metallfreie Verbindungen, die neben dem Dreiringsubstituenten auch weiterhin eine Betain-Struktur aufweisen (**Abb.1.12**).²⁷ Durch diese metallorganische Templatreaktion sind somit aus zwei Alkinen und einem Nitril neuartig substituierte Triafulvene zugänglich. Die Struktur dieser Dreiringverbindungen liegt zwischen den beiden mesomeren Grenzstrukturen eines Methylencyclopropens (**A** in **Abb. 1.12**) und eines Cyclopropenyliums (**B** in **Abb. 1.12**).

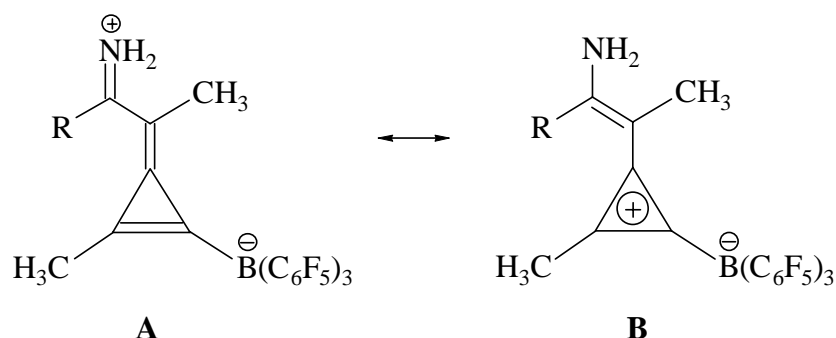


Abb. 1.12: Mesomere Grenzstrukturen der Cyclopropenyliumverbindungen mit R = Alkyl- bzw. Arylgruppen

²⁹ Daß Alkine in Alkenylmetallocen-Kationen insertieren können, hat bereits *Horton*²² gezeigt.

2 Zielsetzung

Wie in der Einleitung bereits gezeigt wurde, sind elektronendefiziente Komplexe der frühen Übergangsmetallkomplexe nicht nur für ihre Eigenschaften als gute Polymerisationskatalysatoren, sondern auch für ihre leicht ablaufenden Insertionsreaktionen besonders interessant. Die vorliegende Arbeit befaßt sich im wesentlichen mit zwei Schwerpunkten, deren Ziele im folgenden erläutert werden.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Insertionsreaktionen von Alkinen und Nitrilen in Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen zum Aufbau von Enin-Betain- und Methylencyclopropengerüsten. Durch Umsetzung von Bis(alkinyl)metallocenen mit Tris(pentafluorphenyl)boran sollen Enin-Bor-Betaine dargestellt werden. Es soll untersucht werden, inwieweit durch Verwendung unterschiedlicher Borane die Produktbildung gesteuert werden kann. Dabei sollen nicht nur Bis(alkinyl)zirconocene **A** sondern auch das isomere Zirconacyclopentatrien (Cumulen) **B** eingesetzt (**Abb. 2.1**) werden.

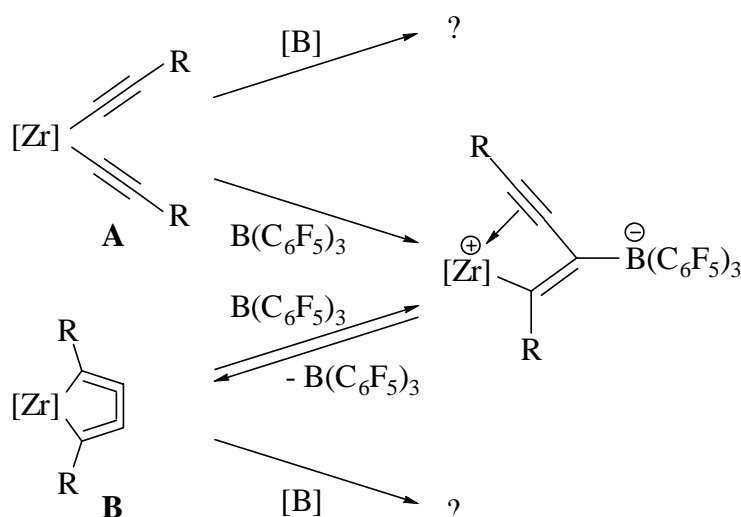


Abb.2.1: Reaktionssystem der Bis(alkinyl)zirconocene **A** bzw. Zirconacyclopentatriene **B** mit Tris(pentafluorphenyl)boran und verschieden substituierten Boranen [B]

Der postulierte Bildungsmechanismus der metallierten Methylencyclopropensysteme durch Insertion von Nitrilen oder Isonitrilen in das Enin-Bor-Betain (**Abb. 2.2**)¹ soll durch Kombination von NMR-Experimenten bei verschiedenen Temperaturen experimentell und quantenmechanischen Berechnungen (DFT-Ansatz)² theoretisch überprüft werden.

¹ a) B. Temme, Dissertation, Münster **1994**; b) W. Ahlers, Dissertation, Münster **1997**; c) G. Erker, W. Ahlers, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5853; d) W. Ahlers, B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, T. Fox, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 191; e) W. Ahlers, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1097.

² Die quantenmechanischen Berechnungen wurden von C. Mück-Lichtenfeld im Arbeitskreis von S. Grimme durchgeführt.

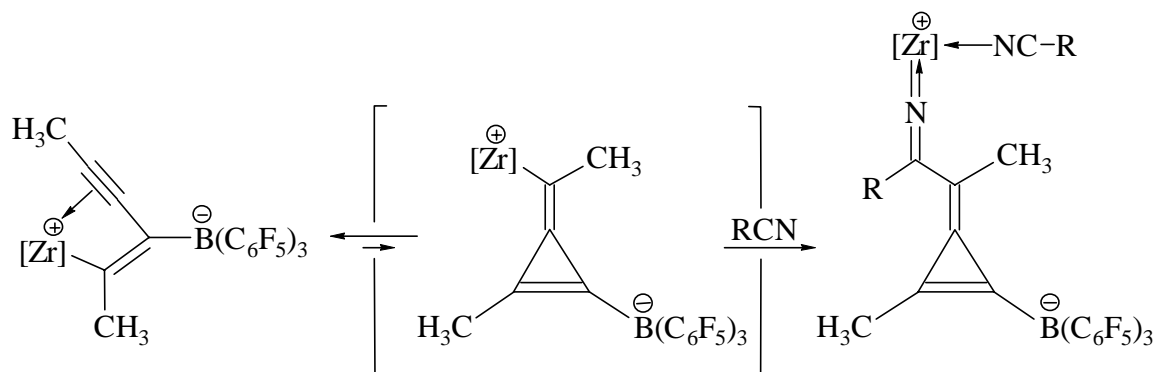


Abb. 2.2: Ausschnitt aus dem postulierten Mechanismus zur Darstellung der metallierten Methylen-cyclopropene

Im zweiten Teil der Arbeit sollen Amino-funktionalisierte Ziegler-Natta-Katalysatoren synthetisiert und derivatisiert werden (**Abb. 2.3**). Es wird dabei von Amino-funktionalisierten Fulvenen ausgegangen. Die entstandenen Dichlorozirconocene sollten mittels einer Metathesereaktion in die entsprechenden Butadien-Verbindungen überführt werden. Dabei ist von besonderem Interesse, ob die dargestellten Verbindungen ähnliche C-H-Aktivierungsreaktionen eingehen, wie es für die Dimethylzirconocene bekannt ist³ und ob das Reaktionsverhalten durch die Substitution am Stickstoff gesteuert werden kann. Da die Stammverbindung, das (Butadien)zirconocen, als hochaktiv in der Olefinpolymerisation bekannt ist, soll die Aktivität dieser Metallocene als *Ziegler-Natta*-Katalysatoren in der Olefin-Polymerisation getestet werden.

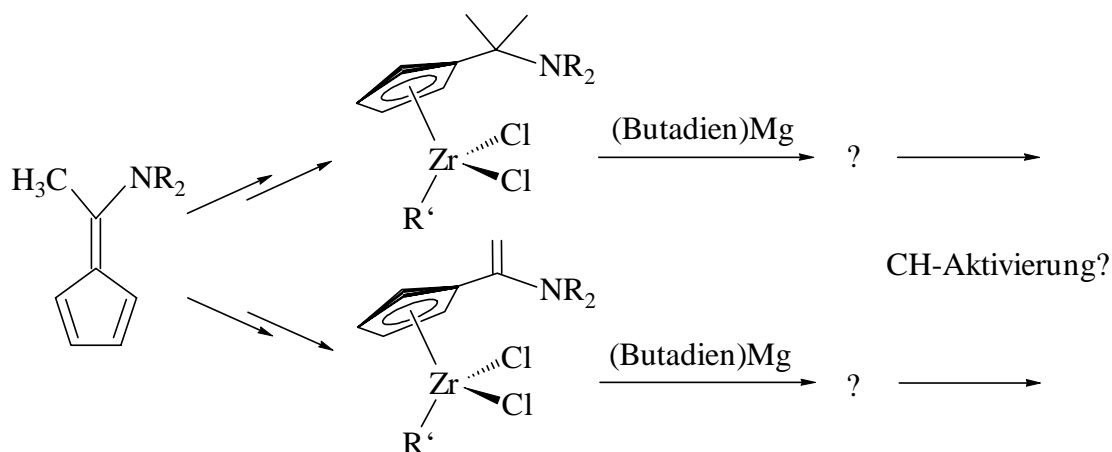


Abb.2.3: Synthesestrategie zur Darstellung von Amino-funktionalisierten (Butadien)zirconocenen
(R = Me, Et; R = Cp oder funktionalisiertes Cp)

³ a) A. Bertuleit, Dissertation, Münster 1997; b) A. Bertuleit, C. Fritze, G. Erker, R. Fröhlich, *Organometallics* 1997; c) J. Pflug, Dissertation, Münster 1999; J. Pflug, A. Bertuleit, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* 1999, 18, 3818.

3 Darstellung der Zirconocen-Enin-Bor-Betaine

3.1 Allgemeines

Organometall-Betaine der Gruppe-4-Metalle spielen eine zunehmend wichtige Rolle bei der homogenen *Ziegler-Natta*-Katalyse. Die vermutlich erste Verbindung dieser Art, die bei der homogenen Polymerisationskatalyse eingesetzt wurde, haben *Hlatky* und *Turner* 1989 beschrieben.¹ Sie aktivierten $\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) mit einem Ammoniumsalz unter Methaneliminierung. Das zunächst gebildete reaktive Methylzirconocen-Kation aktiviert anschließend eine C-H-Bindung des Bor-gebundenen Aromaten unter Abspaltung einer zweiten Einheit Methan und unter Ausbildung einer neuen Zr-C-Bindung. Es entsteht das in **Abb.3.1** dargestellte Betain-System. Mittlerweile sind zahlreiche verwandte Zwitterionen-Systeme bekannt.²

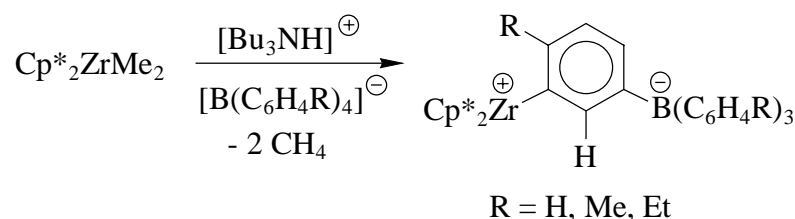


Abb. 3.1: Zirconium-Bor-Betain nach *Hlatky* und *Turner* ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$)

Temme und *Erker* waren die ersten, die für die Aktivierung von (Butadien)zirconocen die starke *Lewis*-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) einsetzten (**Abb. 3.2**) und so einen effektiven, betainischen Katalysator für die Ethen- und Propen-Polymerisation gewannen.³ Intensive mechanistische Untersuchungen und Optimierungen der Katalysatoreigenschaften wurden von *Karl* und *Dahlmann* vorgenommen.⁴

¹ G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728.

² a) M. Bochmann, G. Karge, A. J. Jagger, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1038; b) G. Erker, M. Albrecht, S. Werner, C. Krüger, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1205; c) A. D. Horton, J. H. G. Frijns, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1151; d) D. M. Amorose, R. A. Lee, J. L. Petersen, *Organometallics* **1991**, *10*, 2191; e) G. G. Hlatky, R. R. Eckmann, H. W. Turner, *Organometallics* **1992**, *11*, 1431; f) C. J. Schaverien, *Organometallics* **1992**, *11*, 3476; g) C. Pellecchia, A. Grasse, A. Immiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1160; h) D. J. Gillis, M.-J. Tudoret, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2543; i) C. Pellecchia, A. Immirzi, A. Grassi, A. Zambelli, *Organometallics* **1993**, *12*, 4473; G. Erker, R. Noe, D. Wingbermhühle, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 805.

³ a) B. Temme, *Dissertation*, Münster **1994**; b) B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1755; c) B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *J. Am. Soc. Chem. Comm.* **1994**, 1713; d) B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1570.

⁴ a) J. Karl, *Dissertation*, Münster **1997**; b) J. Karl, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 59; c) M. Dahlmann, *Dissertation*, Münster **1999**; d) M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 4459; e) M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (33), 7986.

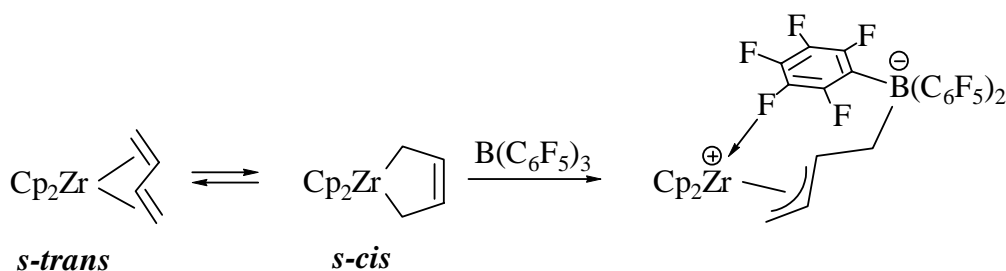


Abb. 3.2: Aktivierung von Butadienzirconocen nach Temme

Diese Ergebnisse zeigen, daß die starke Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran ein effektiver Abstraktor von metallgebundenen organischen Resten ist, wobei sowohl ionische als auch betainische Produkte beobachtet werden können. Vor diesem Hintergrund stellte sich bereits 1994 für Temme und Erker die Frage, inwieweit Alkynylmetallocen-Kationen durch Umsetzung von Bis(alkynyl)metallocenen mit Tris(pentafluorphenyl)boran generiert werden können.³ Es konnten dabei Organometallbetaine, wie in Abb. 3.3 dargestellt, durch eine Abstraktions/Insertionsreaktion erhalten werden. Weitere Vertreter dieser Klasse wurden von Ahlers beschrieben.⁵

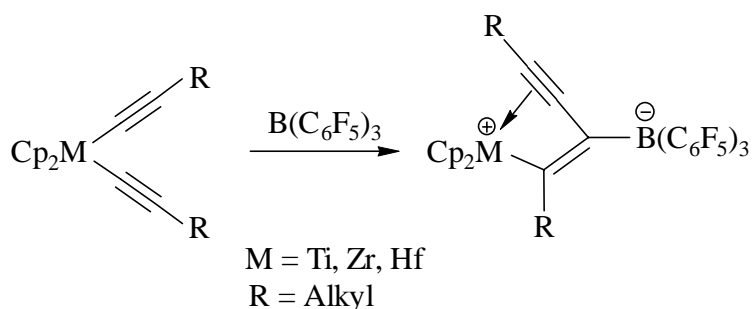


Abb. 3.3: Metallocen-Enin-Bor-Betaine nach Temme

3.2 Darstellung der Bis(alkynyl)zirconocene

Als Ausgangsverbindungen zur Synthese der Organometallbetaine haben sich Bis(alkynyl)metallocene bewährt. Diese werden in einer Reaktion von zwei Äquivalenten Alkynyllithium mit dem gewünschten Metallocendichlorid synthetisiert. Die erforderlichen lithierten Alkine (Propynyllithium (5) und Phenylethynyllithium (6)) werden durch Umsetzung des Alkins mit n-Butyllithium in Pentan erhalten.⁶ Die in der Regel in guten Ausbeuten (90-95 %) erhältlichen Lithiumorganyle werden ohne weitere Charakterisierung in der Synthese des Metallocens eingesetzt.

⁵ a) W. Ahlers, *Diplomarbeit*, Münster **1994**, W. Ahlers, *Dissertation*, Münster **1997**; b) G. Erker, W. Ahlers, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5853; c) W. Ahlers, B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, T. Fox, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 191; d) W. Ahlers, B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Organometallics* **1997**, *16*, 1140; e) W. Ahlers, G. Erker, R. Fröhlich, U. Peuchert, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1069; f) W. Ahlers, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1097.

⁶ V. Jäger, H. G. Viehe, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Auflage **1977**, Band V/2a, 123.

Die Darstellung der verschiedenen Bis(alkinyl)zirconocene variieren jeweils in den Reaktionsbedingungen. Gemein haben alle Darstellungen, daß zunächst das Zirconocendichlorid (**18**) mit zwei Äquivalenten Alkynyllithium eingewogen wird.⁷ Bei dem für die Reaktion verwendeten Lösungsmitteln handelt es sich entweder um Diethylether (**22**, **23**), Dichlormethan (**24**) oder Tetrahydrofuran (**25**). Die Reaktionstemperaturen variieren für die verschiedenen Verbindungen zwischen Raumtemperatur (**23**, **25**), 0° C (**22**) und -78° C (**24**). Nach dem Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Das entstandene Lithiumchlorid wird entfernt und das Filtrat zur Trockne eingeeengt. Die synthetisierten Bis(alkinyl)zirconocene sind in **Abb. 3.4** dargestellt.

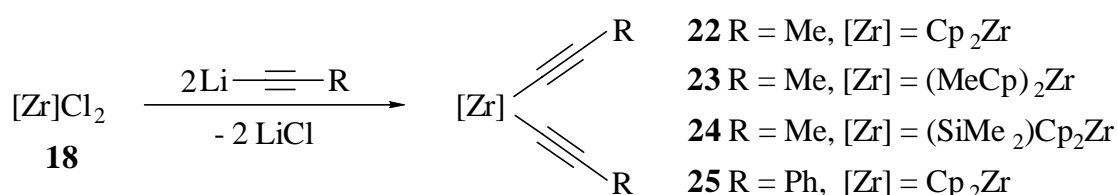


Abb. 3.4: Darstellung der Bis(alkinyl)zirconocene **22**, **23**, **24** und **25**

Die Identifizierung der Bis(alkinyl)zirconocene erfolgte mittels ¹H-NMR- und IR-Spektroskopie (Tabelle **3.1**). Die Signale für die Protonen der substituierten oder unsubstituierten Cyclopentadienylliganden sind im ¹H-NMR-Spektrum bei relativ tiefem Feld zu erkennen (ca. 6.1 ppm für den unsubstituierten Fall). Die Methylprotonen für die Propinyliganden gehen jeweils bei etwa 1.8 ppm in Resonanz. Im IR-Spektrum ist die typische Bande für die Valenzschwingung der Alkingruppen bei 2086 ± 11 cm⁻¹ zu erkennen.⁸

	¹ H: δ (Cp bzw. Cp')	¹ H: δ (CH ₃ bzw. Ph)	$\tilde{\nu}$ (C≡C) [cm ⁻¹]
22	6.12	1.78	2086
23	6.16, 5.76	1.76	2086
24	7.20, 5.72	1.79	2097
25	6.16	7.50, 7.01	2074

Tabelle 3.1: Ausgewählte ¹H-NMR- ([D₈]-Toluol, 200.1 MHz, 300 K) und IR-Daten der Verbindungen **22**, **23**, **24** und **25** (in KBr)

⁷ W. Frömberg, *Dissertation*, Würzburg **1989**.

⁸ ν (C≡C) = 2100-2260 cm⁻¹ nach M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **1995**, Thieme Verlag, New York.

3.3 Darstellung von Alkylzirconocen-Kationen mit Hilfe von Bis(pentafluorphenyl)-N-pyrrolyl-boran

Ausgehend von der Verbindungsklasse der Bis(alkinyl)zirconocene sind grundsätzlich zwei Möglichkeiten denkbar, Zirconocen-Kationen zu generieren: Einerseits kann durch ein Protonierungsreagenz ein Proton selektiv auf einen der beiden Alkinylliganden übertragen werden, wobei das freie Alkin und das Alkynylmetallocen-Kation gebildet werden (**Abb.3.5** Weg A). Andererseits kann das Bis(alkinyl)metallocen mit einem Äquivalent *Lewis*-Säure umgesetzt werden, wobei ein Alkinylligand abstrahiert und dadurch das Kation generiert wird (**Abb. 3.5** Weg B).

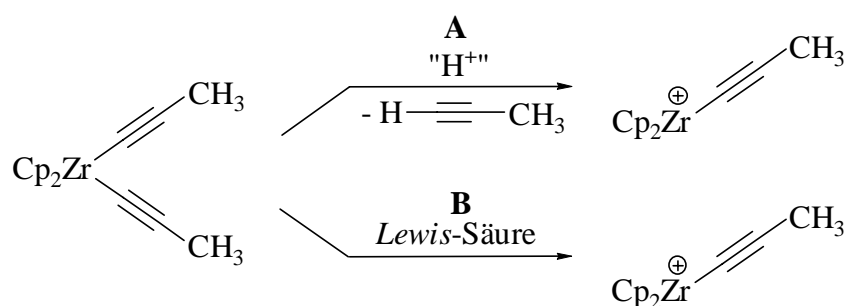


Abb. 3.5: Grundsätzliche Möglichkeiten der Generierung von Alkynylmetallocen-Kationen ausgehend von Bis(alkinyl)metallocenen

Als erster hat *Jordan* tertiäre Ammoniumsalze zur Abstraktion von metallgebundenen Alkylgruppen eingesetzt und dabei Alkylmetallocen-Kationen generiert, die sich gut zur Polymerisation von unfunktionalisierten α -Olefinen eignen.⁹ *Temme* konnte diese Methodik auf Bis(alkinyl)metallocene übertragen und erhielt so zum ersten Mal Alkynylmetallocen-Kationen. Er setzte dabei zunächst das von *Jordan* verwendete Tributylammonium-tetraphenylborat in Tetrahydrofuran ein.³ Diese Reaktion verläuft jedoch sehr langsam. Effektiver ist dagegen das von *Temme* verwendete N,N-Dimethylaniliniumtetraphenylborat (APB). In Tetrahydrofuran-Lösung bildet sich gemäß **Abb. 3.6** in einer spontanen Reaktion das gewünschte Kation, das durch Tetrahydrofuran unter Addukt-Bildung stabilisiert wird. Eine Isolierung des unstabilisierten Alkynylmetallocen-Kations ist nicht möglich, da sofort nach Entfernen des Tetrahydrofurans eine unspezifische Zersetzung beginnt.

⁹a) R. F. Jordan, R. E. LaPointe, X. S. Bajgur, S. F. Echols, R. Willet, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4111; b) A. S. Guram, Z. Guo, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4902; c) S. L. Borkowsky, N. C. Baenziger, R. F. Jordan, *Organometallics* **1986**, *12*, 486; d) R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1718; R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7410.

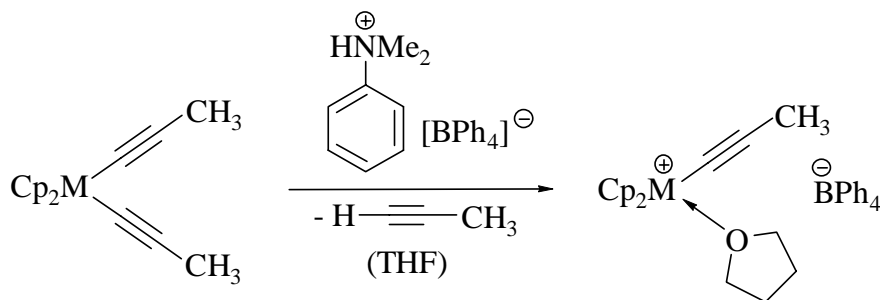


Abb. 3.6: Darstellung von Alkynylmetallocen-Kationen mit APB (N,N-Dimethylaniliniumtetraphenylborat) (M = Ti, Zr, Hf)

Bei dem Versuch ein donorfreies Alkynylkation herzustellen, hat *Ahlers* Bis(propinyl)zirconocen mit der *Lewis*-Säure Trityltetraphenylborat umgesetzt.⁵ Das Kation konnte allerdings nicht isoliert werden. Das zunächst erhaltene System stabilisiert sich unmittelbar, indem es mit einem weiteren Äquivalent Bis(alkinyl)zirconocen reagiert, und dabei unter C-C-Bindungsaufbau ein dimetallischen Komplex mit einem planar-tetrakoordinierten Kohstoffatom gebildet wird (**Abb. 3.7**).

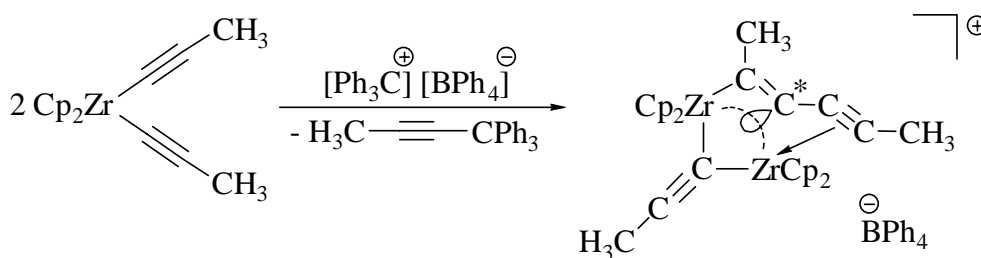


Abb. 3.7: Dimetallischer planar-koordinierter Kohlenstoff-Komplex (planar-tetrakoordinierter Kohlenstoff mit * gekennzeichnet)

Bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilylethynyl)hafnocen mit Tris(pentafluorphenyl)borat wurde von *Ahlers* die Bildung des in **Abb. 3.8** dargestellten Ionenpaares **I** beobachtet. Offensichtlich ist $B(C_6F_5)_3$ reaktiv genug, eine Trimethylsilylethynyl-Einheit vom Metall zu abstrahieren. Eine Weiterreaktion zum Zirconocen-Enin-Betain wie bei den Bis(alkinyl)zirconocenen (Kapitel 3.4) oder eine Stabilisierung analog zum Trityl-System (**Abb. 3.7**) wurde nicht beobachtet.

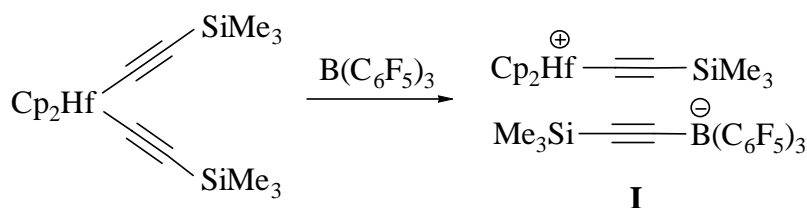


Abb. 3.8: Reaktion von Bis(trimethylsilylethynyl)hafnocen mit Tris(pentafluorphenyl)boran

In dieser Arbeit gelang es mit Hilfe der *Lewis-Säure* Bis(pentafluorphenyl)-N-pyrrolyl-boran Propinylzirconocen-Kationen herzustellen. Die Synthese des N-Pyrrolyl-substituierten Borans¹⁰ ist in **Abb. 3.9** dargestellt. Analog der Reaktionsvorschrift von *Bochmann* wird *in situ* das Bis(pentafluorphenyl)borfluorid Etherat (**II**) in Ether hergestellt,¹¹ welches mit Pyrrolyllithium (**III**) zum gewünschten Boran **IV** umgesetzt wird.

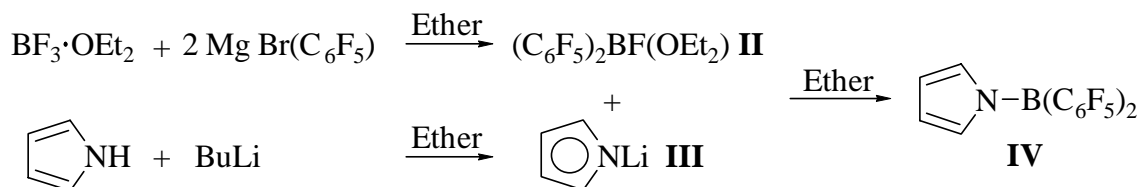


Abb. 3.9: Darstellung des Bis(pentafluorphenyl)-N-pyrrolyl-borans **IV**

Für die Darstellung des Ionenpaares **38** wurde ein Äquivalent Dimethylsilylenbis-(η^5 -cyclopentadienyl)bis(propinyl)zirconium (**24**) in Dichlormethan bei 0° C mit einem Äquivalent Bis(pentafluorphenyl)-N-pyrrolyl-boran (**IV**) umgesetzt (**Abb. 3.10**). Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte das Produkt in 92 % Ausbeute erhalten werden. Die Darstellung des analogen Ionenpaares **39** erfolgte im NMR-Maßstab durch Umsetzung von einem Äquivalent Bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)bis(propinyl)zirconium (**23**) mit einem Äquivalent des Borans **IV** in deuteriertem Dichlormethan.

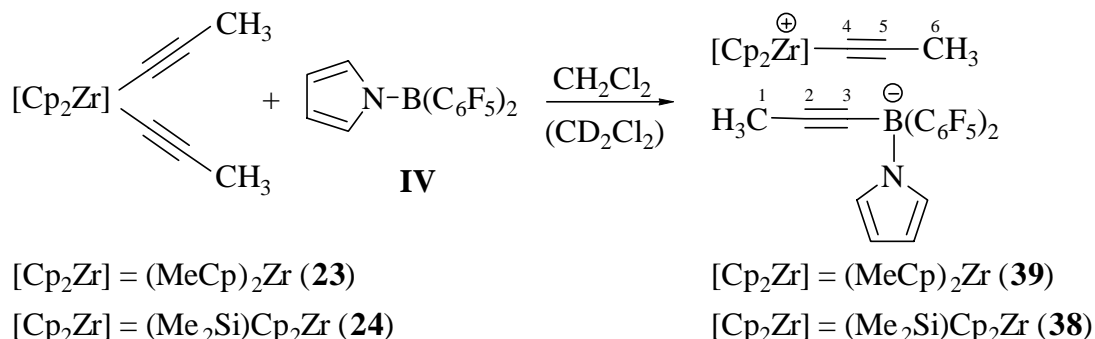
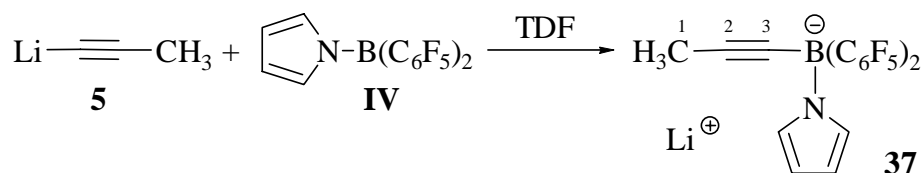


Abb. 3.10: Darstellung der Ionenpaare **38** und **39**

Die Umsetzung des N-Pyrrolyl-Borans **IV** mit Bis(η^5 -cyclopentadienyl)bis(propinyl)-zirconium (**22**) führt nicht zur Bildung eines Ionenpaares. Es wird eine unspezifische Zersetzung beobachtet. Um das Entstehen der Ionenpaare **38** und **39** zu bestätigen, wurde der anionische Teil, das [Bis(pentafluorphenyl)-propinyl-N-pyrrolyl]borat, durch Umsetzung von Propinyl-lithium (**5**) mit Bis(pentafluorphenyl)-N-pyrrolyl-boran (**IV**) in [D₈]-Tetrahydrofuran dargestellt (**Abb. 3.11**). In dieser ionischen Verbindung **37** wird der kationische Teil anstelle des Zirconiumfragmentes (in **38** und **39**) von einem Lithium-Kation übernommen.

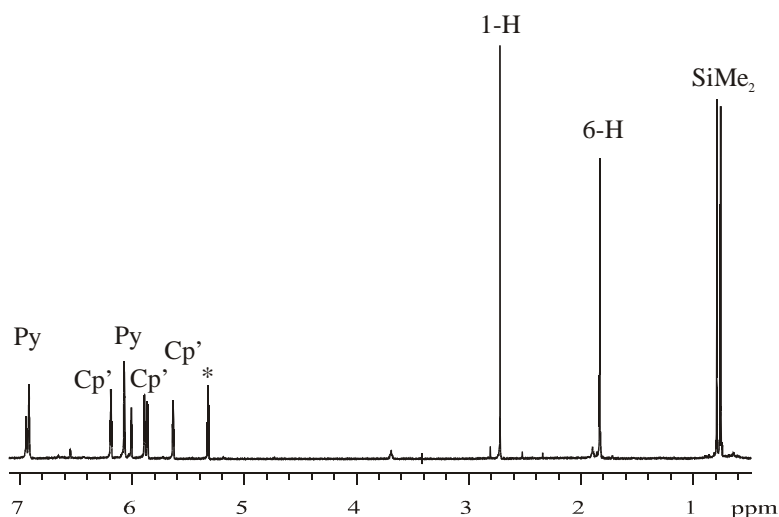
¹⁰ G. Kehr, R. Fröhlich, B. Wibbeling, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 258.

¹¹ R. Duchateau, S. J. Lancaste, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics* **1997**, *16*, 4995.

Abb.3.11: Darstellung des Lithiumsalzes **37**

Die Identifizierung der Ionenpaare **37**, **38** und **39** erfolgte durch NMR-Spektroskopie. In Tabelle **3.2** sind einige charakteristische ^1H -NMR, ^{13}C -NMR und ^{11}B -NMR-Daten der Verbindungen aufgeführt und mit der von Ahlers hergestellte Verbindung **I** (Abb. **3.8**) verglichen.

Erste Informationen zur Struktur von **38** und **39** erhält man aus den ^{11}B -Spektren. Die gefundenen Signale bei -13.4 ± 0.1 ppm sowie die Linienbreite von 6 ± 3 Hz zeigen eindeutig die Bildung eines tetrakoordinierten Borates an (vgl.: $\delta^{11}\text{B}$ (**IV**) = 40.8 ($w_{1/2} = 480$ Hz)¹⁰). Bestätigend findet man das ^{11}B -Signal im Lithiumsalz bei -13.1 ppm ($w_{1/2} = 5$ Hz).

Abb.3.12: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **38** ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 298 K, 599.9 MHz)

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. **3.12**) des Ionenpaares **38** weist zwei typische Multipletts für die beiden Pyrrolyl-Protonen bei 6.92 und 6.07 ppm auf ($\Delta\delta = 0.88$). Ganz ähnliche Signale werden für den Pyrrolylliganden der Lithiumverbindung **37** ($\delta = 6.71$ und 5.73, $\Delta\delta = 0.98$) und die Ausgangsverbindung **IV** beobachtet ($\delta = 6.59$ und 6.23, $\Delta\delta = 0.36$). Für die vier diastereotopen Protonen der substituierten Cyclopentadienylringe sind vier Multipletts eines ABCD-Spinsystems bei 6.19, 5.89, 5.86 und 5.64 ppm zu detektieren, im Gegensatz zum Bis(propinyl)-Edukt **24** mit zwei Multipletts eines AA'BB'-Spinsystems bei 7.20 und 5.72 ppm. Dies zeigt den Verlust der Symmetrieebene im Cp-Liganden an. Dementsprechend findet man auch für die Protonen der verbrückenden Dimethylsilylbrücke zwei Singulets bei 0.79 und 0.67 ppm (**24**: ein Singulett bei 0.12 ppm).

	$\delta(1\text{-H})$	$\delta(6\text{-H})$	$\delta(\text{C2}) (w_{1/2}/\text{Hz})$	$\delta(\text{C3}) (w_{1/2}/\text{Hz})$	$\delta(\text{C4})$	$\delta(\text{C5})$	$\delta\text{B} (w_{1/2}/\text{Hz})$
37	1.73	-	89.1 (81) ¹²	94.3 (24) ¹²	-	-	-13.1 (5)
38	1.83	2.72	92.9 (60)	92.3 (74)	175.3	83.6	-13.4 (10)
39	1.83	2.70	93.0 (76)	93.0 (76)	175.0	85.6	-13.2 (3)
I	-	-	101.7	n. beob.	173.6	112.9	-21.0

Tabelle. 3.2: Ausgewählte NMR-Daten bei 298 K der Verbindungen **37** ($[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran, 360.1 MHz), **38** ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 599.9 MHz), **39** ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 599.9 MHz) und **I** ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 200.1 MHz)

Durch die Kombination von ein- und zweidimensionalen NMR-Experimenten und dem Vergleich mit den Verbindungen **37** und **I** konnten zweifelsfrei zwei Alkynylgruppen detektiert werden. In Übereinstimmung mit den Daten von **I** (**Abb. 3.8**) ist die eine am Zirconiumatom gebunden, die andere am Boratom fixiert. Besonders soll hier auf die unterschiedlichen Linienbreiten der sp-hybridisierten Alkinkohlenstoffatome hingewiesen werden. So findet man für die Zr-Alkin-Einheit scharfe Resonanzen ($w_{1/2} = 10$ Hz), während die Resonanzen für beide B-Alkinkohlenstoffatome aufgrund der partiell relaxierten $^1\text{J}_{\text{C}, \text{B}}$ -Kopplung verbreitert sind (C2: $w_{1/2} = 60$ Hz, C3: $w_{1/2} = 74$ Hz).¹³

Aus diesen Daten ist zu schließen, daß das Pyrrolyl-substituierte Boran **IV** reaktiv genug ist, eine Alkynyleinheit von den Bis(propinyl)zirconocenen **23** bzw. **24** zu übernehmen und dabei die Ionenpaare **38** und **39** zu bilden. Es bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten¹⁴ für die Stabilisierung des Zirconium-Kations: Die Stabilisierung durch *side-on*-Koordination des π -Systems des Alkynylliganden (**V**) oder durch Koordination des π -Systems des Pyrrolylringes, vorzugsweise über ein α -Kohlenstoffatom der Pyrrolylgruppe (**VI**)¹⁰ (**Abb. 3.13**). Wahrscheinlicher ist der zweite Fall, da bei Koordination des Alkins an das Zirconiumatom eine deutliche Hochfeldverschiebung des Liganden beobachtet werden müßte. Vergleicht man die NMR-spektroskopischen Daten des Pyrrolylringes von Verbindung **38** und **39** mit denen des intramolekularen Betains **VII**¹⁰, so sollte auch hier eine dynamische Koordination des Pyrrolylringes in das elektrophile Zirconiumkation vorliegen.

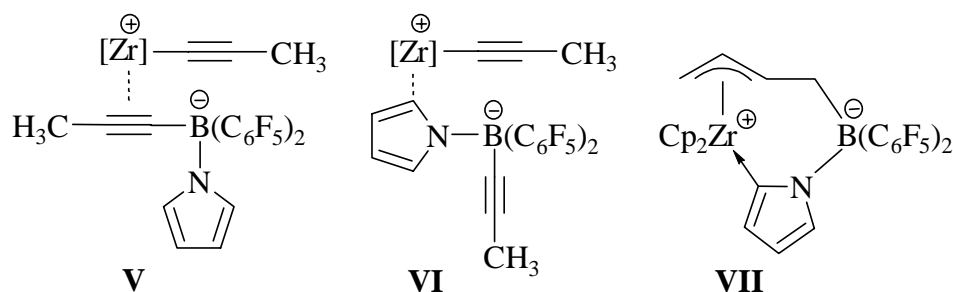


Abb. 3.13: Mögliche Stabilisierungen **V** und **VI** der Ionenpaare **38** ($[\text{Zr}] = (\text{SiMe}_2)\text{Cp}_2\text{Zr}$ und **39** ($[\text{Zr}] = (\text{MeCp})_2\text{Zr}$) und das Vergleichssystem **VII**

¹² Kopplung C2: $^1\text{J}_{\text{CB}}$ ($q_{1:1:1:1}$); C3: $^1\text{J}_{\text{CB}}$ (pd)

¹³ B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. of NMR-Spectrosc.* **1988**, 20, 61.

¹⁴ Eine Koordination über die Fluoratome der Pentafluorphenyl-Substituenten wird aus energetischen Gründen vernachlässigt ($\Delta G_{\text{Dis}}^\ddagger$ (Zr-Pyrrol) ≈ 15 kcal mol⁻¹; $\Delta G_{\text{Dis}}^\ddagger$ (Zr-F) ≈ 7 kcal mol⁻¹).¹⁰

Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen keine wesentliche Änderungen der chemischen Verschiebung¹⁵, so daß das System als ein stabiles *contact ion pair* (CIP) zu beschreiben ist. Eine Weiterreaktion zu betainischen Systemen **VIII** wie in Kapitel 3.4 (Abb. 3.14) sowie eine Stabilisierung entsprechend Abb. 3.7 erfolgt bei den Ionenpaaren **38** und **39**, auch nach mäßigem Erhitzen (40° C)¹⁶ nicht.

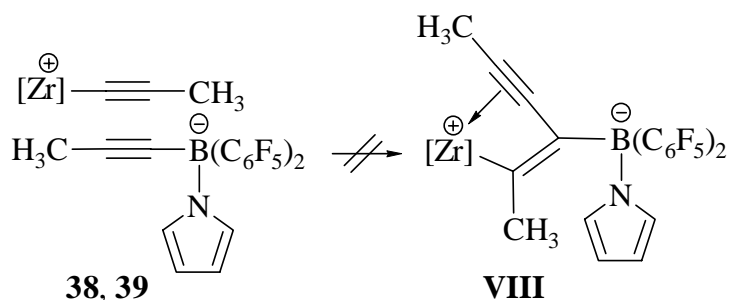


Abb. 3.14: Denkbare Umlagerung der Ionenpaare **38** ([Zr] = (SiMe₂)Cp₂Zr und **39** ([Zr] = (MeCp)₂Zr

3.4 Darstellung der Enin-Bor-Betaine

Wie bereits im einleitenden Kapitel 3.1 erwähnt, waren *Temme* und *Ahlers* in der Lage durch Umsetzung von Bis(propinyl)zirconocenen mit der *Lewis*-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran (**13**) Organometallbetaine herzustellen.

Die Darstellung der Betaine **26** und **27** erfolgt durch Umsetzung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)bis(propinyl)zirconium (**22**) bzw. Bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)-bis(propinyl)zirconium (**23**) mit äquimolaren Mengen an Tris(pentafluorphenyl)boran (**13**) bei -78° C in Toluol (Abb. 3.15). Man läßt die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die tatsächliche Reaktion beginnt bei etwa -20° C, was an einer deutlichen Farbveränderung von beige nach orange zu erkennen ist.

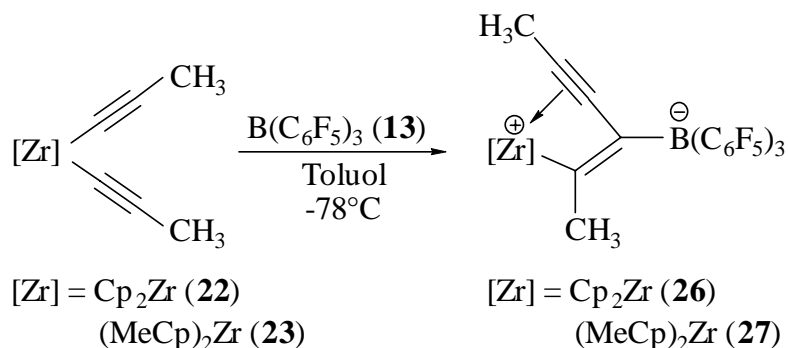


Abb. 3.15: Darstellung der Organometallbetaine **26** und **27**

¹⁵ Die diastereotopen Methylprotonen der Silylenbrücke sowie das ABCD-Spinsystem der Cyclopentadienylringprotonen zeigen ein stabiles Ionenpaar.

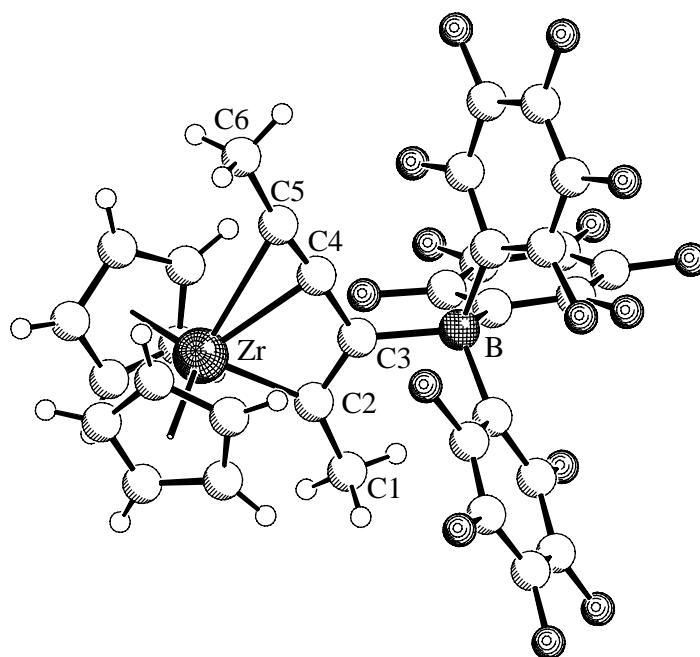
¹⁶ Höhere Temperaturen und Belichtung führen zu Zersetzungsreaktionen.

	26	27
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	Pbca	P2 ₁ /c
a [Å]	22.857 (1)	15.6168 (1)
b [Å]	21.026 (1)	20.0336 (2)
c [Å]	15.270 (1)	20.2833 (2)
$\alpha = \gamma$	90°	90°
β	90°	90.012 (1)°

Tab. 3.3: Zellparameter der Betaine **26** und **27**

Führt man die Reaktion jedoch bei Raumtemperatur durch, sind durch eine zu heftige Reaktion nur undefinierte Zersetzungen zu erkennen. Die Betaine sind in Toluol schlecht löslich und werden durch Filtration isoliert. Die in dieser Arbeit hergestellten Organometallbetaine **26** und **27** wurden als orange Pulver in 84 % und 81 % Ausbeute erhalten.

Von den Betainen **26** und **27** konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden, indem gesättigte Toluol-Lösungen der Produkte über einen Zeitraum von drei Monaten bei -20°C aufbewahrt wurden. Verbindung **26** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbca mit acht Molekülen pro Zelle (Abb. 3.16), Verbindung **27** in der monoklinen P2₁/c ebenfalls mit acht Molekülen pro Zelle (Abb. 3.17). Die Zellparameter der Verbindungen **26** und **27** sind in Tabelle 3.3 dargestellt.

Abb. 3.16: Kristallstruktur des Organometallbetains **26**

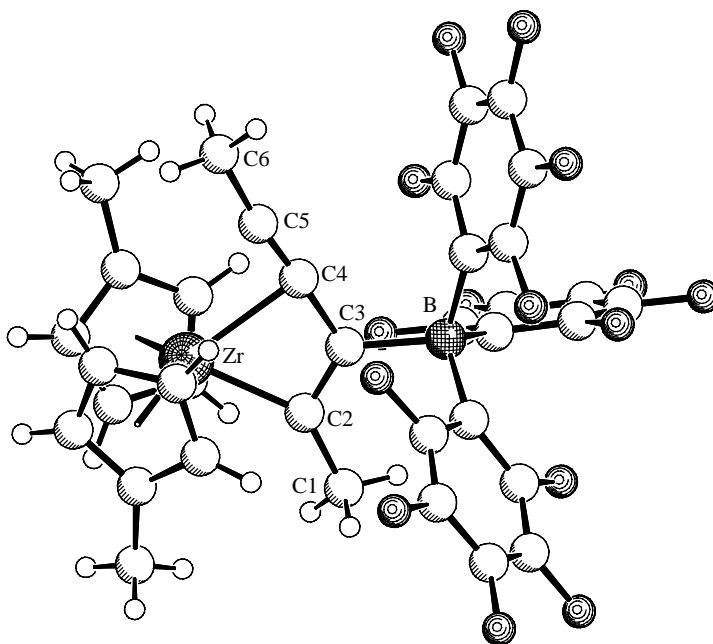


Abb. 3.17: Kristallstruktur des Organometallbetains 27

In den Tabellen 3.4 und 3.5 sind einige charakteristische Daten der beiden Metallocenstrukturen dargestellt. Zum Vergleich sind die Daten des von Ahlers⁵ kristallisierten Bis(propinyl)hafnocen-B(C₆F₅)₃-Betains **IX** mit aufgeführt. Da die Daten der entsprechenden Struktureinheiten für die beiden Zirconocen-Betaine große Ähnlichkeiten aufweisen, wird hier stellvertretend Verbindung **26** behandelt. Man erkennt im linken Teil der Abbildung die Zirconoceneinheit, die in der σ -Ligandenebene des Metallocens ein Enin-Gerüst (C1 bis C6) trägt, an das an der C3-Position der Tris(pentafluorphenyl)boratyl-Substituent gebunden ist. Die Darstellung veranschaulicht eindrucksvoll die Größe der Borateinheit, die den sterischen Anspruch des übrigen Fragmentes deutlich übersteigt.

Eine nähere Betrachtung der Bindungslängen innerhalb der Enin-Ebene zeigt, daß es sich bei der Bindung C2-C3 mit einer Länge von 1.361 Å um eine leicht verlängerte Doppelbindung handelt (in **IX** stärker verlängert mit 1.412 Å).¹⁷ Zwischen C4 und C5 liegt mit 1.195 Å eine typische Dreifachbindung vor.

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C3-B
26	1.496 (10)	1.361 (9)	1.452 (10)	1.195 (9)	1.480 (11)	1.681 (10)
27	1.499 (4)	1.357 (4)	1.451 (4)	1.215 (5)	1.465 (5)	1.684 (5)
IX	1.499 (14)	1.412 (13)	1.458 (13)	1.220 (14)	1.463 (14)	1.63 (2)

Tabelle 3.4: Einige charakteristische Strukturdaten der Verbindungen **26**, **27** und **IX** in Å

¹⁷ Typische Bindungslängen: C-C \approx 1.54 Å, C=C \approx 1.34 Å, C \equiv C \approx 1.20 Å; M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Soc.* **1977**, *99*, 4907, vgl. auch: Enin-Gerüst in M. R. Churchill, S. A. Julis, *Cryst. Struct. Commun.* **1981**, *10*, 1981.

	Zr/Hf-C2	Zr/Hf-C3	Zr/Hf-C4	Zr/Hf-C5
26	2.163 (7)	2.610 (6)	2.361 (7)	2.713 (8)
27	2.172 (3)	2.637 (3)	2.374 (3)	2.756 (3)
IX	2.150 (10)	2.493 (10)	2.310 (10)	2.671 (11)

Tabelle 3.5: Einige charakteristische Strukturdaten der Verbindungen **26**, **27** und **IX** in Å

Generell beträgt die durchschnittliche Länge einer C-C-Einfachbindung etwa 1.54 Å. Befindet sich die Einfachbindung jedoch zwischen zwei sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen, so verkürzt sich der Abstand auf 1.46 Å und sollte sich zwischen sp²-sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen noch mehr reduzieren. Dem entspricht der Abstand zwischen C3 und C4 mit 1.452 Å. Die Bindungen C1-C2 und C5-C6 sind mit 1.496 Å und 1.480 Å gegenüber einer typischen Einfachbindungen nur leicht verkürzt, bedingt durch die Nachbarschaft von C2 als sp²- und C5 als sp-Hybrid. Die B-C3-Bindung ist mit 1.681 Å etwas verlängert gegenüber einer typischen Bor-Kohlenstoff-Bindung (etwa 1.63 Å).¹⁸ Der Grund dafür liegt in einer Dynamik, die im nächsten Kapitel **3.5** mittels dynamischer NMR-Experimente genauer betrachtet wird. Die Anordnung der C₆F₅-Gruppen im Boratylsubstituenten besitzt Propellergeometrie¹⁹ und führt so zur Asymmetrie des gesamten Moleküls.

Das Enin-Gerüst befindet sich in der Spiegelebene zwischen den beiden Cp-Liganden. Der Zirconium-C2-Abstand beträgt 2.163 Å und liegt damit in einem typischen Bereich für Zr-C-σ-Bindungen. Auffällig ist die Nähe der Kohlestoffe C4 und C5 zu dem Zirconiumatom. Der Abstand Zr-C5 beläuft sich auf 2.713 Å, und der Zr-C4-Abstand beträgt sogar nur 2.361 Å. Damit wird die Nähe der Dreifachbindung zum Zirconiumatom deutlich. Das kationische Metallatom wird durch diese asymmetrische *side-on* Koordination der Dreifachbindung stabilisiert, was sich auch in dem Winkel C2C3C4 (119.6 (6)°) und dem nicht linearen Winkel C3C4C5 mit 175.3 (7)° ausdrückt. Der auffällig kurze Abstand Zr-C3 (2.610 Å) ist fast so kurz wie der Abstand Zr-C5. Die genaue Bindungsordnung am Zirconiumatom kann also nicht richtig angegeben werden. Eventuell hängt das mit dem dynamischen Verhalten der Betaine zusammen, auf das im Kapitel **3.5** genauer eingegangen wird.

Eine ausführliche Charakterisierung der Enin-Betaine erfolgte zusätzlich mittels NMR-Spektroskopie in Lösung und IR-Spektroskopie in KBr. Vergleicht man die ¹H-NMR-Spektren der Organometallbetaine **26** und **27** mit denen der Bis(alkinyl)zirconocene, so stellt man fest, daß die beiden Methyl-Substituenten an den ursprünglichen Dreifachbindungen

¹⁸ a) H. C. Strauch, *Dissertation*, Münster **1999**, b) H. C. Strauch, G. Erker, R. Fröhlich, M. Nissen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1453; c) H. C. Strauch, R. Roesmann, S. Pacheiner, G. Erker, R. Fröhlich, B. Wibbeling; *J. Organomet. Chem.* **1999**, 584, 318.

¹⁹ Propellersymmetrien sind auch schon bei anderen Verbindungen beobachtet worden, z. B.: a) K. S. Hayes, M. Nagumo, J. F. Blount, K. J. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2773; b) Y. Okamoto, E. Yashima, K. Hatada, K. Mislow, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 557.

erwartungsgemäß nicht mehr chemisch äquivalent sind. Gleichzeitig erfolgt eine Tieffeldverschiebung der Signale für die Cyclopentadienylliganden, entsprechend einer positiven Partiaalladung am Metall. Eine genauer Analyse der Dynamik mittels ^1H -NMR- und ^{19}F -Spektren erfolgt in Kapitel 3.5.

Die ^{11}B -NMR-Spektroskopie ist eine effiziente Methode zur Charakterisierung von Bor-Spezies. Die Resonanzlage und die Linienbreite des Tris(pentafluorphenyl)borans ändert sich entscheidend bei dem Übergang vom trikoordinierten Boran zum tetrakoordinierten Borat. Für das Edukt Tris(pentafluorphenyl)boran (**13**) ist im ^{11}B -Spektrum ein breites Signal ($w_{1/2} = 1300$ Hz) bei 60.0 ppm zu erkennen. In den Organometallbetainen **26** und **27** sind die Resonanzen für das Boratylatom wesentlich schärfer und bei deutlich höherem Feld zu beobachten (-13.6 ($w_{1/2} = 4$ Hz) und -13.3 ($w_{1/2} = 4$ Hz) ppm).²⁰ Ähnliche Werte wurden auch schon von *Temme*³ und *Ahlers*⁵ für andere Betaine beobachtet.

Die Umsetzung von Bis(phenylethynyl)zirconocen **25** mit Tris(pentafluorphenyl)boran (**13**) in $[\text{D}_8]$ -Toluol führt zu der Bildung des Metallocens **28** (Abb. 3.18). Hierbei liegt die Boratogruppe, ebenso die Zirconoceneinheit, nicht σ -gebunden an einem Kohlenstoff vor, sondern wandern bei Raumtemperatur zwischen den beiden Kohlenstoffen C2 und C3 bzw. C1 und C4 so schnell in der NMR-Zeitskala, daß die beiden betainischen Formen **A** und **B** im Mittel eine Struktur vortäuschen, die am besten durch die Struktur **C** beschrieben wird. In Struktur **C** sind sowohl der Zirconocen- als auch der Borateil jeweils über zwei π -Bindungen an die 2,4-Hexadieneinheit koordiniert. Die Struktur kann durch ein Cumulen (siehe Kapitel 4.2) mit einer $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Wechselwirkung beschrieben werden. Bei tiefen Temperaturen werden die Betain-Formen **A** und **B** im NMR beobachtet (Kapitel 3.5), bei hohen Temperaturen werden nur noch getrennt vorliegend das Cumulen **31** (Kapitel 4.2) und Tris(pentafluorphenyl)boran **13** beobachtet.

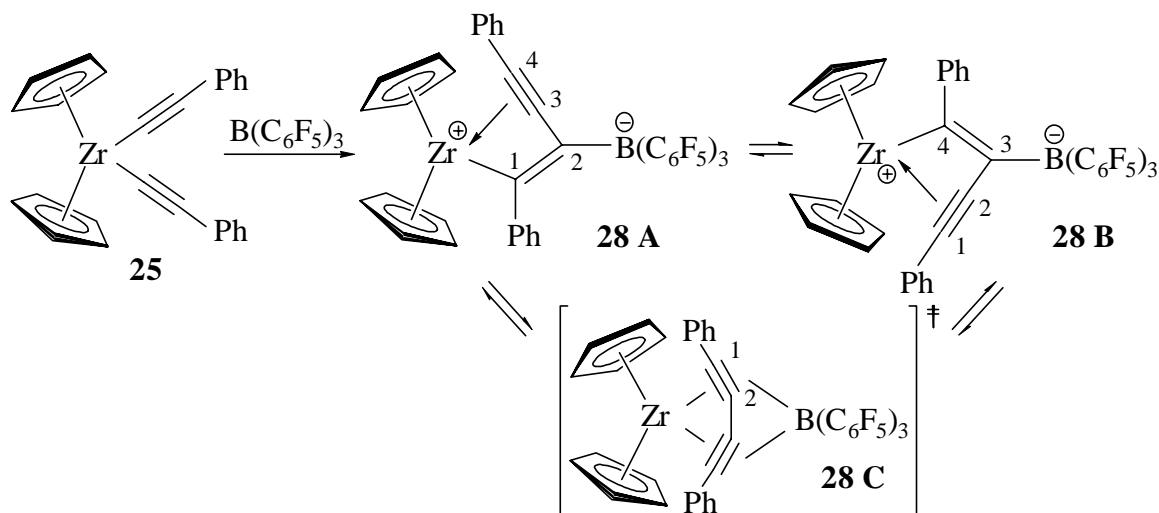


Abb. 3.18: Darstellung des Metallocens **28**

²⁰ Entsprechend der höheren lokalen Symmetrie der Elektronendichte am Boratom (vgl. ¹³)

Die Charakterisierung der Verbindung **28** wurde mittels NMR-Spektroskopie vorgenommen. Im Protonenspektrum sind bei Raumtemperatur drei breite Signale für die Phenylprotonen und ein breites Singulett für die Protonen der Cyclopentadienylliganden zu erkennen. Die genaue Analyse der ^1H -NMR-Spektren wird zusammen mit der Analyse der ^{19}F -NMR-Spektren im folgenden Kapitel **3.5** vorgenommen.

Die Ermittlung der ^{13}C -NMR-Daten führt nur bei tiefen Temperaturen zu auswertbaren Resonanzen, da schon bei Raumtemperatur die Signale durch die Boratyl-Austauschprozesse zu breit sind. Bei tiefen Temperaturen (213 K) können sechs Signale ($\delta = 131.4, 131.1, 129.5, 128.7, 127.9, 121.9$) für die beiden chemisch inäquivalenten Phenylkohlenstoffe beobachtet werden, jeweils für die ortho-, meta- und para-Kohlenstoffatome. Auch können zwei Signale den *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylringe zugeordnet werden. Bei tiefen Temperaturen sind somit zwei inäquivalente Phenylgruppen zu detektieren, so daß Verbindung **28** als betainisches Metallocen (**28A/B**) wie die Organometallbetaine **26** und **27** vorliegt. Dementsprechend findet man für das Kohlenstoffatom C1 (**28A**) durch die σ -Bindung zum Zirconiumatom ($\delta = 244.5$) ein Signal bei sehr tiefen Feld. Für das C4-Kohlenstoffatom (**28A**) kann ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 102.4 ppm beobachtet werden. Die Kohlenstoffatome C2 und C3 (**28A**) sind aufgrund ihrer Nachbarschaft zum Boratom nicht beobachtbar.¹²

Aus den Strukturen der Verbindungen **26** und **27** und den NMR-Daten der Bisalkine, der CIP und der Betaine kann folgender Reaktionsmechanismus für die Bildung des Betains postuliert werden (**Abb. 3.19**). Die starke *Lewis*-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran abstrahiert im ersten Schritt einen Alkynylliganden unter Ausbildung eines Alkynylzirconocenkatons und eines Alkynylborates.²¹ Das Ionenpaar reagiert schnell und irreversibel unter Insertion der Dreifachbindung des Bor-gebundenen Alkins in die Zirconium-Kohlenstoff-Bindung zur Betain-Verbindung weiter.

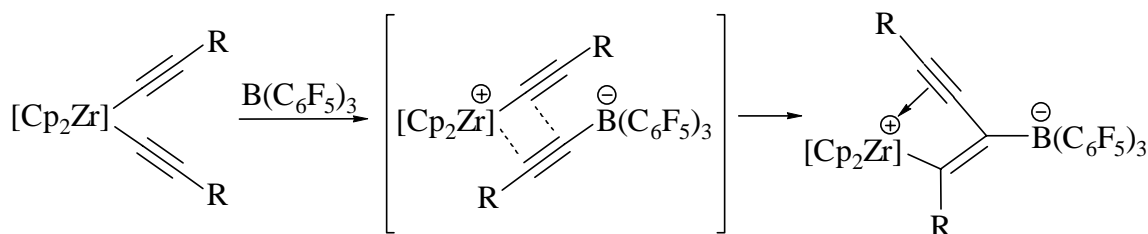


Abb. 3.19: Mechanismus der Enin-Bildung mit $[\text{Cp}_2\text{Zr}] = \text{Cp}_2\text{Zr}$, $(\text{MeCp})_2\text{Zr}$ und $\text{R} = \text{Me}$, Ph

²¹ Das Ionenpaar analog zu den in Kapitel **3.3** beschriebenen Zirconocenen **37** und **38** kann in diesem Fall jedoch aufgrund der hohen Reaktivität nicht isoliert werden.

3.5 Dynamik der Enin-Bor-Betaine

Sehr bemerkenswert ist das dynamische Verhalten der Enin-Betaine, das sich als Funktion der Temperatur und der Substitution darstellt. Betrachtet man die ^1H -NMR-Spektren bei Raumtemperatur, so zeigen die beiden Betaine **26** und **27** breite Signale für die Cyclopentadienylliganden. Im Fall des Betains **27** ist auch das Signal für die Methylsubstituenten der Cyclopentadienylliganden verbreitert. Werden die Betaine bei tiefen Temperaturen vermessen, so erhält man für die Cyclopentadienyl-Liganden des Zirconocens **26** zwei Singuletts (je A_5 -Spinsystem, 270 K: $\delta = 5.38, 5.10$). Bei Temperaturerhöhung koaleszieren die beiden Signale bei einer Temperatur von 293 K und mitteln sich zu einem Signal bei 5.31 ppm. Für das Betain **27** erhält man analog bei tiefen Temperaturen (213 K) acht Multipletts zweier ABCD-Spinnsysteme (5.39, 5.23, 5.15, 5.08, 4.97, 4.91, 4.87, 4.87 ppm) für die Cyclopentadienylprotonen und zwei Signale bei 1.44 und 1.08 ppm für die entsprechenden Methylsubstituenten am Cyclopentadienylring. Wird die Temperatur weiter erhöht, so koaleszieren die beiden Signale für die Methylsubstituenten bei 268 K zu einer Resonanz bei 1.35 ppm. Gleichzeitig fallen auch die Signale der Cyclopentadienylprotonen zu einem sehr breiten Signal zusammen, die bei weiterer Temperaturerhöhung zu zwei breiten, sich überlappenden Resonanzen aufschärfen. Weiterhin werden die bisher scharfen Resonanzen für die Methylgruppen 1-H ($\delta = 2.40$) und 6-H ($\delta = 1.18$) breit und koaleszieren bei 360 K ($\delta = 1.90$ (1-H, 6-H)). Die Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren ist in **Abb. 3.20** für das Organometallbetain **27** dargestellt.²² Das analoge Verhalten ist bei dem Betain **26** zu erkennen, die Koaleszenztemperatur beträgt hierbei ebenfalls 360 K (δ (300 K) = 2.25 (1-H), 1.15 (6-H), δ (360 K) = 1.89 (1-H, 6-H)).

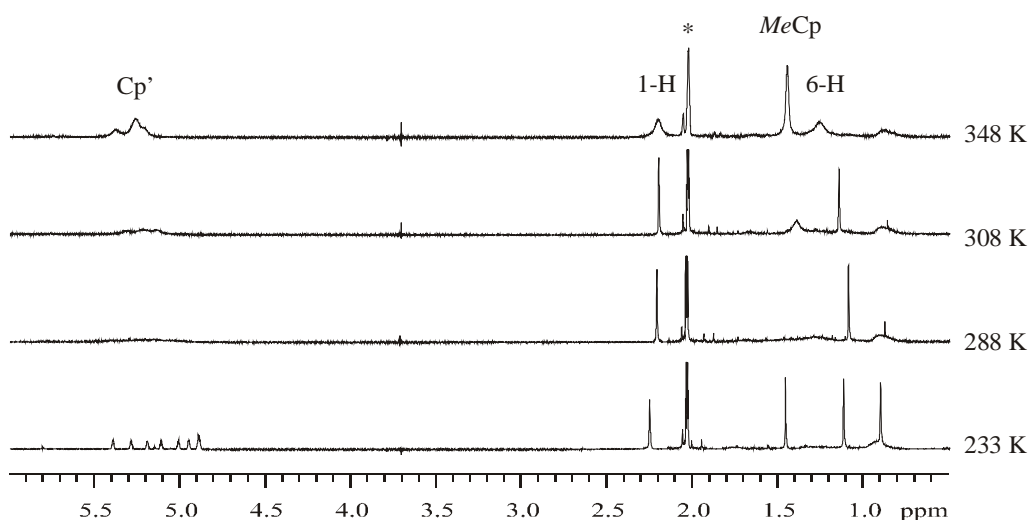


Abb.3.20: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **27** ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz)²²

²² In **Abb. 3.20** ist die zweite Koaleszenztemperatur bei 360 K nicht zu erkennen, diese Koaleszenztemperatur wurde bei 200.1 MHz ermittelt.

Ein ähnliches dynamisches Verhalten wird auch für die Verbindung **28** beobachtet. Hier fallen die Signale für die beiden Phenylgruppen schon bei Raumtemperatur zusammen. Bei tiefen Temperaturen (213 K) sind für die beiden Cyclopentadienylringe zwei Signale bei 5.45 und 5.27 ppm zu erkennen. Wird eine Temperatur von 233 K erreicht, so koaleszieren sie zu einem breiten Signal, das bei weiterer Temperaturerhöhung weiter aufschärft. Die zweite Koaleszenztemperatur kann nicht bestimmt werden, da die Signale für die Phenylgruppen zu komplex sind.

Die Energiebarrieren können mit Hilfe der *Guttowsky-Holm*-Näherung in der durch *Green* modifizierte Form abgeschätzt werden. Diese Gleichung (Gl. 3.1²³) gilt nur bei Austauschprozessen mit einer 1:1-Population der beiden betrachteten Zustände. Zur Berechnung der freien Aktivierungsenergien ΔG^\ddagger

$$\Delta G^\ddagger = RT_c \ln \frac{RT_c \sqrt{2}}{2\pi N_A h \Delta\nu}$$

Gl. 3.1²³

der Dynamiken bestimmt man die Koaleszenztemperatur T_c und die Verschiebungsdifferenz $\Delta\nu$ im ausgefrorenen Zustand. In Tabelle 3.6 sind die Barrieren der Betaine **26**, **27** und **28** aufgeführt. Die Energiebarrieren für den ersten Prozeß A können für die drei Verbindungen zu 14.2 (**26**), 12.9 (**27**) und 11.0 (**28**) kcal/mol angegeben werden. Für den zweiten Prozeß können die Barrieren für **27** und **28** zu jeweils 16.8 kcal/mol bestimmt werden.

Es stellt sich nun die Frage, wie diese Dynamik zu erklären ist. Bei tiefen Temperaturen liegt in den Betainen offenbar analog zu den Strukturen im Festkörper keine Symmetrieebene vor, so daß die beiden Cyclopentadienylliganden auf Grund der Propellergeometrie des $B(C_6F_5)_3$ -Restes (vgl. **Abb. 3.16** und **Abb. 3.17**) diastereotop werden (**Abb. 3.21, A**). Bei erhöhter Temperatur wird diese Diastereotopie hinsichtlich der NMR-Zeitskala aufgehoben. Es bildet sich eine Symmetrieebene in der Enin-Ebene (**Abb. 3.21, B**).

	Prozeß	T_c / K	$\Delta\nu$ / Hz	ΔG / kcal/mol
26	A	293	243	14.2
	B	360	57	16.8
27	A	268	226	12.9
	B	360	72	16.8
28	A	233	101	11.0
	B	n. beob.	n. beob.	n. beob.

Tabelle 3.6: Dynamik der Enin-Betaine, Prozeß A: $B(C_6F_5)_3$ -Rotationsbarriere
Prozeß B: $B(C_6F_5)_3$ -Migrationsbarriere

²³ T_c = Koaleszenztemperatur in K, $R = 8.314 \text{ J (K mol)}^{-1}$, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, $\Delta\nu$ = Verschiebungsdifferenz im ausgefrorenen Zustand in Hz.

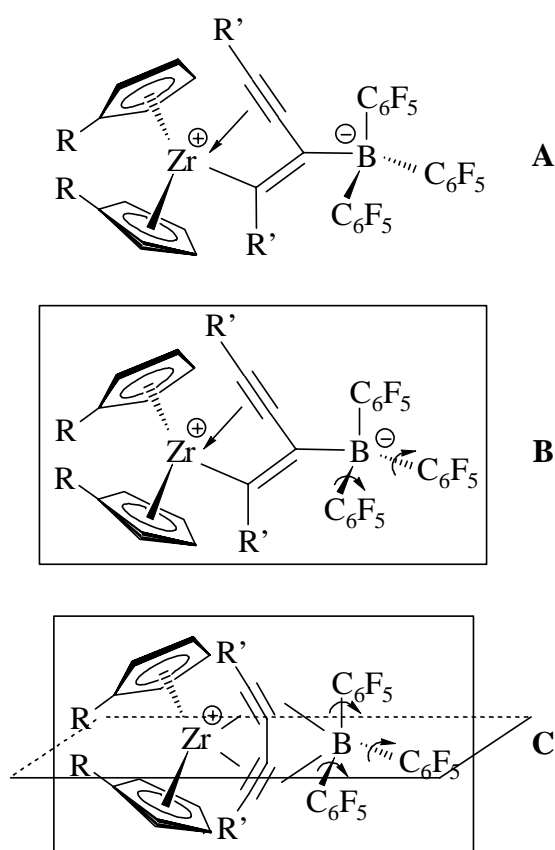


Abb. 3.21: Betrachtungen der Strukturen der Betaine **26**, **27** und **28** bei verschiedenen Temperaturen (von **A** nach **C** steigende Temperatur) mit $R = H, CH_3$ und $R' = CH_3, Ph$

Wird die Temperatur noch weiter erhöht, so entsteht zusätzlich eine weitere Symmetrieebene, senkrecht zur ersten (**Abb. 3. 21, C**). Die beiden Methyl- bzw. Phenylacetylen- gruppen mitteln sich innerhalb der NMR- Zeitskala zu identischen chemischen Verschiebungen. Das heißt, bei hohen Temperaturen wird durch den dynamischen Prozeß eine Cumulen-artige Struktur (vgl. Kapitel **4.2**) mit einer Tris(pentafluor)- phenylboran-Wechselwirkung vorgetäuscht. Tieferes Verständnis für dieses interessante dynamische Verhalten der Betaine erhält man nach einem Blick auf die ^{19}F -DNMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen.

Auch die ^{19}F -NMR-Spektren der Betaine weisen eine bemerkenswerte Dynamik auf. Da die beobachteten Prozesse für die drei Verbindungen gleich sind, werden exemplarisch die Spektren von Verbindung **27** genauer diskutiert. In **Abb. 3.23** sind die ^{19}F -Spektren des Betains **27** in einem

Temperaturbereich von 233 bis 368 K wiedergegeben. Bei tiefen Temperaturen (233 K) ist für jedes der 15 Fluoratome jeweils ein Signal zu erkennen. Hier sind alle Rotationen der perfluorierten Phenylringe um die B-C-Bindungen in Bezug auf die NMR-Zeitskala eingefroren, ebenso wie die Rotation um die B-C(Betain)-Bindung (**Abb. 3.21 A**). Entsprechend der Propellersymmetrie des Boratylfragmentes (vgl. **Abb. 3.16** und **Abb. 3.17**) geben die ortho-Fluoratome sechs Resonanzen bei -128.0/-135.8, -128.4/-128.5 und -131.1/-131.9 ppm. Die drei Fluoratome in para-Position zeigen bei -158.8, -159.6 und -159.5 ppm Signale, während die Signale der meta-Fluoratome bei -164.0/-164.7, -165.7/-166.3 und -163.3/-163.3 ppm in Resonanz gehen.

Erwärmt man die Probe sukzessive, so beginnen zwei fluorierte Phenylringe (**Abb. 3.22** Ringe a und b) um die B-C-Bindung zu rotieren und ihre Signale koaleszieren. Für die entsprechenden Fluoratome sind im ^{19}F -NMR-Spektrum bei 308 K drei breite Signale des AA`BB`C-Spinsystems bei -129 (o-F), -160 (p-F)

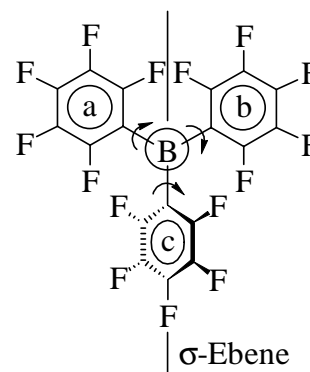


Abb. 3.22: Aufsicht auf die Betaine

und -164 (m-F) ppm zu erkennen. Weiterhin sind fünf scharfe Multipllett-Signale für jedes einzelne Fluoratom der dritten Phenylgruppe entsprechend eines ABCDE-Spinsystems (**Abb. 3.22** Ring c) bei $-128.5/-130.7$ (o-F), -160.2 (p-F) und $-163.8/-166.3$ (m-F) zu beobachten. Ein C_6F_5 -Rest und damit auch die B-C(Betain)-Bindung sind also noch eingefroren. Erhöht man die Temperatur weiter, so schärfen primär die Signale der beiden bereits rotierenden Ringe auf.

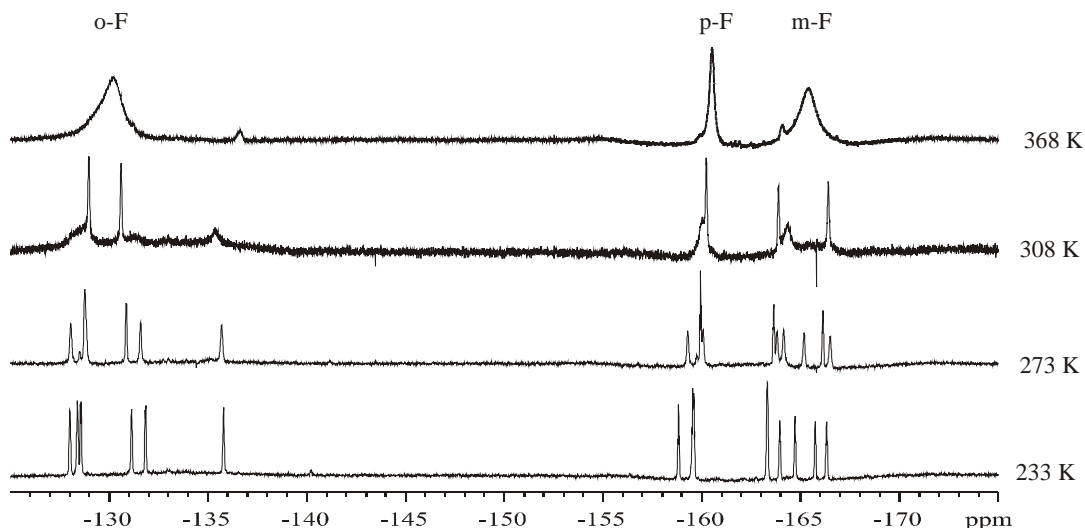


Abb. 3. 23: ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindung **27** in $[\text{D}_8]$ -Toluol, 282.4 MHz in einem Temperaturbereich von 233 bis 368 K

Weiteres Erwärmen der Probe führt letztlich bei 368 K zur Rotation der verbleibenden perfluorierten Phenylgruppe (**Abb. 3.22** Ring c). Gleichzeitig beginnt die Rotation um die B-C(Betain)-Bindung, so daß alle C_6F_5 -Ringe äquilibrieren (drei Resonanzgruppen im ^{19}F -NMR eines $\text{AA}'\text{BB}'\text{C}$ -Spinsystems). Auch löst sich die Bindung des Bors zur Enin-Einheit und das Borat ist innerhalb der NMR-Zeitskala nicht einer festen Bindung zuzuordnen (vgl. ^1H -NMR: Äquilibrierung der R' -Resonanzen).²⁴ Im Spektrum sind somit bei 368 K drei breite Signale bei -130 (o-F), -161 (p-F) und -166 (m-F) zu beobachten. Es soll darauf hingewiesen werden, daß im gewichteten Mittel das Boran immernoch als tetravalentes Borat vorliegt, gekennzeichnet durch die *para*- ^{19}F -chemischen Verschiebung bei -161 ppm²⁵ ($\delta^{19}\text{F}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3) = -145.9$).

Ahlers hat in seiner Arbeit nur eine mögliche Begründung für das Verhalten der Betaine im ^1H -NMR-Spektrum für die Energiebarriere des Prozesses A gegeben.⁵ Die von ihm angenommene chirale Propellersymmetrie gibt jedoch keine Erklärung für die beobachteten ^{19}F -Spektren und die zweite Energiebarriere durch die Äquilibrierung der R' -Substituenten bei höheren Temperaturen.

²⁴ Die B-(C_6F_5)-Rotation (Ring c), B-C(Enin)-Rotation und die Migration der $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppe sind nicht einzeln bestimmbar und sind in einem Energiefenster zu beobachten.

²⁵ Diese chemische Verschiebung ergibt sich aus der mesomeren Stabilisierung der Aromaten.

Eine mögliche Erklärung bietet folgende Begründung: Der Methyl- oder Phenyl-Substituent am Alken der Enin-Systeme drückt den $B(C_6F_5)_3$ -Substituenten von sich weg. Dadurch kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen einem ortho-Fluoratom eines perfluorierten Phenylringes (**Abb. 3.22** Ring c) und der Dreifachbindung der Enin-Einheit. Der Dreifachbindung wird durch die Koordination zum Zirconium Elektronendichte abgezogen, so daß ein $\pi^*(\text{Alkin})\text{-sp}^3(\text{F})$ -Wechselwirkung stattfinden kann, die in **Abb. 3.24** dargestellt ist. Dadurch befindet sich dieser Ring in der σ -Spiegelebene zusammen mit dem Enin-System und sollte deutlich gegenüber den anderen zwei Ringen fixiert sein (**Abb. 3.21**).

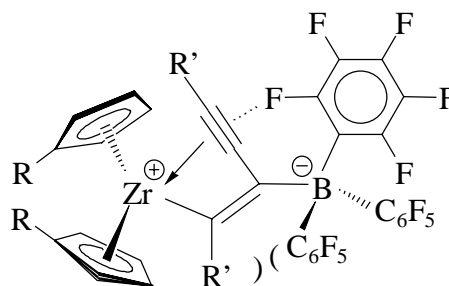


Abb. 3.24: Seitenansicht der Betaine mit möglicher F-Alkin-Wechselwirkung

Die durch das $B(C_6F_5)_3$ -Fragment beschriebenen Rotationsprozesse bedingen das dynamische Verhalten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. In **Abb. 3.21** sind alle aus den NMR-Daten ermittelten Rotationsprozesse und die dadurch beeinflussten, formalen Spiegelebenen abgebildet. Die erste Energiebarriere kann man somit als eine $B\text{-}(C_6F_5)$ -Rotationsbarriere ansehen (selektiv durch die Ringe a und b in **Abb.3.22**). Die zweite kann man am besten durch eine $B(C_6F_5)_3$ -Migrationsbarriere bezeichnen, also die Energiebarriere, die die $B(C_6F_5)_3$ -Gruppe überwinden muß, um am Bisalkin entlang wandern zu können.²⁴ Die Phenylsubstituenten in dem Enin-System **28** bewirken offensichtlich durch den unterschiedlichen sterischen und elektronischen Anspruch Koaleszenzen bei niedrigeren Temperaturen und damit niedrigere Aktivierungsenergien ($\Delta(\Delta G^\ddagger) \approx 2 \text{ kcal/mol}$) als bei den Methyl-Derivaten.

Ein ganz ähnliches dynamisches Verhalten eines $B(C_6F_5)_3$ -Fragmentes in $^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen hat *Vagedes* bei Imidazol-Tris(pentafluorphenyl)-Addukten (**Abb. 3.25**) beobachtet.²⁶ In diesem System hat er eine Wechselwirkung von einem ortho-Fluor mit einem acidem Proton im Imidazol postuliert, was zur Ausbildung einer σ -Spiegelebene führt.

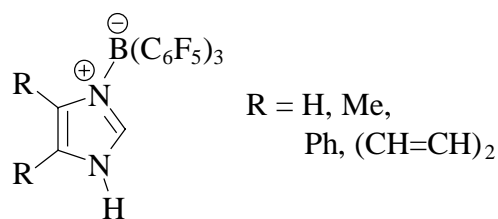


Abb. 3.25: Imidazol-Tris(pentafluorphenyl)-borane nach *Vagedes*

²⁶ D. Vagedes, *Dissertation*, Münster 2001.

3.6 Fazit

In diesem Kapitel wurde die Darstellung verschiedener Organometallbetaine **26**, **27** und **28** aus Bis(alkinyl)zirconocenen und Tris(pentafluorphenyl)boran beschrieben. Für die Bildung dieser Betaine wurde bisher eine Ionenpaar-Zwischenstufe angenommen. Diese These konnte durch die Isolierung und Charakterisierung der *contact-ion-pairs* **38** und **39** bestätigt werden. Die Darstellung dieser beiden Verbindungen gelang durch die Verwendung des Pyrrolyl-substituierten Borans **IV** anstelle des Tris(pentafluorphenyl)borans (**13**). Es konnte somit gezeigt werden, daß durch geeignete Wahl von Bis(alkinyl)zirconocenen und Boranen eine Produktsteuerung erfolgen konnte entweder in Richtung eines Ionenpaares oder eines Betains.

Von den Verbindungen **26** und **27** wurden erstmalig röntgenfähige Einkristalle erhalten, deren Daten die Enin-Betain-Struktur bestätigen. Interessante Ergebnisse wurden aus den temperaturabhängigen ^1H -DNMR und ^{19}F -DNMR-Experimenten gewonnen. Es wurde eine Dynamik in Bezug auf die Rotation und die Migration des Boratfragmentes festgestellt und aufgeklärt. Die jeweiligen Energiebarrieren für die Prozesse wurden für die Betaine durch die *Guttowsky-Holm*-Näherung bestimmt.

4 Darstellung und Reaktionen der Zirconacyclopentatriene mit Boranen

4.1 Allgemeines

Schon 1989 hat Frömberg¹ in seiner Doktorarbeit die Synthese von Zirconacyclopentatrienen beschrieben, wobei zu dem Zeitpunkt noch nicht die tatsächliche Struktur dieser Verbindungen aufgeklärt werden konnte. Die Darstellung erfolgt mittels Photolyse von Bis(alkinyl)zirconocenen (**Abb. 4.1**). Diese photolytische Reaktion bestätigt die theoretischen Berechnungen, nach denen die Metallacyclocumulene thermodynamisch stabiler als die Bis(alkinyl)komplexe sind.² Leider verlaufen die Reaktionen meist nicht quantitativ. Die Struktur der Verbindung kann in zwei mesomeren Grenzformen angegeben werden, als Diin-**(A)** oder als Cumulen-Form **(B)**.

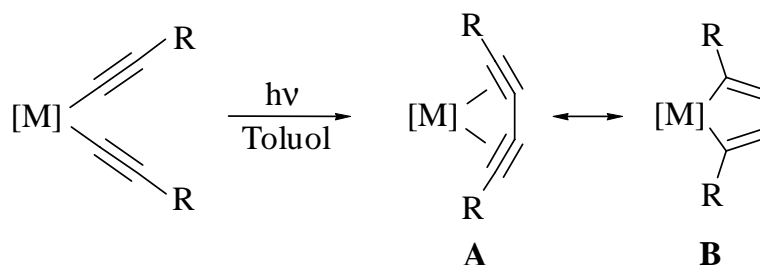


Abb. 4.1: Darstellung von Cumulenen nach Frömberg
(R = Ph, Me; [M] sind verschieden-substituierte Gruppe-4-Metallozene)

Rosenthal³ hat eine Vielzahl von Versuchen zur Darstellung von Metallacyclocumulenen durchgeführt. Die erste von Rosenthal beschriebene Synthese geht von einem Donorstabilisierten Monoalkinylkomplex aus, der in Gegenwart von substituiertem Butadiin das in **Abb. 4.2** dargestellte Zirconacyclopentatrien liefert. Rosenthal beschreibt auch die Darstellung von am Cyclopentadienyl permethylierten Cumulenen durch Umsetzung von Zirconocendichloriden mit Diinen in Gegenwart von Magnesium. Dabei wird das Zirconocen durch das Magnesium reduziert. Die Kristallstrukturen von zwei auf diesem Weg hergestellten Metallozenen bestätigen den vorwiegenden Cumulen-Charakter **(B)** des Liganden dieser Verbindungsklasse gegenüber der Diin-Form **(A)**. Im Gegensatz zu Zirconocenen reagiert das Titanocendichlorid mit Diinen in Gegenwart von Magnesium nicht zu Cumulenen, sondern zu η^2 -(Butadiin)titanocenen.

¹ a) W. Frömberg, *Dissertation*, Bochum **1989**.

² E. D. Jemmis, K. T. Giju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6952.

³ a) U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V. V. Burlakov, V. Shur, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1228; b) U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1678; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1605; c) U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 77; d) S. Pulst, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, R. Kempe, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1112; e) V. V. Burkalov, A. Ohff, C. Lefeber, A. Tillack, W. Baumann, U. Rosenthal, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 967; f) P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burkalov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8313; g) V. V. Burlakov, A. V. Plysakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchtkov, V. B. Shur, M. E. Volpin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197.

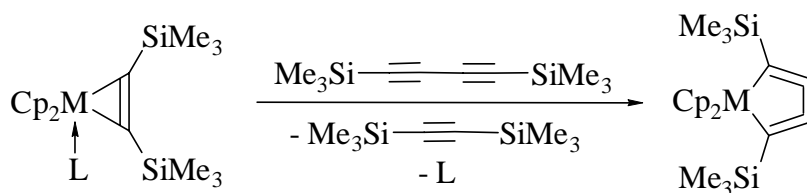


Abb. 4.2: Darstellung von Cumulenen nach *Rosenthal* mit $M = \text{Zr, Ti}$; $L = \text{THF, Pyridin}$

*Buchwald*⁴ konnte ein Cumulensystem isolieren, indem er Zirconocendichlorid nach der *Negishi-Route*⁵ zur Darstellung von „Zirconocen“ mit zwei Äquivalenten Butyllithium unter Zugabe von Bis(trimethylsilyl)butadiin umsetzt. **Abb. 4. 3** zeigt das von ihm auch röntgenographisch charakterisierte Produkt. Es ist offensichtlich, daß in das zunächst analog zu *Rosenthal* entstandene Cumulen ein weiteres Äquivalent Butadiin insertiert hat. Dabei bildet sich eine transoide Cumulenstruktur.

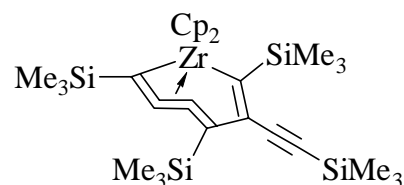


Abb.4.3: Cumulen nach *Buchwald*

*Temme*⁶ konnte zeigen, daß durch Umsetzung der Zirconocen-Enin-Betaine (siehe Kapitel 3) mit bestimmten Donormolekülen, z. B. Tetrahydrofuran das Tris(pentafluorphenyl)boran als Addukt abgefangen werden kann, wobei die entsprechenden Cumulene gebildet werden. Da diese Reaktionen jedoch keinen vollständigen Umsatz liefern, können sie nicht zur Synthese herangezogen werden. Als sehr effektive Methode hat sich jedoch die katalytische Umsetzung von Bis(alkinyl)zirconocenen mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erwiesen (**Abb. 4.4**).

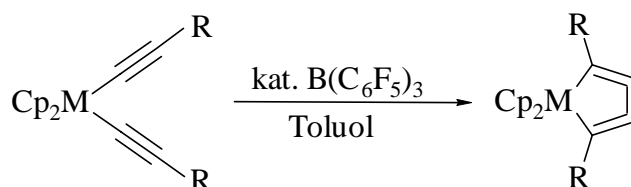


Abb. 4.4: Darstellung der Cumulene nach *Temme* mit $M = \text{Zr, Hf}$; $R = \text{Me, Ph, SiMe}_3$

4.2 Darstellung der Cumulene

In dieser Arbeit wurden die Cumulene analog zu der von *Temme*⁶ beschriebenen Synthese dargestellt. Die Bis(alkinyl)zirconocene **22**, **23** und **24** werden bei Raumtemperatur in Toluol mit etwa 5 mol% Tris(pentafluorphenyl)boran (**13**) versetzt (**Abb. 4.5**). Nach drei Tagen

⁴ a) D. P. Hsu, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10394; b) B. P. Warner, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5471.

⁵ E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829.

⁶ a) B. Temme, *Dissertation*, Münster **1994**; b) B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1755; c) B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *J. Am. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 1713; d) B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1570.

Rühren wird das Lösungsmittel entfernt. Die braunen, festen Cumulene **30**, **31** und **32** werden jeweils in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

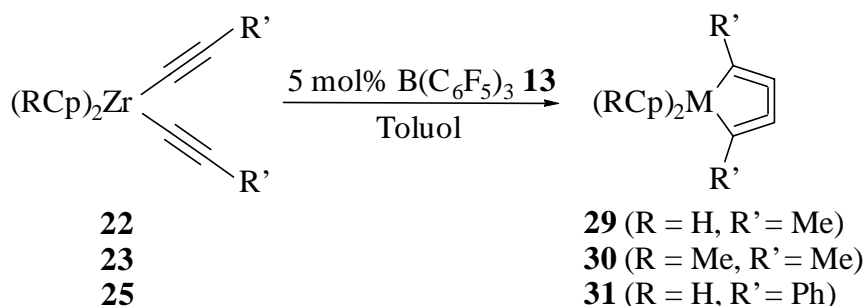


Abb. 4.5: Darstellung der Cumulene **29**, **30** und **31**

Der Mechanismus dieser *Lewis*-Säure katalysierten Kupplung zweier Alkine an einem Metallzentrum ist relativ einfach zu erklären (Abb. 4.6). Das der Reaktion zugesetzte Tris(pentafluorphenyl)boran (**13**) bildet mit dem Bis(alkinyl)metallozen die entsprechende Bor-Betain-Verbindung **X** (Kapitel 3.4). Unter Abgabe des Borans **13**, welches mit dem nächsten Bis(alkinyl)zirconocen reagiert, lagert das Organometallbetain **X** zum Cumulen **XI** um.

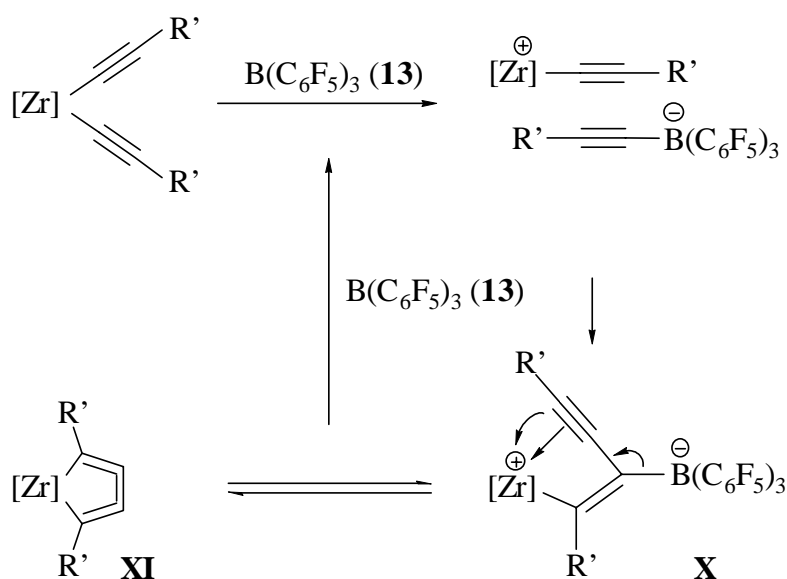


Abb. 4.6: Katalysezyklus der Bildung von Cumulenen durch $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ -Katalyse

Alternativ kann das Cumulen **31** auch durch Photolyse hergestellt werden. Dafür wird das Bis(phenylethynyl)zirconocen (**25**) in $[\text{D}_8]$ -Toluol gelöst und bei Raumtemperatur für 30 Minuten mit einer HPK-Lampe 125 (Pyrex-Filter) belichtet. Die Umsetzung erfolgt jedoch nicht ganz so vollständig wie bei der BCF-katalysierten Methode. Die Photolyse versagt ganz für die Darstellung der Zirconacyclopentatriene **29** und **30**.

	$\delta(^1\text{H})$ RCp	$\delta(^1\text{H})$ Me	$\delta(^1\text{H})$ Ph	$\delta(^{13}\text{C})$ C1	$\delta(^{13}\text{C})$ C2
29	5.08	2.82	-	170.1	103.8
30	5.27, 5.12	2.71	-	167.4	106.6
31	5.21	-	8.11, 7.39, 7.24	177.5	104.1
22	6.12	1.78	-	131.6	120.0

Tabelle 4.1: Charakteristische ^1H -NMR(200.1 MHz)- und ^{13}C -NMR(50.3 MHz)-Daten der Verbindungen **29**, **30**, **31** und **22** (C1 und C2 der Verbindung **22** nach Frömberg¹) bei 300 K in $[\text{D}_6]$ -Benzol

Charakterisiert wurden die Cumulene mittels NMR- und IR-Spektroskopie. In Tabelle 4.1 sind einige charakteristische NMR-Signale der Zirconacyclopentatriene **29**, **30** und **31** dargestellt. Zum Vergleich sind die Daten des Bis(propinyl)zirconocens **22** mit aufgeführt. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man, daß die Signale für die Cyclopentadienylliganden in den Cumulenen im Vergleich zu den Bis(alkinyl)verbindungen ($\delta = 6.12$ für **22**) deutlich zu höherem Feld (**29**: 5.08, **30**: 5.27, 5.21, **31**: 5.21 ppm) verschoben sind. Die Methylprotonen der Cumuleneinheit zeigen ein Singulett bei 2.82 bzw. 2.71 ppm für die Metallocene **29** und **30**. Diese sind bei deutlich tieferem Feld zu beobachten als im Bis(alkinyl)zirconocen (**22**: 1.78 ppm). Auch die Phenylresonanzen des Cumulens **31** sind bei deutlich niedrigerem Feld ($\delta = 8.11, 7.39$ und 7.24) als bei der Ausgangsverbindung **25** ($\delta = 7.50$ und 7.01) zu erkennen. Die chemischen Verschiebungen der Alkinkohlenstoffatome C1 und C2 gehen bei charakteristischen Verschiebungen in Resonanz. Die Signale der C1-Atome neben dem Zirconium zeigen etwa bei 170 ppm Resonanz, die der C2-Atome etwa bei 105 ppm. Im IR-Spektrum sind keine Banden im typischen Bereich für die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei etwa 2080 cm^{-1} zu beobachten.

4.3 Reaktionen der Cumulene mit verschiedenen Boranen

In der Literatur sind nur sehr wenige Reaktionen der Metallacyclocumulene bekannt. Rosenthal hat unter anderem Insertionsreaktionen von Kohlendioxid in die Zr-C-Bindung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconacyclopentatrienen beschrieben.^{3d,f; 7} In der Arbeit von Temme wurde die Reaktion des Cumulens **29** mit einem Äquivalent Tris(pentafluorphenyl)boran (**13**) beschrieben, wobei sich das Enin-Gerüst wieder ausbildet. Dies zeigt, daß die Abspaltung des Borans vom Betaingerüst reversibel ist (Abb. 4.7).

Die Reaktionen der Cumulene mit Tris(pentafluorphenyl)boran-Nitril-Addukten werden im nächsten Kapitel 5 im Zusammenhang mit Insertionsreaktionen behandelt.

⁷ a) P. M. Pellney, V. V. Burkalov, N. Peulecke, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, V. Francke, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 578, 125; b) V. V. Burlakov, N. Peulecke, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 536, 293.

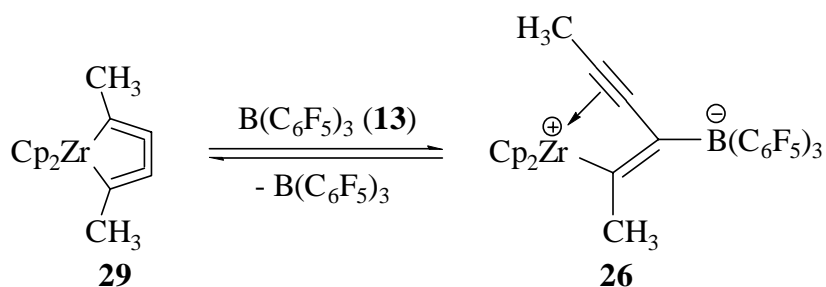


Abb. 4.7: Gleichgewicht zwischen dem Enin-Betain und dem Cumulen

Aus dieser Reaktion ergibt sich die Frage, ob eine Umsetzung der Metallacyclocumulene mit anderen Boranen möglich ist und welche Produkte dabei gebildet werden. In diesem Kapitel werden die Reaktionen der Cumulene **29** und **30** mit 9-BBN, BH_3 und Bis(pentafluorphenyl)boran beschrieben.⁸

Bei der Umsetzung der Zirconacyclopentatriene **29** und **30** mit 9-BBN in $[\text{D}_8]$ -Toluol bei Raumtemperatur entstehen unmittelbar die Hydroborierungsprodukte **34** und **35** (Abb. 4.8). Die Verbindung **34** wurde auch präparativ in Toluol dargestellt, indem nach zwei Stunden das Lösungsmittel entfernt wurde und das Produkt als braunen Feststoff anfiel.

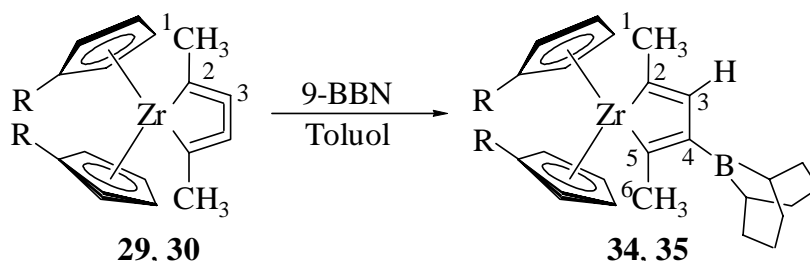


Abb. 4.8: Umsetzung der Cumulene **29** ($\text{R} = \text{H}$) und **30** ($\text{R} = \text{Me}$) mit 9-BBN

Die Identifikation der Zirconacyclopentadiene⁹ **34** und **35** erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Die Zuordnung der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten wurde durch zweidimensionale NMR-Experimente durchgeführt. In den Tabellen 4.2 und 4.3 sind die charakteristischen ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten der beiden Verbindungen aufgeführt, zusammen mit Daten der Ausgangsverbindung **29**. Daraus ist ersichtlich, daß die beiden Hydroborierungsprodukte große Ähnlichkeiten aufweisen. Deshalb wird hier repräsentativ nur das Zirconocen **34** genauer diskutiert.

⁸ Eigene Umsetzung des Cumulens **29** mit BEt_3 war nicht erfolgreich.

⁹ Für andere Zirconacyclopentadiene z. B.: a) T. Takahashi, F. Tsai, Y. Li, K. Nakajima, M. Kitora, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11093; T. Takahashi, Z. Xi, A. Yamazaki, Y. Liu, K. Nakajima, M. Kitora, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1672; E. Negishi, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 755; b) G. Erker, Dorf, Rheingold, *Organometallics* **1988**, *7*, 138; d) mit anderen Metallen z. B.: B. Wrackmeyer, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 125; B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1374.

	δ (RCp)	δ (1-H)	δ (3-H)	δ (6-H)
34	5.72	2.09	6.61	2.22
35	5.84, 5.36 ¹⁰	2.09	6.79	2.19
36	5.81	2.17	6.35	2.20
29	5.08	2.82	-	2.82

Tabelle 4.2: Charakteristische ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **34**, **35**, **36** (in [D₈]-Toluol, 599.9 MHz) und **29** (in [D₆]-Benzol, 200.1 MHz) bei Raumtemperatur

Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **34** zeigt für die Cyclopentadienylprotonen ein Signal bei 5.72 ppm. Diese deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber dem Cumulen **29** ($\delta = 5.08$ ppm) ist auf die deutlich geringere Elektronendichte im Zirconocen zurückzuführen, entstanden durch die Addition des Borans an die zentrale Doppelbindung. Die Protonen der Methylgruppen am C6 und C1 führen zu zwei Signalen bei 2.22 und 2.09 ppm. Die Protonen am C1 zeigen eine Kopplung zum olefinischen 3-H mit einer Kopplungskonstante von $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz. Für das olefinische Proton 3-H ist entsprechend ein Quartett bei $\delta = 6.61$ ppm zu beobachten, ein typischer Bereich für ein konjugiertes Dien.¹¹ Die Protonen der 9-BBN-Gruppe bilden ein komplexes Multiplett bei 2.1 – 1.3 ppm.

Das ¹³C-NMR-Spektrum des Metallocens verdeutlicht wie schon das ¹H-NMR-Spektrum den Verlust der Symmetrieebene im Cumulen durch die Addition des Borans. So erscheinen zwei Signale für die Zirconium-gebundenen Kohlenstoffatome C5 und C2 bei tiefem Feld bei 207.7 und 186.8 ppm, im Edukt nur ein Signal bei 170.1 ppm. Auch für die zentralen olefinischen Kohlenstoffe C4 und C3 erscheinen zwei Signale bei 133.6 und 114.0 ppm. Das C3 zeigt dabei eine für ein Olefin typische ¹J_{CH}-Kopplungskonstante von 144 Hz zum Proton 3-H. Im ¹¹B-NMR-Spektrum kann aufgrund der extremen Linienbreite kein Signal erkannt werden, was wegen der starken asymmetrischen Elektronenverteilung am Boratom in 9-Borabicyclo[3.3.1]nonylresten nicht ungewöhnlich ist.¹²

	δ (C2)	δ (C3)	δ (C4)	δ (C5)
34	186.8	114.0	133.6	207.7
35	185.4	114.4	123.0	205.6
36	185.2	112.7	128.7	203.2
29	170.1	103.8	103.8	170.1

Tabelle 4.3: Charakteristische ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen **34**, **35**, **36** (in [D₈]-Toluol, 150.8 MHz) und **29** (in [D₆]-Benzol, 100.6 MHz) bei Raumtemperatur

¹⁰ Die Resonanzen für die Cp-Protonen überlagern zufällig zu zwei Signalen; im ¹³C-Spektrum sind vier Signale für die CH-Kohlenstoffatome zu erkennen.

¹¹ Zum Vergleich: 1,3-Butadien für 2/3-H $\delta = 6.31$; M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag Stuttgart, 1995.

Eine ganz ähnliche Hydroborierungsreaktion kann bei der Umsetzung des Cumulens **29** in $[D_8]$ -Toluol mit einem Äquivalent Boran-Disulfid-Addukt beobachtet werden. Es wird die in **Abb. 4.9** dargestellte Verbindung **36** erhalten.

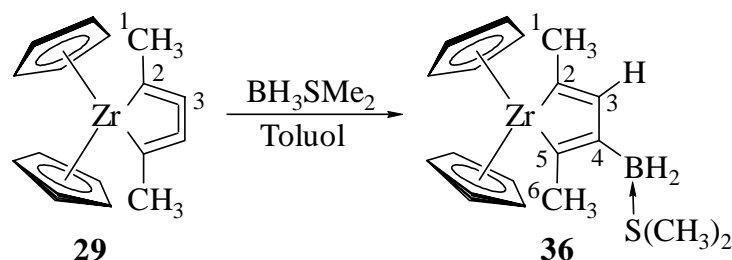


Abb. 4.9: Darstellung des Metallocens **36**

Die charakteristischen chemischen Verschiebungen im 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum sind ebenfalls in den Tabellen **4.2** und **4.3** aufgeführt. Da die Daten sehr ähnlich zu denen der Verbindungen **34** und **35** sind, wird hier auf die oben geführte Diskussion verwiesen. Aus diesen Daten ist jedoch nicht erkennbar, mit wievielen Cumulenen das Borhydrid eine Hydroborierungsreaktion eingegangen ist. Diese Information kann einfach aus dem Protonengekoppelten ^{11}B -NMR-Spektrum erhalten werden. Hier zeigt sich ein Triplett bei -14.4 ppm mit einer $^1J_{BH}$ -Kopplungskonstanten von 82 Hz. Am Boratom liegen also noch zwei Protonen gebunden vor, das Boran hat somit nur mit einem Äquivalent Cumulen reagiert. Auch bei einer Umsetzung Borhydrid : Cumulen = 1 : 3 wird immer das gleiche Hydroborierungsprodukt **36** beobachtet. Da sowohl eine tetravalente ^{11}B -chemische Verschiebung als auch das Vorhandensein von Dimethylsulfid ($\delta(^1H) = 1.69$, $\delta(^{13}C) = 18.2$) zu beobachten sind, liegt die Verbindung als ein Disulfid-Bor-Addukt vor. Durch die geringere sterische Abschirmung scheint das Zirconocen **36** jedoch deutlich instabiler zu sein und reagiert schon bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit (4 Stunden) unkontrolliert ab.

Ein ganz anderes Produkt wird bei der Umsetzung der Cumulene **29** und **30** mit Bis(pentafluorphenyl)boran (**14**) beobachtet. Bei $0^\circ C$ in Toluol erhält man die beiden Metallozene **32** und **33** in quantitativer Ausbeute (**Abb. 4.10**). Eine Methylgruppe liegt hierbei offenbar nach einer C-C-Aktivierung Bor-gebunden vor.

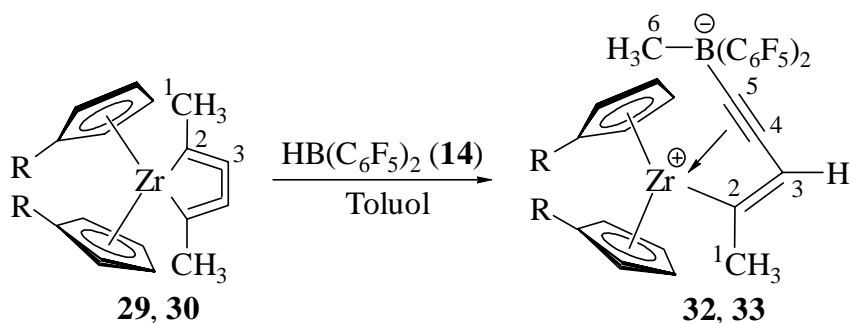


Abb. 4.10: Umsetzung der Cumulene **29** (R = H) und **30** (R = Me) mit $HB(C_6F_5)_2$

¹² B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **1988**, 20, 61.

	δ ¹ H (Cp)	δ ¹ H (1-H)	δ ¹ H (3-H)	δ ¹ H (6-H)	δ ¹¹ B (B)
32	5.53	1.73	4.80	0.61 (br)	-19.1
33	5.70, 5.65, 5.19, 5.17	1.69	4.92	0.44 (br)	-19.2
33 B	5.71, 5.45, 5.35, 5.30	3.13	6.34	0.86	-
34	5.72	2.22	6.61	2.09	-
26	5.28	2.20	-	1.09	-13.6

Tabelle 4.4: Charakteristische ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen **32**, **33**, **33 B** und **34** (in [D₈]-Toluol, 150.8 MHz) und **26** (in [D₂]-Dichlormethan, 150.8 MHz) bei Raumtemperatur

Diese ungewöhnliche Struktur der Verbindungen **32** und **33** konnte leider bisher nicht durch eine Kristallstruktur zusätzlich bestätigt werden, ist aber konsistent zu den erhaltenen NMR-Daten. Einige charakteristische NMR-Daten sind in Tabelle 4.4 und 4.5 aufgeführt. Zum Vergleich sind auch die chemischen Verschiebungen des Hydroborierungsproduktes **34** und des Organometalbetains **26** mitangegeben. Da die NMR-Daten der beiden Metallocene **32** und **33** sehr ähnlich sind, wird hier Verbindung **32** repräsentativ diskutiert.

Im ¹H-NMR-Spektrum ist keine Dynamik offensichtlich, was gegen eine Struktur wie der betainischen Verbindung **26** spricht (siehe Kapitel 3.4). Für die Cyclopentadienylliganden des Metallocens **32** ist ein Signal bei 5.53 ppm zu erkennen. Die Protonen der Methylgruppe am C1 zeigen ein Dublett bei 1.73 ppm mit einer ⁴J_{HH}-Kopplungskonstanten von 1.2 Hz zum Proton 3-H. Die chemische Verschiebung des olefinischen Protons 3-H ist bei 4.80 ppm zu erkennen, also deutlich unterschiedlich zum 3-H im Hydroborierungsprodukt **34** ($\delta = 6.61$). Bei 0.61 ppm ist ein breites Singulett für die Methylprotonen am C6 zu beobachten. Diese chemische Verschiebung und die Breite des Signals sind ein Hinweis darauf, daß die Methylgruppe am Bor gebunden vorliegt. Auch das Signal bei 9.2 ppm des Bor-gebundenen Kohlenstoffatoms C6 ist deutlich verbreitert.¹² Die chemische Verschiebung für das Kohlenstoffatom C2 ist bei 227.1 ppm zu beobachten. Dies ist eine charakteristische Verschiebung für ein Zirconium-gebundenenes Kohlenstoffatom, jedoch unterschiedlich zu den in Kapitel 3 beschriebenen C2-Kohlenstoffatomen der Enin-Betaine (**26**: $\delta = 255.2$).

Das Kohlenstoffatom C5 liefert ein Signal bei 124.5 ppm, hier liegt also keine Bindung mehr zum Zirconium vor. Im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum der Hydroborierungsverbindung **34** zwei Signale mit typischen Verschiebungen von Zirconium-gebundenen Kohlenstoffatomen ($\delta = 207.7$ (C5), 186.8 (C2)). Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome C3 und C4 sind bei 83.5 und 93.4 ppm zu erkennen und eindeutig über die ¹J_{CH}-Kopplungskonstante am C3 mit 177 Hz als olefinische Einheit zu bestimmen. Die Resonanz des C4 ist dabei ähnlich zum entsprechenden Kohlenstoffatom in den Enin-Betainen ($\delta = 108.5$), das Signal für C3 wurde dort auf Grund der Linienbreite nicht beobachtet.

Für das Boratom ist im ¹¹B-Spektrum ein Signal bei -19.2 ppm zu beobachten, das Bor liegt also tetravalent gebunden vor.

	δ (C1)	δ (C2)	δ (C3) ($^1J_{CH}$)	δ (C4)	δ (C5)	δ (C6)
32	27.3	227.1	83.5 (177)	93.4	124.5	9.2 (br)
33	27.3	227.3	86.3 (179)	94.6	134.2	9.3 (br)
33 B	28.7	235.6	110.5	132.9	235.3	13.4
34	29.5	186.8	114.0	133.6	207.7	26.0
26	29.7	255.2	-	108.5	105.0	10.7

Tabelle 4.5: Charakteristische ^1H -NMR- und ^{11}B -NMR-Daten der Verbindungen **32**, **33**, **33 B** und **34** (in $[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz/64.2 MHz) und **26** (in $[\text{D}_8]$ -Toluol, 200.1 MHz/64.2 MHz) bei Raumtemperatur

Abb. 4.11 zeigt einen Ausschnitt des GHMBC-Experimentes, ein $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Korrelationsexperiment basierend auf den $^nJ_{CH}$ -Kopplungskonstanten ($n = 2,3,4$) der Verbindung **32**. Klar zu erkennen sind die Kreuzresonanzen von 3-H auf die Kohlenstoffatome C2 und C4 und die Crosspeaks von 1-H auf C2, C3 und C4.

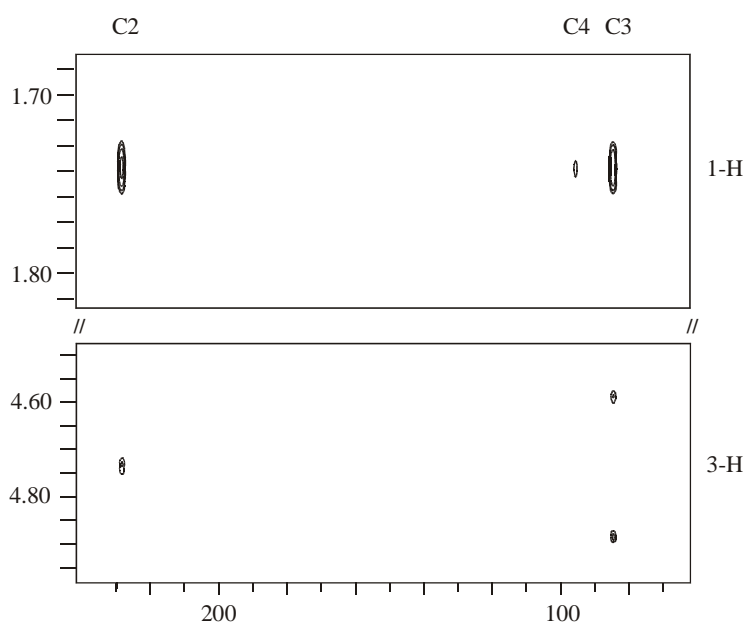


Abb. 4.11: Ausschnitt aus dem GHMBC-Experiment ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Korrelationsexperiment) der Verbindung **32**

Diese Beobachtungen in den NMR-Spektren belegen, daß bei der Reaktion der Cumulene **29** und **30** mit Bis(pentafluorphenyl)boran **14** keine analogen Verbindungen zu den Organometallbetainen **26** oder zu den Hydroborierungsprodukten **34** gebildet werden. Im NMR-Experiment wird bei der Umsetzung des Cumulens **30** mit dem Boran **14** in $[\text{D}_8]$ -Toluol eine Mischung des Metallocen-Betains **33** mit dem Hydroborierungsprodukt **33 B** beobachtet (**Abb. 4.12**). Dieses ist in seinen NMR-Daten sehr ähnlich zu den zuvor beschriebenen Hydroborierungsprodukten **34**, **35** und **36**, unterscheidet sich aber gravierend von **33** durch die Verschiebung des Kohlenstoffatoms C5 ($\delta = 235.3$) und der ^1H -chemischen Verschiebung von 3-H ($\delta = 6.61$).

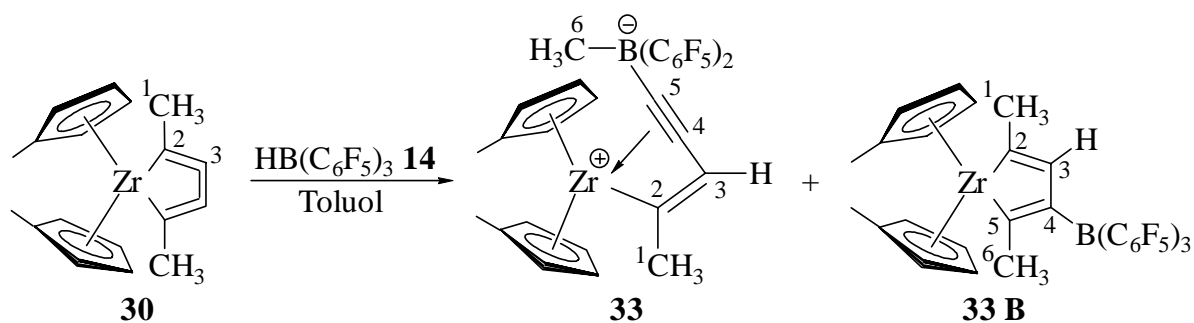


Abb. 4.12: Umsetzung des Cumulens **29** mit $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in $[\text{D}_8]$ -Toluol

Die Bildung des Gemisches kann über das gemeinsame, nicht beobachtete Intermediat **XII** erklärt werden (Abb. 4.13). Die Cumulene reagieren mit dem Boran durch Addition an ein zentrales Kohlenstoffatom unter Ausbildung eines Enin-Komplexes **XII** analog zu den Resultaten der Umsetzung von Cumulenen mit Tris(pentafluorphenyl)boran (vgl. Abb. 4.7). Das Intermediat **XII** kann nun zwei Folgereaktionen eingehen. So führt die intramolekulare Hydroborierung unter Ringschluß zum Zirconacyclopentadienyllderivat **XIII** (Weg A). Andererseits initiiert die intramolekulare Hydroborierung der Dreifachbindung unter C-C(Methyl)-Aktivierung die Wanderung der Methylgruppe zum elektrophilen Borylrest unter der intermediären Ausbildung eines Zirconium-gebundenen Ethinylboratfragmentes und eines kationischen Zirconacycloprens **XIV** (Weg B). Dieser Übergangszustand lagert sich unmittelbar unter C-C-Knüpfung in das beobachtete Produkt **XV** um. Dieser Reaktionsverlauf erklärt, warum bei der Umsetzung von Cumulenen **30** mit dem stark elektrophilen Bis(pentafluorphenyl)boran (**14**) im NMR-Versuch beide Verbindungen **XIII** und **XV** im

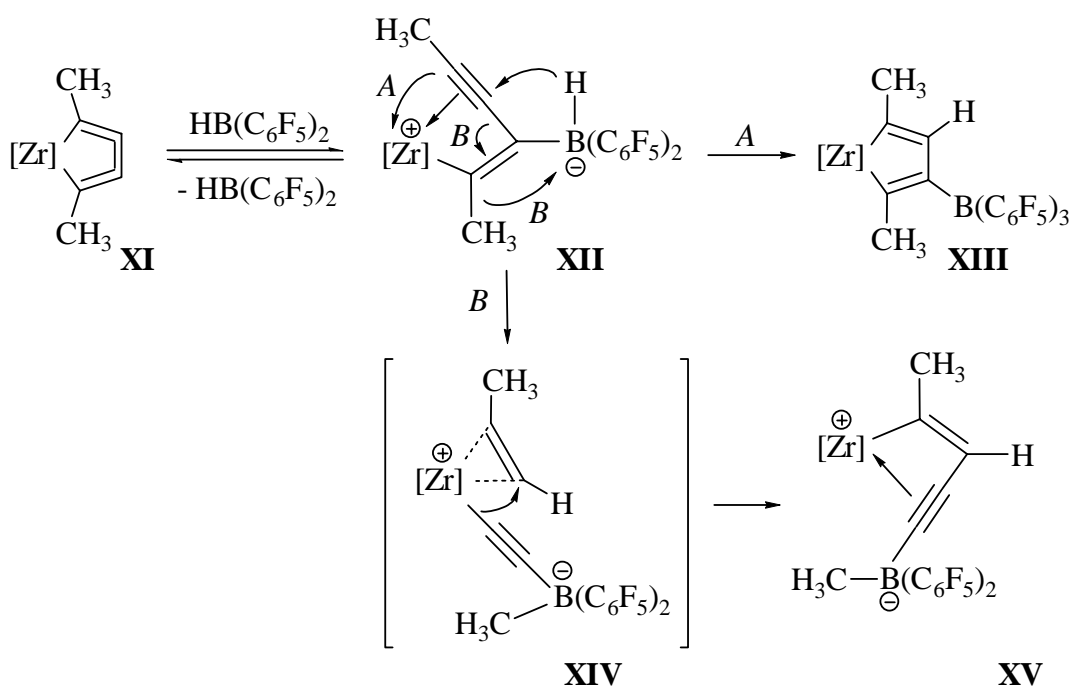


Abb. 3.13: Mechanismus der Bildung der Produkte **32** und **33**

Gemisch beobachtet werden und warum mit den schwächer *Lewis*-sauren Boranen (9-BBN und BH_3) nur die Zirconacyclopentadien-Derivate zu beobachten sind.

4.4 Fazit

In diesem Kapitel wurde die Darstellung der Zirconacyclocumulene **29**, **30** und **31** aus den entsprechenden Bis(alkinyl)zirconocenen beschrieben, die über eine Tris(pentafluorphenyl)-boran katalysierte Reaktion verläuft.

Es wurden Umsetzungen mit verschiedenen Boranen durchgeführt. Dabei beobachtet man mit 9-BBN und Borhydrid die Bildung der Hydroborierungsprodukte **34**, **35** und **36**, wobei die Addition an die zentrale Doppelbindung des Cumulengerüsts erfolgt. Diese Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Bei der Reaktion mit Bis(pentafluorphenyl)-boran (**14**) hingegen werden die Produkte **32** und **33** erhalten, in denen eine Methylgruppe nach C-C-Aktivierung nun Bor-gebunden vorliegt. Hier reagieren die Cumulene vermutlich zunächst mit dem Boran unter Ausbildung eines Enin-Systems, analog zur Reaktion mit Tris(pentafluorphenylboran) (**13**). Nach einer intramolekularen Hydroborierung, der Wanderung einer alkin-gebundenen Methylgruppe und sich anschließender Umlagerungen werden die Enin-Betaine **32** und **33** erhalten. Die ungewöhnlichen Strukturen der Produkte wurden durch NMR-Daten belegt.

5 Insertionsreaktionen der Enin-Betaine: Darstellung metallierter Methylencyclopropen-Betain-Systeme und deren Hydrolyse

5.1 Allgemeines

Die beiden vorherigen Kapiteln 3 und 4 haben unter anderem die Darstellung und Charakterisierung von Enin-Bor-Betainen und Cumulenen aus Bis(alkinyl)verbindungen beschrieben (**Abb. 5.1**). Weiterhin wurde festgestellt, daß ein Gleichgewicht der beiden in Abhängigkeit von der $B(C_6F_5)_3$ -Verfügbarkeit besteht.

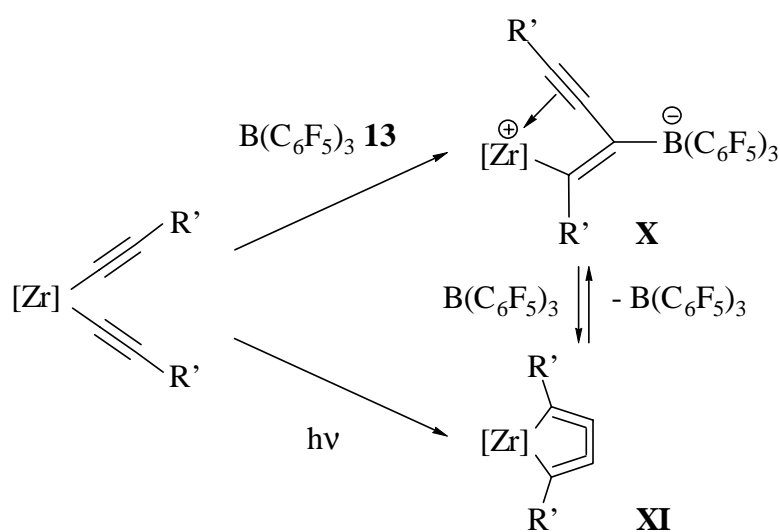


Abb. 5.1: Darstellung der Enin-Betaine und Cumulene mit [Zr] = verschieden substituierte Zirconocensysteme und R' = Me, Ph

Aufgrund der Labilität der Enin-Betaine bedarf es einer geeigneten Stabilisierung. Die Verbindungen sind luft- und besonders feuchtigkeitsempfindlich, und Lösungen der Betaine zeigen schon nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur nur noch Zersetzungsprodukte, bedingt durch die Elektronendefizite am Metallzentrum. Daher sollte durch Zugabe eines geeigneten Donors eine zusätzliche Stabilisierung des Organometallbetains möglich sein. Bei Zugabe von Trimethylphosphin oder Tetrahydrofuran findet keine Koordination oder Insertion statt (*Temme*¹³), sondern das $B(C_6F_5)_3$ wird aus dem Betain/Cumulen-Gleichgewicht entfernt und dadurch das Cumulen gebildet (siehe auch **Abb. 5.1**).

¹³ a) B. Temme, *Dissertation*, Münster **1994**; b) B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1755; c) B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *J. Am. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 1713; d) B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1570.

Sollte jedoch eine Stabilisierung stattfinden, so sind dafür prinzipiell zwei Möglichkeiten denkbar: Eine Adduktbildung oder eine kombinierte Insertion/Adduktbildung. Beispiele für eine Stabilisierung mit einem Nitril sind in **Abb. 5.2** dargestellt. Im Fall der Adduktbildung sind zwei Strukturen möglich, entweder wird die Koordination des Alkins an das Zentralmetall aufgegeben (**A**) oder der Angriff des Nitrils erfolgt von der Gegenseite (**B**). Die kombinierte Insertion/Adduktbildung (**C**) würde analog zur Nitril-Insertion in das Methylzirconocenokation verlaufen. Zahlreiche Insertionsreaktionen dieser Art wurden von *Jordan* und *Bochmann* durchgeführt¹⁴ (siehe Kapitel 1).

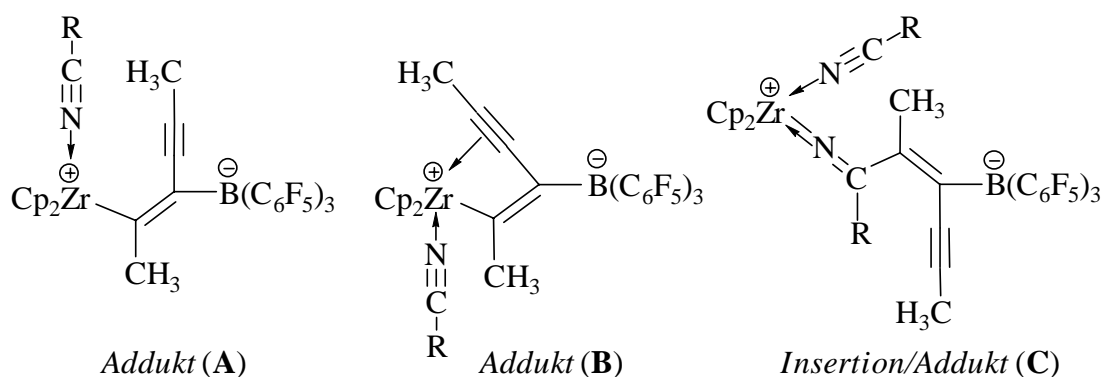


Abb. 5.2: Mögliche Stabilisierung der Enin-Betaine durch Donoren

Durch zwei Kristallstrukturanalysen konnte *Temme* zeigen, daß bei der Umsetzung des Enin-Bor-Betains mit einem Nitril oder Isonitril keines der genannten Produkte (**Abb. 5.2**) entsteht.^{1, 15} Stattdessen erfolgt die Bildung eines Methylencyclopropensystems, bei dem das kationische Zentrum durch Koordination eines weiteren Nitril- bzw. Isonitriläquivalentes stabilisiert wird (**Abb. 5.3**). Im Fall einer Nitrilinsertion liegt das Metall stickstoffgebunden vor, bei einer Isonitrilinsertion wird eine η^2 -Imino-acyl-Partialstruktur ausgebildet. Arbeiten dazu wurden von *Ahlers* fortgeführt.¹⁶

¹⁴ a) M. Bochman, L. M. Wilson, *Organometallics* **1988**, *7*, 1148; b) Y. W. Aleyunas, R. F. Jordan, S. F. Echols, S. L. Borkowsky, P. K. Bradley, *Organometallics* **1991**, *10*, 1406.

¹⁵ a) B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1755; b) B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *J. Am. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 1713; c) B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1570.

¹⁶ a) W. Ahlers, *Diplomarbeit*, Münster **1994**, W. Ahlers, *Dissertation*, Münster **1997**; b) G. Erker, W. Ahlers, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5853; c) W. Ahlers, B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, T. Fox, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 191; d) W. Ahlers, B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Organometallics* **1997**, *16*, 1140; e) W. Ahlers, G. Erker, R. Fröhlich, U. Peuchert, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1069; f) W. Ahlers, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1097.

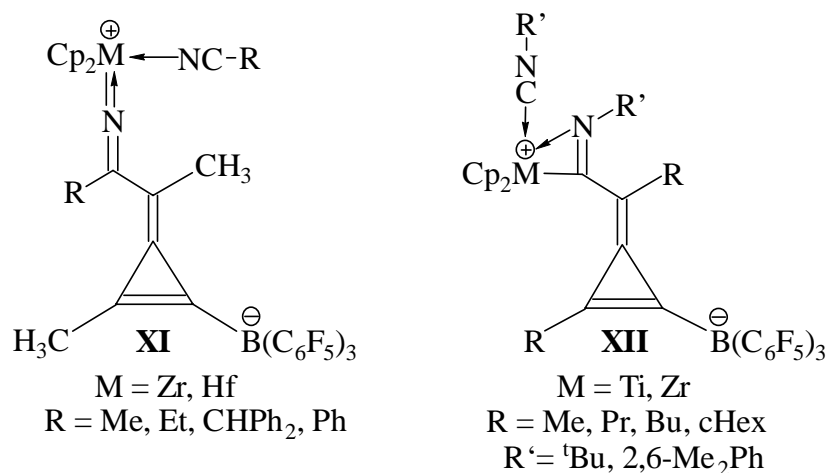


Abb. 5.3: Nitril- und Isonitril-Insertionsprodukte nach *Temme* und *Ahlers*

Bisher erfolgte die Synthese der Methylcyclopropene über klassische organische Reaktionen. Bereits 1957 fand *Breslow* einen Zugang über Cyclopropenylium-Kationen.¹⁷ In den folgenden Jahren entwickelte sich eine breite Chemie der Cyclopropenylium-Kationen¹⁸ und damit der Methylcyclopropene. *Eicher* erhielt Systeme wie in **Abb. 5.4** aus dem Umsatz von Alkoxy-cyclopropenylium-Kationen mit stabilisierten Carbanionen.¹⁹ Diese Verbindungen weisen eine beträchtliche Ähnlichkeit mit den Nitrilinsertionsprodukten auf. Die Triäfulvene nach *Eicher* stabilisieren sich durch Ausbildung einer aromatischen Cyclopropenyliumstruktur. Die Delokalisierung steigt mit dem Anteil der stabilisierenden Substituenten im Molekül.

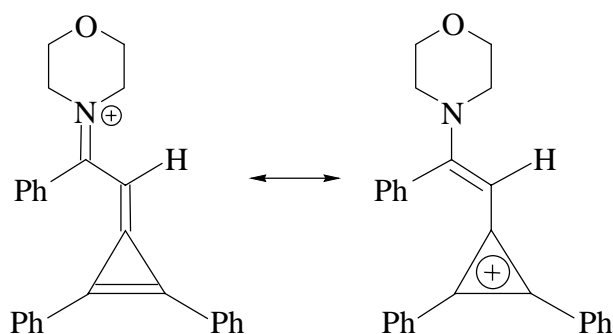


Abb. 5.4: Methylcyclopropen nach *Eicher*

Es sind weitere Verbindungen bekannt, deren Charakter zwischen dem der Methylcyclopropen- und dem der Cyclopropenyliumcharakter liegt.²⁰ Hier sind besonders die Cyclopropenone und die Calicene zu nennen. Bereits 1959 berichtete *Breslow* über die

¹⁷ a) R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5318; b) R. Breslow, R. Haynie, J. Mirra, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 247; c) R. Breslow, J. Posner, *Org. Synth.* **1967**, 47, 62.

¹⁸ a) A. W. Krebs, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 10; b) Übersichtsartikel: D. Wendish, *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Vol IV/3, Thieme-Verlag, Stuttgart **1971**, 749.

¹⁹ T. Eicher, A. Löschner, *Z. Naturforsch.* **1966**, 21, 295.

²⁰ a) M. Tamm, A. Grzegorzewski, E. Hahn, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 309; b) M. Tamm, T. Bannenberg, A. Grzegorzewski, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617, 640.

Darstellung des ersten Cyclopropenons (**Abb. 5.5**).²¹ Die Stabilität dieser Verbindungen ist auf den aromatischen Charakter der ionischen Resonanzstruktur zurückzuführen (**Abb. 5.5**).

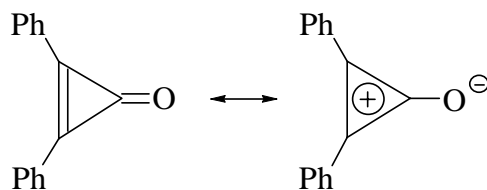


Abb. 5.5: Mesomerie des Cyclopropenons

Die Calicene (**Abb. 5.6**) erfahren in ihrer Betainstruktur sogar eine doppelte Stabilisierung, da durch eine Ladungstrennung innerhalb des Moleküls zwei aromatische Systeme entstehen: ein Cyclopentadienyl-Anion und eine Cyclopropenyl-Kation.²²

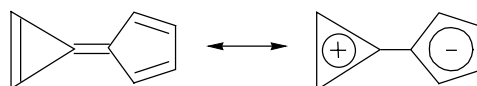


Abb. 5.6: Mesomerie des Calicens

5.2 Darstellung und Charakterisierung der Methylen-cyclopropen-Bor-Betain-Systeme

Die Darstellung der Methylen-cyclopropene erfolgt durch Umsetzung der Enin-Betaine **26** und **27** mit einem Überschuß des jeweiligen Nitrils oder Isonitrils (mindestens zwei Äquivalente) (**Abb. 5.7**). Die Reaktionstemperatur ist abhängig von dem eingesetzten Insertionsreagenz und ist zusammen mit den Ausbeuten in Tabelle 5.1 aufgeführt. Nachdem über Nacht gerührt wurde, wird das Lösungsmittel zusammen mit dem überschüssigen Insertionsreagenz im Ölpumpenvakuum entfernt.

	[Zr]	R bzw. R'	T ²³	Ausbeute [%]
41	Cp ₂ Zr	Ph	0° C	91
43	(MeCp) ₂ Zr	Ph	0 ° C	90
45	Cp ₂ Zr	<i>tert.</i> Butyl	-78° C	78
46	(MeCp) ₂ Zr	<i>tert.</i> Butyl	-78° C	69
47	(MeCp) ₂ Zr	<i>tert.</i> Butyl	RT	48

Tabelle 5.1: Daten zur Insertion von Nitrilen und Isonitrilen in die Betaine **26** und **27**

²¹ W. E. Billups, A. W. Moorehead, *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Z. Rappoport, Ed., Wiley, New York **1987**, 1553.

²² a) J. Roberts, R. E. LaPointe, C. S. Bajgur, S. F. Echols, R. Willett, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4579; b) H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 235.

²³ Die eigentliche Insertionsreaktion findet bei Raumtemperatur statt.

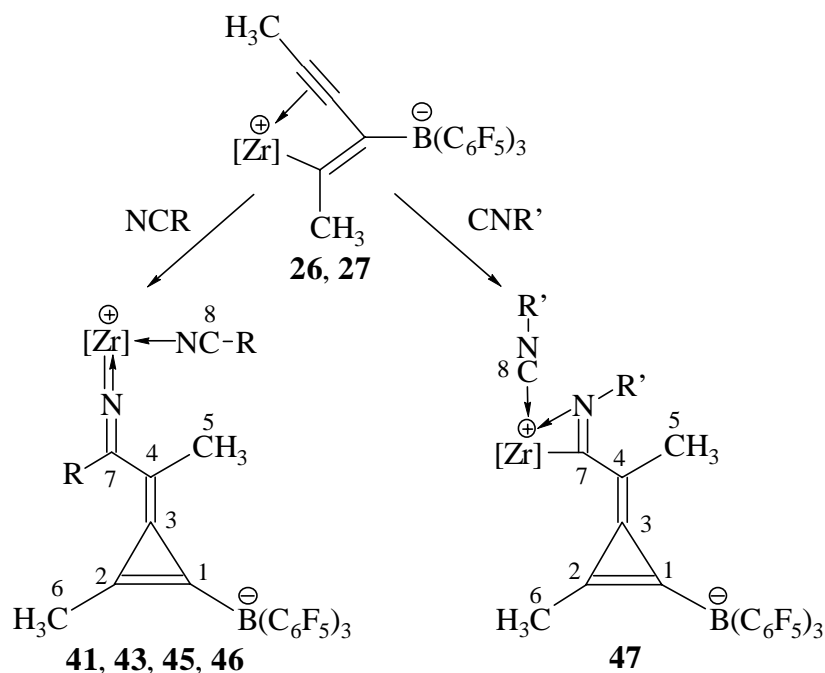


Abb. 5.7: Darstellung der Insertionsprodukte **41** ([Zr] = Cp₂Zr, R = Ph), **43** ([Zr] = (MeCp)₂Zr, R = Ph), **45** ([Zr] = Cp₂Zr, R = *tert.* Butyl), **46** ([Zr] = (MeCp)₂Zr, R = *tert.* Butyl), **47** ([Zr] = (MeCp)₂Zr, R' = *tert.* Butyl).

Im Fall einer Nitrilinsertion liegt das Metall anschließend stickstoffgebunden vor (**41**, **43**, **45**, **46**), bei einer Isonitrilinsertion wird eine η^2 -Imino-acyl-Partialstruktur ausgebildet (**47**). Wird Pivalonitril insertiert, so beobachtet man zwei Isomere **A** und **B** im NMR-Spektrum (**45A** : **45B** = 4 : 1; **46A** : **46B** = 3 : 1).²⁴

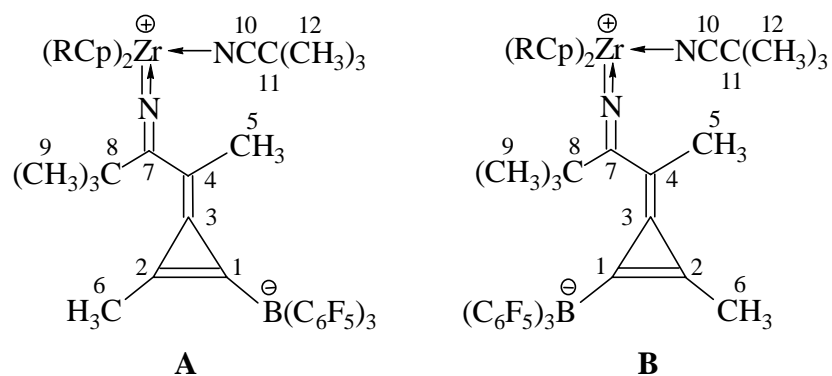


Abb. 5.8: Isomere der Pivalonitril-Insertionsprodukte **45** (R = H), und **46** (R = Me)

Bei der Umsetzung des Gleichgewichtsystems **28** zwischen [Bis(η^5 -cyclopentadienyl)]-1,4-diphenyl-but-1-en-3-in-1-yl-3-[tris(pentafluorphenyl)boratyl]zirconium(IV) und Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconacyclo-1,1'-diphenylpentatrien (siehe Kapitel 3.4) mit Benzonitril oder *tert.*-Butylisonitril wird die Bildung analoger Insertionsprodukte nicht beobachtet.

²⁴ Die Zuordnung der Isomere erfolgte mit Hilfe von NOE-Experimenten.

Stattdessen werden irreversibel das Cumulen **31** und das Benzonitril- bzw. *tert.*-Butylisotrill-Tris(pentafluorphenyl)boran Addukt gebildet (**Abb. 5.9**). Auch wenn die Reaktionen bei tiefen Temperaturen, bei denen vorwiegend das Enin vorliegt, oder bei 60° C durchgeführt werden, ist keine Insertion zu beobachten. Die Bildung des Cumulens und des Bor-Adduktes ist offensichtlich unter diesen Bedingungen günstiger als der Insertionsprozeß.

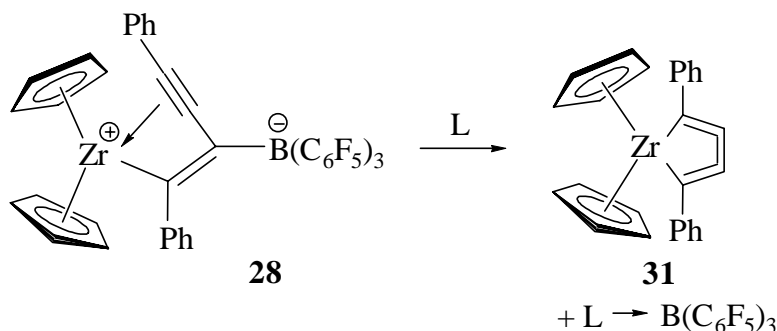


Abb. 5.9: Reaktion des Systems **28** mit L = Benzonitril bzw. *tert.*-Butylisotrill

Von Verbindung **47** wurden aus einer toluolischen Lösung röntgenfähige Einkristalle erhalten. **Abb. 5.10** zeigt die Struktur des Insertionsproduktes **47**. Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (No. 14) mit den Zellkonstanten $a = 15.418(1) \text{ \AA}$, $b = 17.350(1) \text{ \AA}$, $c = 19.133(1) \text{ \AA}$ und $\beta = 92.61^\circ$. Die Elementarzelle enthält vier Moleküleinheiten.

Der Metallocen-Iminoacyl-Substituent und der $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Rest befinden sich in einer *trans*-Anordnung bezüglich der *exo*-Methylencyclopropendoppelbindung (C3-C4). Die Bindungslängen zeigen die kreuzkonjugierte Struktur der Methylencyclopropeneinheit mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen im Ring (C1-C2 = 1.333(4) Å, C2-C3 = 1.398(4) Å, C1-C3 = 1.4254(4) Å) und der exocyclischen Doppelbindung (C3-C4 = 1.373(4) Å), die leicht verlängert ist. Der Dreiring stellt dabei kein gleichschenkeliges Dreieck dar, wie dies bei drei unterschiedlichen Substituenten auch zu erwarten ist.

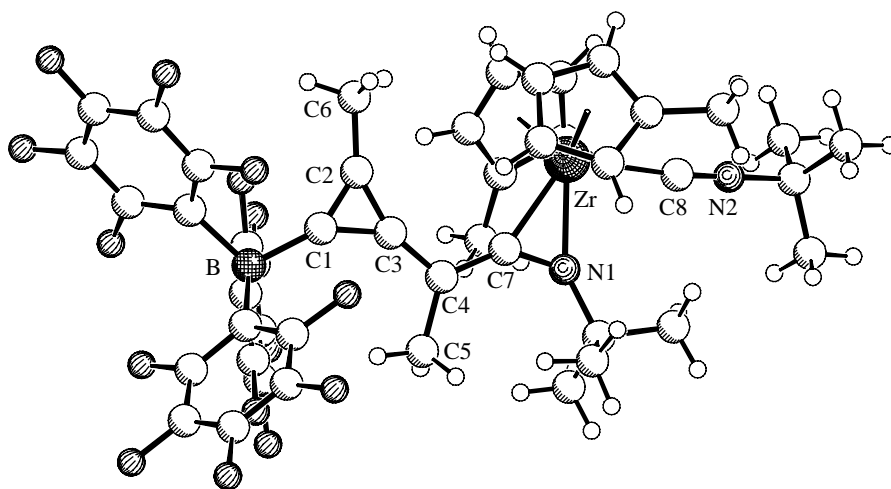


Abb. 5.10: Kristallstruktur der Verbindung **47**

Bei der Bindung C4-C7 handelt es sich mit 1.420 (4) Å um eine leicht verkürzte Einfachbindung. Diese ist ebenso wie die Torsion der C1-C2-C3-C4-Einheit gegenüber der Iminoacylgruppe ein Hinweis auf eine Unterbrechung der π -Bindungsebene und damit auf den Methylencyclopropencharakter der Verbindung. Die Verkürzungen der Einfachbindungen und die leicht verlängerten Doppelbindungen geben aber den Ansatz einer Cyclopropenyliumstruktur wieder.

Beim Vergleich dieser Struktur mit analogen Isonitrilinsertionsprodukt-Strukturen nach Ahlers⁴ fallen keine Unterschiede in dem Grundgerüst auf, auch dort liegt eine typische Methylencyclopropeneinheit mit leichtem Cyclopropenyliumcharakter vor.

Weiterhin erfolgte die Charakterisierung der Insertionsprodukte mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie in Lösung. Die Protonenspektren dieser Verbindungen sind bis auf die aus den Nitrilen bzw. Isonitrilen stammenden Gruppen sehr ähnlich und werden daher gemeinsam diskutiert. In Tabelle 5.2 sind die charakteristischen ¹H-NMR-Daten der dargestellten Insertionsprodukte zusammengefaßt.

Die Signale der Cyclopentadienylprotonen sind bei einer chemischen Verschiebung von etwa 5.5 ppm zu erkennen. Die Protonen der beiden Methylgruppen am Methylencyclopropengerüst zeigen unterschiedliche chemische Verschiebungen. Dabei hängt es von der insertierten Verbindung ab, die Protonen welcher Gruppe weiter tieffeldverschoben sind (siehe Tabelle 5.2). Auffällig ist, daß nach den Insertionen keine Koaleszenz-Phänomene der Cyclopentadienylliganden mehr beobachtet werden. Die in Kapitel 3.5 beobachteten Dynamiken der Enin-Betaine wurden auf eine eingeschränkte Rotation der B(C₆F₅)₃-Gruppe zurückgeführt, die durch sterische Wechselwirkungen eines Methylsubstituenten am Enin-Gerüst mit dem Borat verursacht wird. Durch die Insertion muß also eine Änderung der direkten Umgebung des Bor-Substituenten stattgefunden haben. Nur durch einen intramolekularen Ringschluß ist es möglich, daß sich die beiden Substituenten von dem B(C₆F₅)₃-Rest entfernt haben.

	5-H	6-H	RCp
41	1.85	1.41	5.39
43	1.80	1.26	5.49, 5.44
45 A	1.62	2.23	5.49
45 B	1.77	2.26	5.51
46 A	1.51	2.22	5.47, 5.42
46 B	1.43	2.26	5.48, 5.36
47	2.51	2.01	5.60, 5.57

Tabelle 5.2: ¹H-NMR-Daten (599.9 MHz) der Verbindungen **41** ([D₈]-Toluol, 298 K), **43** ([D₈]-Toluol, 298 K), **45** ([D₈]-Toluol, 213 K), **46** ([D₈]-Toluol, 213 K), **47** ([D₈]-Tetrahydrofuran, 300 K)

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
41	n. beob.	153.7	173.5	87.6	15.9	9.0	181.6
43	165.1 (br.)	147.8	154.2	86.4	16.8	9.5	180.2
45 A	166.0 (br.)	145.6	149.8	83.8	11.5	22.5	187.2
45 B	166.0 (br.)	145.5	147.9	82.1	11.5	21.3	187.2
46 A	163.9 (br.)	145.2	148.1	83.8	22.5	11.4	186.5
46 B	n. beob.	145.2	148.1	84.8	21.3	11.5	186.5
47	170.1 (br.)	147.2	158.8	84.7	22.9	11.5	205.1

Tabelle 5.3: ^{13}C -NMR-Daten (150.8 MHz) der Verbindungen **41** ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 298 K), **43** ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 298 K), **45** ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 213 K), **46** ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 213 K), **47** ($[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran, 300 K)

Charakteristischer als die Protonensignale sind die ^{13}C -NMR-Daten. Die Zuordnung der Kohlenstoffsignale gestaltet sich schwierig, da es sich fast nur um ipso-Kohlenstoffatome handelt. Mit Hilfe von GHSQC/GHMBC-NMR-Experimenten lassen sich die Signale zuordnen. In **Abb. 5.11** ist ein Ausschnitt aus dem GHMBC-Spektrum der Verbindung **45** dargestellt.

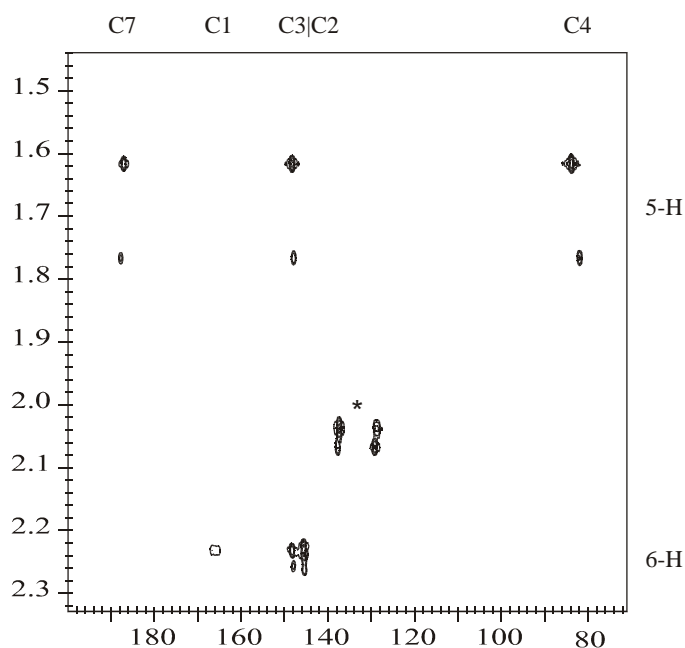


Abb. 5.11: GHMBC-Spektrum der Verbindung **45** ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 213 K)

In Tabelle 5.3 sind die charakteristischen Daten der Insertionsprodukte **41**, **43**, **45**, **46** und **47** dargestellt. Repräsentativ für diese Verbindungen wird hier nur das Methylencyclopropensystem **46 A** diskutiert.

Der Kohlenstoff C1 erscheint durch die Kopplung zum Boratom als breites Signal²⁵ bei 163.9 ppm, daher ist dieses Signal nicht in allen Fällen beobachtbar. Die anderen beiden

²⁵ B. Wrackmeyer, *Ann. Rep.NMR Spectrosc.* **1988**, 20, 61.

Dreiringkohlenstoffe gehen bei 145.2 und 148.1 ppm, der exocyclische Kohlenstoff C4 jedoch bei deutlich höherem Feld ($\delta = 83.8$) in Resonanz. Der Iminkohlenstoff C7 ist leicht detektierbar und ergibt ein Signal bei 186.5 ppm. Im Fall des Isonitrilinsertionsproduktes **47** ist der C7-Kohlenstoff bei noch tieferem Feld ($\delta = 205.1$) zu erkennen, was auf die direkte Bindung zum Zirconium zurückzuführen ist.

Betrachtet man die ^{11}B -NMR-Spektren so ist eine charakteristische Verschiebung des Signals zu beobachten. Während die Enin-Betaine eine typische Verschiebung von -13.6 ($w_{1/2} = 4$ Hz) und -13.3 ($w_{1/2} = 4$ Hz) besitzen, weisen die Insertionsprodukte eine Verschiebung von -17.3 bis -18.6 ppm mit einer Linienbreite von etwa 3 Hz auf. Der Bereich ist bei allen Verschiebungen typisch für ein tetravalentes Boratom, allerdings weist der Unterschied von mindestens 4 ppm auf eine gravierende Änderung in der Molekülgeometrie hin. Die entstandenen Systeme sind gespannter, sterisch weniger gehindert am Borat und verfügen über einen partiell aromatischen Charakter.

Auch die ^{19}F -NMR-Spektren der metallierten Methylencyclopropen-Verbindungen weisen deutliche Veränderungen auf. Die Enin-Betaine waren dadurch aufgefallen, daß sie einen interessanten dynamischen Effekt bezüglich der Rotationen um die Bor-Aromaten- und die Bor-Eningerüst-Bindungen aufweisen (Kapitel **3.5**). Im ausgefrorenen Zustand beobachtet man 15 Fluor-Signale, d. h. jedes vorhandene Fluoratom zeigt ein eigenes Signal. Dieser Effekt tritt bei den Insertionsprodukten nicht auf. Für alle ortho-, meta- und para-Fluoratome ist jeweils ein Signal (AA'BB'C-Spinsystem) zu erkennen, so daß die $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppe bezüglich der NMR-Zeitskala vollständig frei rotiert mit der Konsequenz, daß geometrisch eine Änderung stattgefunden haben muß. Damit bestätigt auch die ^{19}F -NMR-Spektroskopie die bisher erhaltenen Befunde, daß aus einem offenen metallierten Enin-Bor-Betain ein cyclisches metalliertes Triäfulven-Betain entstanden ist.

Neben der Röntgenstrukturanalyse ist die IR-Spektroskopie eine sehr gute Methode zur Bestimmung der Strukturen. Das Methylencyclopropen zeigt bei allen literaturbekannten Triäfulvenen die sehr charakteristische Banden bei etwa 1820 cm^{-1} (Ringschwingung im Cyclopropen) und 1510 cm^{-1} (exocyclische Doppelbindungsschwingung).⁶ Da kaum eine andere Verbindungsklasse über beide Banden in diesen Bereichen verfügt, kann selbst bei stark verunreinigten Produkten eine eindeutige Aussage über die Bildung der Methylencyclopropene getroffen werden. Für die Insertionsprodukte können im IR-Spektrum jeweils die beiden Banden beobachtet werden. Die Koordination eines Äquivalentes Nitril bzw. Isonitril an das Zirconiumzentrum wird durch das Vorhandensein der typischen Valenzschwingung für Nitrile bei etwa 2250 cm^{-1} bestätigt. Charakteristisch für die Tris(pentafluorphenyl)gruppe sind die Banden bei etwa 1640 , 1360 , 1260 , 1090 und 970 cm^{-1} .

5.3 Hydrolyse der Insertionsprodukte

Die im vorherigen Abschnitt 5.2 vorgestellten Untersuchungen haben gezeigt, daß es durch einfache metallorganische Reaktionen in wenigen Schritten möglich ist, ein metalliertes Methylcyclopropen aufzubauen. Bei der Hydrolyse dieser Verbindungen entstehen metallfreie, betainische Dreiring-Strukturen, die in ihrem Charakter zwischen den Methylcyclopropenen und Cyclopropenyliumverbindungen liegen.^{4, 26} In **Abb. 5.12** sind die beiden mesomeren Grenzformen des Triäfulvensystems dargestellt.

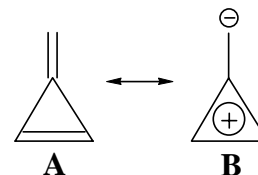


Abb. 5.12: Mesomerie des Triäfulvens

Im folgenden werden zunächst typische Vertreter dieser beiden Substanzklassen gegenübergestellt. Weiterhin sind einige Übergangsformen bekannt, die zwischen den beiden extremen Mesomerformen **A** und **B** einzuordnen sind.

Die Chemie der Methylcyclopropene ist umfassend untersucht worden.²⁷ Allerdings sind viele Vertreter dieser Verbindungsklasse hochreaktiv und die einfachste Verbindung dieser Art, das unsubstituierte Methylcyclopropen, galt lange Zeit aufgrund seiner hohen Autopolymerisationstendenz als rein hypothetische Verbindung. 1984 gelang es jedoch *Billups* zum ersten mal, diese schwierig zu handhabende Substanz darzustellen und eindeutig zu charakterisieren (**Abb. 5.13**).²⁸ Um stabile Derivate darzustellen, sind geeignete Substituenten nötig, die durch ihren stabilisierenden Einfluß sowie durch sterische Effekte eine Polymerisation verhindern.

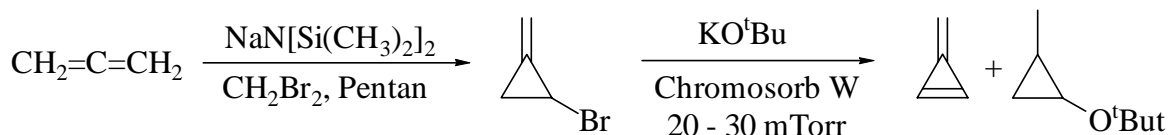


Abb. 5.13: Darstellung der unsubstituierten Methylcyclopropens nach *Billups*

Bei den Cyclopropenylium-Verbindungen handelt es sich um die kleinstmöglichen Hückelaromaten, die durch große Substituenten zusätzlich stabilisiert werden können.^{5, 6} So sind das Triisopropyl- (**Abb. 5.14**) und das Tricyclopropylcyclopropenylium-Kation selbst in wäßriger Lösung stabil. Es handelt sich bei den Cyclopropenylium-Verbindungen um rein kationische Systeme, die über ein getrennt vorliegendes Anion verfügen. Ihre ionische Natur macht diese Salze so reaktiv, daß sie in Abwesenheit stabilisierender und sterisch

²⁶ S. Venne-Dunker, Diplomarbeit, Münster 1998.

²⁷ a) T. Eicher, J. L. Weber, *Top. Curr. Chem.* **1975**, 57, 1; b) T. C. Shields, P. D. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5425; c) I. S. Krull, P. F. D'Angeleo, E. Heyda, P. O. Schissel, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 771; d) O. L. Chapman, *Pure Appl. Chem.* **1974**, 40, 511; e) W. E. Billups, A. J. Blakeney, N. A. Rao, J. D. Buynak, *Tetrahedron* **1981**, 37, 3215; f) A. Weber, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 774.

²⁸ W. E. Billups, L.-J. Lin, E. W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3698.

anspruchsvoller Substituenten kinetisch instabil sind. Weiterhin bedingt ihr polarer Charakter eine geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und begrenzt dadurch ihren Einsatz in der organischen Synthese. Es wäre deshalb wünschenswert, Zugang zu aromatischen carbocyclischen Dreiringssystemen zu finden, die sowohl stabil als auch gut löslich sind.

Neben diesen sind auch Verbindungen bekannt, die zwischen den beiden extremen Resonanzstrukturen des Methylencyclopropens und der Cyclopropenyliumverbindung liegen. Hier sind besonders die Cyclopropenone⁹ und die Calicene¹⁰ zu nennen, die schon in Kapitel 5.1 erwähnt wurden. Die Stabilität dieser Verbindungen ist auf ihren teilaromatischen Charakter zurückzuführen.

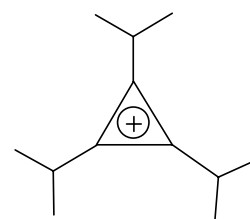


Abb. 5.14: Triisopropylcyclopropenylium-Kation

Somit wäre es interessant einen Zugang zu Substanzen zu finden, die eine Methylencyclopropenstruktur mit hohem Cyclopropenylium-Charakter besitzen. Die oben genannten Hydrolyseprodukte von Nitrilinsertionen zeigen die gewünschte Stabilisierung der positiven Ladung des Dreiringes sowohl durch die angebundene Olefin-Einheit als auch über die Aminofunktion.

Die Hydrolyse der Insertionsprodukte **41**, **43**, **45**, **46** und **47** mit einem Überschuß an Methanol erfolgt analog zu den von Ahlers⁴ beschriebenen Reaktionen in Toluol und führt in allen Fällen zu den gleichen Hydrolyseprodukten **48** und **49**. Unmittelbar nach der Zugabe des Methanols wird die vorher trübe Suspension eine klare Lösung. Im Fall des Isonitrilinsertionsproduktes **47** muß die Reaktionsmischung für 10 Minuten auf 50-70° C erhitzt werden, bis eine klare Lösung entstanden ist. Das Erwärmen ist erforderlich, um die Verbindung in Lösung zu bringen und damit die Hydrolyse einzuleiten.

Nach dem Rühren über Nacht werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen, um die metallischen Hydrolyseprodukte unlöslich zu machen. Nach dem Trocknen wird der Feststoff in Toluol aufgenommen und filtriert, gegebenenfalls über Kieselgel. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und erneut

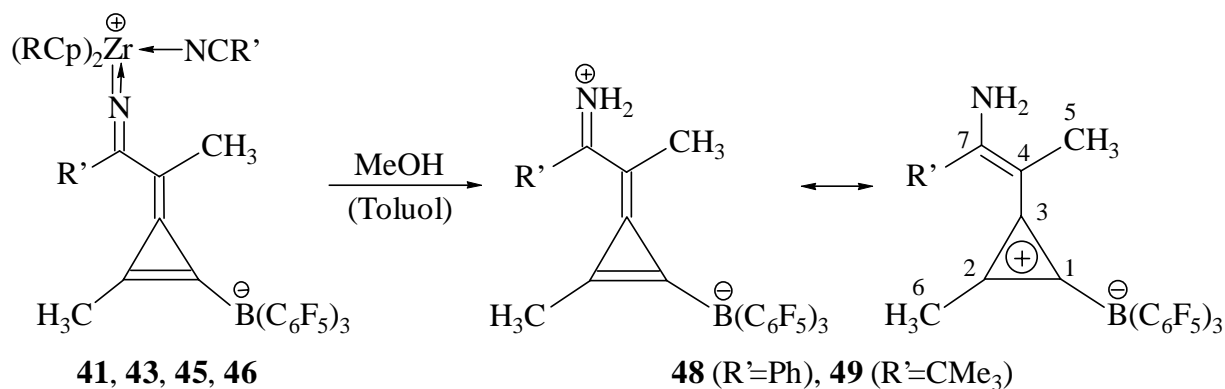


Abb. 5.15: Hydrolyse der Nitrilinsertionsprodukte (R = H, Me, R' = Ph, CMe₃)

mit Pentan gewaschen. Die Hydrolyseprodukte werden in Form weißer oder gelblicher, luft- und wasserstabiler Pulver in 61-78 % Ausbeute erhalten. **Abb. 5.15** zeigt schematisch die Hydrolysereaktion der Nitrilinsertionsprodukte.

Bei der Hydrolyse des Isonitrilinsertionsproduktes **47** wird, wie auch schon von *Ahlers*⁴ berichtet wurde, die Bildung von zwei Isomeren **A** und **B** beobachtet (**Abb. 5.16**). Die Isomere stehen dabei in einem thermodynamischen Gleichgewicht miteinander. In Benzol liegen das Isomer **A** und **B** in einem Verhältnis von 7 : 1 vor.

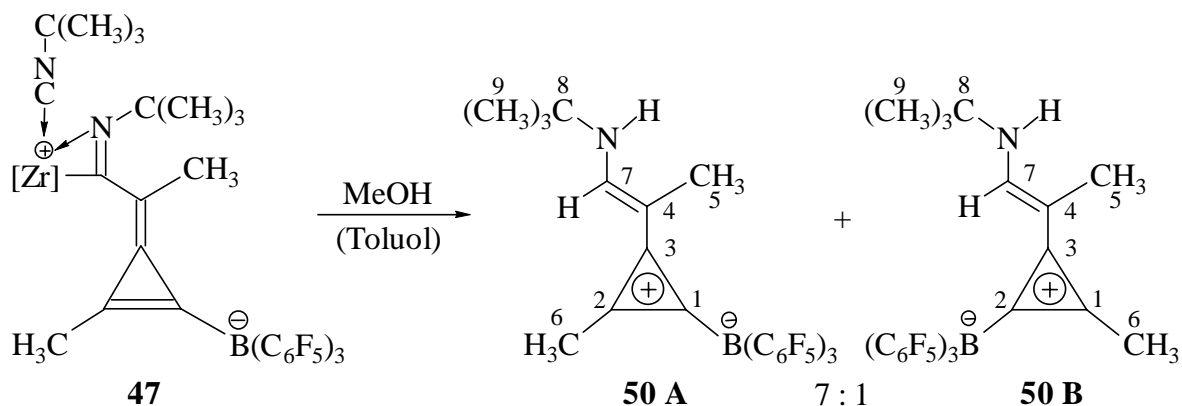


Abb. 5.16: Hydrolyse des Isonitrilinsertionsproduktes **47**

Die Strukturen der Hydrolyseprodukte **48** und **50** wurden bereits von *Ahlers* untersucht. Vom Hydrolyseprodukt **49** gelang es in dieser Arbeit röntgenfähige Einkristalle zu erhalten (**Abb. 5.17**). Die Verbindung **49** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ (No. 29). Die Zellparameter betragen $a = 27.060$ (1) Å, $b = 10.539$ (1) Å, $c = 23.135$ (1) Å, und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Pro Elementarzelle sind acht Moleküle enthalten.

Als wesentliches Strukturmerkmal besitzt die Verbindung ein zentrales Methylcyclopropengerüst, das durch die Kohlenstoffatome C1 – C4 aufgespannt wird. An den Dreiring sind eine Methylgruppe und der chirale Tris(pentafluorphenyl)boran-Rest gebunden. Das *exo*-Kohlenstoffatom C4 trägt als Substituenten eine Methylgruppe und die aus dem Nitril stammende Amin-Einheit. Bezüglich der *exo*-Doppelbindung ist eine *cis*-Anordnung zu beobachten.

Ein ideales Cyclopropenylkation sollte für alle drei Seiten gleiche Bindungslängen besitzen mit einem Wert von 1.373 Å.^{5, 6} Die Bindungslängen im Dreiring des Moleküls **49** betragen jedoch 1.320 (10) Å (C1-C2), 1.396 (10) Å (C1-C3) und 1.360 (11) Å (C2-C3). Für einen Dreiring, der drei verschiedene Substituenten trägt, kann jedoch kein exakt gleichseitiges Dreieck erwartet werden. Die Bindung C3-C4 ist mit 1.412 Å etwas kürzer als eine typische Einfachbindung mit etwa 1.54 Å. Befindet sich eine Einfachbindung jedoch zwischen zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, so verkürzt sich der Abstand auf 1.46 Å.¹³ Dies bestätigt, ebenso wie der Bindungsabstand C4-C7 (1.383 Å), der sehr ähnlich zu

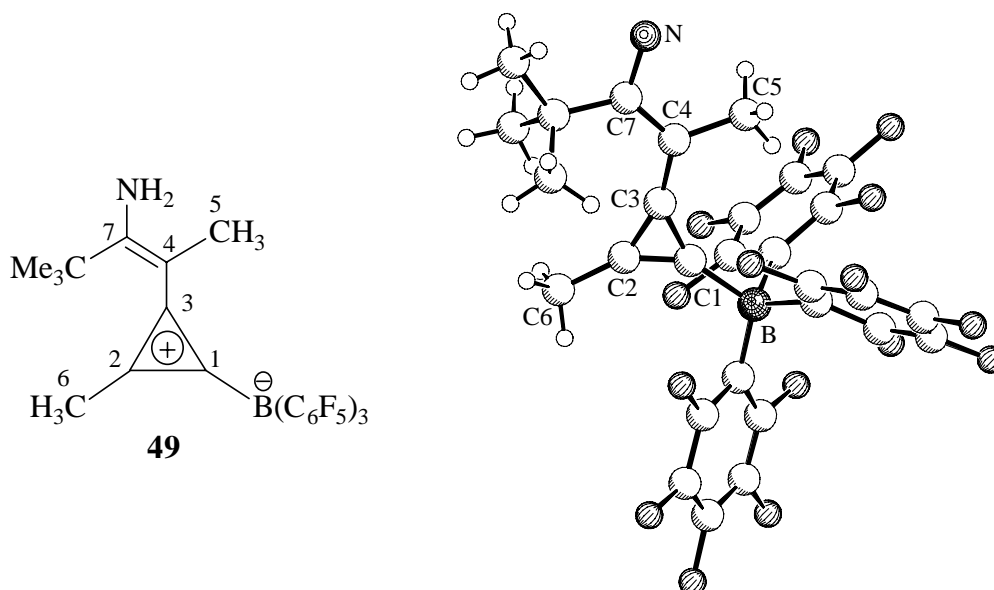


Abb. 5.17: Kristallstruktur der Verbindung **49**

den Abständen im Dreiring ist, den starken Cyclopropenylum-Charakter der Verbindung **49**. Da auch die Bindung C7-N etwas verkürzt gegenüber einer typischen Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung ist, erstreckt sich die π -Elektronenebene offenbar durch Konjugation im Molekül bis zur Amineinheit. Damit wird ein wichtiges Kriterium aromatischer Verbindungen bestätigt: Die Resonanzfähigkeit, die zur Stabilität führt. Da die *exo*-Methylcyclopropenbindung eher einer Einfachbindung entspricht, sollte eine Rotation um diese Bindung möglich sein. Diese Vermutung wird im weiteren Verlauf mittels dynamischer $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie genauer untersucht.

Über die NMR-Charakteristika der Cyclopropenylum-Kationen ist schon in den sechziger Jahren viel publiziert worden, insbesondere auf dem Gebiet der Protonen-Resonanz, da eine weitgehend lineare Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung aromatischer Protonen und der π -Elektronendichte pro Kohlenstoffatom des jeweiligen aromatischen Systems abgeleitet werden kann.²⁹ Allerdings verfügen alle Cyclopropenylum-Verbindungen, die in dieser Arbeit synthetisiert wurden, über kein direkt am Dreiring befindliches Proton, so daß in diesem Fall keine Analogieschlüsse zu den genannten Arbeiten gezogen werden können. *Breslow* hat 1967 durch Kernresonanzspektroskopie gezeigt, daß alle Cyclopropenylumsalze, unabhängig von der Art der Substituenten am Dreiring, eine ähnliche Ladungsverteilung besitzen.⁵

²⁹ a) T. Schaefer, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 966; b) H. Spiess, A. S. Kende, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1882; c) R. Breslow, H. Höver, H. W. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3168; d) R. Breslow, J. T. Groves, G. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5048; e) R. Breslow, H. Höver, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2651; f) D. G. Farnum, G. Mehta, R. G. Silberman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5048.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
48	178.3	159.2	167.3	90.2	14.1	10.1	168.1
49	178.2	156.2	161.4	85.1	11.4	16.6	176.1
50 A	n. beob.	171.2	163.9	86.0	9.9	8.3	154.2
50 B		175.0	165.2	89.0	10.2	9.6	153.3

Tabelle 5.4: Einige ^{13}C -NMR-Daten der Cyclopropenylumverbindungen **48** ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 150.8 MHz, 298 K), **49** und **50** ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 150.8 MHz, 298 K)

Zunächst soll nun auf die Charakteristika der ^{13}C -NMR-Spektroskopie eingegangen werden. Eine detaillierte Besprechung der ^1H -NMR-Spektren erfolgt im Zuge der dynamischen Eigenschaften dieser Verbindungen. Die exakte Zuordnung der Kohlenstoffsignale gestaltet sich relativ schwierig, da alle charakteristischen Signale von ipso-Kohlenstoffatomen stammen. Die hohe Relaxationszeit dieser Kohlenstoffatome erfordert hohe Aquisitionszeiten. Mit Hilfe von ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$)-GHSQC/GHMBC-Experimenten lassen sich die Signale jedoch problemlos zuordnen. Die ^{13}C -NMR-Daten der Hydrolyseprodukte **48**, **49** und **50** sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt. Da die Verbindungen **48** und **50** schon bekannt sind, wird hier nur Verbindung **49** genauer charakterisiert.

Das Signal des Kohlenstoffatoms C1 ist aufgrund der Nachbarschaft des Boratoms stark verbreitert¹² und bei 178.2 ppm zu erkennen. Die beiden anderen Dreiringkohlenstoffe C2 und C3 liefern Signale bei 156.2 und 161.4 ppm. Die Lage der Signale bei tiefem Feld korreliert mit dem aromatischen Charakter des Dreirings.³⁰ Das exocyclische Kohlenstoffatom C4 führt zu einem Signal bei einer chemischen Verschiebung von 85.1 ppm. Bei 176.1 ppm ist das Signal für den aus dem Nitril stammenden Amino-Kohlenstoff C7 zu erkennen. Die $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Kohlenstoffatome zeigen im üblichen Bereich zwischen 148 und 137 ppm Resonanz. Für jedes Fluor-gebundene Kohlenstoffatom ist im Spektrum aufgrund der Fluorkopplungen ein charakteristisches Aufspaltungsmuster zu erkennen, ein großes Dublett ($^1\text{J}(^{19}\text{F}/^{13}\text{C})$) das seinerseits auf Grund von $^{19}\text{F}/^{13}\text{C}$ -Fernkopplungen zu einem Multiplett aufspaltet. Das Signal des ipso-Kohlenstoffatoms vom Borat ist aufgrund der Quartetaufspaltung vom Bor¹² und durch Fernkopplung mit den Fluoratomen verbreitert und bei 120.5 ppm zu erkennen. Für die beiden Methylgruppen-Kohlenstoffe C5 und C6 findet man Signale bei 11.4 und 16.6 ppm. Die aus dem Nitril stammende *tert.*-Butylgruppe führt zu einem Signal für die drei Methylgruppen bei 28.1 ppm und für den quartären Kohlenstoff bei 36.6 ppm.

Ein Vergleich mit Literaturdaten ist schwierig, da die meisten Veröffentlichungen zu Cyclopropenylum-Kationen aus den 60er Jahren stammen, in denen Routine- ^{13}C -NMR-Messungen noch nicht durchgeführt wurden. Im Jahr 1994 veröffentlichten *Prakash* und *Olah* einen Artikel über die selektive elektrochemische Trimethylsilylierung von

³⁰ H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *^{13}C -NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1984.

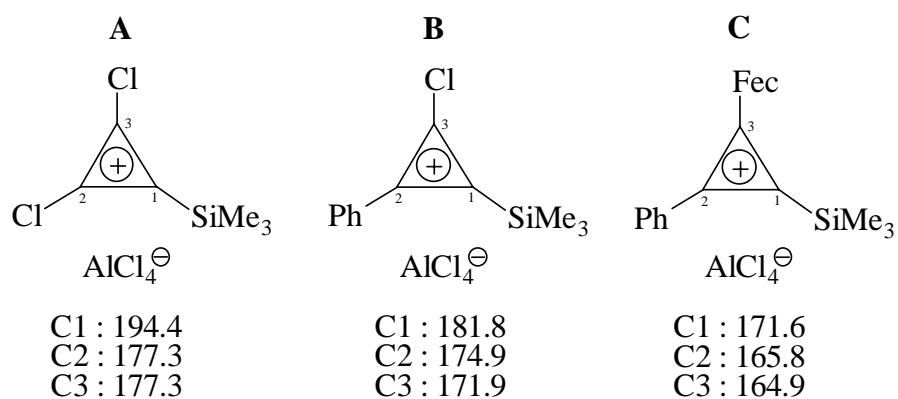


Abb. 5.18: ^{13}C -NMR-Daten einiger Cyclopropenylkationen nach Prakash und Olah (Fec = Ferrocenyl)

Tetrachlorocyclopropen, in dem die entsprechenden NMR-Daten angegeben sind (**Abb. 5.18**).³¹ Das System **C** hat bezüglich der Elektronegativität der Substituenten die größte Ähnlichkeit mit den Hydrolyseprodukten und die beste Übereinstimmung der ^{13}C -NMR-Daten. Da es sich bei der Verbindung **C** um eine reine Cyclopropenylkationenstruktur handelt, bestätigt dies den starken Cyclopropenylkationencharakter der Hydrolyseprodukte.

Betrachtet man die ^{11}B -NMR-Spektren der Cyclopropenylkationen, so stellt man eine charakteristische Verschiebung bei -19.0 (**48**), -18.4 (**49**) und -18.3 (**50**) ppm mit sehr geringen Linienbreiten ($w_{1/2} = 3$ Hz) für das Boratylfragment fest. Der Bereich ist typisch für ein tetravalentes Boratom und sehr ähnlich zu den metallierten Ausgangsverbindungen.

In den ^{19}F -NMR-Spektren beobachtet man jeweils ein Multiplett (AA'BB'C-Spinsystem) für die ortho-, para- und meta-Fluoratome. Daher kann bezüglich der NMR-Zeitskala auf eine freie Rotation der $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppe geschlossen werden, was bei den Enin-Betainen nicht der Fall ist. Die ^{19}F -NMR-Spektren ebenso wie die ^{11}B -NMR-Spektren weisen auf die Analogie der geometrischen Struktur der Cyclopropenylkationenverbindungen und der metallierten Methylcyclopropene hin.

Die Vollständigkeit der Hydrolyse kann anhand der NH_2 -Valenzschwingungs-Banden bei etwa 3520 und 3420 cm^{-1} überprüft werden. Weiterhin fehlen nach der Hydrolyse die Banden für die Valenzschwingung der koordinierenden Nitrile ($\tilde{\nu} \approx 2256\text{ cm}^{-1}$) und der Metalloceneinheit ($\tilde{\nu} \approx 1824, 1514, 1018, 806\text{ cm}^{-1}$). Bei etwa 1810 und 1420 cm^{-1} finden sich die beiden für eine Methylcyclopropenstruktur charakteristischen Banden, die der Deformations-Ringschwingung und der exocyclischen Doppelbindung entsprechen. Dies bestätigt den Mesomeriecharakter der Hydrolyseprodukte, der die Struktur zwischen der eines reinen Cyclopropenylkationen-Betains und eines reinen Methylcyclopropens einzuordnen ist. Die IR-Spektroskopie stellt allerdings keine erschöpfende Methode zur Abschätzung des aromatischen Dreiringcharakters dar.

³¹ G. K. S. Prakash, H. A. Buchholz, D. Deffieux, G. A. Olah, *Synlett* **1994**, 10, 819.

	R'	δ 5-H	δ 6-H	δ NH ₂ bzw. NH	δ R bzw. R'
48	Ph	1.45	1.00	3.68, 3.95	6.90-6.40
49	CMe ₃	1.54	1.99	4.92, 4.14	0.57
50A	CMe ₃	1.15	1.76	4.58	0.62
50B		1.37	1.72	4.62	0.59

Tabelle 5.5: Ausgewählte Daten der ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **48**, **49** (200.1 MHz, 300 K) und **50** (599.9 MHz, 298 K) in [D₆]-Benzol bei Raumtemperatur

¹H-NMR-Spektroskopie und Dynamik

Betrachtet man die ¹H-NMR-Spektren der Hydrolyseprodukte, so ergeben sich für die verschiedenen Nitrilinsertionsprodukte ähnliche chemische Verschiebungen (Tabelle 5.5). Es werden jeweils zwei Singulets für die beiden Methylgruppen am Grundgerüst bei hohem Feld beobachtet. Die NH₂-Gruppe der Verbindungen **48** und **49** erscheint in Form zweier breiter Singulets zwischen 5.0 und 3.5 ppm.

Das Singulett für die NH-Gruppe von **50** ist für die beiden Isomere bei 4.58 bzw. 4.52 ppm zu beobachten, das Proton am C7 geht bei hohem Feld entsprechend seines imidischen Charakters bei 7.33 bzw. 6.78 ppm in Resonanz. Für die Methylgruppen der *tert.*-Butylgruppen ist je ein Singulett zu erkennen. Das Isomerenverhältnis beträgt in [D₆]-Benzol bei 298 K **A** : **B** = 7 : 1. Ahlers hat in seiner Arbeit berichtet,⁴ daß bei höheren Temperaturen (360 K) die beiden Isomere innerhalb der NMR-Zeitskala nicht mehr zu unterscheiden sind. Bei höheren Temperaturen sollte somit eine vollständig freie Drehbarkeit um die Methylencyclopropendoppelbindung (C3-C4) vorliegen. Die Energiebarriere für die Rotation um die C3-C4-Bindung beträgt 17.4 kcal/mol (Abb. 5.19). Es ist offensichtlich, daß die hydrolysierten Isonitril-Insertionsprodukte einen stark betonten Cyclopropenylium-Charakter besitzen. Die damit einhergehende Rotation um die *exo*-Doppelbindung ist also grundsätzlich bei allen Hydrolyse-Dreiringen möglich, wird jedoch nur beobachtet, wenn der an C7 gebundene Rest eine gewisse Größe nicht überschreitet, wird also durch sterische Faktoren beeinflusst.

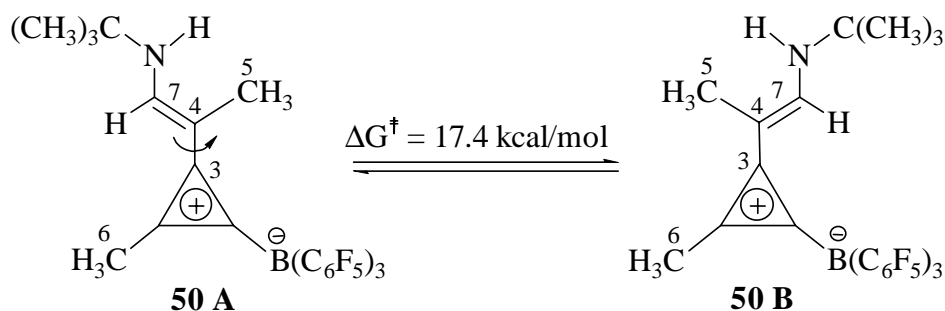


Abb. 5.19: Rotation um die *exo*-Doppelbindung bei Verbindung **50**

	T_c / K	$\Delta\nu / \text{Hz}$	$\Delta G^\ddagger / \text{kcal mol}^{-1}$
48	306	81 (263 K)	15.4
49	323	84 (253 K)	15.6

Tabelle 5.6: Rotationsbarrieren der Hydrolyseprodukte **48** und **49**
(an der NH_2 -Gruppe in $[\text{D}_8]$ -Toluol, 200.1 MHz)

Nimmt man die ^1H -NMR-Spektren von den Verbindungen **48** und **49** bei verschiedenen Temperaturen auf, so beobachtet man ein anderes Verhalten.^{4, 13} Bei tiefen Temperaturen beobachtet man zwei Singulets für die beiden NH-Protonen, die bei höherer Temperatur breit werden und bei weiterer Temperaturerhöhung koaleszieren und schließlich äquilibrieren. Die Aktivierungsbarriere der Dynamik kann mit Hilfe der *Guttowsky-Holm*-Beziehung abgeschätzt werden (Gl. 3.1, Kapitel 3.5). In Tabelle 5.6 sind die Koaleszenztemperaturen und die Rotationsbarrieren der beiden Hydrolyseprodukte dargestellt. Das Lösungsmittel hat auf die Rotationsbarrieren kaum Einfluß, so wird die Barriere für Verbindung **48** in $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan und $[\text{D}_8]$ -Toluol zu 14.8 und 15.4 kcal mol^{-1} bestimmt.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, daß die Hydrolyseprodukte einen deutlichen Cyclopropenylium-Charakter besitzen. In einem solchen Fall sollte am Stickstoff keine Iminium- sondern eine Enamin-Struktur vorliegen, bei der eine freie Rotation um eine Einfachbindung zu beobachten ist (Abb. 5.20). Die in diesen Cyclopropenylium-Derivaten auftretende Dynamik wird durch die Rotation um die C-N-Bindung verursacht. Im Fall eines sehr starken C=N-Doppelbindungscharakters sind die beiden NH-Protonen diastereotop (im Idealfall ein AB-Spinsystem), werden aber bei tiefen Temperaturen nur als breite Singulets beobachtet. Bei höheren Temperaturen ist die Rotation zu schnell, um die beiden Protonen in der NMR-Zeitskala zu unterscheiden. Je ausgeprägter der Cyclopropenylium-Anteil an der Struktur der Betaine wäre, desto ausgeprägter müßte die Einfachbindung und um so niedriger die Rotationsbarriere um die C-N-Bindung sein.

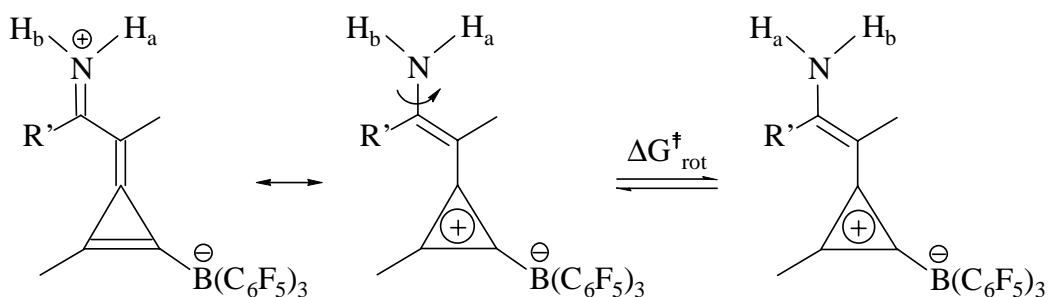


Abb. 5.20: Rotation um die C-N-Bindung

Beim Vergleich mit literaturbekannten Rotationsbarrieren einiger Amine und Enamine³² ergeben sich für die hier beschriebenen Systeme ($\Delta G^\ddagger = 15.4; 15.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) Hinweise auf eine starke Enaminstruktur und damit in Übereinstimmung mit den anderen erhaltenen Daten einen ausgeprägten Cyclopropenylmethylcharakter der Hydrolyseprodukte. Analoge Ergebnisse wurden auch für andere hydrolysierten Insertionsprodukte beschrieben.^{4, 13}

Durch die beschriebene metallorganische Templatsynthese können somit Aminofunktionalisierte Dreiring-Betaine hergestellt werden. Aus den NMR-Daten und den Röntgenstrukturdaten ist ersichtlich, daß die dargestellten Verbindungen einen ausgeprägten Cyclopropenylmethylcharakter besitzen, aber durch den betainischen Charakter nicht ionisch sind. Die ¹H-NMR-Spektren weisen eine temperaturabhängige Dynamik auf, die die Rotationsbarriere um die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung widerspiegelt.

5.4 Betrachtungen des Mechanismus der Insertionsreaktionen mittels NMR-Experimenten

Insertionen von Alkinen in die Metall-C(sp²)-Bindung sind in der Literatur selten erwähnt worden. Daß sie sogar intramolekular verlaufen, kann als äußerst ungewöhnlich betrachtet werden. Bei Lanthanoiden stellte *Teuben*³³ ein ähnliches Reaktionsverhalten bei der Umsetzung eines silylalkylierten Lanthanocenes mit zwei Äquivalenten eines Alkins fest. Wie in **Abb. 5.21** dargestellt, wird dabei zunächst der silylierte Alkylrest durch einen Alkinylsubstituenten ersetzt. Anschließend insertiert das zweite Alkin unter Ausbildung eines Alkenylmetalocens in die Metall-C(sp³)-Bindung. Die Dreifachbindung in diesem Lanthanocen insertiert nun intramolekular in die Metall-C(sp²)-Bindung und es bildet sich als Endprodukt nach einer σ -Bindungsmetathese ein Methylencyclobuten.

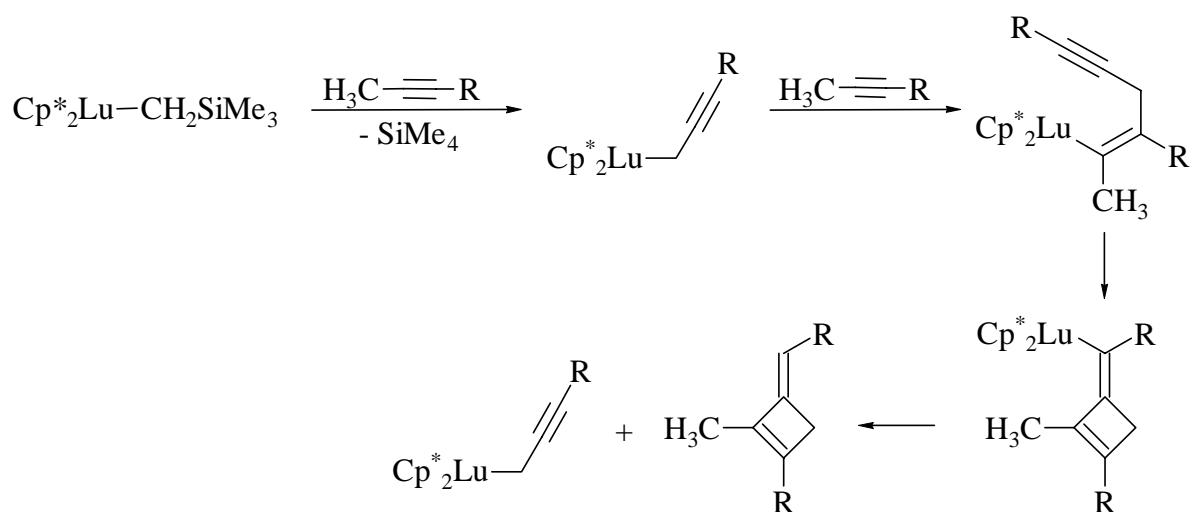


Abb.5.21: Intramolekulare Alkininsertion nach *Teuben*

³² a) K. Müller, F. Previdoli, H. Desilvestro, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2497; b) J. E. Anderson, D. Casarina, L. Lunazzi, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3141; c) A. Mannschreck, U. Koelle, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *10*, 863.

³³ H. J. Heeres, A. Heeres, J. H. Teuben, *Organometallics* **1990**, *9*, 1508.

Die literaturbekannten Nitrilinsertionen verlaufen normalerweise 1,2-selektiv², wobei das Zirconium durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff zusätzliche Stabilisierung erfährt. Auch die genannten Umsetzungen der Enin-Betaine mit Nitrilen erfolgen wie erwartet als 1,2-Insertionen. Allerdings muß zuvor eine Cyclisierungsreaktion stattgefunden haben. Diese Cyclisierung des Enin-Betains **X** ist durch eine intramolekulare Insertion der koordinierenden Dreifachbindung in die Metall-C(sp²)-Bindung zu erklären. Wie in **Abb. 5.22** dargestellt, liegt das Enin-Metallocen-Bor-Betain **X** im Gleichgewicht mit dem durch Cyclisierung entstandenen Methylencyclopropen-System **XVI** vor, wobei die Gleichgewichtslage jedoch nahezu vollständig auf der Seite des Betains **X** ist, da hier das Metallzentrum zusätzlich durch Koordination eines Alkins stabilisiert wird. Obwohl die Bildung des Dreiringisomers offenbar stark endotherm ist, handelt es sich bei dem Methylencyclopropen-Betain **XVI** um die reaktivere Form, die durch Zugabe eines geeigneten Insertionsreagenzes zunächst durch Koordination abgefangen werden kann, wobei sich Spezies **XVII** bildet. Durch anschließende Insertion des Nitrils in die Metall-C(sp²)-Bindung, wird das Methylencyclopropen-System **XVI** dem Gleichgewicht entzogen. Das durch Insertion gebildete Triafulven **XVIII** wird durch ein zweites Äquivalent Nitril stabilisiert, wobei sich die isolierbaren Insertionsprodukte **XIX** bilden.

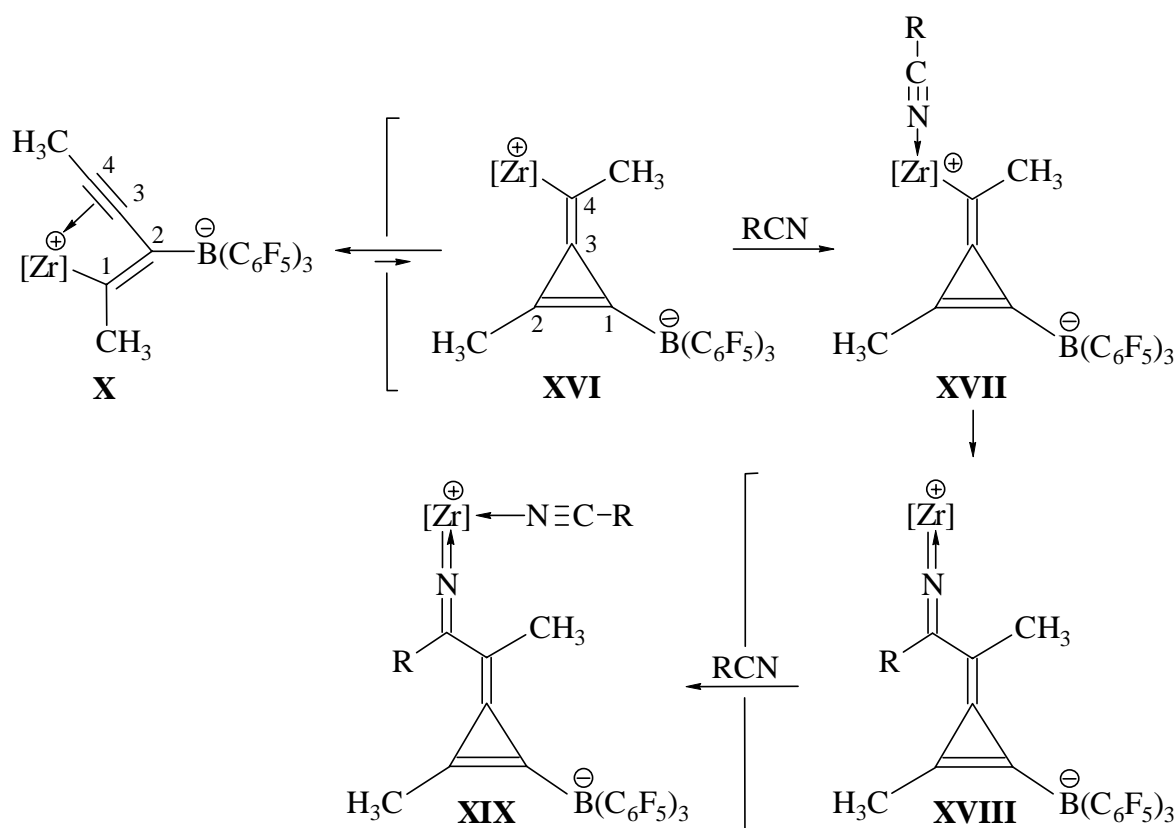


Abb. 5.22: Postulierter Mechanismus der Nitrilinsertion mit $[Zr] = Cp_2Zr$, $(MeCp)_2Zr$ und $R = Ph$, CMe_3 .^{4, 13}

Ein ganz ähnlicher Mechanismus kann für die Insertion von Isonitrilen z. B. *tert.*-Butylisonitril angenommen werden (**Abb. 5.23**). Das dabei erhaltene Insertionsprodukt besitzt eine η^2 -Imino-acyl-Anbindungsstelle zum Zirconium.

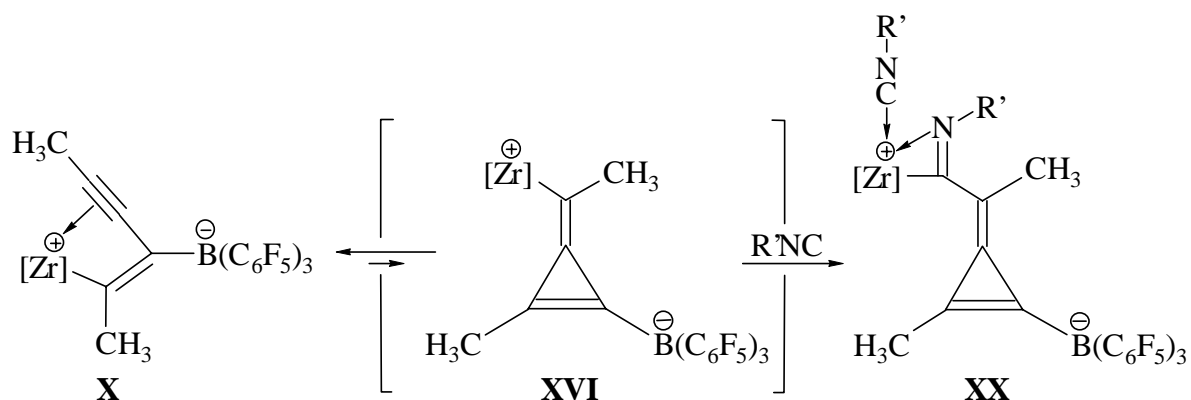


Abb. 5.23: Ausschnitt des postulierten Mechanismus zur Bildung der Isonitril-Insertionsprodukte ($[Zr] = Cp_2Zr, (MeCp)_2Zr$ und $R = CMe_3$).

Da die in den **Abb. 5.22** und **5.23** angegebenen Mechanismen auf der Struktur des erhaltenen Insertionsproduktes beruhen, ist von Interesse, ob mittels ein- und zwei-dimensionaler NMR-Experimente und theoretischer Berechnungen (Kapitel 5.5) genauere Informationen über den Reaktionsverlauf erhalten werden können, insbesondere bezüglich der postulierten Intermediate.

Die NMR-Versuche werden wie folgt durchgeführt: Geringe Mengen³⁴ des Enin-Betains **26** oder **27** werden in ein NMR-Rohr eingewogen, in $[D_8]$ -Toluol gelöst und auf $-78^\circ C$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden zwei Äquivalente des entsprechenden Nitrils zugegeben. Es wird einmal geschüttelt und unmittelbar bei $-60^\circ C$ NMR-spektroskopisch untersucht. Anschließend wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die Bildung des jeweiligen Insertionsproduktes beobachtet.

Bei der Umsetzung der Enin-Betaine **26** und **27** mit Benzonnitril wird im NMR-Spektrum bei $-60^\circ C$ die Bildung der Addukte **40** und **42** beobachtet (**Abb. 5.24**), bei denen ein Äquivalent Benzonnitril an das Zirconiumzentrum koordiniert, wobei die Koordination des Alkins zum Zirconium aufgehoben wird (vgl. **Abb. 5.2** in Kapitel 5.1).

Die Identifizierung der Addukte erfolgt mittels ein- und zwei-dimensionaler NMR-Spektroskopie. In Tabelle 5.7 und 5.8 sind ausgewählte 1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Zwischenstufen **40** und **42** zusammen aufgeführt, zum Vergleich sind ausgewählte Daten des Betains **26** mit angegeben. Da sich die Verbindungen **40** und **42** in den chemischen Verschiebungen sehr ähnlich sind, wird hier repräsentativ das Addukt **40** diskutiert.

Im 1H -NMR-Spektrum sind keine großen Unterschiede zum Enin-Betain **26** in den chemischen Verschiebungen festzustellen. So wird bei Verbindung **40** jeweils ein Singulett

³⁴ Geringe Mengen (etwa 5 mg) sind notwendig, da durch die schlechte Löslichkeit der Enin-Betaine sonst ein Niederschlag auftreten würde, der die Messungen behindert und die Stöchiometrie der Reaktionen verändert.

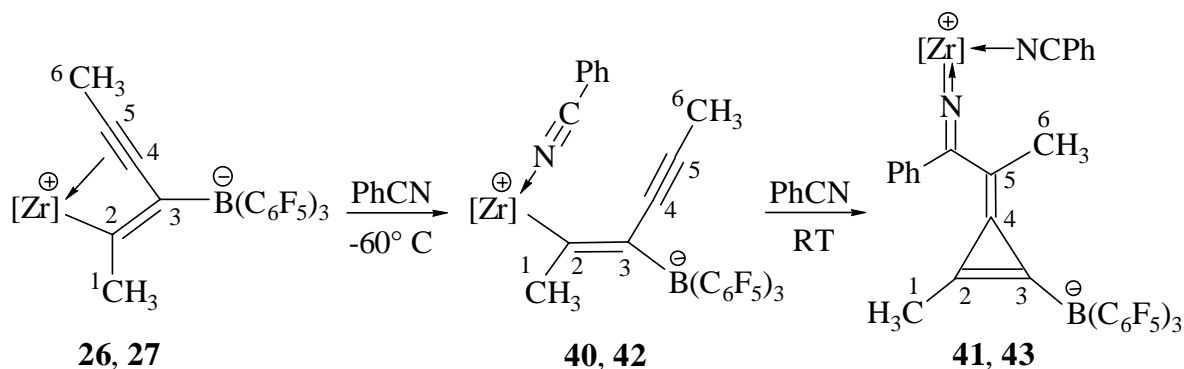


Abb. 5.24: Reaktion von Enin-Betain **26** ([Zr] = Cp₂Zr) bzw. **27** ([Zr] = (MeCp)₂Zr) mit Benzonitril (zur besseren Übersicht ist die Numerierung der Methylcyclopropene verändert)

für die Protonen der beiden Methylgruppen am C1 und C6 bei 1.96 und 1.24 ppm erhalten. Die beiden Singulets für die beiden diastereotopen Cyclopentadienylringe sind im Vergleich zu den entsprechenden Signalen im Enin-Betain **26** etwas zum tieferen Feld verschoben, was mit einer höheren Elektronendichte am Zirconocen aufgrund der Koordination des Nitrils anstelle des Alkynylrestes zu begründen ist. Ebenso sind Signale für das koordinierende Nitril zu erkennen, die jedoch schwer von den Signalen des freien Nitrils in der Lösung zu unterscheiden sind.

Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Daten erfolgt mittels GHSQC- und GHMBC-Spektren.³⁵ Die chemischen Verschiebungen der Signale der Methylkohlenstoffe C1 und C6 weisen eine Hochfeldverschiebung gegenüber den entsprechenden Enin-Betain-Kohlenstoffen auf (**40**: δ = 7.5 (C1), 1.4 (C6); **26**: δ = 29.7 (C1), 10.7 (C6)). Deutlich verändert hat sich die Lage des Signals für das Zirconium-gebundenen Kohlenstoffatom C2 von 255.2 ppm im Betain **26** zu 198.0 ppm in Verbindung **40**. Auch das Alkin-Kohlenstoffatom C4 zeigt bei um knapp 45 ppm höherem Feld Resonanz, bei 63.8 ppm (**26**: 108.5 ppm). Die Ähnlichkeit dieses Wertes mit der typischen chemischen Verschiebung eines freien Alkins (65-95 ppm)³⁶ weist darauf hin, daß das Alkin kaum mehr an das Zirconiumzentrum koordiniert.

	1-H	6-H	<i>MeCp</i>	<i>RCp</i>	Ph bzw. CMe₃
40 ²²	1.96	1.24	-	5.62, 5.36	6.67, 6.49
42	1.96	1.14	1.93, 1.75	5.40, 5.38, 5.38, 5.22, 5.07, 5.02, 4.88, 4.88	6.765-6.42
44	1.95	1.21	-	5.54, 5.27	0.61
26 ³⁷	2.27	0.90	-	5.31, 5.04	-

Tabelle 5.7: ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **40**²², **42**, **44** (213K, 599.9 MHz) und **26**²⁴ (223 K, 200.1 MHz) in [D₈]-Toluol

³⁵ Bei Verbindung **40** ist aufgrund der starken Verdünnung der Lösung die Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums nicht möglich, daher sind die ¹³C-NMR-Daten vollständig den GHSQC und GHMBC-Spektren entnommen.

³⁶ a) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **1995**, Thieme Verlag; b) Beyer Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirtzel Verlag Stuttgart, **1991**; c) B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Progress in NMR-Spectroscopy*, **1990**, 22, 209.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
40 ²²	7.5	198.0	n. beob.	63.8	106.4	1.4
42	21.3	198.7	n. beob.	71.7	107.3	5.0
44	25.2	198.2	n. beob.	68.2	103.3	7.5
26 ²⁴	29.7	255.2	n. beob.	108.5	105.0	10.7

Tabelle 5.8: ausgewählte ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen **40**²², **42**, **44** (213K, 150.4 MHz) und **26**²⁴ (298 K, 150.4 MHz) in [D₈]-Toluol

Das Signal des anderen Alkin-Kohlstoffatoms C5 bleibt im Vergleich zum Edukt nahezu unverändert (**40**: 106.4 ppm, **26**: 105.0 ppm). Für das Kohlenstoffatom C3 kann sowohl bei den Addukten **40** und **42** als auch dem Enin-Betain **26** aufgrund der Linienbreite kein Signal detektiert werden.

Auch bei der Umsetzung des Enin-Betains **26** mit Pivalonitril wird bei tiefen Temperaturen (-60° C) zunächst die Bildung des Adduktes **44** beobachtet (**Abb. 5.25**, ausgewählte NMR-Daten: Tabelle **5.7** und **5.8**). Beim Erwärmen auf Raumtemperatur wird zunächst jedoch nicht das erwartete Insertionsprodukt **45** gebildet, sondern das Cumulen **29** (vgl. Kapitel **4**) und das Pivalonitril-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt (**16**). Dieses Gemisch wandelt sich bei 25 °C langsam (ca. 14 Stunden) in das Insertionsprodukt **45** um, ohne daß noch weitere Zwischenstufen auftreten, die im ¹H-NMR beobachtbar sind.³⁸ Offensichtlich liegt das Enin-Betain **26** im Gleichgewicht mit dem Cumulen/Nitril-Addukt vor, welches stark auf die Seite

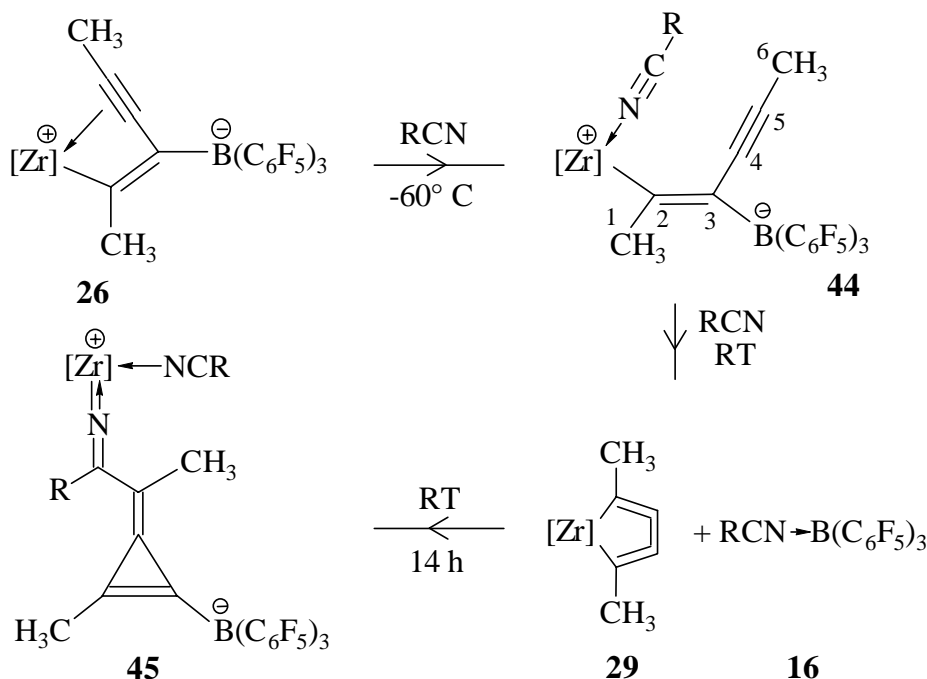


Abb. 5.25: Reaktion des Enin-Betains **26** ([Zr] = Cp₂Zr, R = CMe₃) mit Pivalonitril in [D₈]-Toluol, in chronologischer Abfolge

³⁷ aus: 4a)

³⁸ ¹H-NMR-Messungen alle 20 Minuten über 14 Stunden hinweg zeigen den Umsatz der Signale des Cumulens **29** in die des Insertionsproduktes **45**.

des Cumulens **29** verschoben ist. Aus diesem Gleichgewicht reagiert Verbindung **26** dann direkt in Richtung des Insertionsproduktes ab. Bei der Reaktion des Enin-Betains **27** mit Pivalonitril können keine definierten Zwischenprodukte beobachtet werden.

Um zu überprüfen, ob sich grundsätzlich die Cumulene mit Nitril-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukten zu den Insertionsprodukten umsetzen lassen, wurde das Cumulen **29** mit dem Benzonitril- (**15**) bzw. Pivalonitril-(**16**)-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukten im NMR-Versuch umgesetzt (**Abb. 5.26**). Tatsächlich werden die entsprechenden Insertionsprodukte **41** und **45** gebildet, wobei die Reaktion nicht so einheitlich ist wie die direkte Umsetzung des Enin-Betains **26** mit den entsprechenden Nitrilen.

Bei der Umsetzung von Acetonitril oder *tert.*-Butylnitril mit den Betainen **26** und **27** können keine Zwischenprodukte beobachtet werden.

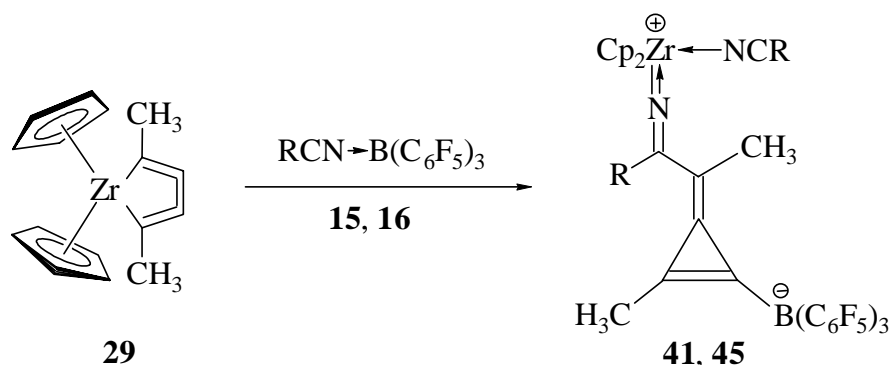


Abb. 5.26: Umsetzung des Cumulens **29** mit Benzonitril- $B(C_6F_5)_3$ -Addukt (**15** mit $R = Ph$) oder Pivalonitril- $B(C_6F_5)_3$ -Addukt (**16** mit $R = CMe_3$)

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich somit, daß sich mittels NMR-Spektroskopie bei den beschriebenen Insertionsreaktionen neuen Zwischenstufen detektieren lassen. Diese vor der Insertion beobachteten Verbindungen, die Addukte **40**, **42** und **44** und das Cumulen **29**, sollten aber nicht direkt an der Reaktion beteiligt sein, sondern liegen im nicht-produktiven Gleichgewicht mit dem Enin-Bor-Betainen **26** und **27** vor, denen eine zentrale Bedeutung in der Bildung der Insertionsprodukte zukommt. Damit ergibt sich das in **Abb. 5.27** dargestellte Reaktionsschema, das nun um die Sackgassengleichgewichte zu dem detektierten Addukt **XXI** und dem Cumulen **XI** ergänzt wurde. Offenbar liegen die postulierten Intermediate **XVI**, **XVII** und **XVIII** in so geringen Mengen vor, daß sie NMR-spektroskopisch nicht faßbar sind.

Es bleibt die Frage bestehen, wie sich die einzelnen Intermediate auf der Energiehyperfläche darstellen. Durch DFT-Rechnungen soll deshalb geklärt werden, ob die postulierten Intermediate, die Cyclopropenderivate **XVI**, **XVII** und **XVIII**, stabilisiert werden können, so daß sie detektierbar bzw. isolierbar werden. Ebenso soll anhand dieser Berechnungen der Reaktionsverlauf zu den Insertionsprodukten energetisch charakterisiert werden (Kapitel **5.5**).

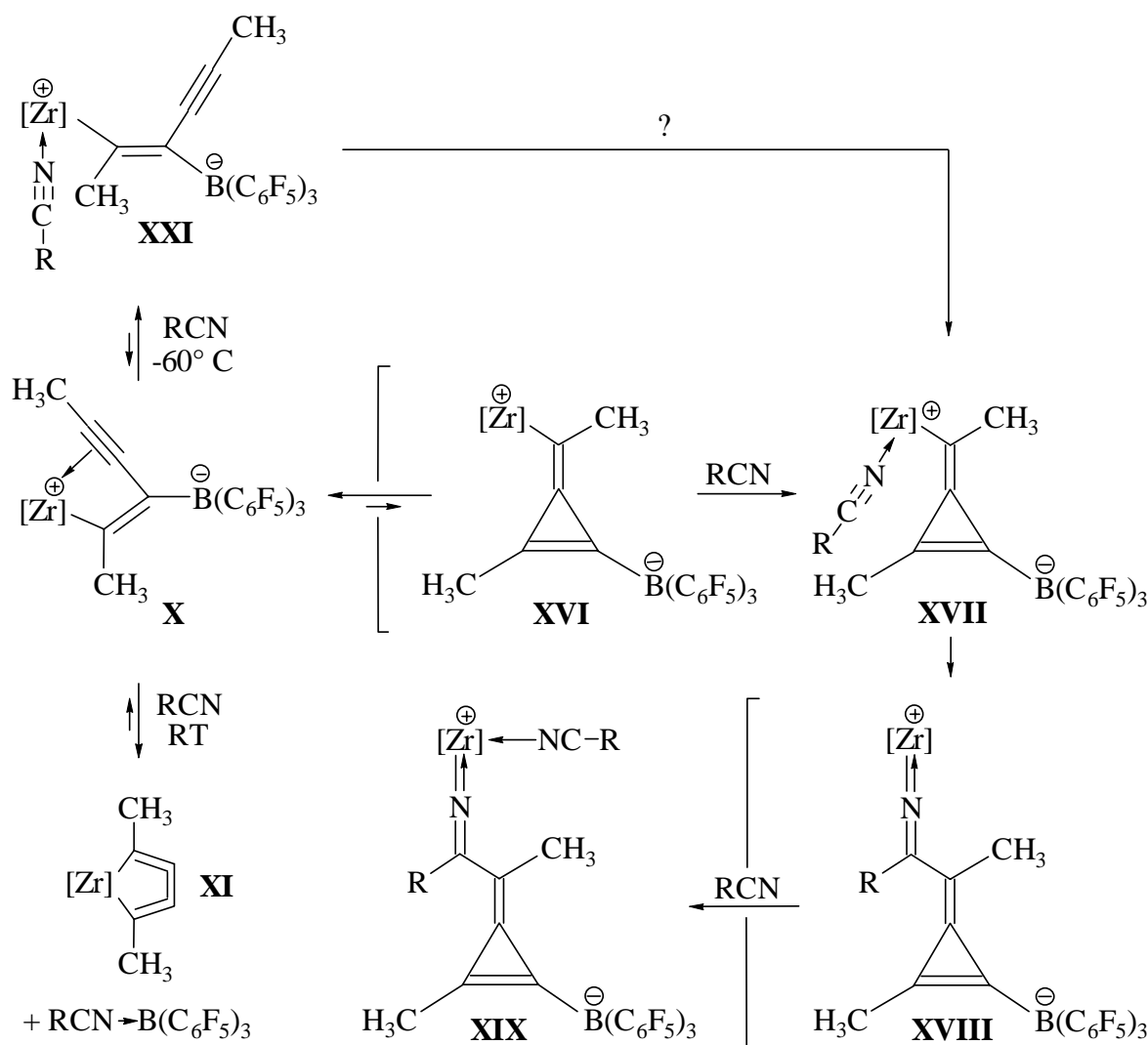


Abb. 5.27: Postulierter Mechanismus der Nitrilinsertion mit $[\text{Zr}] = \text{Cp}_2\text{Zr}$, $(\text{MeCp})_2\text{Zr}$ und $\text{R} = \text{Ph}$, CMe_3 unter Einbeziehung der Gleichgewichte zum Addukt **XXI** und Cumulen **XI**

5.5 Betrachtungen zum Mechanismus mit quantenmechanischen Rechnungen

Die quantenmechanischen Rechnungen wurden von *C. Mück-Lichtenfeld* im Arbeitskreis von *S. Grimme* durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Anhang auf den Seiten 207-214 wiedergegeben und werden hier in Bezug auf den postulierten Mechanismus zusammengefasst.

Zur Kalibrierung der verwendeten Methode wurde die Isomerisierungsenergie der Umlagerung von Methylencyclopropen zum But-1-en-2-in auf verschiedenen theoretischen Niveaus ermittelt (**Abb. 5.28**):

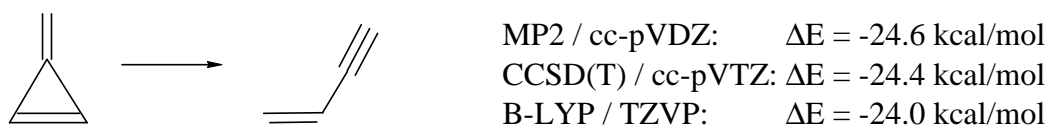


Abb. 5.28: Isomerisierungsenergien der Umlagerung vom Methylen cyclopropen zum But-1-en-2-in auf verschiedenen theoretischen Niveaus

Da das Dichtefunktional B-LYP die Energie der Isomerisierungsreaktion sehr gut wiedergibt und im Gegensatz zu den anderen beiden Methoden schnelle Berechnungen erlaubt, wird es als Standard-Funktional in den folgenden Modellrechnungen verwendet.

Zunächst wurde die mittels Röntgenstrukturanalysen (Kapitel 3.4) charakterisierte Verbindung **X** theoretisch berechnet. Dabei wurde eine recht gute Übereinstimmung hinsichtlich der C-C und C-Zr-Abstände (Tabelle 5.9) gefunden. In der Rechnung ist die C3-B-Bindung jedoch im Vergleich zu den Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **26** und **27** um ca. 0.08 Å verlängert. Dies deutet darauf hin, daß die Koordinate der C-B-Bindung einen sehr flachen Potentialverlauf aufweist, was mit der leichten Abspaltung von Tris(pentafluorphenyl)boran im Einklang steht (Kapitel 4.1).

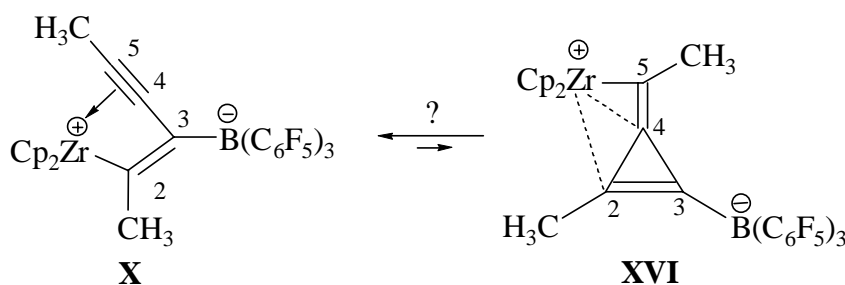


Abb. 5.29: Postuliertes Gleichgewicht zwischen dem Enin-Betain **X** und dem Methylen cyclopropen **XVI** (mit zur Übersicht geänderter Numerierung)

Eine Zwischenstufe mit dem Methylen cyclopropengerüst **XVI** wird zwar als Energieminimum gefunden, jedoch ist die Umlagerung aus dem Enin-Betain **X** mit 18.9 kcal mol⁻¹ stark endotherm (**Abb. 5.29**).

	C2-C3	C3-C4	C4-C5	Zr-C2	Zr-C3	Zr-C4	C3-B
theoret.	1.368	1.433	1.235	2.199	2.592	2.350	1.766
26	1.361 (9)	1.452 (10)	1.195 (9)	2.163 (7)	2.610 (6)	2.361 (7)	1.681 (10)
27	1.357 (4)	1.451 (4)	1.215 (5)	2.172 (3)	2.637 (3)	2.374 (3)	1.684 (5)

Tabelle 5.9: Einige Bindungsabstände in Å der Enin-Betaine **X**, theoretisch berechnet (theoret.) und aus den Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **26** und **27**

Aus den theoretischen Berechnungen des Methylencyclopropens **XVI** ist zu erkennen, daß in der Verbindung ein planar tetrakoordinierter Kohlenstoff (C4) vorliegt. Der kurze Abstand zwischen C4 und dem Zirconiumatom (2.397 Å) und die verlängerte C2-C4-Bindung mit 1.527 Å (7 ppm länger als C3-C4: 1.455 Å) deuten darauf hin, daß die C2-C4- σ -Bindung das Übergangsmetall als 2-Elektronendonor stabilisiert.

Normalerweise ist ein tetrakoordinierter Kohlenstoff aufgrund seiner sp^3 -Hybridisierung tetraedisch von seinen Liganden umgeben. Bereits 1970 berechnete *R. Hoffmann* theoretisch, wie „planares Methan“ auszusehen hätte³⁹, das am besten durch eine sp^2 -Hybridisierung wiedergegeben wird. Aus diesen Überlegungen ergeben sich einige Stabilisierungskonzepte für Derivate, die ein planar-tetrakoordiniertes Kohlenstoffatom enthalten, den sogenannten *anti-van't Hoff/LeBel-Verbindungen*.^{26, 40} In jüngster Zeit wurden von *Erker* und Mitarbeitern Systeme mit homo- und bimetallichen Gruppe-4-Metallozenfragmenten mit planar-tetrakoordiniertem Kohlenstoff vorgestellt.^{4a, 41}

Um einen konsistenten Reaktionsmechanismus zu den experimentellen Befunden zu formulieren, wurde noch ein Nitrilmolekül⁴² in die quantenchemische Rechnung eingeführt, das die Zwischenstufen stabilisieren kann. Im Energieschema (**Abb. 5.30**) sind die

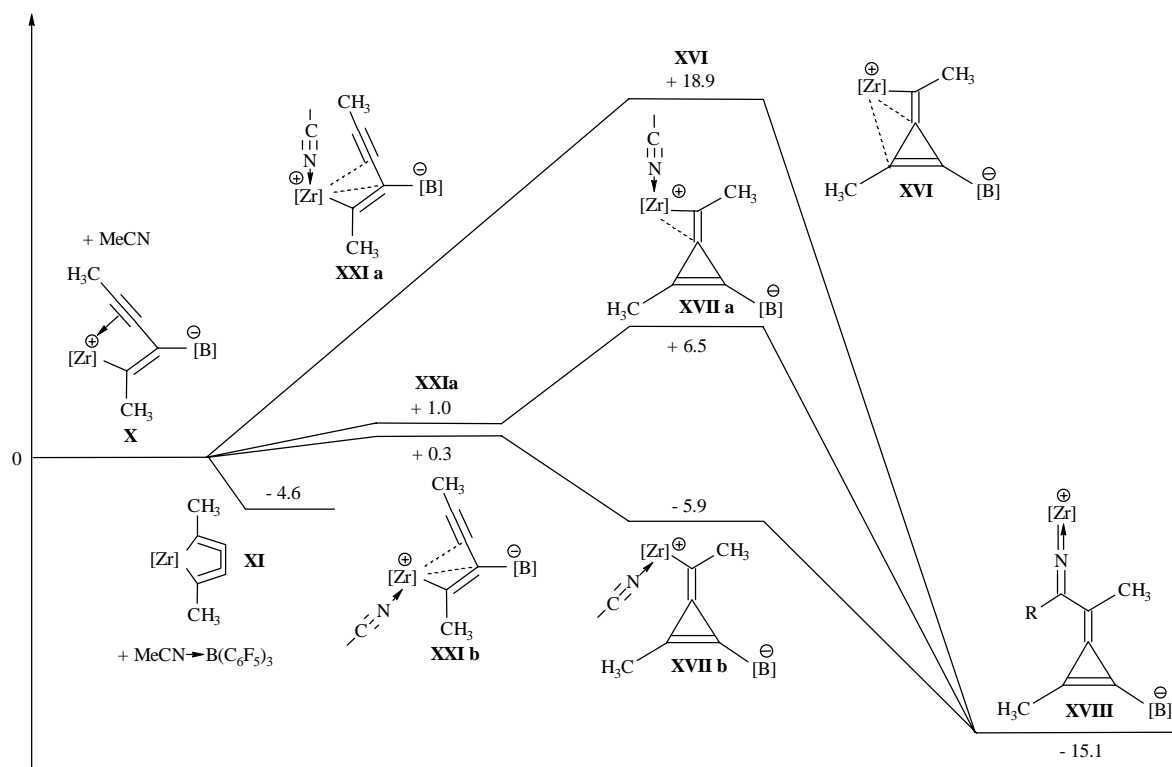


Abb. 5.30: Energieschema der Reaktion des Enin-Betains **X** mit Acetonitril nach *Mück-Lichtenfeld* ($[Zr] = Cp_2Zr$, $[B] = B(C_6F_5)_3$)

³⁹ a) R. Hoffmann, R. W. Alder, C. F. Wilcox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4992; b) R. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *28*, 181.

⁴⁰ a) D. Röttger, *Dissertation*, Münster **1995**; b) D. Röttger, G. Erker, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 812.

⁴¹ a) W. Ahlers, G. Erker, R. Fröhlich, U. Peuchert, *Chem Ber.* **1997**, *130*, 1069; b) J. Schottek, G. Erker, R. Fröhlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 551; c) J. Pflug, *Dissertation*, Münster **1999**; d) J. Pflug, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 22551.

berechneten relativen Energien der mit Acetonitril komplexierten bzw. nicht komplexierten Zwischenstufen graphisch dargestellt.

Drei Reaktionswege sind zu diskutieren. Beide „Nitril-komplexierten“ Wege verlaufen ausgehend von Acetonitril und dem Enin-Betain **X** zunächst leicht endotherm entweder unter Bildung des *outside*-Enin-Adduktes **XXI a** ($1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) oder des *inside*-Adduktes **XXI b** ($0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Im weiteren Verlauf kann das *outside*-Methylencyclopropen-Nitril-Addukt **XVII a** (Abb. 5.31) endotherm gebildet ($6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) werden. Verbindung **XVII a** ist jedoch ungünstiger als das entsprechende *inside*-Koordinationsprodukt **XVII b** (Abb. 5.31), das in exothermer Reaktion gebildet wird ($-5.9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Für das Methylencyclopropen **XVII b** wird für die berechnete Struktur eine deutliche Verdrehung der exocyclischen C4-Zr-Bindung gegen die Dreiringebene festgestellt, was die außergewöhnlichen Stabilität dieser Verbindung jedoch nicht erklärt.

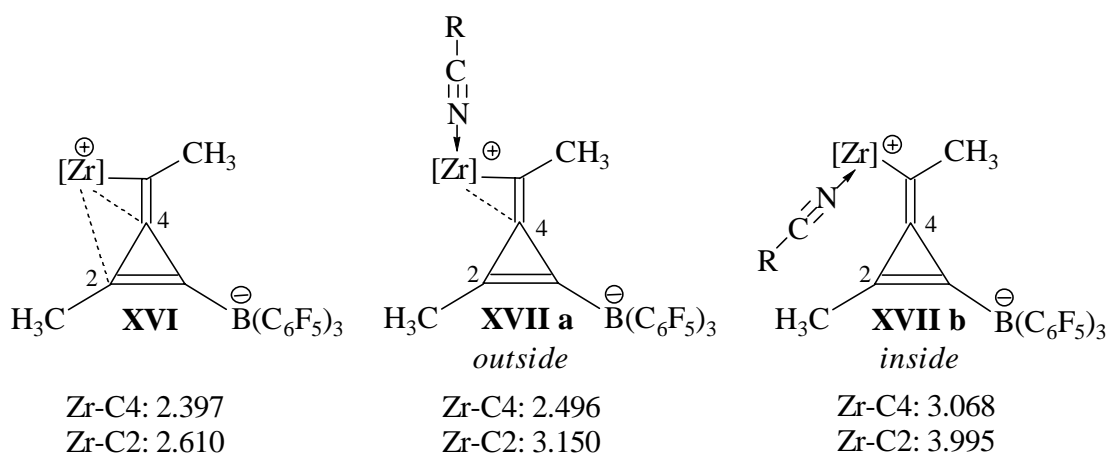


Abb. 5.31: Darstellung der denkbaren Methylencyclopropenstrukturen mit ausgewählten Zr-C-Abständen in Å aus berechneten Strukturen (vgl. Anhang)

Der „unkomplexierte“ Weg, ausgehend vom Enin-Betain **X** über das Methylencyclopropen-Intermediat **XVI** zum Insertionsprodukt **XVIII**, ist mit einem Energiebetrag von **X** nach **XVI** mit $18.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ belastet. Im weiteren Verlauf würde ein Nitril an die Methylencyclopropenverbindung **XVI** koordinieren, so daß ein *inside* oder *outside*-Addukt **XVII a/b** entsteht.

Das nach der Nitril-Insertion entstehende Intermediat **XVIII**, ist um die relative Energie $-15.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als die Edukte (**X** und das Nitril). Das durch ein weiteres Nitril stabilisierte und experimentell zugängliche Insertionsprodukt **XIX** (Abb. 5.27) ist mit einer relativen Energie von $-42.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ exothermer als die Edukte (**X** und zwei Äquivalente Nitril) und mit $-27.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ exothermer als Verbindung **XVIII**.

Die Bildung des Cumulens **XI** und des Nitril-Tris(pentafluorphenyl)borat-Adduktes aus dem Enin-Betain **X** und dem Nitril ist mit $-4.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ begünstigt, was die experimentellen Befunde (Kapitel 5.4) bestätigen. Die Bildungen der Zwischenstufen **XVII b** und **XVIII** sind

⁴² Acetonitril in den Berechnungen

jedoch im Vergleich zur Bildung des Cumulens **XI** exothermer, so daß bei einem reversiblen Gleichgewicht zwischen dem Enin-Betain **X** und dem Cumulen **XI** die Bildung des Cumulens irrelevant für den Reaktionsverlauf ist (nicht-produktives Gleichgewicht mit Verbindung **X**). Die direkte Insertionsreaktion der unkoordinierten Dreifachbindung der Enin-Nitril-Addukte **XXI a/b** zu den Methylen cyclopropen-Nitril-Addukten **XVII a/b** ist nicht möglich. Daher muß es sich bei den experimentell beobachteten Addukten (vgl. Kapitel 5.4) um Spezies aus einem nicht-produktiven Gleichgewicht mit dem Enin-Betain **X** handeln. Die Cyclisierung sollte somit über das unkoordinierte, energetisch hoch liegende Methylen cyclopropenderivat **XVI** verlaufen. Damit ergibt sich der in **Abb. 5.32** angegebene Mechanismus.

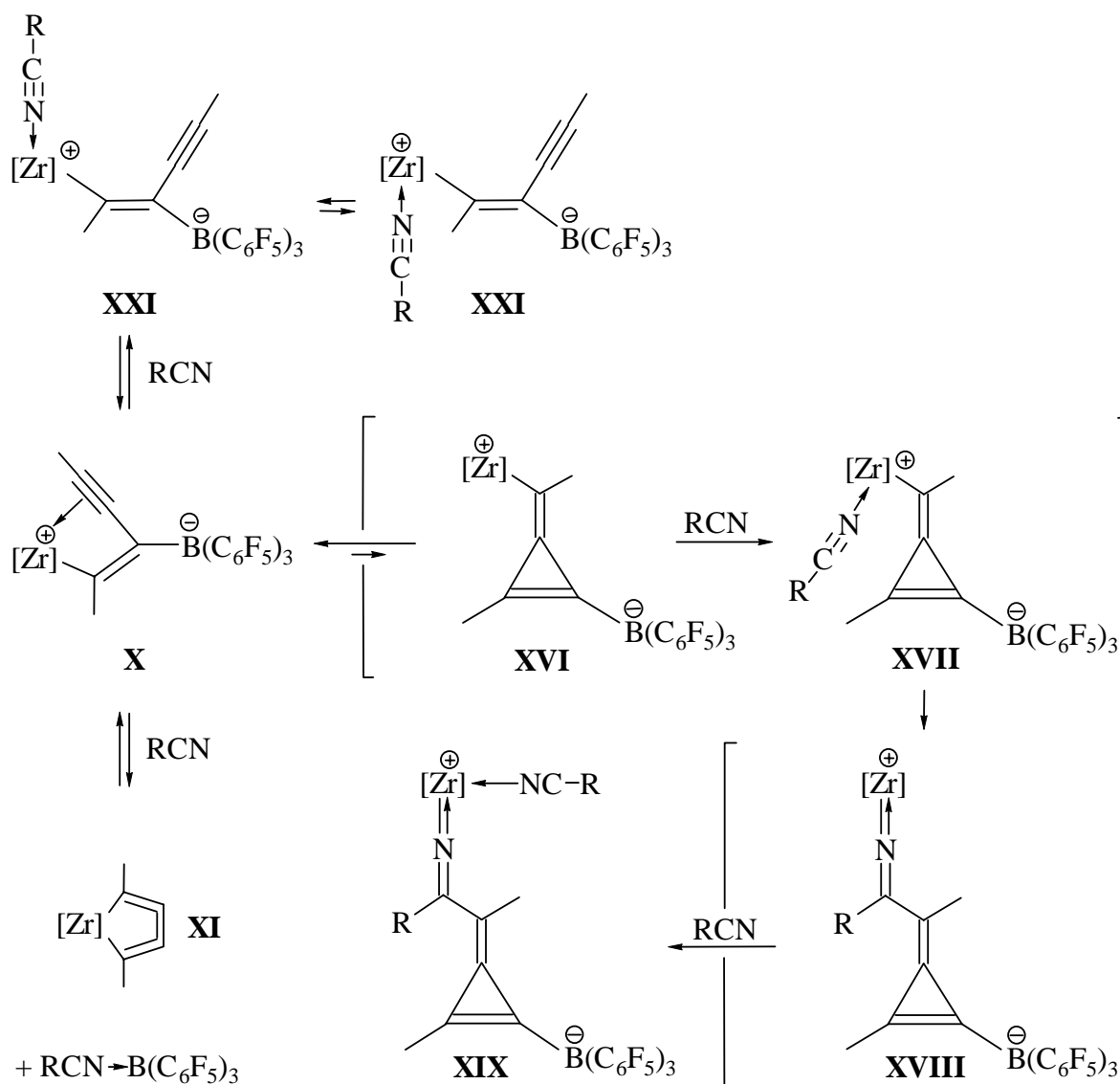


Abb. 5.32: Korrigierter Mechanismus nach NMR-Experimenten und DFT-Rechnungen
 ($[Zr]$ = Zirconoceneinheit, R = Alkyl-, Arylrest)

Es muß an dieser Stelle betont werden, daß hier ausschließlich eine Aussage über das thermodynamische Profil der Reaktionen gemacht werden konnte. Eine kinetische Kontrolle kann hier nicht diskutiert werden.

5.6 Fazit

In diesem Kapitel wurde die Darstellung und Charakterisierung einer Reihe von metallierten Methylencyclopropenverbindungen aus der Reaktion des Enin-Bor-Betainen **26** bzw. **27** mit Benzotrinitril, Pivalonitril bzw. *tert.*-Butylisonitril beschrieben. Es gelang dabei, röntgenfähige Kristalle des Methylencyclopropen-Betains **47** zu erhalten. Bei der Umsetzung der Enin-Betaine mit Pivalonitril wurden interessanterweise die Insertionsverbindungen in Form zweier Isomere erhalten.

Weiterhin wurden die Hydrolysen der metallierten Methylencyclopropensysteme **41**, **43**, **45**, **46** und **47** durchgeführt, wobei die metallfreien Cyclopropenyliumverbindungen **48**, **49** und **50** erhalten wurden. Diese Verbindungen wurden charakterisiert und bei **48** und **49** anhand von dynamischen NMR-Experimenten die Rotationsbarriere um die Amin-Kohlenstoffbindung bestimmt, und damit der starke Cyclopropenylium-Charakter der Verbindungen belegt.

Abschließend wurde der Bildungsmechanismus des metallierten Methylencyclopropens aus dem Enin-Betain diskutiert. Die Kombination von experimentellen Ergebnissen mit DFT-Rechnungen zeigte, daß das unkomplexierte metallierte Methylencyclopropen vermutlich als Intermediat endotherm gebildet wird, in dem ein planar tetrakoordiniertes Kohlenstoffatom vorliegt. Durch die anschließende Koordination eines Nitrils an das Zirconiumatom werden die Intermediate im Vergleich zu dem nicht-koordinierten System stabiler, wobei die *inside*-Koordination einer *outside*-Koordination vorgezogen wird. Die in Experimenten beobachteten Nitril-Enin-Addukte und das Cumulen liegen im nicht-produktiven Gleichgewicht vor und sind somit nicht direkt an der Cyclisierung beteiligt. Experiment und Theorie ergeben ein konsistentes Bild und zeigen, daß ein geeigneter Donor für die Umlagerung vom Enin-Betain zum isolierbaren Methylencyclopropen aus energetischer Sicht unabdingbar ist.

6 Aminosubstituierte Zirconocene

6.1 Allgemeines

Funktionalisierte Metallocene sind für die Metallocenforschung von besonderem Interesse, da von den entsprechenden Komplexen neue interessante Eigenschaften in bezug auf Reaktions-, Koordinations- und Löslichkeitsverhalten zu erwarten sind.

Die Synthese von Metallocenen mit funktionalisierten Cyclopentadienyl-Liganden ist für die späten Übergangsmetalle ($d^8 - d^{10}$) gut entwickelt. Die außerordentliche Stabilität dieser Metallocene erlaubt häufig eine direkte Funktionalisierung am Metallocen, die nach den Regeln der aromatischen Substitution abläuft.¹ Auch lassen sich funktionelle Gruppen in den Seitenketten z. B. des Ferrocens durch gängige Reaktionen der organischen Chemie umwandeln, wie es in der folgenden Abbildung dargestellt ist (**Abb. 6.1**).²

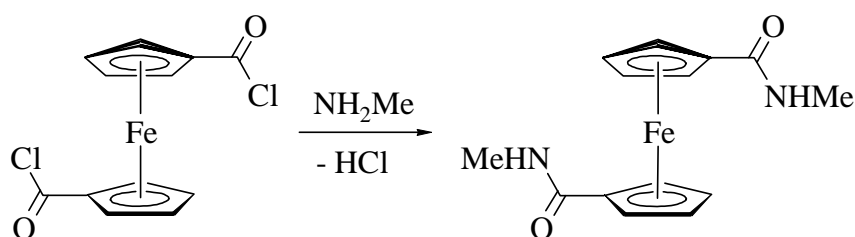


Abb. 6.1: Substitutionsreaktion am Ferrocen

Diese Art der Syntheseroute ist nur bedingt auf die Gruppe-4-Metallkomplexe übertragbar, so daß hier die Funktionalität vor dem Aufbau des Metallocengerüsts an den Cyclopentadienylring geknüpft werden muß. Aufgrund der hohen Reaktionsbereitschaft der Gruppe-4-Metallkomplexe ist die gezielte Umwandlung funktioneller Gruppen in frühen Übergangsmetallkomplexen nur in wenigen Fällen gelungen.³

In der Literatur sind vorwiegend Metallocene bekannt, bei denen sich die funktionellen Gruppen direkt am Cyclopentadienylring befinden, da diese Position aufgrund der Nucleophilie des eingesetzten Cyclopentadienylanions leicht zu funktionalisieren ist.

¹ a) Elschenbroich, A. Salzer, „Organometallschemie“, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart **1986**, 325; b) A. F. Cunningham, Jr., *Organometallics* **1994**, *13*, 2480; c) R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458.

² M. C. Grossel, M. R. Goldspink, J. A. Hriljac, S. C. Weston, *Organometallics*, **1991**, *10*, 851.

³ a) F. R. W. P. Wild, M. Wasiucioneck, G. Hüttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 63; b) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Hüttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233; c) G. Erker, S. Wilker, C. Krüger, R. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *114*, 10983; d) D. Hüerländer, *Dissertation*, Münster **2001**.

Die Darstellung von Carboxyl-funktionalisierten Titanocen wurde 1988 von *Rausch* beschrieben.⁴ Dafür wird zunächst Natriumcyclopentadienid mit Dialkylcarbonaten zu monosubstituierten Carboxycyclopentadieniden umgesetzt. Diese werden nach Überführung in ihre Thalliumsalze zu den entsprechenden Titankomplexen transmetalliert (**Abb. 6.2**). Auch mit verschiedenen Carbonylverbindungen lassen sich eine Reihe von funktionalisierten Cyclopentadienylliganden umsetzen.⁵

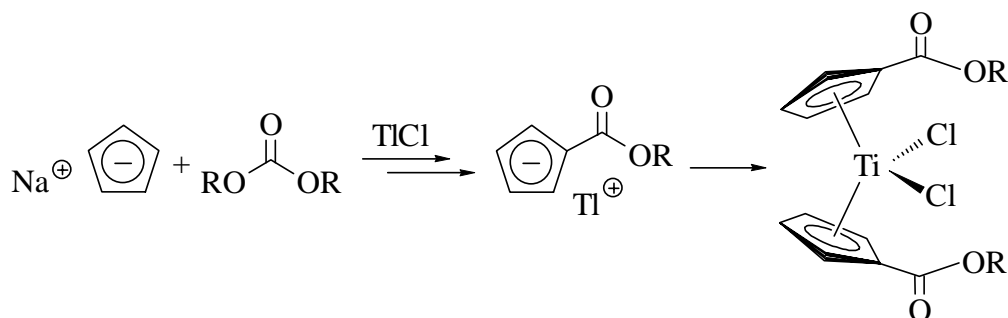


Abb. 6.2: Darstellung von Carboxyl-funktionalisierten Titanocenen nach *Rausch*

Ein weiteres Beispiel einer Funktionalisierung direkt am Cyclopentadienylring wurde von *Erker et al.* beschrieben.⁶ Hierbei wird die Synthese Carbamoyl-substituierter Metallocene beschrieben (**Abb. 6.3**). Dabei werden verschiedene Isocyanate mit Natriumcyclopentadienid zum funktionalisierten Cyclopentadienylring umgesetzt und anschließend zum Metallocenderivat transmetalliert.

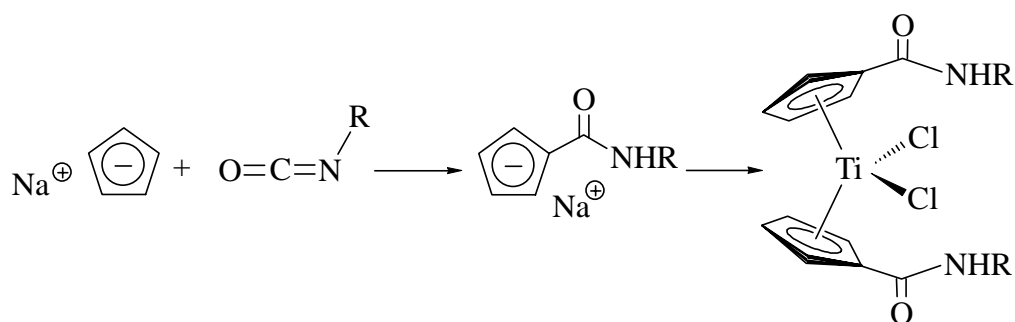


Abb. 6.3: Darstellung von Carbamoyl-funktionalisierten Titanocenen nach *Erker*

Trotz regen Interesses auf dem Gebiet Amino-funktionalisierter Biscyclopentadienyl-Metallverbindungen gibt es bisher nur wenige in der Literatur beschriebene gut zugängliche Komplexe dieser Art. Prinzipiell lassen sich hier drei verschiedene Verbindungsklassen

⁴ M. D. Rausch, J. F. Lewison, W. P. Hart, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 358, 161.

⁵ G. R. Knox, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4, 4615; b) K. Hafner, G. Schulz, K. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.*, **1964**, 678, 39; c) S. S. Jones, M. D. Rausch, T. E. Bitterwolf, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 396, 279; d) M. Ogasa, D. T. Malin, D. W. Macomber, M. D. Rausch, R. D. Rogers, A. N. Rollins, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 405, 41; e) S. S. Jones, M. D. Rausch, R. Bitterwolf, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 450, 27; f) W. P. Hart, D. Shihua, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 282, 111.

⁶ M. Oberhoff, L. Duda, J. Karl, R. Mohr, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *Organometallics*, **1996**, 15, 4005.

beschreiben. Die Unterscheidung erfolgt hauptsächlich durch die Länge der zwischen dem Cyclopentadienylring und der Aminofunktion liegenden Alkylspacer-Einheit (**Abb. 6.4**).

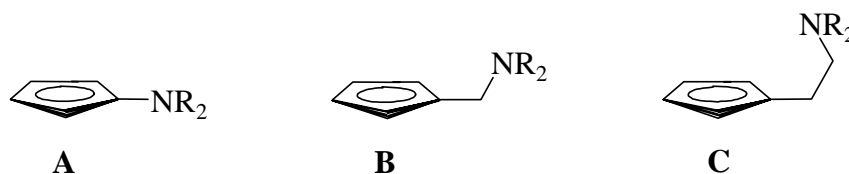


Abb. 6.4: Amino-funktionalisierte Cyclopentadienylliganden mit verschiedenen Spacer-Gruppen

Die einfachste Klasse der direkt funktionalisierten Systeme mit einem Cyclopentadienylliganden des Typs **A** war lange Zeit auf die Stammverbindung des Aminoferrocens beschränkt.⁷ Durch Arbeiten von *Boche*⁷ und *Plenio*⁸ wurde erstmals die Darstellung von Aminocyclopentadienyl-Verbindungen mit variierenden N-Substitutionsmustern und damit auch die Übertragung der Liganden auf Übergangsmetalle der 4. Nebengruppe möglich (**Abb. 6.5**).

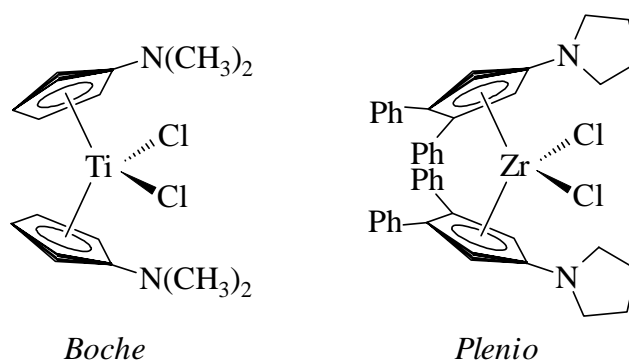


Abb. 6.5: Beispiele für Metalloocene der 4. Nebengruppe vom Typ **A**

Andere Metalloocene der 4. Nebengruppe mit einer direkten N,N-Dialkylamino-Funktionalisierung vom Typ **A** sind bisher nur von Indenylliganden dargestellt worden. Daneben sind Silyl-verbrückte *ansa*-Metalloocene aufgrund ihrer Aktivität in der *Ziegler-Natta*-Polymerisation bekannt.⁹

Unter dem Aspekt einer inter- oder intramolekularen Koordination der funktionellen Gruppe an das Metallzentrum ist die Verwendung einer Spacer-Gruppierung in Form einer Kohlenstoffkette sinnvoll. Hierdurch kann eine Elektronendelokalisation zwischen dem Cyclopentadienylring und der funktionellen Einheit vermieden und eine ausreichende Flexibilität des Liganden erreicht werden.¹⁰

⁷ a) M. Bernheim, G. Boche, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 1043-1044; *Angew. Chem., Int. E.d. Enlg.* **1980**, 19, 1010; b) K. P. Stahl, G. Boche, W. Massa, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 277, 113.

⁸ a) H. Plenio, D. Burth, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 519, 269; b) H. Plenio, D. Burth, *Organometallics* **1996**, 15, 1151; c) H. Plenio, D. Burth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 225.

⁹ E. Barsties, S. Schaible, M.-H. Prosenc, U. Rief, W. Röhl, O. Weyand, B. Dorere, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 63.

¹⁰ P. Jutzi, J. Dahlhaus, *Coordination Chemistry Reviews* **1994**, 137, 179.

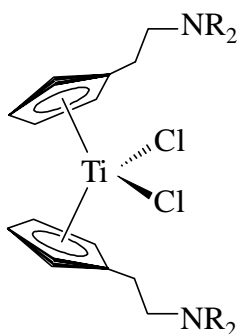


Abb. 6.6: Beispiel für ein Metallocen des Types C nach Jutzi

exemplarisch vorzustellen, die von Jutzi beschriebenen N,N-Dialkylaminoethyl-substituierten Titanocene und Zirconocene.¹⁰

Die Bedeutung der Klasse der Typ C Metallocene wird durch eine Vielzahl verschiedener Derivate dokumentiert. Diese enthalten zwei oder mehr Kohlenstoffe als Alkylspacer-Gruppe zwischen Cyclopentadienyl- und Amino-Einheit. Die Komplexe beinhalten hauptsächlich N,N-Dimethylaminocyclopentadienylliganden, variieren aber zwischen Mono- und Bisfunktionalisierung sowie durch Wahl verschiedenen Haupt- und Nebengruppenmetalle, z. T. ohne intramolekulare Koordination einer oder beider Dimethylamino-Einheiten.¹¹ Aus der Vielzahl dieser Verbindungen ist das in Abb. 6.6 dargestellte Beispiel

Weitaus weniger bekannt sind die Typ B Metallocene der 4. Nebengruppe, die nur eine [C₁]-Alkylspacer-Gruppe zwischen Cyclopentadienylring und der Aminofunktionalisierung besitzen. Bei dieser Art der Amino-funktionalisierten Metallocene sind prinzipiell zwei verschiedene Alkylspacer-Typen denkbar (Abb. 6.7). Zum einen kann eine Dialkylmethyleneinheit als verbrückendes Element genutzt werden, wie von Bertuleit beschrieben.¹² In den Arbeiten von Fritze¹³ und Pflug¹⁴ wurde von der Verwendung unterschiedlicher Alkylreste berichtet. So können chirale Zentren über den Spacer in die Metallocenkomplexe eingeführt werden. Zum anderen wurde von Duda¹⁵ eine

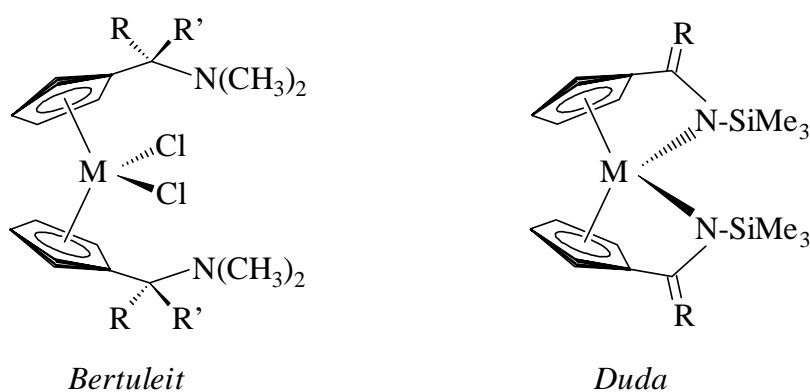


Abb. 6.7: Metallocene des Types B (M = Ti, Zr) nach Bertuleit mit sp³- und nach Duda mit sp²-hybridisierten [C₁]-Spacern

¹¹ a) G. A. Molander, H. Schumann, E. C. E. Rosenthal, J. Demtschuk, *Organometallics* **1996**, *15*, 3817; b) P. Jutzi, U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 175.

¹² a) A. Bertuleit, *Dissertation*, Münster **1997**, b) A. Bertuleit, C. Fritze, G. Erker, R. Fröhlich, *Organometallics* **1997**, *16*, 2891.

¹³ G. Erker, C. Fritze, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 199.

¹⁴ a) J. Pflug, *Dissertation*, Münster **1999**; b) J. Pflug, A. Bertuleit, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **1999**, *18*, 3818.

¹⁵ L. Duda, *Dissertation*, Münster **1997**.

Vinylideneinheit als verbrückendes Element eingesetzt, wodurch das Metallocen eine weitere Funktionalisierung in Form einer Doppelbindung erhält. Bei diesen Komplexen ist eine intramolekulare σ -Bindung des Amino-Liganden vorhanden. Keine intramolekulare Koordination ist bei der Bildung der Metallocene nach *Knüppel* beschrieben worden, die ebenfalls einen sp^2 -hybridisierten $[C_1]$ -Spacer enthalten.¹⁶

6.2 Fulvene

Fulvene sind carbocyclische, kreuzkonjugierte Verbindungen mit einer exocyclischen Methylengruppe, die eine ungerade Anzahl von Kohlenstoffen im Ring besitzen.¹⁷ Abhängig von der Ringgröße bezeichnet man sie als Triafulvene, Pentafulvene, Heptafulvene oder Nonafulvene. Verantwortlich für den Namen der Substanzklasse sind die 1900 von *Thiele* entdeckten ersten Pentafulvene mit gelber Farbe (lat.: fulvus = rotgelb).¹⁸

Aufgrund des chemischen Reaktionsverhaltens und ihrer Dipolmomente ist den Fulvenen eine Mittelstellung zwischen den isomeren benzoidischen Verbindungen und den analogen Olefinen zuerkannt worden.¹⁹ Die stark polarisierbare exocyclische Doppelbindung der Pentafulvene besitzt, wie die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung in Carbonylverbindungen, eine dipolare Grenzstruktur (**Abb. 6.8**), die bestimmend für die Reaktivität der Verbindungen ist. Elektronendonoren-Substituenten (R^1 , R^2) sollten das Gewicht der dipolaren Grenzstruktur erhöhen und damit den aromatischen Charakter des Fünfringes verstärken.

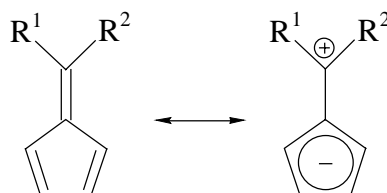


Abb. 6.8: Dipolare Grenzstrukturen von Pentafulvenen

Mehr Einblicke in das Reaktionsverhalten der Fulvene sind aus der Diskussion der Grenzorbitale zu erhalten. Das Pentafulven besitzt vergleichsweise zum isomeren Benzol sowohl ein relativ energiereiches HOMO als auch ein energiearmes LUMO ($\Delta E \approx 330$ kJ/mol). Diese Energiedifferenz trägt zu der langwelligen UV-Absorption und der damit verbundenen Farbe der Fulvene bei. Bei Betrachtung der Grenzorbitale fällt auf, daß das HOMO beim Pentafulven eine Knotenebene besitzt, die durch die exocyclische Doppelbindung verläuft (**Abb. 6.9**). Daher bleibt die Energie dieses Molekülorbitals bei

¹⁶ S. Knüppel, *Dissertation*, Münster 1999.

¹⁷ a) M. Neuenschwader in „*The Chemistry of Double-bonded Functional Groups*“, Wiley & Sons, New York 1989; b) K. P. Zeller in Houben-Weyl, „*Methoden in der Organischen Chemie*“, 5/2 c 1984.

¹⁸ a) J. Thiele, *Chem. Ber.* 1900, 33, 666; b) J. Thiele, H. Balhorn, *Liebigs Ann. Chem.* 1906, 348, 1.

¹⁹ a) K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, E. Sturm, K. H. Vöpel, *Angew. Chem.* 1963, 75, 35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1963, 2, 123; b) P. Yates, *Advan. Alicycl. Chem.* 1968, 2, 59; c) A. P. Scott, I. Agranat, P. U. Biedermann, N.V. Riggs, L. Radom, *J. Org. Chem.* 1997, 62, 2026.

Variation der exocyclischen Substituenten nahezu unverändert. Die Energie des LUMO's ändert sich jedoch in Abhängigkeit von den Substituenten.

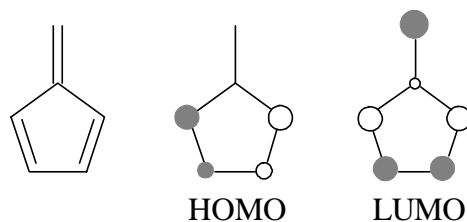


Abb. 6.9: Grenzorbitale beim Pentafulven

Substituenten mit einem +M-Effekt (z. B. beim Dimethylaminofulven) erhöhen die Energie der LUMO's und vergrößern somit den Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO (Abb. 6.10). Dadurch wird die thermische Stabilität der Fulvene erhöht und die Dimerisierung in Form einer [4+2]-Diels-Alder Reaktion wird erschwert. Ein Substituent mit -M-Effekt (z. B. Nitril) hingegen erniedrigt die Energie des LUMO's und damit die Stabilität der Fulvene.

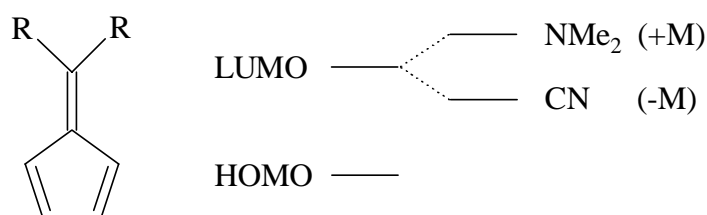


Abb.6.10: Einfluß des Substituenten auf die Orbitalgeometrie von Pentafulvenen

Die erste Fulvensynthese stammt aus dem Jahr 1900 von *Thiele*.^{18a)} Bei dieser Darstellung wird durch Deprotonierung von monomerem Cyclopentadien mit Kaliumhydroxid oder Alkoholaten ein Cyclopentadienylanion erzeugt, das als Nucleophil reagiert und die Carbonylgruppe eines Ketons oder Aldehyds angreift. Durch Eliminierung von Wasser entsteht hieraus das Fulven. Die besten Umsetzungen werden bei Verwendung aromatischer Ketone erhalten.

Schonender und vielseitiger ist die Darstellung von Fulvenen nach *Stone* und *Little*.²⁰ Bei dieser Methode wird Pyrrolidin als schwächere Base verwendet. Dieses reagiert mit dem Keton zum Iminiumsalz und wird in einer Mannich-artigen Reaktion von intermediär gebildetem Cyclopentadienid angegriffen. Diese schonende Darstellung ermöglicht somit den Zugang zu einer Vielzahl von Fulvenen, die ein breites Substitutionsmuster zulassen.

Da Amide wesentlich reaktionsträger sind als Ketone, können sie nicht nucleophil vom Cyclopentadienid angegriffen werden. Für die Darstellung von Aminofulvenen hat sich die Syntheseroute von *Hafner* bewährt, die auf Arbeiten von *Meerwein* zur Darstellung

²⁰ K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1849.

heterosubstituierter Carbeniumionen basiert.²¹ Hierbei wird ein Carboxamid nach vorheriger Aktivierung mit Natriumcyclopentadienid in Tetrahydrofuran umgesetzt (**Abb. 6.11**). Als Aktivator wird das Methylierungsreagenz Dimethylsulfat verwendet. Dieses aktiviert das O-alkylierte N,N-Dialkylamid durch Methylierung des Carbonylkohlenstoffes. Diese Form der Aktivierung ist notwendig, damit Methanol und nicht das konkurrierende Amin als Abgangsgruppe fungiert.

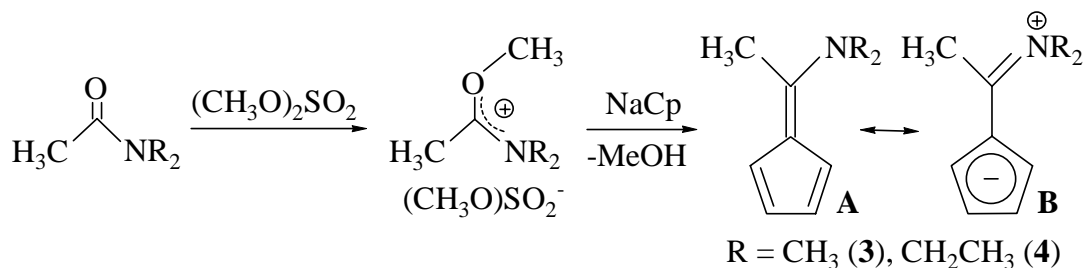


Abb. 6.11: Darstellung aminosubstituierter Pentafulvene

Für die Darstellung des schon von *Hafner*²¹ dargestellten N,N-Dimethylaminofulvens (**3**) wird N,N-Dimethylacetamid mit Dimethylsulfat aktiviert und dann mit Natriumcyclopentadienid umgesetzt. Das Fulven **3** läßt sich durch Umkristallisation aus Cyclohexan in Form goldgelber Plättchen erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang auch die analoge Darstellung des N,N-Diethylaminofulvens (**4**) aus N,N-Diethylacetamid. Nach Umkristallisation konnte das Fulven **4** in Form eines sehr reinen gelben Pulvers in 51 % Ausbeute erhalten werden. Aus einer Cyclohexanlösung des Fulvens konnten bei 0° C röntgenfähige Einkristalle erhalten werden (**Abb. 6.12**).

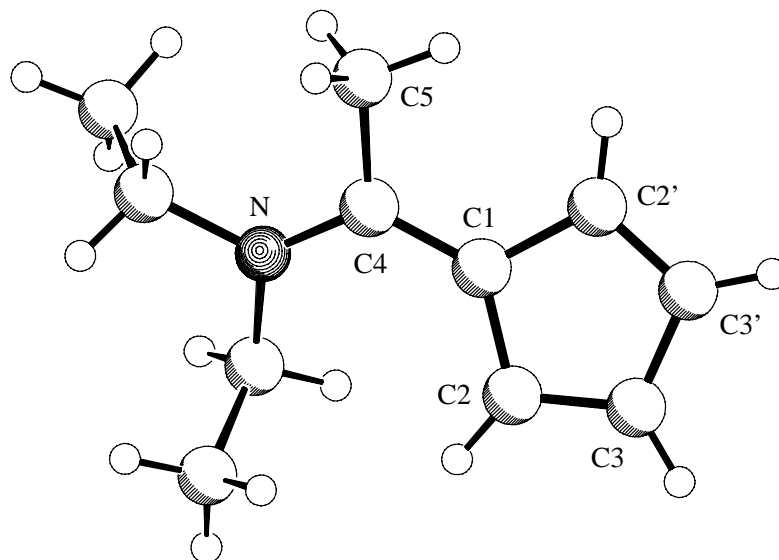


Abb.6.12: Kristallstruktur von Diethylaminofulven **4**

²¹ a) K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss, C. König, *Org. Synth.* **1967**, 47, 52; b) H. Meerwein, W. Florian, N.Schön, G. Stopp, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 641, 1.

Verbindung **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (No. 14) mit den Zellparametern $a = 8.783$ (4) Å, $b = 10.845$ (4) Å und $c = 10.935$ (3) Å mit $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 107.46$ (3)° und $\gamma = 90^\circ$. In der Elementarzelle befinden sich vier Moleküle. Die Bindungslängen zeigen die kreuzkonjugierte Struktur des Fulvens mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen im Ring (C1-C2 = 1.433 (4) Å, C1-C2' = 1.445 (4) Å, C2-C3 = 1.365 (4) Å, C2'-C3' = 1.349 (5) Å, C3-C3' = 1.412 (5) Å) und einer exocyclischen Doppelbindung (C1-C4 = 1.395 (5) Å), die verlängert ist. Die Bindung zwischen dem Stickstoff und dem exocyclischen Kohlenstoff ist dagegen leicht verkürzt (N-C4 = 1.340 (3) Å) im Vergleich zu den Bindungen zwischen dem Stickstoff und den Ethylgruppen (N-CH₂CH₃ = 1.462, 1.471 Å). Generell beträgt die durchschnittliche Länge einer C-C-Einfachbindung 1.53 Å.²² Befindet sich die Einfachbindung jedoch zwischen zwei sp²-hybridisierten Kohlenstoffen, so verkürzt sich der Abstand auf 1.46 Å. Dem entsprechen die beobachteten Abstände C1-C2, C1-C2' und C3-C3'. Die Struktur der lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen ohne ausgeprägte Resonanzstabilisierung stimmt mit den Beobachtungen an anderen Pentafulvenen überein.^{16, 23} Zum Vergleich sind in **Abb. 6.13** die Bindungsabstände im Dimethylfulven dargestellt.^{23a)} Diese Analyse der Struktur verdeutlicht, daß die Grenzstruktur **B** einen deutlich geringeren Einfluß auf die Eigenschaften von Verbindung **4** hat als die Grenzstruktur **A** (**Abb. 6.11**). Die Summe der Winkel um das Aminstickstoffatom in Verbindung **4** beträgt 359.9° und zeigt somit eine sp²-Hybridisierung mit trigonaler Geometrie am Stickstoffatom.

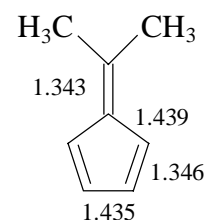


Abb. 6.13: Abstände beim carbocyclischen Ring des 6,6-Dimethylfulvens (in [Å])

Die Struktur aus alternierenden Doppelbindungen im N,N-Diethylaminofulven (**4**) wird auch durch die Analyse der NMR-Spektren bestätigt. Die chemischen Verschiebungen stimmen weitgehend mit denen für das N,N-Dimethylaminofulven überein. Zum Vergleich sind charakteristische ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Daten in **Tab. 6.1** zusammengefaßt.

	¹ H: δ (Cp')	¹ H: δ (CH ₃)	¹ H: δ (NR ₂)	¹³ C: δ (C4)
3	6.88, 6.82, 6.77, 6.66	2.40	1.84	156.4
4	6.87, 6.76, 6.70	1.98	2.95, 0.74	155.2

Tab. 6.1: Charakteristische ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen **3** und **4** (200.1 MHz, 300 K, Lösungsmittel: [D₆]-Benzol)

²² M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Soc.* **1977**, *99*, 4907.

²³ a) N. Norman, B. Post, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 503; b) H. Burzlaff, K. Hartke, R. Salomon, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 156.

6.3 Dimethylamino- und Diethylamino-substituierte Cyclopentadienyllithium-Verbindungen

Die Synthese anionischer Verbindungen aus 6-Methylaminofulven kann prinzipiell auf zwei Arten erfolgen. Eine Metallierung mit einem Alkalimetall basiert entweder auf der nucleophilen Addition eines Alkylolithiums (**B**) oder auf einer Deprotonierung (A) durch die basische Wirkung der Alkylmetallverbindung (**Abb. 6.14**).

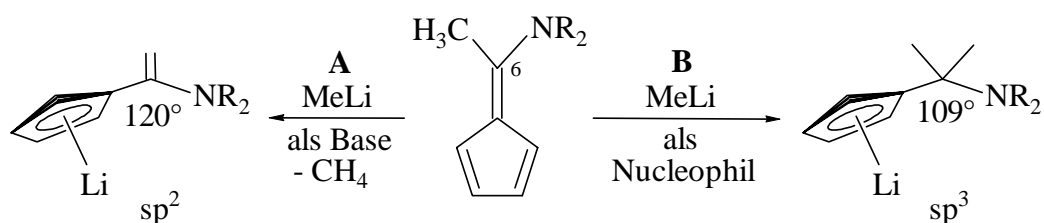


Abb. 6.14: Reaktionsverhalten der 6-Methylaminofulvene gegenüber Methylolithium

Bei der nucleophilen Addition (**B**) greift das Methylolithium das partiell positiv geladene exocyclische Kohlenstoffatom C6 des Fulvens an. Durch die Addition einer Methylgruppe entsteht ein sp^3 -hybridisiertes Zentrum und eine π -Konjugation dieses Kohlenstoffes mit dem entstandenen Cyclopentadienylring ist folglich nicht mehr möglich.

Alternativ können die C-H-aciden Protonen der exocyclischen Methylgruppe unter der Bildung eines Vinylcyclopentadienylsystems mit einer Base abgespalten werden (A). Dabei wird Methan freigesetzt. Die sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms C6 bleibt in diesem Fall erhalten und eine π -Konjugation kann sich über das gesamte System ausbilden.

Durch die zwei unterschiedlichen Reaktionswege erhält man somit einen Zugang zu zwei strukturell verschiedenen Klassen von Cyclopentadienyllithiumverbindungen. Teilweise kann durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) die Reaktion vollständig in eine Richtung gelenkt werden.

Die Reaktionsbedingungen zur Darstellung von [1-(N,N-Dimethylamino)-1-methylethyl]cyclopentadienyllithium (**8**) unter nucleophiler Addition und von [1-(N,N-Dimethylamino)ethenyl]cyclopentadienyllithium (**9**) unter Deprotonierung wurden bereits von *Bertuleit* beschrieben.¹² Die Darstellung von Verbindung **8** erfolgt durch Umsetzung von

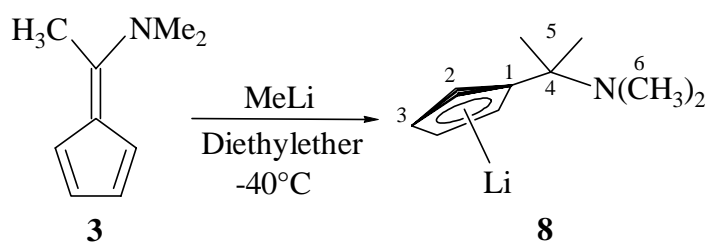


Abb. 6.15: Darstellung der Lithium-Verbindung **8**

6-(N,N-Dimethylamino)-6-methylfulven (**3**) in Diethylether bei -40°C mit äquimolaren Mengen Methyllithium in Diethylether (**Abb. 6.15**). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur erhält man das Lithiumsalz **8** als hellbraunes Pulver in 83 % Ausbeute. Die selektive Deprotonierung an der exocyclischen Methylgruppe kann man durch modifizierte Reaktionsbedingungen beeinflussen. Das 6-(N,N-Dimethylamino)-6-methylfulven wird in Tetrahydrofuran gelöst und bei -78°C mit einer äquimolaren Menge Methyllithium in Diethylether versetzt (**Abb. 6.16**). Die Zugabe sollte langsam erfolgen, da die Methanentwicklung zeitverzögert eintritt. Anschließend wird unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Lösung wird im Ölpumpenvakuum bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit Pentan gewaschen, und Verbindung **9** wird als hellbrauner Feststoff in 97 % Ausbeute erhalten.

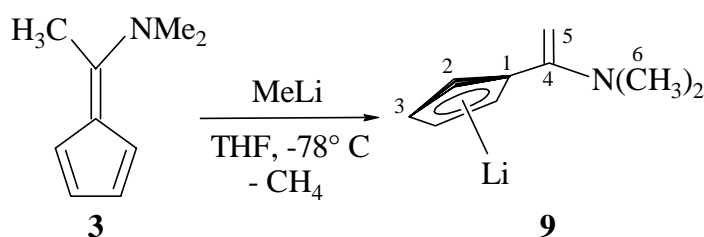


Abb. 6.16: Darstellung der Lithium-Verbindung **9**

Bei der Umsetzung von 6-(N,N-Diethylamino)-6-methylfulven (**4**) mit Methyllithium wird nur ein Produkt erhalten. Eine Reaktion im Sinne einer nucleophilen Addition erfolgt nicht. Statt dessen bildet sich bei der Umsetzung von Fulven **4** mit Methyllithium in Diethylether unter Deprotonierung bei -78°C das Lithiumsalz **10** (**Abb. 6.17**). Man erhält ein hellbraunes Pulver in einer Ausbeute von 92 %.

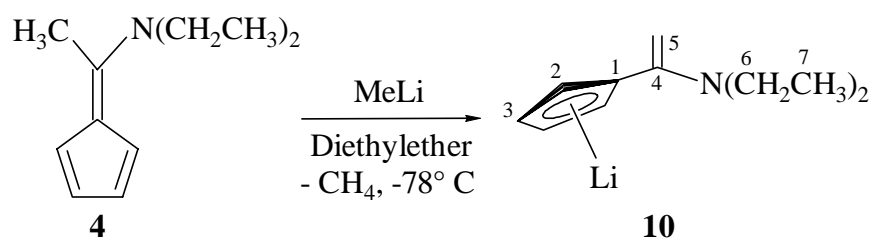


Abb. 6.17: Darstellung der Lithium-Verbindung **10**

Im NMR-Spektrum unterscheiden sich die Enamin-substituierten Cyclopentadienylanion **9** und **10** in der chemischen Verschiebung der exocyclischen Methyleneinheit von der Methyleinheit der Lithiumverbindung **8**. In **Tab. 6.2** sind einige charakteristische NMR-Daten der Verbindungen **8**, **9** und **10** aufgeführt. Für die Methylen-Protonen 5-H und 5-H' der Lithiumsalze **9** und **10** zeigen sich zwei Dublett-Signale im Bereich von 4.3 bis 3.1 ppm. Die dazugehörigen Kohlenstoffe C5 ergeben Signale bei 80.7 und 82.4 ppm. Die chemische Verschiebung des exocyclischen Kohlenstoffes C4 liegt ähnlich wie bei den Fulvenen **3** und **4** bei 155.8 und 158.3 ppm. Dies resultiert aus der Tatsache, daß durch Entstehung der

exocyclischen Methyleninheit das sp^2 -Zentrum am C4 erhalten bleibt. Im Gegensatz dazu liegt das Signal des Kohlenstoffs C4 für das Lithiumsalz **8** durch Entstehung eines sp^3 -Zentrums bei deutlich höheren Feld (55.6 ppm). Die chemischen Verschiebungen sind für die Methylgruppe im ^1H -MNR und ^{13}C -NMR ebenfalls viel niedriger (5-H: 1.49, C5: 27.5).

	^1H : δ (Cp')	^1H : δ (5-H)	^1H : δ (NR ₂)	^{13}C : δ (C5)	^{13}C : δ (C4)
8	5.90	1.49	2.19	27.5	55.6
9	6.34, 6.13	4.30, 3.89	2.78	80.7	158.3
10	6.13, 5.93	3.80, 3.17	3.17, 1.01	82.4	155.8

Tab. 6.2: Charakteristische ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Daten von den Lithiumsalzen **8** (in $[\text{D}_6]$ -Benzol), **9** und **10** (in $[\text{D}_6]$ -Benzol: $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran = 1:1)

6.4 Dimethylamino- und Diethylamino-substituierte Dichlorozirconocene

Die Darstellung der Dimethylamino- und Diethylamino-substituierten Dichlorozirconocene erfolgt analog zum allgemeinen Synthesekonzept substituierter Metallocene über eine Transmetallierungssequenz. Die Übertragung der 1-(N,N-Dimethylamino)-1-alkyl-substituierten Cyclopentadienylliganden auf ein Metallzentrum der 4. Nebengruppe gelang erstmalig *C. Fritze* durch Transmetallierung von [1-(N,N-Dimethylamino)-pentyl]cyclopentadienyllithium mit Tetrachlorobis(tetrahydrofurano)zirconium beziehungsweise -titan (**Abb. 6.18**).¹³

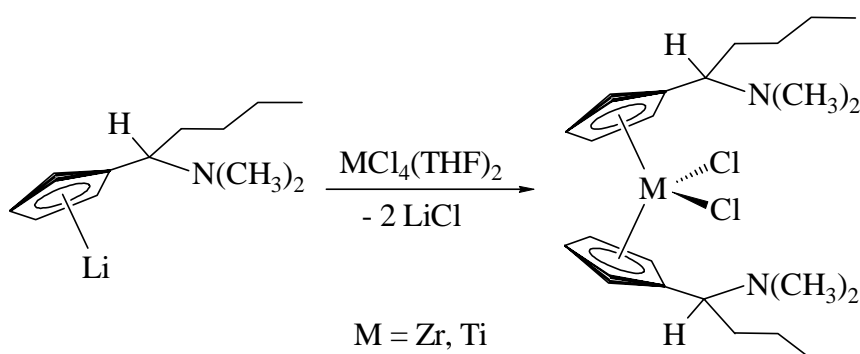


Abb. 6.18: Synthese von Bis[η^5 -1-dimethylaminopentyl]cyclopentadienyl]dichlorometallocenen

Weiter optimiert wurden die Darstellungen von symmetrisch und unsymmetrisch 1-(N,N-Dimethylamino)-1-alkyl und 1-(N,N-Dimethylamino)-1-alkynyl-substituierten Zirconocenen durch *A. Bertuleit*¹² und *J. Pflug*¹⁴ (siehe auch 6.1). Die Synthese der symmetrischen Metallocene erfolgt durch Umsetzung von zwei Äquivalenten der entsprechenden Cyclopentadienyllithium-Verbindung mit Tetrachlorobis(tetrahydrofurano)zirconium. Durch Reaktion von einem Äquivalent des Lithiumsalzes mit $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{-trichlorozirconium}$ ²⁴ werden unsymmetrisch substituierte Zirconocene erhalten. Einen guten Zugang zu symmetrisch N,N-Enamino-substituierten Zirconocenen hat *S. Knüppel* gefunden (**Abb. 6.19**).¹⁶ Hierbei wird Zirconiumtetrachlorid mit zwei Äquivalenten des substituierten Cyclopentadienyllithiums umgesetzt.

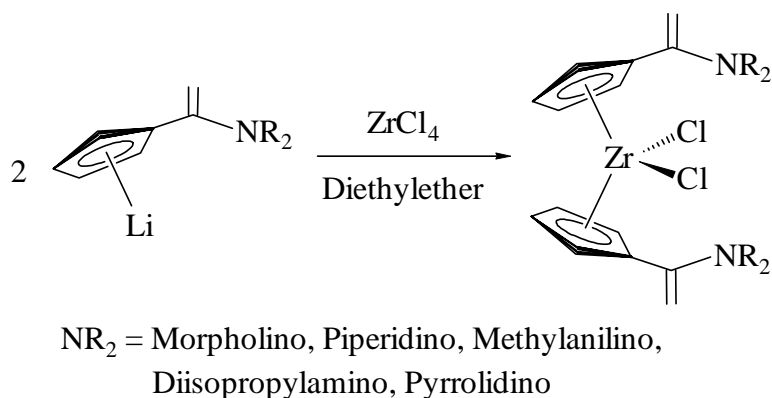
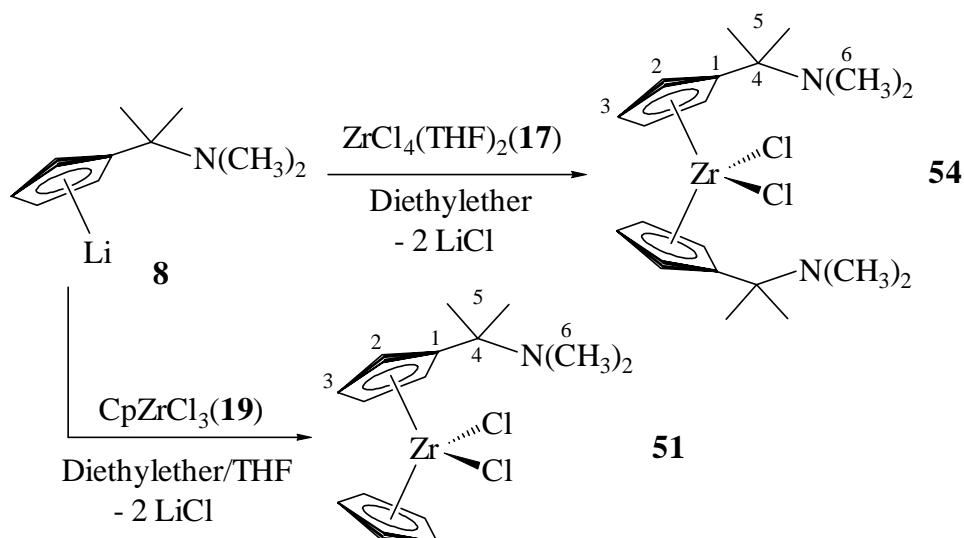


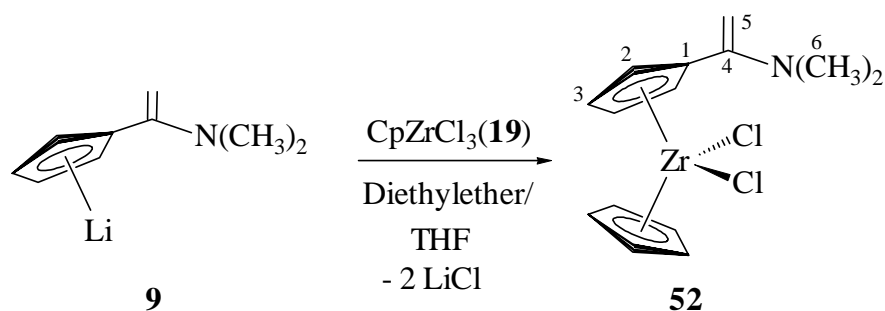
Abb. 6.19: Darstellung der Enamino-substituierten Zirconocene nach *Knüppel*

Die Darstellung der bis- und mono-funktionalisierten 1-(N,N-Dimethylamino)-1-methylethyl-substituierten Dichlorozirconocene **51** und **54** erfolgte heterogen aus der entsprechenden Cyclopentadienyllithium-Verbindung **8** nach einer Literaturvorschrift von *A. Bertuleit* (**Abb. 6.20**).¹² Dabei wird das Lithiumsalz **8** zum einen mit dem metallorganischen Reagenz **17** in Diethylether bei -20°C umgesetzt, wobei Verbindung **54** als beiges Pulver in 86 % Ausbeute entsteht. Zum anderen kann die Lithiumverbindung **8** bei 0°C mit dem $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{-trichlorozirconium}$ **19** in Diethylether und Tetrahydrofuran umgesetzt werden. Dabei entsteht das unsymmetrisch substituierte Zirconocen **51** in 80 % Ausbeute. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Ausgangsverbindungen in Diethylether kann eine gute Abtrennung der Produkte erfolgen.

²⁴ Synthese: G. Erker, K. Berg, L. Treschanke, K. Engel, *Inorg. Chem.* **1982**, 793.

Abb. 6.20: Darstellung der Zirconocene **51** und **54**

In Analogie zur Synthese des Metallocens **51** lässt sich das Enamin-funktionalisierte Dichlorozirconocen **52** darstellen (Abb. 6.21). In einer Mischung aus Diethylether und Tetrahydrofuran wird die Cyclopentadienyllithium-Verbindung **9** mit $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{-trichlorozirconium}$ (**19**) bei -60°C umgesetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur werden das entstandene Lithiumchlorid und nicht umgesetzte Edukte abgetrennt. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum getrocknet und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Das Metallocen **52** liegt als braunes Pulver in 73 % Ausbeute vor.

Abb. 6.21: Darstellung des Dichlorozirconocens **52**

Die entsprechende Synthese des symmetrisch funktionalisierten Zirconocens **XXII** ist nicht möglich. Statt dessen hat *S. Knüppel* bei der Reaktion von zwei Äquivalenten des Lithiumsalzes **9** mit Zirconiumtetrachlorid die Bildung des verbrückten Metallocens **XXIII** beobachtet (Abb. 6.22).¹⁶ Auf den Mechanismus dieser Reaktion wird weiter unten eingegangen (Abb. 6.29).

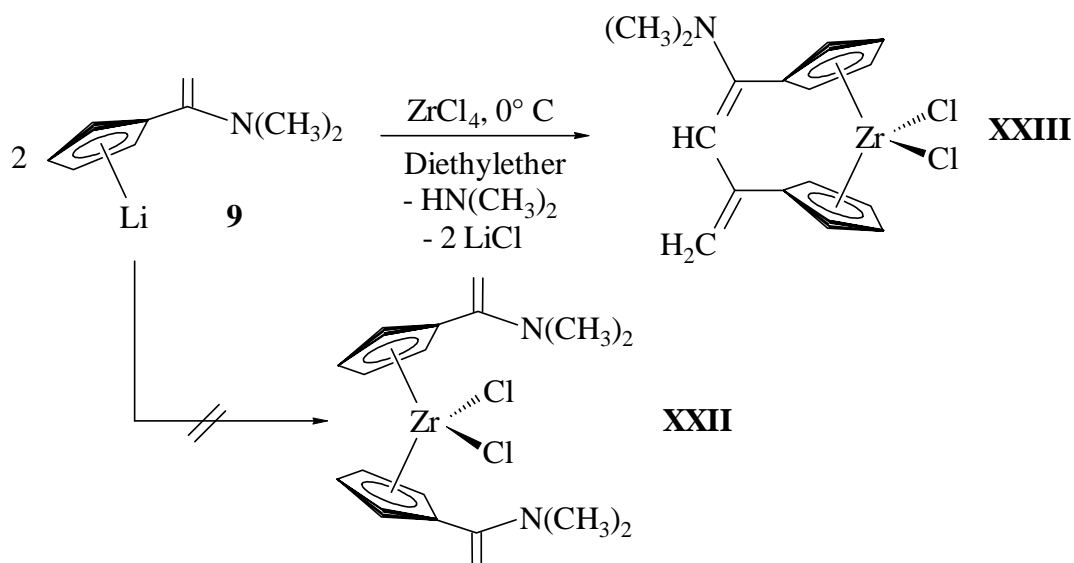


Abb. 6.22: Reaktion von Lithiumsalz **9** mit Zirconiumtetrachlorid

Die Darstellung des Bis-[(N,N-diethylamino)ethenyl]-funktionalisierten Metallocens **55** ist hingegen möglich. Dafür werden zwei Äquivalente der Cyclopentadienyllithium-Verbindung **10** in Diethylether gelöst und bei 0°C mit festem Zirconiumtetrachlorid versetzt (Abb. 6.23). Nach einer Stunde werden das entstandene Lithiumchlorid und nicht umgesetztes Edukt abfiltriert. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit und dann mit Pentan gewaschen. Es wird ein gelbes Pulver in 57 % Ausbeute erhalten. Bei der Umsetzung von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{trichlorozirconium}$ **19** mit der Lithiumverbindung **10** in Diethylether und Tetrahydrofuran erhält man bei -40°C das unsymmetrisch substituierte Zirconocen **53**. Die Ausbeute des gelben Pulvers beträgt 63 %.

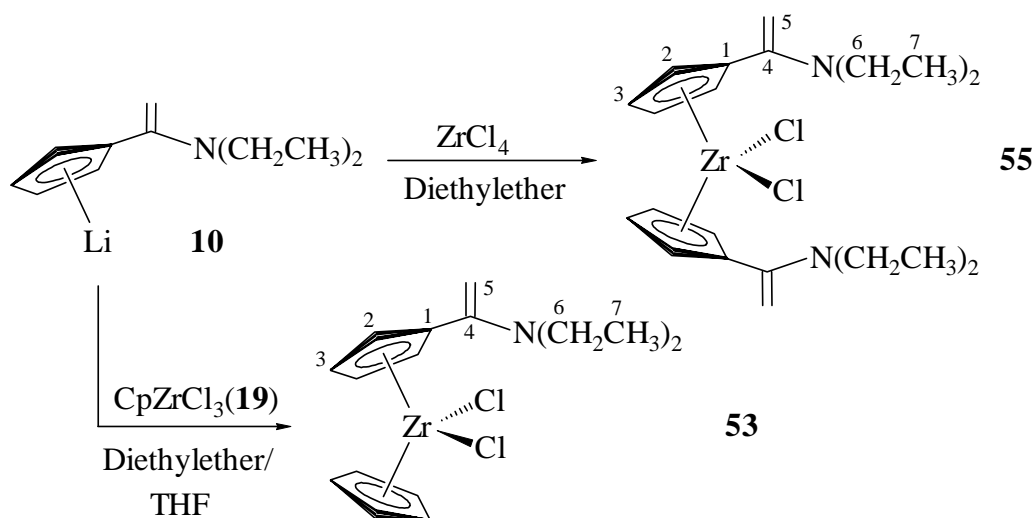


Abb. 6.23: Darstellung der Metallocene **53** und **55**

Von den Dichlorozirconocenen **52**, **53** und **55** konnten bei -30°C aus Pentanlösungen röntgenfähige Einkristalle erhalten werden. Die Metallocene **52** und **53** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Verbindung **55** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und hat acht Formeleinheiten pro Zelle. Die Zellparameter der Verbindungen sind in **Tab. 6.3** aufgeführt.

	52	53	55
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a [Å]	9.657 (1)	11.387 (1)	13.987
b [Å]	12.872 (1)	13.210 (1)	20.351
c [Å]	12.053 (1)	11.802	16.981
$\alpha = \gamma$	90°	90°	90°
β	95.42°	$107.04 (1)^{\circ}$	$103.46 (1)^{\circ}$

Tab. 6.3: Zellparameter der Metallocene **52**, **53** und **55**

In **Tab 6.4** und **Tab 6.5** sind einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Dichlorozirconocene **52**, **53** und **55** dargestellt. Da die Strukturen sehr ähnlich in ihren Parametern sind, wird hier nur genauer auf die Daten des Metallocens **53** eingegangen.

Die Kristallstruktur der Verbindung **53** (**Abb. 6.25**) zeigt die typische Struktur eines gewinkelten Metallocens mit einer pseudotetraedischen Koordinationsgeometrie des Zirkoniumzentrums. Die Bindungswinkel Cl-Zr-Cl mit 95.9° und D1-Zr-D2 mit 128.8° belegen die verzerrt tetraedische Umgebung des Zirkoniumatoms.

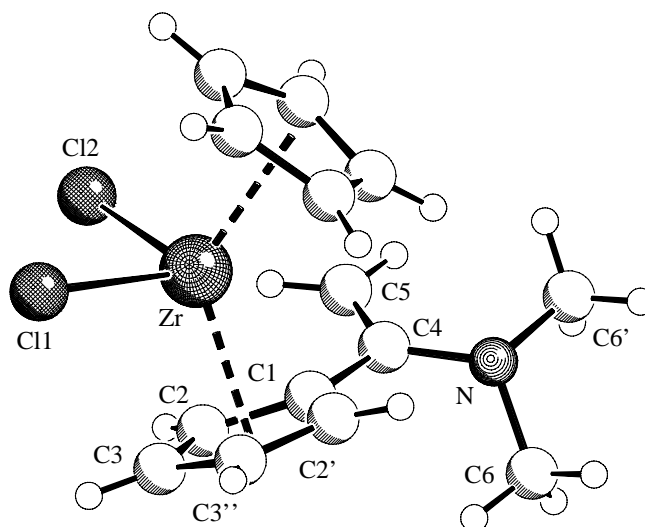
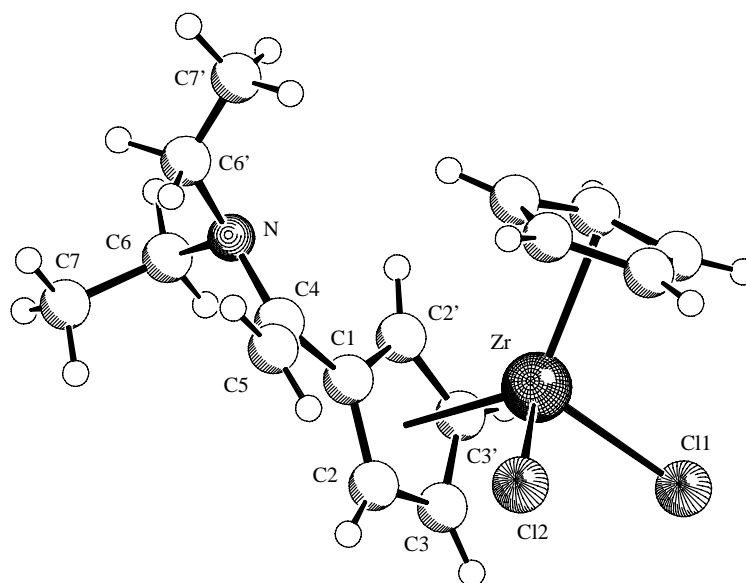


Abb. 6.24: Kristallstruktur von Verbindung **52**

Abb. 6.25: Kristallstruktur von Metallocen **53**

Die Abstände der beiden Cyclopentadienylringe zum Zirconiumzentrum sind mit 2.202 Å (D1(Cp)-Zr) und 2.207 Å (D2(Cp')-Zr) nahezu identisch und weisen typische Werte für Zirconocene auf. Die Substitution am funktionalisierten Cyclopentadienylring hat somit keinen erkennbaren Einfluß auf die Bindungsstärke zum Metallzentrum. Die Abstände der Kohlenstoffe innerhalb der beiden Cyclopentadienylliganden liegen alle im gleichen Bereich von etwa 1.40 Å und sind typisch für ein Ringsystem mit delokalisierten Doppelbindungen. Im Gegensatz dazu liegen im Diethylaminofulven **4** stark alternierende Doppelbindungen vor, die sich über das gesamte Gerüst erstrecken. Der Abstand C1-C4 mit 1.487(5)Å ist bei dem Zirconocen **53** eindeutig einer Einfachbindung zuzuordnen (Fulven **4**: 1.395 (5) Å). Zwischen C4 und C5 liegt eine typische Doppelbindung (1.315 (6) Å) vor, wie es für eine Methyleneinheit zu erwarten ist. Die beiden Ethylgruppen am Amin weisen in entgegengesetzte Richtungen, um einen möglichst großen Abstand zueinander einzunehmen. Die Summe der Winkel um den Aminstickstoff beträgt fast 360°. Dies weist auf eine trigonal planare Anordnung der Liganden und einen sp²-hybridisierten Stickstoff hin.

	C1-C2, C1'-C2'	C2-C3, C2'-C3'	C3-C3'	C1-C4	C4-C5	C4-N
52	1.417(8), 1.422(8)	1.391(9), 1.402(9)	1.414(9)	1.491(8)	1.402(9)	1.401(8)
53	1.405(5), 1.413(5)	1.386(5), 1.399(5)	1.405(5)	1.487(5)	1.315(6)	1.387(5)
55	1.405(7), 1.408(8) 1.429(8), 1.433(8)	1.383(8), 1.399(9) 1.402(8), 1.379(9)	1.399(9) 1.395(9)	1.471(8) 1.477(8)	1.327(9) 1.315(7)	1.395(8) 1.384(7)

Tab. 6.4: Ausgewählte Bindungslängen der Metallocene **52**, **53** und **55** in Å

	Cl-Zr-Cl	D1-Zr-D2	D1-Zr	D2-Zr	$\Sigma\angle(N)$
52	93.7°	128.9°	2.193 Å	2.179 Å	345.4°
53	95.9°	128.8°	2.202 Å	2.207 Å	352.3°
55	96.3°	128.8°	2.207 Å	2.201 Å	355.9°, 354.4°

Tab. 6.5: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Metallocene **52**, **53** und **55** in Å bzw. °
(D: Mitte des Cyclopentadienylringes, $\Sigma\angle(N)$: Summe der Winkel um N)

Im Vergleich des unsymmetrisch-substituierten Zirconocens **52** zu der von *Bertuleit* beschriebenen Struktur vom Metallocen **51**¹² fallen kaum Unterschiede auf. Es liegt jedoch anstelle einer Methylethyl-Einheit eine Ethenyl-Gruppe vor (**Abb.6.24**).

Im symmetrisch substituierten Zirconocendichlorid **55** fällt auf (**Abb. 6.26**), daß die Substituenten an den beiden Cyclopentadienylringen verdreht zueinander vorliegen. Dies bewirkt zusammen mit der verzerrt tetraedischen Anordnung der Liganden am Metallzentrum einen möglichst großen Abstand aller Substituenten zueinander. Die Ethylgruppen an den Aminresten weisen wie auch im Metallocen **53** in unterschiedliche Richtungen. Auch die Vinylideneinheiten zeigen voneinander weg. Die Struktur der beiden Substituenten am Cyclopentadienylring zeigt eine *gauche*-Anordnung.

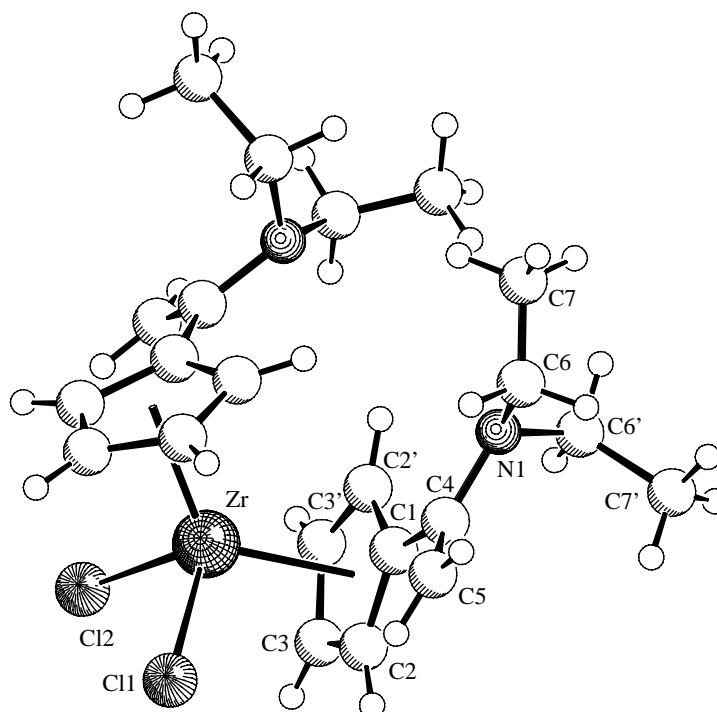


Abb. 6.26: Kristallstruktur des Metallocens **55** (auf Beschriftung des zweiten Cyclopentadienylsystems ist zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet worden)

Die NMR-Spektren der Metallocene **51**, **52**, **53**, **54** und **55** weisen ebenfalls viele Ähnlichkeiten auf. Stellvertretend für die Klasse der unsymmetrisch und der symmetrisch substituierten Zirconocene werden die Verbindungen **52** und **55** genauer diskutiert. Eine Zusammenfassung einiger charakteristischen ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR- Daten ist in **Tab. 6.6** angegeben.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Metallocens **52** weist für die Protonen des substituierten Cyclopentadienylringes das charakteristische AA'BB'-Spinsystem bei 6.48 und 6.00 ppm auf. Für die Protonen des freien Cyclopentadienylringes wird bei 6.08 ppm ein Singulett beobachtet (A_5 -Spinsystem). Bei 4.70 und 4.11 ppm werden die Signale der beiden Methylenprotonen an C5 als zwei Pseudosinguletts erhalten, was einer geminalen Kopplungskonstante von < 1 Hz entspricht. Die Resonanz der Protonen der Dimethylamin-Einheit erscheint bei einer chemischen Verschiebung von 1.60 ppm.

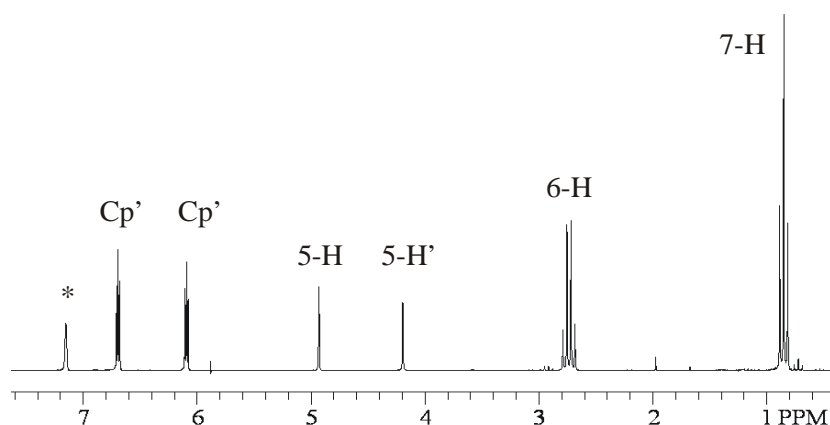


Abb. 6.27: ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **55** ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 200.1 MHz, 300 K)
* Restprotonensignal des Lösungsmittels

Die bisfunktionalisierten Dichlorozirconocene sind in Lösung C_2 -symmetrische Verbindungen. Ihre NMR-Spektren sind den Spektren der entsprechenden Lithiumsalze sehr ähnlich. Das ^1H -NMR-Spektrum des Metallocens **55** (**Abb. 6.27**) weist für die Protonen der Cyclopentadienylringe zwei Multipletts bei 6.69 und 6.09 ppm auf (AA'BB'-Spinsystem). Bei 4.90 und 4.19 ppm erscheinen die beiden Pseudosinguletts für die Methylenprotonen am C5 ($^2J_{\text{HH}} < 1$ Hz). Für die Aminsubstituenten liegen ein Quartett bei 2.75 für die Methylenprotonen und ein Triplett bei 0.85 für die Methylprotonen ($^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz) vor, entsprechend eines klassischen A_2X_3 -Spinsystems.

	^1H : Cp	^1H : Cp'	^1H : 5-H	^1H : NR ₂	^{13}C : C4	^{13}C : C5
51	5.72	5.89, 5.51	1.27	1.60	57.7	24.7
52	6.08	6.38, 6.00	4.70, 4.11	2.19	151.2	94.7
53	6.12	6.41, 5.99	4.87, 4.17	2.68, 0.8	146.5	95.6
54	-	6.26, 5.97	1.85	1.54	57.4	24.3
55	-	6.69, 6.09	4.90, 4.19	2.75, 0.85	146.9	95.1

Tab. 6.6: Ausgewählte ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **51**, **52**, **53**, **54** und **55** (in $[\text{D}_6]$ -Benzol)

Betrachtet man die ^{13}C -NMR-Daten, so fällt sofort auf, daß die Signale der Methylenkohlenstoffe C4 und C5 in den [1-(N,N-Dialkylamino)-1-methylethyl]-substituierten Zirconocendichloriden **51** und **54** bei deutlich höherem Feld liegen (C4: 57.7 und 57.4; C5: 24.7 und 24.3) als für die [1-(N,N-Dialkylamino)ethenyl]-substituierten Metallocenen **52**, **53** und **55** (C4: 151.2, 146.5 und 146.9; C5: 94.7, 95.6 und 95.1) entsprechend der Hybridisierung von C4 und C5.

Bei längerer Lagerung des symmetrisch substituierten Dichlorozirconocens **55** bei Raumtemperatur lagert sich das System um. Unter Abspaltung eines Äquivalentes Diethylamin wird das C₃-verbrückte *ansa*-Metalloccen mit konjugierter Dienamin-Einheit **56** erhalten (**Abb. 6.28**). Nach vier Wochen hat etwa die Hälfte der Verbindung **55** zu **56** abreagiert. Analoge Reaktionen wurden schon von *S. Knüppel* beschrieben.¹⁶ In diesem Fall wurden die *ansa*-Zirconocene und auch Ferrocenophane direkt aus dem Transmetallierungsschritt erhalten (siehe auch: **Abb. 6.22**).

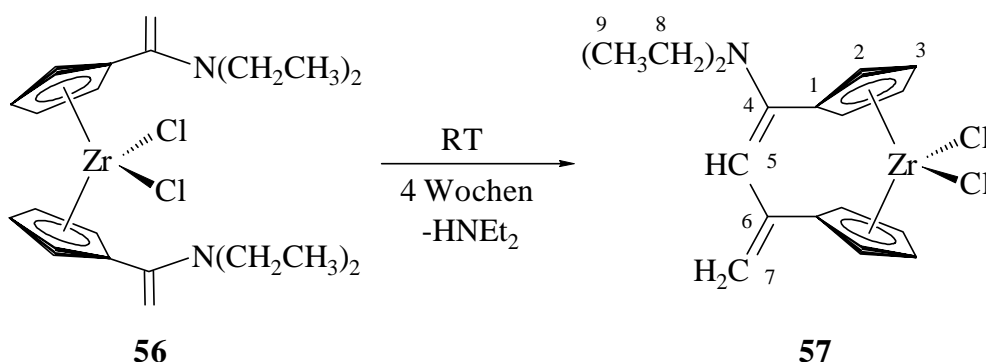


Abb. 6.28: Umlagerung der Verbindung **55** in Metalloccen **56**

	δ (Cp ⁺)	δ (5-H)	δ (7-H, 7-H')	δ (NR ₂)
56	6.52, 5.83	5.44	4.83, 4.75	2.55, 0.71
XXIII	6.51, 5.79, 6.09	5.64	4.80, 4.74	2.07
55	6.13, 5.93	4.90, 4.19	-	2.75, 0.85

Tab. 6.6: Charakteristische ¹H-NMR-Daten der Metallocene **56**, **XXIII**¹⁶ und **55**
(in [D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K)

Die ¹H-NMR-Daten des Metallocenes **56** sind in **Tab.6.7** zusammen mit den entsprechenden Daten von Verbindung **XXIII** nach *S. Knüppel*¹⁶ und der chemischen Verschiebungen der Ausgangsverbindung **55** aufgeführt. Die Signale der Cyclopentadienyl-Protonen erscheinen in zwei Multipletts bei 6.52 und 5.83 ppm. Die Protonen der kondensierten ansa-Brücke zeigen ein typisches ABX-Spinsystem. Das Proton 5-H liefert ein pseudo-Singulett bei 5.44 ppm (X-Teil). Die Protonen 7-H und 7-H' gehen bei 4.83 und 4.75 als AB-Teil in Resonanz. Für die Protonen der Ethylamin-Einheit sind ein Quartett für 8-H und ein Triplet für 9-H zu erkennen. Die Verschiebungen stimmen weitgehend mit den entsprechenden Daten für das bekannte Zirconocen **XXIII** überein.

Es wird ein Mechanismus angenommen, bei dem überschüssiges Zirconiumtetrachlorid als Katalysator wirkt (**Abb. 6.29**). Im ersten Schritt der Katalyse wird eine Enamino-Einheit des offenen Bis[(N,N-dialkylamino)ethenyl]cyclopentadienyldichlorozirconocens **XXIV** durch den Lewis-sauren Katalysator Zirconiumtetrachlorid elektrophil am β -Kohlenstoffatom angegriffen. Die Enaminoeinheit stabilisiert sich durch Ausbildung eines Iminiumions (**XXV**). Das nun positivierete α -Kohlenstoffatom besitzt eine große Affinität gegenüber einem nucleophilen Angriff. Die noch erhaltene Methylengruppe der zweiten Enamino-Einheit im Molekül fungiert im nächsten Schritt als Nucleophil und greift den α -Kohlenstoff des Iminiumions an. Durch eine intramolekulare C-C-Verknüpfung kommt es zur Bildung von **XXVI**. Das Molekül stabilisiert sich durch Abspaltung eines Äquivalents Amin zum Metallocen **XXVII**. Anschließend spaltet sich der Katalysator wieder ab. Durch Umklappen der Elektronenpaare kommt es zur Ausbildung des isolierbaren Endproduktes **XXVIII**. Dieser Ablauf der hier dargestellten intramolekularen C-C-Verknüpfung entspricht mechanistisch der *Mannich*-Reaktion. Die C-C-Kupplungsreaktionen dieser Art können auch mit einer *Brønstedt*-Säure wie z. B. [Dimethylanilinium]-[Tetraphenylborat] katalysiert werden.¹⁶

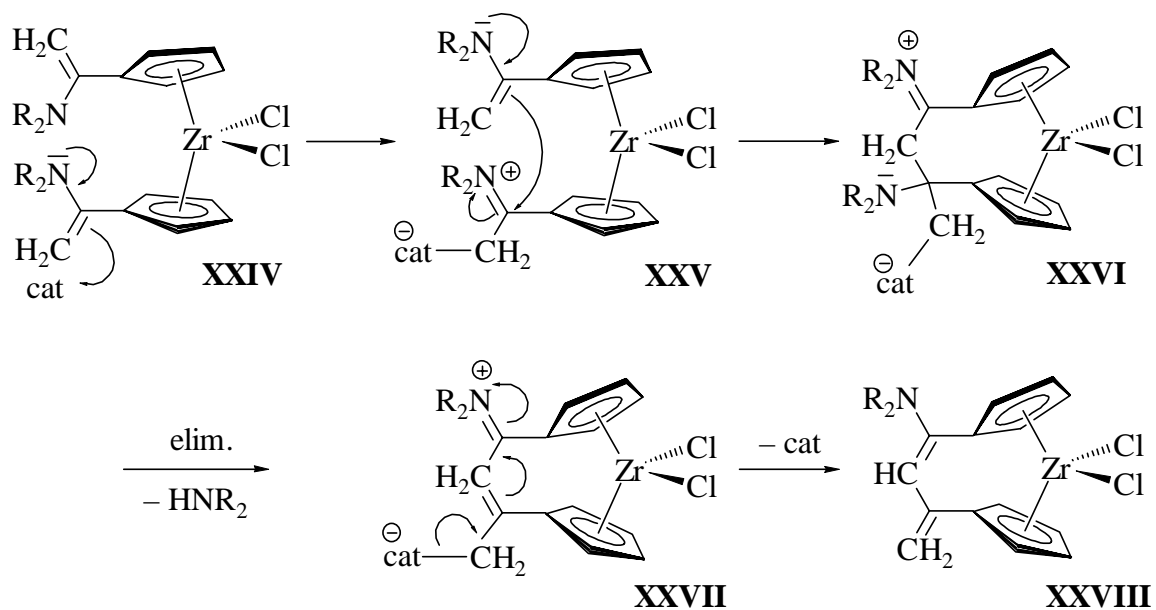


Abb. 6.29: Mechanismus der intramolekularen C-C-Verknüpfung
(bei der Bildung von **XXIII** und **56**: $\text{cat} = \text{ZrCl}_4$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$)

6.5 Fazit

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß die von *Bertuleit* entwickelte Syntheseroute zur Darstellung aminosubstituierter Dichlorozirconocene aus Dimethylaminofulvenen auch auf die Bildung neuer amino-funktionalisierter Zirconocene übertragen werden konnte.

Es wurde die Synthese des Diethylamino-substituierten Fulvens **4** entwickelt und dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse belegt. Über die Darstellung der Lithiumsalze wurden durch Transmetallierung die unsymmetrischen und symmetrisch substituierten Zirconocene **53** und **55** hergestellt. Weiterhin wurde ein Zugang zu dem unsymmetrisch enamino-substituierten Zirconocen **52** gefunden. Die Strukturen der drei neuen amino-substituierten Zirconocene **52**, **53** und **55** wurden durch NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse belegt.

7 Reaktionen der *N,N*-Dialkylamino-substituierten Zirconocene mit (Butadien)magnesium

7.1 Allgemeines

Metall-Dienkomplexe der 4. Nebengruppe lassen sich, je nachdem ob der Dienligand als neutral oder dianionisch aufgefaßt wird, als Verbindungen mit d^2 - (Oxidationsstufe +2) oder d^0 -Metallzentrum (Oxidationsstufe +4) beschreiben. Entsprechend kann die Einführung eines Dienliganden in eine Dichloro-Metallverbindung (formale Oxidationsstufe +4) auf reaktivem Weg (**A**; **Abb. 7.1**)^{1,2} oder durch eine Metathesereaktion (**B**; **Abb. 7.1**)^{3,4} erfolgen.

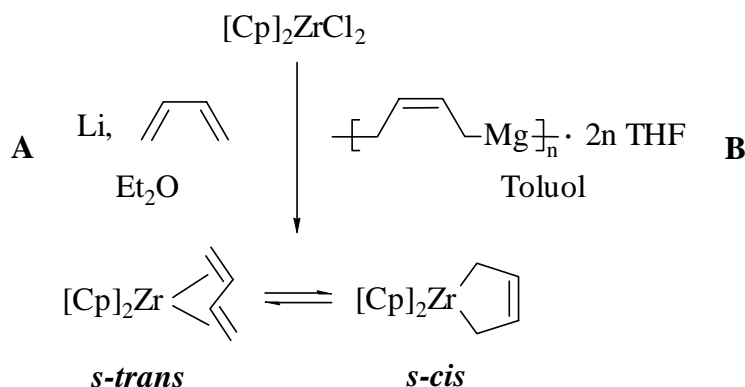


Abb. 7.1: Synthese von (Butadien)zirconocen-Komplexen aus Dichlorozirconocen ([Cp] symbolisiert beliebige Cyclopentadienylliganden)

Der wohl bekannteste Vertreter der Butadien-substituierten Zirconocene ist das (Butadien)zirconocen **XXIX**, das am einfachsten aus Zirconocendichlorid **18** und Butadien(magnesium) **12** in Toluol hergestellt wird (**Abb. 7.2**)^{3,4}, also nach Weg **B**.

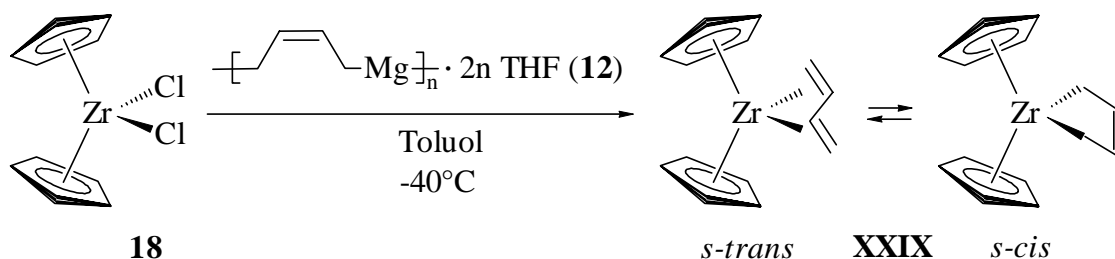


Abb. 7.2: Darstellung des (Butadien)zirconocens **XXIX**

¹ G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3300.

² Zu verwandten Synthesemethoden aus Diphenylmetallocenen siehe: G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1980**, *102*, 6344.

³ U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Organometallics* **1983**, *2*, 462; H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashimy, K. Nsagasune, A. Nakamura, *Organometallics* **1982**, *1*, 388.

⁴ Zur Verwendung von Vinylolithium anstelle von Butadienmagnesium siehe: P. Czisch, G. Erker, H.-G. Korth, R. Sustmann, *Organometallics* **1984**, *3*, 945.

(Butadien)zirconocen **XXIX** liegt in Lösung in Form zweier Isomere vor, die sich in der Geometrie des Butadienliganden unterscheiden. Bei der *s-cis*-Form ist die interne C-C-Bindung *s-cis*- bei der *s-trans*-Form *trans* konfiguriert. Bei Raumtemperatur und tieferen Temperaturen ist die Geschwindigkeit ihrer gegenseitigen Umwandlung klein, so daß beide Diastereomere anhand ihrer charakteristischen NMR-spektroskopischen Eigenschaften identifiziert werden können.⁵ Das Verhältnis *s-cis*-**XXIX** : *s-trans*-**XXIX** beträgt bei 300 K in [D₆]-Benzol etwa 55 : 45. Eine Vielzahl von verschiedenen substituierten (Butadien)zirconocenen wurde bereits hergestellt.⁶

7.2 (N,N-Dialkylamino)-substituierte Butadienverbindungen

Die im vorherigen Kapitel hergestellten Dichlorozirconocene **53** und **55** werden analog zu den bekannten Metallocen bei -40°C mit einem Äquivalent (Butadien)magnesium (**12**) in Toluol umgesetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das entstandene Magnesiumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Bei der Umsetzung der Zirconocene **53** und **55** entstehen die entsprechenden (Butadien)metallocene **60** und **61** als rotbraune Öle in 90 und 89 %iger Ausbeute. Das symmetrische (Butadien)zirconocen **61** liegt in Form zweier Diastereomere vor (*s-cis*- : *s-trans*-Form laut ¹H-NMR im Verhältnis 2 : 5; **Abb. 7.3**).

Wird das Dichlorometallocen **53** mit (Butadien)magnesium umgesetzt, so entsteht das unsymmetrische (Butadien)zirconocen **60**. Für diese Verbindung können drei Isomere, ein *s-trans* Isomer und zwei *cis*-Isomere (laut ¹H-NMR: **A** : **B1** : **B2** = 7 : 8 : 5) identifiziert werden.⁷ Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Koordination eines *s-cis*-Butadienliganden zu zwei Butadienkomplexen mit C_s-Symmetrie führt, die eines *trans*-Butadienliganden zu

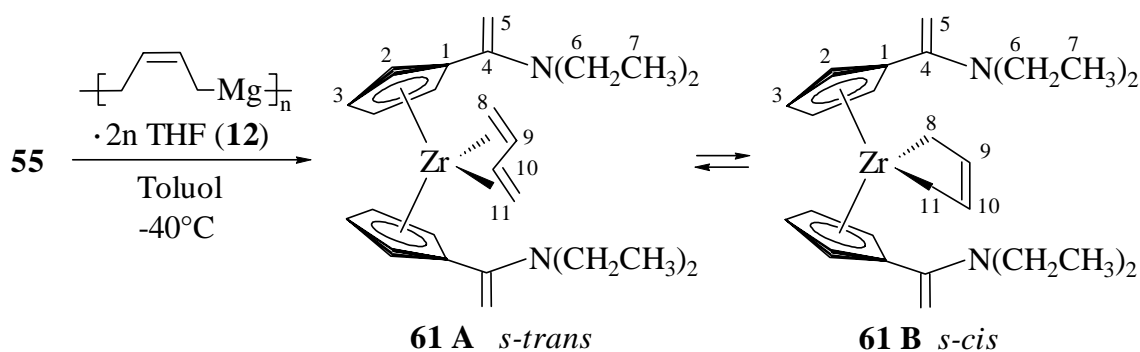
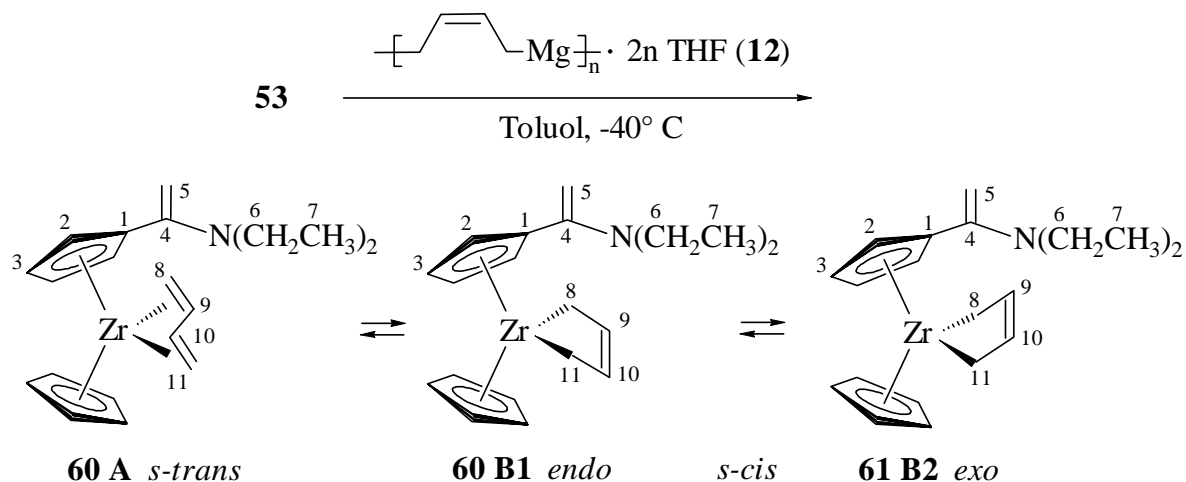


Abb. 7.3: Darstellung der Zirconocene **61** (*trans*:*cis* = 2:5)

⁵ G. Erker, K. Engel, C. Krüger, G. Müller, *Organometallics* **1984**, 3, 128; G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 1.

⁶ a) R. Noe, *Dissertation*, Münster **1994**; b) U. Böhme, K.-H. Thiele, A. Rufniska, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1455; c) J. Karl, *Dissertation*, Münster **1997**; d) J. Karl, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 535, 59; e) M. Dahlmann, *Dissertation*, Münster **1999**; f) M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, 18, 4459; g) M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (33), 7986.

⁷ Die Zuordnungen **B1** und **B2** zu den beiden *s-cis*-Diastereomeren ist willkürlich getroffen worden.


 Abb. 7.4: Darstellung des (Butadien)zirconocens **60**

einem C_1 -symmetrischen Komplex. Die beiden *cis*-Isomere kann man zur Unterscheidung als *endo*- oder *exo*-Butadien-Verbindung bezeichnen.

Die Zuordnung der Ligandengeometrie wurde durch Vergleich der NMR-Signallagen mit denen des $Cp_2Zr(\text{Butadien})$ -Stammsystem **XXIX** getroffen. Welche Signale innerhalb eines Spektrums zu einem Diastereomer gehören, wurde mittels 1-dimensionalen TOCSY-, 2-dimensionalen GCOSY- und GHMBC-Experimenten ermittelt. In Tabelle 7.1 sind einige charakteristische Signale der (Butadien)zirconocene **60**, **61** und **XXIX**⁸ aufgelistet. Bei Raumtemperatur sind die Signale für die Protonen der *s-cis*-Butadienverbindungen sehr breit und können zum Teil nicht beobachtet werden. Die Aufspaltung in zwei verschiedene *s-cis*-Butadiene **B1** und **B2** beim Metallocen **60** ist bei Raumtemperatur nicht zu erkennen, der Inversionsprozess zwischen den beiden Diastereomeren wird erst bei tieferen Temperaturen ausgefroren (213 K). Daher werden hier nur die Spektren bei tiefen Temperaturen diskutiert.

	Cp-H	8-H, 11-H, 8-H', 11-H'	9-H, 10-H	C8, C11	C9, C10
61 A	-	3.32, 1.31	3.20	62.5, 51.8	98.6, 98.0
61 B	-	3.38, -0.46	4.82	49.2	112.6
60 A	4.92	3.28, 3.23, 1.36, 1.13	3.10, 2.85	61.9; 60.4	97.6, 97.3
60 B1	5.50	3.37, -0.67	4.83	51.8	112.6
60 B2	4.97	3.37, -0.51	4.73	51.8	112.4
XXIX A	4.80	3.20, 2.90	1.20	59.0	96.0
XXIX B	4.78	3.15, -0.70	4.85	49.0	112.0

Tabelle 7.1: Ausgewählte chemische Verschiebungen bei 599.9 MHz in $[D_8]$ -Toluol der Verbindungen **61** (233 K), **60** (213 K)⁸ und **XXIX** (298 K).

⁸ A) G. Erker, W. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3300; b) G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeld, W. Dietrich, *J. Am Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6344.

Die Verbindungen **60** und **61** zeigen besonders für die identischen Struktureinheiten im ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum große Ähnlichkeiten auf. Stellvertretend für die Klasse der Butadien-substituierten Zirconocene wird Verbindung **60** genauer behandelt.

Als erstes werden hier die Signale des Diastromers **A** behandelt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die Protonen des substituierten Cyclopentadienylringes vier charakteristische Multiplettsignale eines ABCD-Spinsystems bei 5.48, 5.24, 5.10 und 3.72 ppm. Dies weist auf eine verminderte Symmetrie des (Butadien)zirconocens gegenüber der Dichlorozirconocenverbindung **53** (2 Cp'-Signale: AA'BB'-Spinsystem) hin. Für die Protonen des freien Cyclopentadienylringes wird ganz ähnlich zum Stammsystem **XXIX** (4.80 ppm) bei 4.92 ppm ein Singulett beobachtet. Bei 4.92 und 4.18 ppm werden die Signale der beiden Methylenprotonen an C5 als zwei Pseudosingulets erhalten. Diese sind, ebenso wie die Resonanzen der Protonen der Diethylamin-Einheit bei einer chemischen Verschiebung von 2.81 (6-H) und 0.86 (7-H) ppm, kaum von den entsprechenden Daten der Ausgangsverbindung **53** zu unterscheiden. Die neu erhaltene Butadiengruppe führt im Protonenspektrum zu sechs Multipletts, da jedes der Protonen eine unterschiedlich chemische Umgebung besitzt (3.28, 3.23 (8-H, 11-H), 3.10, 2.85 (9-H, 10-H), 1.36, 1.13 (8-H', 11-H')). Im Vergleich mit dem Zirconocen **XXIX** können die Signale für 8-H und 11-H den syn-ständigen⁹ und 8-H' und 11-H' den anti-ständigen⁹ Protonen zugeordnet werden.

Im Spektrum sind für die *s-cis*-Diastereomere folgende Signale zu erkennen: Für die Protonen des substituierten Cyclopentadienylringes werden bei 5.86, 5.05 und 4.80 ppm (Intensitätsverhältnis: 1 : 2 : 1) Multipletts beobachtet, entsprechend zweier AA'BB'-Spinsysteme, wobei keine Zuordnung der Signale zu den Diastromeren **B1** und **B2** getroffen werden konnte. Die chemischen Verschiebungen der Protonen des freien Cyclopentadienylringes können für **B1** bei 5.50 ppm angegeben werden, für **B2** bei 4.97 ppm. Bei 5.04 und 4.28 (**B1**) bzw. 4.95 und 4.73 (**B2**) ppm werden die Signale der beiden Methylenprotonen an C5 als zwei Pseudosingulets erhalten. Die chemischen Verschiebungen der Protonen für die Diethylaminoeinheiten sind durch Überlagerung der beiden Diastereomere **B1** und **B2** nicht voneinander zu unterscheiden (6-H: 2.81 ppm; 7-H: 0.86 ppm). Deutlich unterschiedlich sind hingegen die Protonen der AA'MM'XX'-Spinsysteme in den beiden *cis*-Butadieneneinheiten. Bei Verbindung **B1** erhält man für die internen Protonen 9-H und 10-H eine Resonanz im ^1H -NMR-Spektrum bei 4.83 ppm, für die terminalen syn-ständigen⁸ Protonen 8-H und 11-H bei 3.37 ppm und für die terminalen anti-ständigen⁸ 8-H' und 11-H' bei -0.67 ppm. Analog werden für Diastereomer **B2** Multipletts bei 4.73 (9-H, 10-H), 3.37 (8-H, 11-H) und -0.51 (8-H', 11-H') ppm beobachtet. Die starke Verschiebung der anti-ständigen Protonen 8-H' und 11-H' ist auf deren Nähe zum Zirconiumzentrum zurückzuführen.

⁹ Syn- oder anti-ständig im Verhältnis zu den meso-Protonen 9-H und 10-H.

Im ^{13}C -NMR-Spektrums müssen die chemischen Verschiebungen der Butadienkohlenstoffatome diskutiert werden. Der C_1 -symmetrische *trans*-Komplex zeigt für die Kohlenstoffatome C8 und C11 Signale bei 62.5 und 51.8 ppm, für C9 und C10 bei 98.6, 98.0 ppm. In den C_s -symmetrischen *cis*-Diastereomeren **B1** und **B2** weisen die Kohlenstoffe C8 und C11 durch die vorhandene Symmetrieebene die gleiche chemische Verschiebung auf (**B1**: 51.8 und **B2**: 51.8 ppm), ebenso die Kohlenstoffe C9 und C10 (**B1**: 112.6 und **B2**: 112.4 ppm). Weiterhin ist zu bemerken, daß die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffe innerhalb der *cis*-Butadienliganden sehr unterschiedlich sind.

7.3 Umsetzung von (Butadien)magnesium mit den Zirconocendichloriden **51**, **52** und **54**

Bei der Umsetzung des *N,N*-Dimethylamino-substituierten Dichlorozirconocenes **51** mit (Butadien)magnesium (**12**) in Toluol bei -40°C wird nicht die Bildung des erwarteten (Butadien)zirconocens **XXX** beobachtet. Stattdessen wird nach Abfiltrieren des Magnesiumchlorids und Trocknen im Ölpumpenvakuum Verbindung **57** als braunes Öl in 87 % Ausbeute isoliert (**Abb. 7.5**). Die Butadieneinheit hat sich nach intramolekularer Protonierung durch eine Amin-gebundene Methylgruppe in einen σ -gebundenen Butenliganden umgewandelt. Es erfolgt eine intramolekulare Cyclisierung unter Ausbildung einer Zr- CH_2 -Bindung.

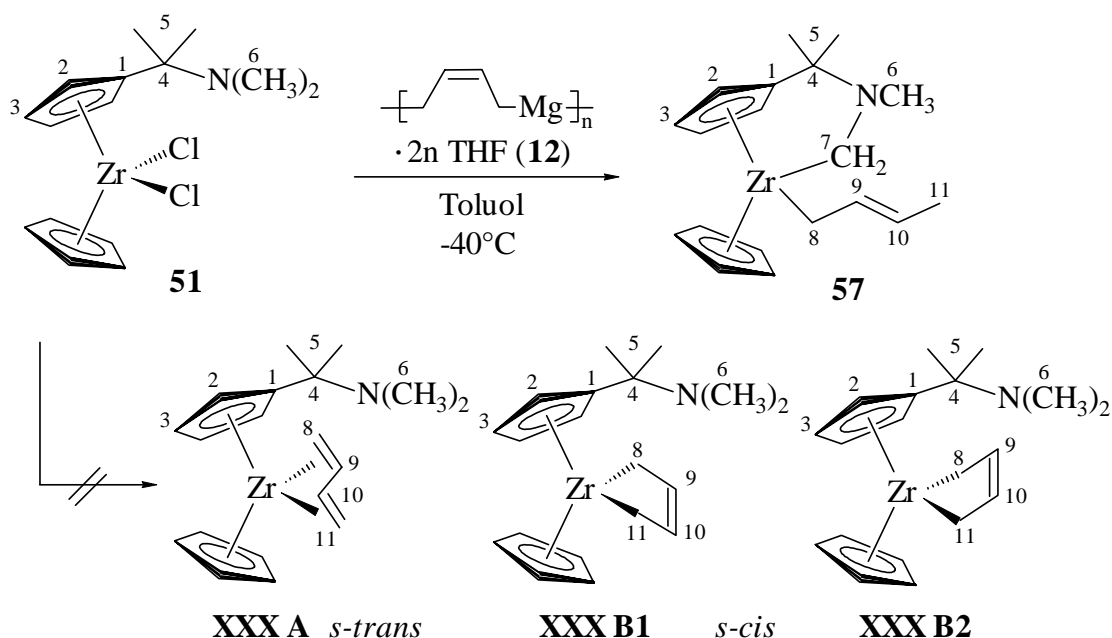


Abb. 7.6: Umsetzung von Dichlorozirconocen **51** mit (Butadien)magnesium (**12**)

Ganz analog entstehen bei den Umsetzungen von den Zirconocendichloriden **52** und **54** mit (Butadien)magnesium (**12**) in Toluol die Metallocene **58** (in 71 % Ausbeute) und **59** (in 69 % Ausbeute) (**Abb. 7.6**).

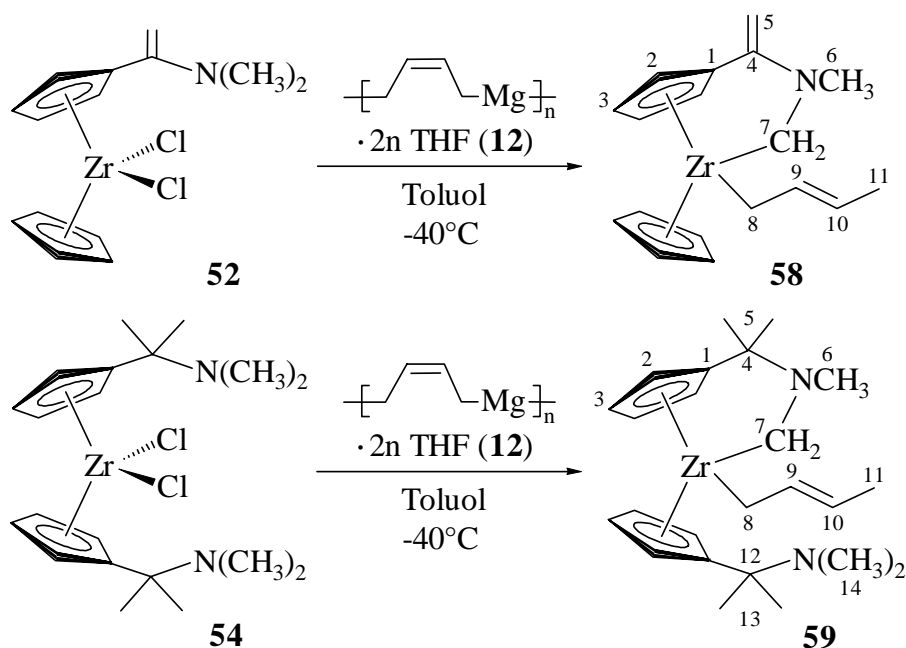


Abb. 7.6: Darstellung der (Butadien)zirconocene **58** und **59**

Die Strukturen der Zirconocene **57**, **58** und **59** weisen Ähnlichkeiten mit den von Bertuleit¹⁰ und Pflug¹¹ beschriebenen Metallocenen auf. Dabei werden N,N-Dimethylamino-substituierte Dimethylzirconocene wie **XXXI** in **Abb. 7.7** bei tiefen Temperaturen (-50° C) mit der Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran (**13**) umgesetzt. Dies führt zu einer Methylgruppenübertragung auf das Boran. Anschließend wird spontan Methan eliminiert und als Folge das Alkylzirconocen-Kation **XXXII** gebildet, das nicht isolierbar ist und nur *in situ* untersucht werden kann. Das Kation wird intern durch die Koordination des Aminostickstoffs stabilisiert. Es wurden noch weitere ähnliche Zirconocen-Kationen beschrieben, die z. T. auch isoliert werden konnten.¹¹

¹⁰ a) A. Bertuleit, *Dissertation* **1997**, b) A. Bertuleit, C. Fritze, G. Erker, R. Fröhlich, *Organometallics*, **1997**, *16*, 2891.

¹¹ a) J. Pflug, *Dissertation* **1999**; b) J. Pflug, A. Bertuleit, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3818.

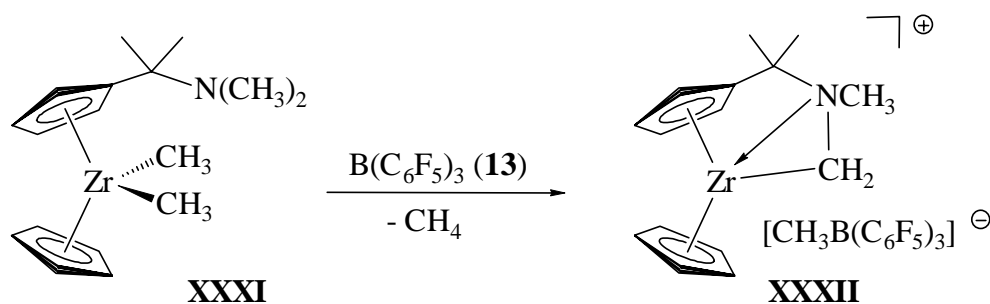


Abb. 7.7: Darstellung des Zirconocyclus **XXXII** nach Bertuleit

Die Identifikation der Verbindungen **57**, **58** und **59** erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Ausgewählte Daten der drei Metallocene sind zusammen mit einigen NMR-Daten der Verbindung **XXXII** in Tabelle 7.2 aufgeführt. Einige Kopplungskonstanten der Verbindungen sind in Tabelle 7.3 aufgeführt. Da die Spektren der Verbindungen sehr ähnlich sind, wird hier nur genauer auf den Metallocyclus **57** eingegangen, dessen ^1H -NMR-Spektrum in Abb. 7.8 dargestellt ist.

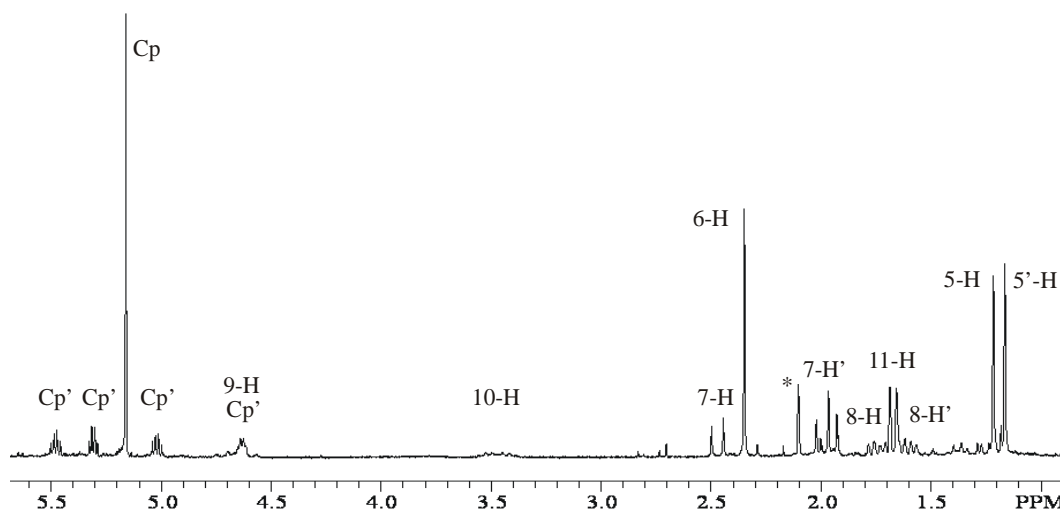


Abb. 7.8: ^1H -NMR-Spektrum des Zirconocens **57** (246 K, 599.9 MHz, $[\text{D}_8]$ -Toluol), * kennzeichnet das Lösungsmittelsignal

Das ^1H -NMR-Spektrum des Zirconocens **57** zeigt für die vier diastereotopen Protonen des substituierten Cyclopentadienylringes vier Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von 5.36, 5.14, 4.86 und 4.36 ppm, entsprechend eines ABCD-Spinsystems. Die Protonen des unsubstituierten Cyclopentadienylringes werden bei $\delta = 4.99$ als Singulett beobachtet (A_5 -Spinsystem). Bei einer chemischen Verschiebung von 2.36 ppm ist das Singulett der stickstoffgebundenen Methylgruppe (6-H) zu erkennen. Die beiden Singuletts bei 1.18 und 1.14 ppm können den Protonen 5-H und 5'-H zugeordnet werden. Die beiden diastereotopen Protonen der Methylengruppe (C7) des Zirconacyclus werden je als Dublett mit einer geminalen Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz bei $\delta = 2.44$ und 1.95 gefunden.

	5-H	6-H	7-H	C7	8-H	9-H	10-H	11-H
57	1.18, 1.14	2.36	2.44, 1.95	62.8	1.67, 1.49	4.43	3.26	1.64
58	3.88, 3.27	2.73	2.62, 2.12	61.7	1.72, 1.41	4.39	3.12	1.48
59	1.20, 1.14	2.35	2.42, 1.94	64.9	1.62, 1.44	4.48	3.54	1.70
XXXII	1.52, 1.29	2.55	2.23, 1.67	46.5	-	-	-	-

Tabelle 7.2: Ausgewählte ^1H -NMR(599.9 MHz)- und ^{13}C -NMR(150.8 MHz)-Daten der Verbindungen **57** (246K, $[\text{D}_8]$ -Toluol), **58** (300K, $[\text{D}_8]$ -Toluol), **59** (213K, $[\text{D}_8]$ -Toluol) und **XXXII** (223K, $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan)¹⁴

Die Resonanzen der 2-Buteneinheit sind deutlich unterschiedlich zu denen eines Butadienliganden. Bei einer chemischen Verschiebung von 1.67 und 1.49 ppm werden die beiden Dubletts von Dubletts der Zirkonium-gebundenen Methylenheit (8-H, 8-H') beobachtet. Das Spektrum zeigt bei 4.43 ppm ein Dublett vom Triplet für das Proton 9-H an der Doppelbindung. Für das Doppelbindungs-Proton 10-H ist ein Dublett von einem Quartett bei 3.26 ppm zu sehen. Die vicinale Kopplungskonstante zwischen 9-H und 10-H weist mit 16.0 Hz deutlich auf eine *trans*-Doppelbindung hin. Die Methylgruppe der Buteneinheit ist als Dublett bei $\delta = 1.64$ zu detektieren.

Die ^{13}C -NMR-Daten der Verbindung **57** zeigen für das C7 ein Signal bei 62.8 ppm mit $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten von 120 und 129 Hz. Dies ist deutlich unterschiedlich zum C7-Kohlenstoff des Zirconocens **XXXII**, dessen chemische Verschiebung bei 46.5 ppm mit einer $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten von 152 Hz zu beobachten ist. Diese Kopplungskonstanten geben Hinweise auf eine auftretende Dreiringstruktur (Zr-C7-N). Die $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplung gilt als Maß für den s-Charakter der beteiligten Hybridorbitale der betreffenden C-H-Bindung.¹² Die empirisch ermittelte $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante liegt bei einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom bei 125 Hz, bei einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom bei 165 Hz und bei einem Cyclopropan bei 160 Hz. Die Nachbarschaft des Stickstoffs führt zu einer Erhöhung der Kopplungskonstante um etwa 10 Hz.

	$^2\text{J}_{\text{HH}}$ (7-H)	$^1\text{J}_{\text{CH}}$ (C7)	$^1\text{J}_{\text{CH}}$ (C6)	$^3\text{J}_{\text{HH}}$ (9-H)
57	10.8 Hz	120 Hz, 129 Hz	132 Hz	16.0 Hz
58	9.6 Hz	128 Hz, 130 Hz	133 Hz	10.2 Hz
59	10.8 Hz	n. beob.	n. beob.	16.2 Hz
XXXII	8.8 Hz	152 Hz	139 Hz	-

Tabelle 7.3: Einige Kopplungskonstanten $^2\text{J}_{\text{HH}}$ (7-H) und $^1\text{J}_{\text{CH}}$ (C7) der Verbindungen **57** (246 K, $[\text{D}_8]$ -Toluol), **58** (300 K, $[\text{D}_8]$ -Toluol), **59** (213 K, $[\text{D}_8]$ -Toluol) und **XXXII** (223 K, $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan)¹⁴

¹² M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1991.

Im Zirconocen **57** ist die C-H-Kopplung am C7 ähnlich zu der am C6, in **XXXII** ist die Kopplungskonstante am C7 um 13 Hz größer als am C6. Aufgrund der größeren Winkelspannung in dem durch die Atome N, C7 und Zr aufgebauten Dreiring kommt es in **XXXII** zu einer Annäherung an eine sp^2 -Hybridisierung und somit zu einer Erhöhung der $^1J_{CH}$ -Kopplungskonstante am C7. Im Zirconocen **57** liegt keine intramolekulare Koordination des Stickstoffatoms ins Zirconiumatom vor und damit auch keine Dreiringstruktur. Da es sich um ein neutrales, am Zirconium-Zentrum abgesättigtes Metallocen handelt, ist eine interne Stabilisierung des Zirconiumatoms durch das Stickstoffatom auch nicht nötig.

Die Bildung der beschriebenen Zirconacyclen läuft unter C-H-Aktivierung ab. Beispiele für vergleichbare Reaktionsverläufe sind bekannt.¹³ So hat *Marks* im Jahr 1994 erstmals eine Reaktion beschrieben, bei der ein elektronendefizientes kationisches Zirconiumatom mit einer Methylgruppe einer Cyclopentadienylseitenkette reagiert (**Abb. 7.9**).¹⁴ Bei der Umsetzung von $(1,3\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ (**XXXIII**) mit der Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran konnte nicht der erwartete kationische Komplex $[(1,3\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrCH}_3]^+ [\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**XXXIV**) isoliert werden. Die Reaktion führt zum metallacyclischen Komplex **XXXV**, der durch intramolekulare C-H-Aktivierung unter Eliminierung eines Äquivalents Methan cyclisiert.

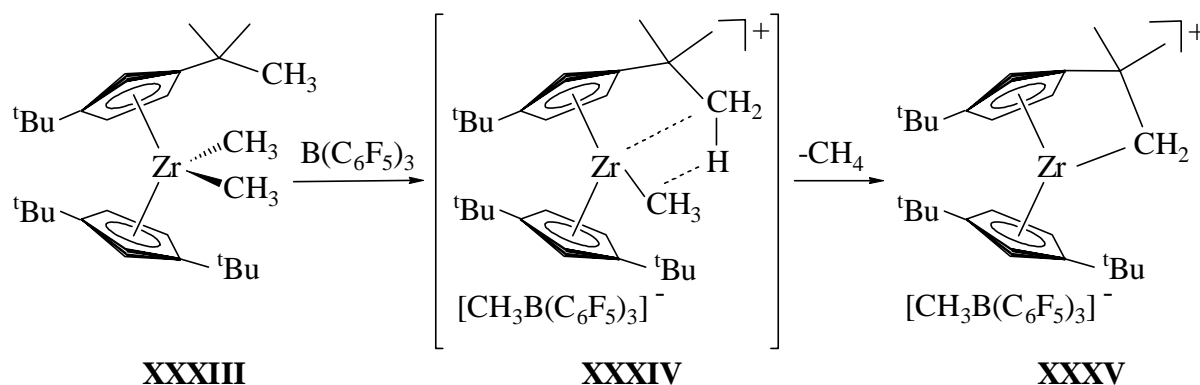
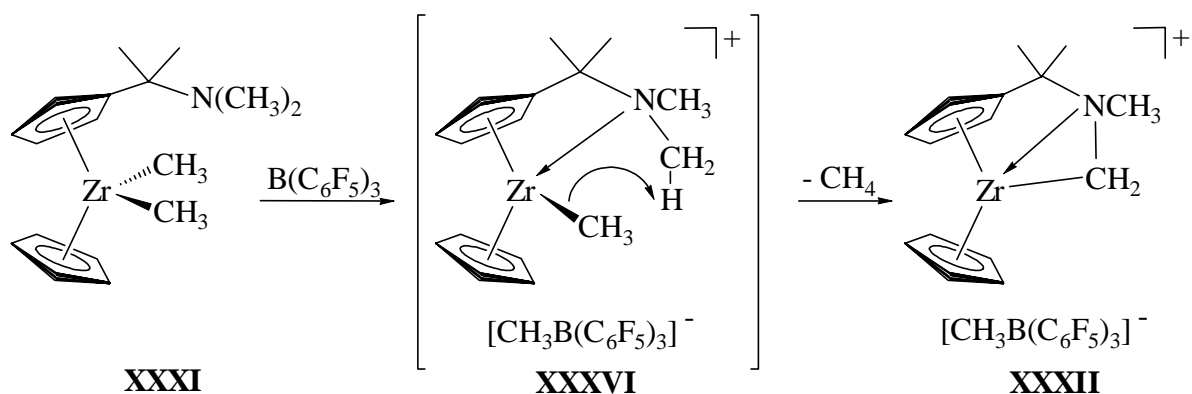


Abb.7.9: Intramolekulare C-H-Aktivierung nach *Marks*

Analog hierzu wurde auch der Mechanismus der Bildung des Komplexes **XXXII** von *Bertleit* und *Pflug* beschrieben (**Abb. 7.10**). Die Reaktion wird durch die Zugabe von Tris(pentafluorphenyl)boran gestartet. Dies abstrahiert eine Methylgruppe vom Zirconiumatom und generiert ein Zirconiumkation. Das resultierende, nicht zu beobachtende

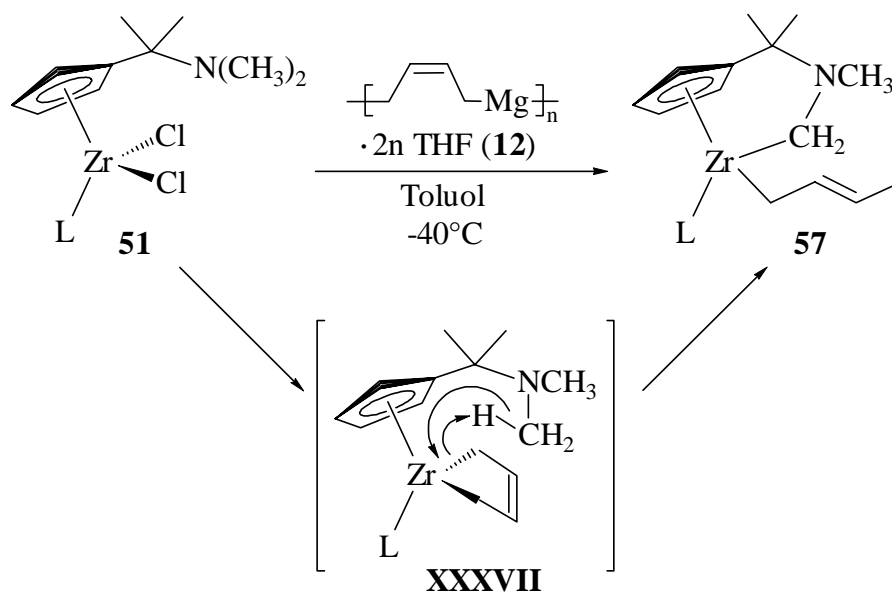
¹³ a) D. R. MacAlister, D. K. Erwin, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5966; b) A. R. Bulls, J. E. Bercaw, J. M. Manriquez, M. E. Thompson, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1409; c) M. Brookhard, L. H. Green, L.-L. Wong, *Progr. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1; d) R. G. Bergman, *Science* **1984**, *223*, 902; e) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245; f) L. E. Schock, C. P. Brock, T. J. Marks, *Organometallics* **1987**, *6*, 232; g) E. B. Tjaden, G. L. Casty, J. M. Styker, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9814; h) C. L. Hill, „*Activation and Functionalisation of Alkanes*“, Wiley, New York **1989**; i) P. N. Riley, J. R. Parker, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1999**, *18*, 3579.

¹⁴ X. Yang, C.L. Stern, T. I. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015.

Abb. 7.10: Mechanismus der Bildung von **XXXII**

Methylzirconocen-Kation **XXXVI** stabilisiert sich durch intramolekulare Stickstoff-Zirconium-Koordination¹⁵ und bringt so die Zirconium-gebundene Methylgruppe in räumliche Nähe zu einer stickstoffgebundenen Methylgruppe. Unter CH-Aktivierung spaltet sich anschließend ein Äquivalent Methan unter Cyclisierung zu Komplex **XXXII** ab.

Ein ähnlicher Mechanismus muß für die Bildung der Zirconacyclen **57**, **58** und **59** aus den Zirconocendichloriden **51**, **52** und **53** mit (Butadien)magnesium (**12**) angenommen werden. Im Unterschied zu den oben beschriebenen Systemen, verläuft die C-H-Aktivierung hier jedoch ohne Co-Aktivator (ohne Tris(pentafluorphenyl)boran), die Reaktion verläuft also selbstaktivierend. Das intermediär gebildete aminosubstituierte (Butadien)zirconocen **XXXVII** ist bei den Verbindungen **57** und **59** nicht isolierbar, da es offenbar zu reaktiv

Abb. 7.11: Mechanismus der Darstellung von Zirconocen **57**

¹⁵ a) J. Ruwwe, G. Erker, *Angew. Chem.* **1996**, *106*, 108-110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 80; b) M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1206-1207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1181.

gegenüber der C-H-Aktivierung ist (**Abb. 7.11**). Wahrscheinlich abstrahiert der Butadienligand aus der *cis*-Konformation heraus ein Proton von einer räumlich nahen Methylgruppe der Dimethylaminoeinheit. Der vorherige Butadienligand liegt dann als σ -gebundene 2-Butengruppe vor. Nach der intramolekularen Protonierung cyclisiert die stickstoffgebundene Methyleneinheit unter Ausbildung einer Zirconium-Kohlenstoff-Bindung, womit das Zirconiumatom vollständig abgesättigt ist.

Bei der Reaktion des Zirconocendichlorids **52** mit (Butadien)magnesium (**12**) wird bei zu kurzer Reaktionszeit eine unvollständige Bildung der Verbindung **58** beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum sind eindeutig Signale für die entsprechende Butadienverbindung zu erkennen. Dies bestätigt, daß die Bildung der Zirconacyclen über eine Butadienzwischenstufe verläuft. Die veränderte Geometrie des Kohlenstoffatoms C4 in Verbindung **58** (sp^2 -hybridisiert, Winkel etwa 120° ; in **57**, **59**: sp^3 -hybridisiert, Winkel etwa 109°) bewirkt einen größeren räumlichen Abstand der Dimethylaminogruppe zum Butadienliganden und damit eine langsamer ablaufende Reaktion.

Die Cyclisierung des (Butadien)zirconocens **60** zu einem Zirconacyclus **XXXVIII** (**Abb 7.12**) konnte nicht initiiert werden. Eine längere Reaktionszeit (2 Tage), höhere Temperaturen (4 Stunden bei 60°C) und Bestrahlung führen zu keinen eindeutigen Resultaten. Dies läßt annehmen, daß die beschriebene C-H-Aktivierung primär nur für Methyl-substituierte Amine zutrifft.

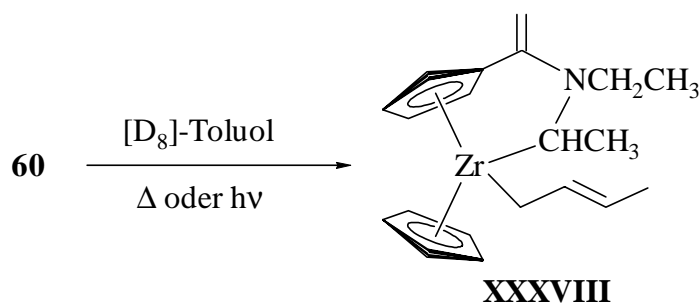


Abb. 7.12: Denkbare Bildung des Zirconacyclus **XXXVIII**

7.4 Fazit

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß durch Wahl der Substituenten am Aminstickstoffliganden der verwendeten Zirconocene die Reaktion der Dichlorzirconocene mit (Butadien)magnesium in Richtung eines typischen (Butadien)metallocens oder unter C-H-Aktivierung in Richtung eines Zirconacyclus gelenkt werden kann.

Aus den im vorherigen Kapitel hergestellten Diethylamino-substituierten Zirconocendichloriden konnten die Butadienkomplexe **60** und **61** dargestellt werden. NMR-spektroskopisch wurden die *trans* und *cis*-Diastereomere der jeweiligen Zirconocene vollständig charakterisiert. Die Reaktionen der Dimethylamino-substituierten Metallocene mit (Butadien)magnesium führt nicht zu (Butadien)komplexen. Statt dessen werden die Zirconacyclen **57**, **58** und **59** erhalten, in denen die Butadieneinheit ein Proton aufgenommen hat und einen σ -gebundenen 2-Butenliganden bildet. Die generierte Methylengruppe der Aminofunktion bildet über eine Zirconium-Methylen-Bindung einen Zirconacyclus. Dies ist die erste C-H-Aktivierung, die ohne externen Co-Aktivator zu neutralen Zirconacyclen dieser Art führt.

8 Insertionsreaktionen in das Zirconocen 57 und Polymerisations-experimente

8.1 Darstellung der Monoinsertionsprodukte

Elektronendefiziente Komplexe der frühen Übergangsmetalle sind sehr reaktiv gegenüber einer Reihe von kleinen Molekülen und organischen Reagenzien. Dies wird in der großen Anzahl von Studien hierzu deutlich.¹ Metallocene, besonders Alkylmetallocen-Kationen, sind nicht nur für ihre Eigenschaften als gute Polymerisationskatalysatoren (siehe 8.2), sondern auch für ihre leicht ablaufenden Insertionsreaktionen bekannt. Dies beruht auf der hohen Affinität des Lewis-sauren Gruppe-4-Metall-Zentrums gegenüber Donoren. Es ist somit möglich, von diesen Metallocen-Kationen die entsprechenden Addukte zu erhalten, die dann sehr leicht Insertionsreaktionen in die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung eingehen.² Als Beispiel ist die Reaktion des Jordan-Kations **XXXIX** mit Nitrilen zu nennen. Dabei zeigt sich, daß das isolierbare Methylmetallocen-Kation Nitril-Addukt **XL** in Gegenwart eines Überschusses von Nitril in einer langsamen Reaktion das entsprechende Insertionsprodukt **XLI** liefert (**Abb. 8.1**)^{1b), 1c)}. Für eine große Anzahl verschiedener Zirconium-Betain-Systeme werden ebenfalls Insertionsreaktionen (vgl. Kapitel 5) beschrieben.

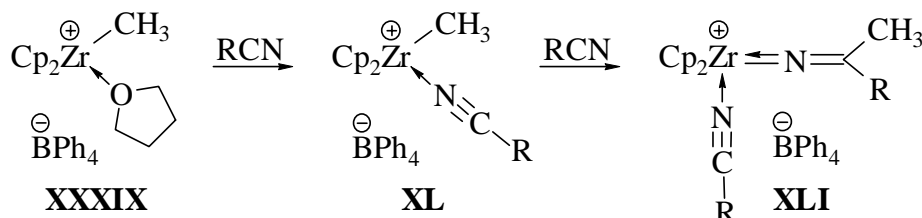


Abb. 8.1: Insertion von Nitrilen in das Jordan-Kation (R = Me, Pr, Bu, Ph)

Auch für (Butadien)metallocene sind viele Insertionsreaktionen bekannt. Der Butadienligand kann gezielt für C-C-Kupplungsreaktionen mit elektrophilen Reaktionspartnern genutzt werden. Mono- und Diinsertionen von Ketonen, Aldehyden und Nitrilen in

¹ a) P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Add. Chem. Res.* **1980**, *19*, 121; b) T. J. Marks, R. D. Ernst in „*Comprehensive Organometallic Chemistry*“, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Aber, Pergamon Press, Oxford, **1982**; c) P. T. Barger, B. D. Santarisiere, J. Armantrout, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5178; d) J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 333.

² a) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325; b) M. Bochmann, L. M. Wilson, *Organometallics* **1988**, *7*, 1148; c) Y. W. Alelyunas, R. F. Jordan, S. F. Echols, S. L. Borkowsky, P. K. Bradley, *Organometallics* **1991**, *10*, 1406; d) Z. Guo, D. Swenson, A. S. Guram, R. F. Jordan, *Organometallics* **1994**, *13*, 766; e) R. F. Jordan, R. E. LaPointe, P. K. Bradley, N. Baenzinger, *Organometallics* **1989**, *8*, 2892; f) A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics* **1991**, *10*, 3910; g) A. S. Guram, Z. Guo, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4902; h) R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1718.

(Butadien)metallocen wurden ausführlich untersucht.³ Im Fall der doppelten Insertion von Ketonen oder Nitrilen in (Butadien)zirconocen nach *Strauch* und *Wagner* resultiert die Bildung von Metalladiazacylcononatrienen (**Abb. 8.2**). Die Gesamtreaktion läßt sich auch als eine 1,4-selektive Addition des formal dianionischen Butadienliganden auffassen. Dies ist bemerkenswert, da gewöhnliche Butadien-Dianionäquivalente wie (Butadien)magnesium Elektrophile ausschließlich in der 1- und 2-Position addieren.⁴

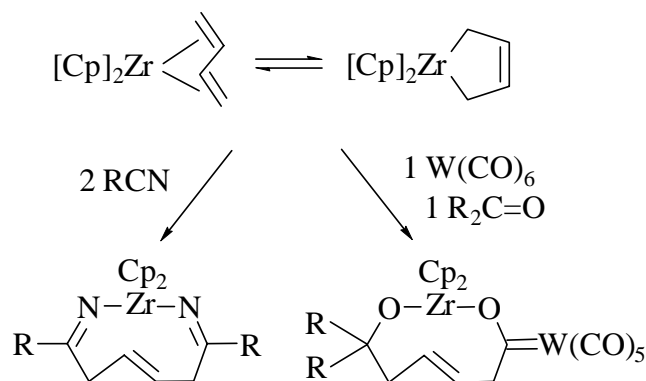


Abb. 8.2: Beispiele für doppelte Insertionen in das (Butadien)zirconocen

In der Arbeit von *Pflug*⁵ wurden eine Reihe von Möglichkeiten aufgeführt, den kationischen, instabilen Zirconacyclus **XXXII** durch Zugabe von geeigneten Donoren entweder durch Adduktbildung oder Insertionsreaktionen zu stabilisieren. Ein Beispiel ist die Insertion von Ketonen und Aldehyden in den kationischen Komplex **XXXII** (**Abb. 8.3**). Der *in situ* bei -50°C hergestellte Zirconacyclus **XXXII** wird mit der äquimolaren Menge Ketoverbindung umgesetzt. Die Insertion erfolgt wie auch bei den anderen von *Pflug* verwendeten Insertionsreagenzien wie Nitril, Isonitril oder Alken in die Bindung zwischen Zirconium und der stickstoffgebundenen Methylengruppe.

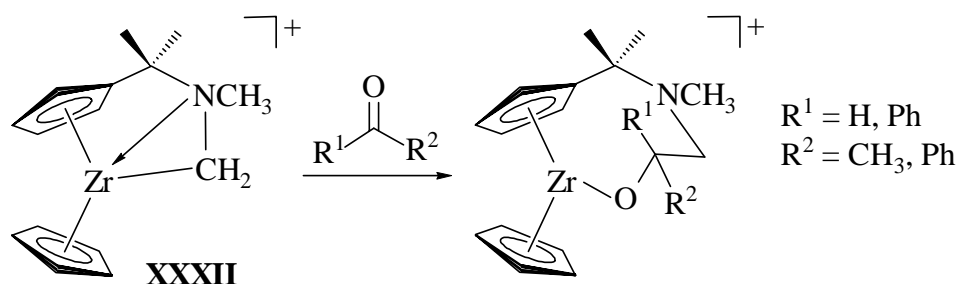


Abb. 8.3: Umsetzung des Kations **XXXII** mit Aldehyden und Ketonen
 $([\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-)$ als Anion

³ a) G. Erker, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 397; b) H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 745; c) M. Wagner, *Dissertation*, Münster **1998**; d) C. Strauch, *Dissertation*, Münster **1999**.

⁴ A) K. Fukita, Y. Ohuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 201; b) J. H. Bahl, R. B. Bates, W. A. Beavers, N. S. Mills, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1620; c) W. J. Richter, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 292.

⁵ a) J. Pflug, *Dissertation* **1999**; b) J. Pflug, A. Bertuleit, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3818.

Im Vergleich zum kationischen Zirconacyclus **XXXII**, der sich bei Temperaturen höher als -50°C zersetzt, sind die im vorherigen Kapitel **7.3** beschriebenen Zirconocene wie Verbindung **57** nicht kationisch und bei Raumtemperatur stabil, besitzen aber reaktive Zirconium-Kohlenstoff-Bindungen. Die Polymerisationsexperimente zeigen eine hohe Aktivität des Komplexes **57** für die Ethen-Polymerisation (siehe Kapitel **8.2**). Weiterhin konnten in dieser Arbeit einige Insertionsreaktionen erfolgreich durchgeführt werden. Die in diesem Kapitel beschriebenen Insertionsprodukte wurden im NMR-Maßstab hergestellt und durch ein- und zweidimensionale NMR-Experimente abgesichert.

Insertion von Ketonen

Bei -20°C wurde Verbindung **57** mit äquimolaren Mengen Benzophenon bzw. Aceton in $[\text{D}_8]$ -Toluol umgesetzt. Die gebildeten Monoinsertionsprodukte **62** und **63** wurden bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch untersucht. Die Carbonylgruppe insertiert in die Zr-C8-Bindung, wobei der Sauerstoff des Ketons anschließend Zirconium-gebunden vorliegt. Das aus der 2-Buteneinheit entstehende But-1-enylfragment besitzt neben einer vinylischen, endständigen Gruppe auch ein neues Stereozentrum (C10) an der Anbindungsstelle zum ehemaligen Carbonylkohlenstoffatom. Im Fall der Benzophenon-Insertion entstehen dabei zwei Diastereomere im Verhältnis 3 : 2, bei der Aceton-Insertion im Verhältnis 1 : 1 (**Abb. 8.4**). In den Tabellen **8.1**, **8.2** und **8.3** sind einige charakteristische ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **62** und **63** aufgeführt. Das Reaktionsverhalten des Zirconocens **57** mit Ketonen soll am Beispiel der Reaktion mit Benzophenon näher diskutiert werden.

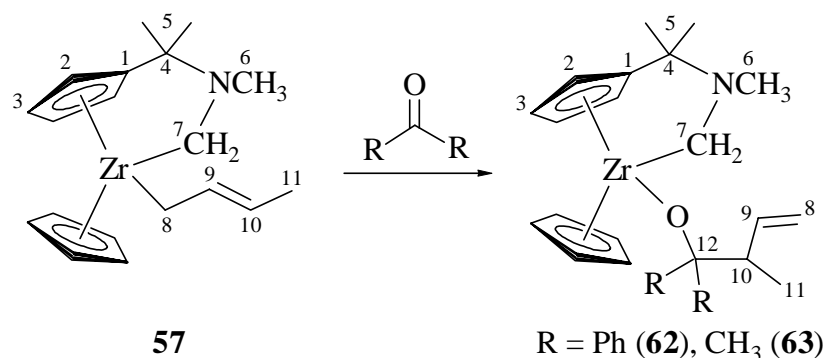


Abb. 8.4: Umsetzung der Verbindung **57** mit Ketonen

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 298 K) des Zirconocens **62** zeigen für die beiden Diastereomere analoge chemische Verschiebungen, daher wird eine nähere Betrachtung nur für ein Diastereomer **A** durchgeführt.

Die Phenylprotonen der beiden diastereotopen Phenylringe zeigen Multipletts zwischen 7.7 und 6.9 ppm an, die sich mit den Multipletts des anderen Diastereomers und dem Lösungsmittel (Toluol) überlagern. Die Signale der entsprechenden Kohlenstoffatome der Phenylringe sind zwischen 130.2 und 124.9 ppm zu erkennen. Die Signale der beiden ipso-Phenylkohlenstoffe findet man bei 148.7 und 146.2 ppm.

	$\delta(7\text{-H})$	$\delta(8\text{-H})$	$\delta(9\text{-H})$	$\delta(10\text{-H})$	$\delta(11\text{-H})$
62 A	2.77, 2.40	4.97	5.99	3.28	0.87
62 B	2.79, 2.43	4.89	5.94	3.28	0.98
63 A	2.63, 2.21	4.94	5.90	1.94	0.94
63 B	2.62, 2.21	4.97	5.83	1.84	0.96

Tabelle 8.1: Ausgewählte ^1H -NMR-Daten der Zirconocene **62**, **63** (599.9 MHz, 300 K, $[\text{D}_8]$ -Toluol)

Für die diastereotopen Protonen des substituierten Cyclopentadienylringes werden vier Multipletts bei 5.95, 5.35, 5.15 und 4.95 ppm beobachtet. Die isochronen Protonen des unsubstituierten Cyclopentadienylringes zeigen eine Resonanz bei 5.53 ppm. Die zwei Singulets für die beiden diastereotopen Methylprotonen 5-H und 5'-H sind bei 1.41 und 1.10 ppm zu erkennen, das Singulett der stickstoffgebundenen Methylgruppe bei 2.38 ppm. Bei einer chemischen Verschiebung von 2.77 und 2.40 ppm sind die zwei Dubletts für die beiden Protonen der stickstoffgebundenen Methylengruppe C7 ($\delta^{13}\text{C} = 72.9$) mit einer geminalen Kopplungskonstante von 12.3 Hz zu erkennen. Diese Werte sind genauso wie die ^{13}C -chemischen Verschiebungen sehr ähnlich zu denen der Ausgangsverbindung **57**, so daß die Azabutylgruppe unverändert vorliegen sollte. Deutlich verändert haben sich hingegen die chemischen Verschiebungen des ehemaligen 2-Butenylliganden. Man findet nach der Insertion in **62** eine substituierte 1-Buten-3-ylgruppe mit endständiger Vinyleinheit und einem neuen Stereozentrum an der Anbindungsstelle zum ehemaligen Carbonylkohlenstoffatom. Die Signale für die vinylischen Protonen am C8 und C9 sind bei 4.97 und 5.99 ppm zu beobachten. Analog sind die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome in einem typischen Bereich für olefinische Gruppen (114.9 und 141.7 ppm) zu erkennen. Die vicinalen Kopplungskonstanten zwischen 8-H bzw. 8-H' und 9-H ($^3J_{\text{cis}}(9\text{-H}, 8\text{-H}) = 10.5$ Hz, $^3J_{\text{trans}}(9\text{-H}, 8\text{-H}') = 17.4$ Hz) bestätigen die vinylische Struktur der Einheit. Die beiden Multipletts der Protonen am C10 ($\delta = 45.0$) und C11 ($\delta = 15.1$) werden bei 3.26 und 0.87 ppm detektiert. Die relative Tieffeldverschiebung der Signale für das Proton 10-H und das Kohlenstoffatom C10 ist dabei auf die strukturelle Nähe der Phenylsubstituenten und der Alkoholatgruppe zurückzuführen. Für das insertierte Keton wird für die Protonen der Phenylgruppe ein Multiplett zwischen 7.7 und 6.9 ppm beobachtet. Das Alkoholatkohlenstoffatom C12 führt zu einer Resonanz bei 89.4 ppm (vgl. Benzophenon: $\delta^{13}\text{C} = 195.2$).

	$\delta(\text{C7})$	$\delta(\text{C8})$	$\delta(\text{C9})$	$\delta(\text{C10})$	$\delta(\text{C11})$	$\delta(\text{C12})$
62 A	72.9	114.9	141.7	45.0	15.1	89.4
62 B	72.8	114.6	141.7	45.1	16.2	89.5
63 A	70.2	115.3	142.9	50.3	15.1	80.6
63 B	70.2	115.3	142.6	50.2	14.9	80.6

Tabelle 8.2: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten der Zirconocene **62**, **63** (150.8 MHz, 300 K, $[\text{D}_8]$ -Toluol)

	$^3J_{\text{cis}} (9\text{-H}, 8\text{-H})$	$^3J_{\text{trans}} (9\text{-H}, 8\text{-H}')$
62	A: 10.5 Hz B: 10.8	A: 17.4 Hz B: 17.4
63	A: 10.6 Hz B: 10.5	A: 17.4 Hz B: 17.5

Tabelle 8.3: Ausgewählte Kopplungskonstanten aus $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ -Experimenten (599.9 MHz, 300K, $[\text{D}]_8$ -Toluol) für Verbindung **62** und **63**

Die Bildung der Insertionsprodukte **62** und **63** kann, in Analogie zur doppelten Insertionen nach Yasuda und Nakamura⁶, durch den in **Abb. 8.5** dargestellten Mechanismus beschrieben werden. Nach Insertion des Benzophenons in die Kohlenstoff-Zirconium- σ -Bindung des Metallocens **57** wird intermediär das Zirconocen **XLII** gebildet, das sich durch eine σ - π -Allylumlagerung in die Produkt **62** bzw. **63** umwandelt.

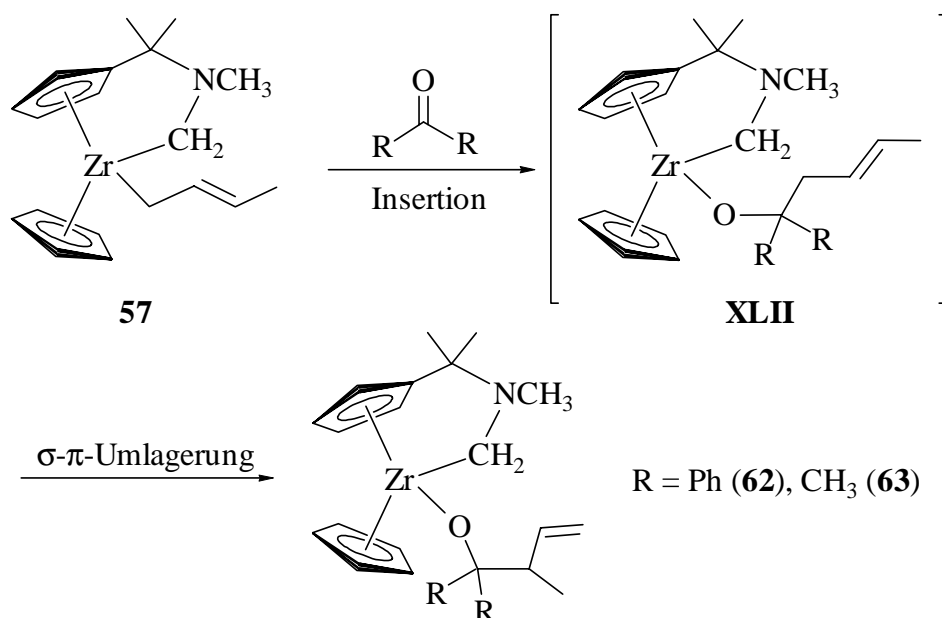


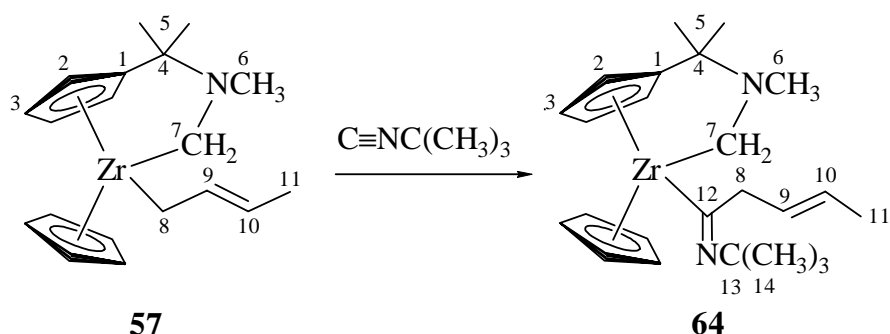
Abb. 8.5: Mechanismus für die Bildung der Metallocene **62** und **63** nach Yasuda und Nakamura

Im Vergleich zu den von Pflug beschriebenen Insertionen⁵ findet hier keine Insertion in die Bindung zwischen dem Zirconiumzentrum und der stickstoffgebundenen Methylengruppe statt. Selbst bei einem 10-fachen Überschuß an Keton ist keine Insertion in diese Bindung zu beobachten, stattdessen ist immer das Metallocen **62** bzw. **63** neben nicht umgesetzten Keton zu finden.

⁶ a) H. Yasuda, K. Nagasuna, M. Akita, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* **1984**, 3, 1470; b) A. Nakamura, H. Yasuda, K. Tatsumi, K. Mashima, M. Aktita, K. Nagasuna, *Organometallic Compounds, Synthesis, Structure and Theory, Vol.1* (Hrsg.: B. L. Shapiro), Texas A & M University Press, Austin, **1983**; c) G. Unger, *Diplomarbeit*, Münster **2001**.

Insertion von *tert.*-Butylisonitril

Die Umsetzung des Metallocen **57** bei -20°C in $[\text{D}_8]$ -Toluol mit *tert.*-Butylisonitril liefert das Insertionsprodukt **64** (Abb. 8.6). Die Insertion des *tert.*-Butylisonitrils führt nicht zu einem analogen Produkt wie die von *Pflug* beschriebenen Systeme, bei denen die Insertion in die Bindung zwischen Zirconiumatom und der stickstoffgebundenen Methylengruppe erfolgt und das Metallzentrum durch ein zweites Äquivalent Isonitril stabilisiert wird. Stattdessen erfolgt analog zur Umsetzung der Ketone die Insertion in die offenbar reaktivere σ -Bindung zwischen Zirconiumatom und dem Butenliganden, nur findet im Fall des Isonitrils keine σ - π -Allyllagerung mehr statt. Das Insertionsprodukt wurde bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch untersucht.

Abb. 8.6: Darstellung des Insertionsproduktes **64**

Einige charakteristische Verschiebungen des Insertionsproduktes **64** sind zusammen mit den entsprechenden Werten der Ausgangsverbindung **57** in Tabelle 8.4 und 8.5 dargestellt. Die Signale für den unsubstituierten und substituierten Cyclopentadienylring zeigen ebenso wie die Azabutylbrücke ähnliche chemische Verschiebungen und Multiplizitäten wie Verbindung **57** und die Keton-Insertionsprodukte **62** und **63**, so daß auch hier dieses Ligandenfragment unverändert vorliegt. In Analogie zum Edukt **57** kann eine 2-Butenylkette beobachtet werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die beiden diastereotopen Methylenprotonen am C8 zwei Multipletts bei 3.21 und 3.11 ppm, die im Vergleich zu Verbindung **57** ($\delta = 1.67, 1.49$) deutlich zu tiefem Feld verschoben sind, was auf die direkte Nachbarschaft des Imines am C8 zurückzuführen ist. Ein ähnlicher, nicht so ausgeprägter Effekt wird für die Signale der Protonen und Kohlenstoffe in dem olefinischen Bereich des 2-Butenyls festgestellt (9-H: 5.74, 10-H: 5.39; C9: 128.2, C10: 126.6).

	$\delta(7\text{-H})$	$\delta(8\text{-H})$	$\delta(9\text{-H})$	$\delta(10\text{-H})$	$\delta(11\text{-H})$	$^3J_{\text{trans}}(9\text{-H}, 10\text{-H})$
64	2.79, 2.45	3.21, 3.11	5.74	5.39	1.64	15.2 Hz
57	2.44, 1.95	1.67, 1.49	4.43	3.26	1.64	16.0 Hz

Tabelle 8.4: Ausgewählte ^1H -NMR-Daten der Zirconocene **64** (300 K) und **57** (246 K) (599.9 MHz, $[\text{D}_8]$ -Toluol)

	$\delta(\text{C7})(^1J_{\text{CH}})$	$\delta(\text{C8})$	$\delta(\text{C9})$	$\delta(\text{C10})$	$\delta(\text{C11})$	$\delta(\text{C12})$
64	61.9 (122, 119 Hz)	40.7	128.2	126.6	18.0	236.9
57	62.8 (125, 128 Hz)	38.3	121.1	92.5	17.9	-

Tabelle 8.5: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten der Zirconocene **64** (300 K) und **57** (246 K) (150.8 MHz, $[\text{D}_8]$ -Toluol)

Die vicinale Kopplungskonstante von 15.2 Hz zwischen 9-H und 10-H bestätigt die *trans*-Konfiguration (analog Edukt **57**). Auf die chemischen Verschiebungen der Methylenendgruppe am C11 (**64**: $\delta^1\text{H} = 1.64$, $\delta^{13}\text{C} = 18.0$; **57**: $\delta^1\text{H} = 1.64$, $\delta^{13}\text{C} = 17.9$) hat das insertierte Nitril keinen Einfluß mehr. Die Imineinheit zeigt das charakteristische Signal eines sp^2 -hybridisierten, Zirconium-gebundenen Kohlenstoffatoms C12 bei 236.9 ppm. Die *tert.*-Butylgruppe zeigt keine Besonderheiten ($\delta^1\text{H} = 1.10$; $\delta^{13}\text{C} = 29.6$ (C14), 61.2 (C13)).

Die Reaktion andere Monomere wie 1-Hexen oder Benzotrinitril mit dem Metallocen **57** führte zu keinen eindeutigen Umsetzungen. Bemerkenswert ist die relativ hohe Aktivität des Zirconacyclus **57** in der Ethenpolymerisation, die im nächsten Abschnitt behandelt wird.

8.2 Polymerisation von Ethen

Nach Entdeckung der heterogenen katalysierten Polymerisation⁷ Mitte der 50er Jahre brachte die Entwicklung von homogenen Katalysatorsystemen ganz neue Generationen von *Ziegler*-Katalysatoren hervor.⁸ Seit dieser Zeit ist auch die Untersuchung des Mechanismus dieser Reaktionen Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten geworden. Während das Polymerisationsverhalten der heterogenen Katalysatorsysteme aufgrund komplexer Oberflächenreaktionen nur schwer untersucht werden kann, zeichnen sich homogene Katalysatorsysteme durch eine definierte und beeinflussbare Koordinationssphäre des Zentralatoms aus.

Allgemein anerkannt zur Deutung der *heterogenen* Katalyse ist der von *Cosse* und *Arlman* vorgeschlagene Mechanismus (**Abb. 8.7**).⁹ Danach erfolgt das Wachstum der Polymerkette an einer oktaedrisch koordinierenden Metallspezies an der Oberfläche des heterogenen Katalysators. Im ersten Schritt findet eine Koordination des Monomers an eine freie Koordinationstelle des Zentralmetalls (**XLIII**) unter Ausbildung des π -Komplexes **XLIV** statt. Die Aktivierung der C-C-Doppelbindung (**XLV**) ermöglicht im Folgeschritt die Insertion des Alkens in die Metall-Kohlenstoff-Bindung, wodurch wieder eine freie

⁷ a) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1952**, 64, 232; b) K. Ziegler, E. Holzkamp, A. H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541; c) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545; d) G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 553.

⁸ A) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975; b) D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072.

⁹ a) P. Cosse, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 17, 12; b) P. Cosse, *J. Catal.* **1964**, 3, 80; c) E. Arlmann, P. Cosse, *J. Catal.* **1964**, 3, 99; d) E. J. Arlmann, *J. Catal.* **1966**, 5, 178.

Koordinationstelle entsteht (**XLVI**). Dieser Mechanismus der abwechselnden Koordination und Insertion läßt sich in seinen Grundzügen auch auf die homogenen Systeme übertragen.

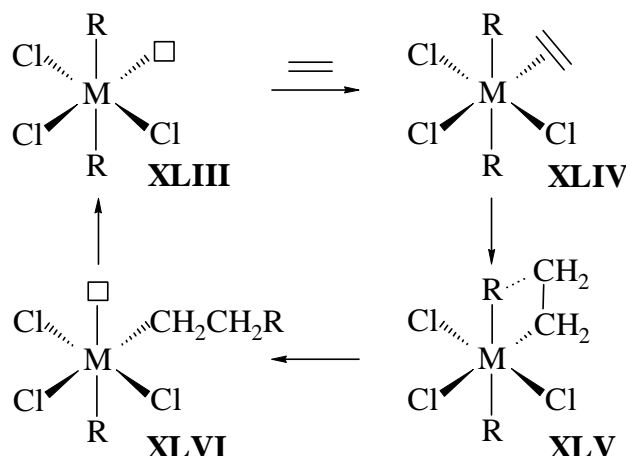


Abb. 8.7: Cosse-Arlmann-Mechanismus

Aufgrund der grundlegenden Arbeiten von Jordan,¹⁰ Turner,¹¹ Eisch¹² und Gassman¹³ geht man davon aus, daß die eigentlich polymerisationsaktiven Spezies der *homogenen* Metallocenkatalysatoren 14-Elektronen-Alkylmetallocen-Kationen des Typs $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{R} = \text{Alkyl}$) darstellen. Als effektive Systeme zur Polymerisation von Ethen und Propen erwiesen sich Metallocene in Gegenwart eines Cokatalysators¹⁴. Häufige Anwendung findet die Kombination von Metallocendichloriden mit dem Aktivator Methylalumoxan (MAO).¹⁵ Die genaue Struktur des Cokatalysators ist bis heute nicht bekannt. Man nimmt an, daß es sich um partiell hydrolysiertes, oligomeres Trimethylaluminium handelt $[\text{MeAlO}]_n$. Die Aktivierung der Metallocendichloride erfolgt in zwei Schritten (**Abb. 8.8**). Als erstes findet eine σ -Ligandenaustauschreaktion statt, bei der der methylierte Komplex **XLVII** gebildet wird. Im nächsten Schritt abstrahiert das im großen Überschuss eingesetzte Lewis-saure Alkylaluminiumreagenz ein Methylanion unter Ausbildung des Metallocen-Kations **XLVIII**.

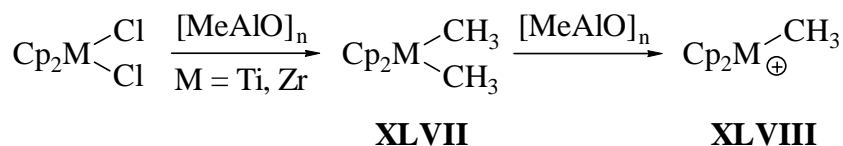


Abb. 8.7: Generierung der aktiven Spezies im $\text{Cp}_2\text{MCl}_2/\text{MAO}$ -System

¹⁰ a) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, W. E. Dasher, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1987**, 6, 104.; b) R. F. Jordan, R. E. LaPointe, C. S. Bajgur, S. F. Echols, R. Willet, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4111; c) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willet, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 108, 7410.

¹¹ G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2728.

¹² J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7219.

¹³ P. G. Gassman, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7875.

¹⁴ E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391.

¹⁵ H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 20, 399.

Alternativ werden Dialkylmetallocene mit der starken Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran¹⁶ aktiviert. Die seit den 30er Jahren bekannte Lewis-Säure wurde 1991 erstmals von Marks erfolgreich als Methylgruppen-Abstraktor eingesetzt.¹⁷ Diese Methode wurde auch erfolgreich auf (Butadien)metallocene angewandt (Abb. 8.9). Bei der Umsetzung der Butadien-Verbindung mit Tris(pentafluorphenyl)boran entsteht der betainische Komplex **II**.¹⁸ Hierbei wird das kationische Metallocen über eine π -Allylbrücke direkt mit der anionischen Borateinheit verbunden. Systeme dieser Art sind aktive Einkomponentenkatalysatoren für die Polymerisation von Ethen und Propen.¹⁹

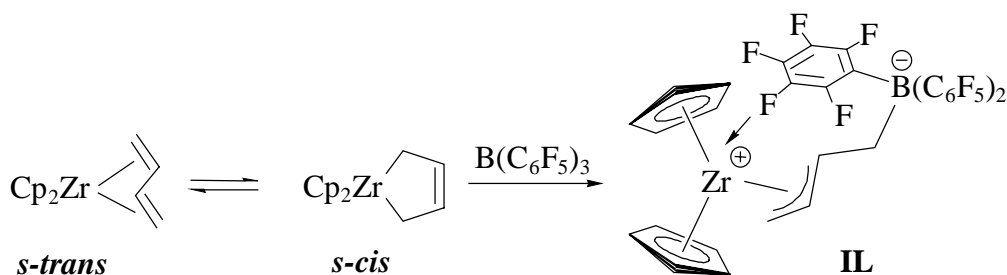


Abb. 8.8: Synthese des (Butadien)Zirconocen/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Betains

Die Polymerisationen werden in einem temperierten Glasautoklaven der Firma Büchi bei der angegebenen Temperaturen (0°C , 10°C , 25°C und 60°C) durchgeführt. Das Gesamtlösungsmittelvolumen beträgt 300 ml Toluol. Die Reaktionslösung wird mit 0.5 ml Triisobutylaluminium als Wasserfänger versetzt und bei einem Druck von 2 bar mit Ethen gesättigt. Dieser Druck wird auch bei der Polymerisation beibehalten. Die Metallocene werden mit entsprechenden Äquivalenten Tris(pentafluorphenyl)boran in Toluol versetzt, um die aktive Spezies zu generieren, und dann unmittelbar in die Reaktionslösung gespritzt. Nach einer halben Stunde wird die Katalyse durch Einspritzen einer methanolischen Salzsäurelösung (2 N HCl : MeOH = 1 : 1) beendet. Die Ergebnisse der Ethenpolymerisationen sind in Tabelle 8.6 zusammengefasst.

Die Aktivität a wird angegeben in $\text{m}(\text{kg Polymer}) / [\text{n}(\text{mol Kat.}) \text{t}(\text{h}) \text{p}(\text{bar Ethen})]$.²⁰

¹⁶ A. G. Massey, A. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245.

¹⁷ a) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623; b) C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10015; c) M. Bochmann, S. J. Lancaster, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Organometallics* **1994**, 13, 2235.

¹⁸ a) B. Temme, *Dissertation*, Münster **1994**; b) B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1755; c) B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 1713; d) B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1570.

¹⁹ a) B. Temme, J. Karl, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 919; b) J. Karl, *Dissertation*, Münster **1997**; c) J. Karl, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 535, 59; d) M. Dahlmann, *Dissertation*, Münster **1999**; e) M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, 18, 4459; f) M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (33), 7986.

²⁰ m = Masse, n = Stoffmenge, t = Reaktionszeit, p = Reaktionsdruck des Monomeren

Kalysator- vorläufer	Äquivalente Aktivator	T / °C	Druck (Ethen) / bar	Aktivität a	Smp. / °C
57	1.1	25	2	314	128
57	2.1	25	2	817	127
57	5.1	25	2	478	127
57	1.1	60	2	22	127
57	1.1	10	2	511	126
57	1.1	0	2	201	126
58	1.1	25	2	351	128
58	2.1	25	2	573	127
58	5.1	25	2	321	127
58	1.1	60	2	367	129
58	1.1	10	2	33	127
58	1.1	0	2	167	127
60	1.1	25	2	581	126
60	2.1	25	2	666	127
60	5.1	25	2	478	126
60	1.1	60	2	62	126
60	1.1	10	2	178	126
60	1.1	0	2	11	126
59	1.1	25	2	0	-
59	5.1	25	2	0	-
61	1.1	25	2	0	-
61	5.1	25	2	25	129

Tabelle 8.5: Daten der Ethenpolymerisation mit den Metallocenen **57**, **58**, **59**, **60** und **61** (Strukturen in **Abb. 8.10**)

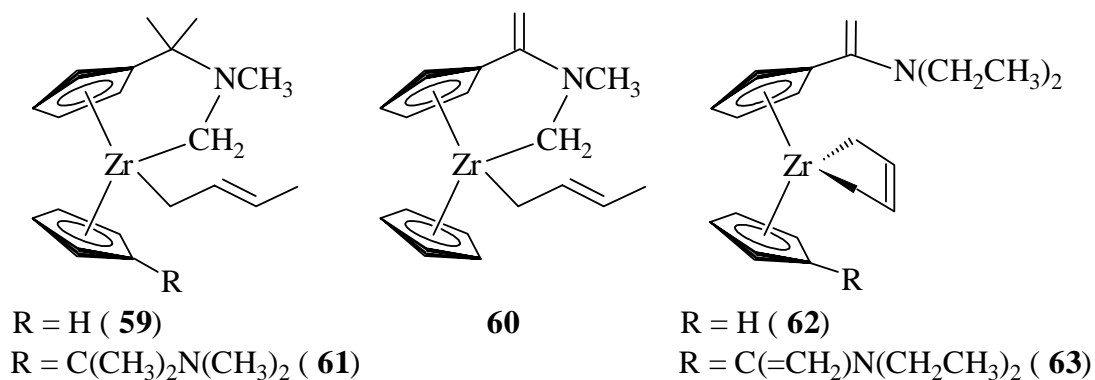


Abb. 8.10: Verbindungen der für die Ethenpolymerisation verwendeten Metallocene **57**, **58**, **59**, **60** und **61** (die *trans*-Isomere von **60** und **61** sind nicht dargestellt)

Die verschiedenen Metallocene zeigen je nach Substitutionsmuster stark variierende Aktivitäten in der Ethenpolymerisation. Dabei ist auffällig, daß sowohl bei den (Butadien)zirconocenen als auch bei den (Butenyl)zirconocenen die Aktivität der Systeme **61** und **59**, in denen beide Cyclopentadienylliganden aminosubstituiert sind, keine bzw. viel niedrigere Aktivitäten als die anderen verwendeten Zirconocene aufweisen. Die monosubstituierten Zirconocene besitzen jedoch hohe Aktivitäten in der Ethenpolymerisation, die stark temperaturabhängig ist. In fast allen Fällen nimmt die Aktivität deutlich ab, sobald die Temperatur erhöht (60°C) oder erniedrigt wird (0°C , 10°C) mit Ausnahme von Metallocen **58**, das bei 60°C eine ähnlich hohe Aktivität wie bei Raumtemperatur aufweist. Die schlechtere Aktivität der Systeme bei hohen Temperaturen kann mit der thermischen Instabilität der Zirconocene erklärt werden (siehe Kapitel **6.2**). Zusätzlich zeigen alle Metallocene eine Abhängigkeit von der eingesetzten Cokatalysatormenge. Die höchste Aktivität wird bei Anwesenheit von zwei Äquivalenten des Cokatalysators Tris(pentafluorphenyl)borans beobachtet. Die geringere Aktivität bei einem Äquivalent Boran ist darauf zurückzuführen, daß ein Teil des $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ein Addukt am Stickstoffatom bildet und damit nicht mehr für die Aktivierung zu Verfügung steht. Bei einem deutlichem Überschuß an $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (5.1 Äquivalente) nimmt die Aktivität jedoch aufgrund noch unbekannter inhibierender Sekundärreaktionen wieder ab.

Zum Vergleich sind in **Abb. 8.11** und **Abb. 8.12** Metallocene und deren Aktivitäten in der Ethenpolymerisation nach *Bertuleit* und *Knüppel* dargestellt. Alle Zirconocendichloride wurden mit MAO aktiviert. Im Fall der Zirconocene **52** und **54** wurden die Aminofunktionalitäten zunächst mit Benzylbromid *in situ* quarternisiert und dann zur Katalyse eingesetzt. Die Aktivität des Diamino-substituierten Zirconocens **54** liegt nach den Beobachtungen von *Bertuleit* ebenfalls deutlich niedriger als für das unsymmetrisch substituierte Metallocen **52** bei gleicher Aktivierung. Alle Systeme weisen mit Ausnahme von **XXIII** eine niedrigere Aktivität als die in dieser Arbeit beschriebenen Zirconocene **57**, **58** und **60** auf. Die von *Bertuleit* beschriebenen Zirconacyclen **XXXI** und **L** zeigen im Gegensatz zu den eigenen, strukturell ähnlichen Metallocenen keine katalytische Aktivität in der Polymerisation.

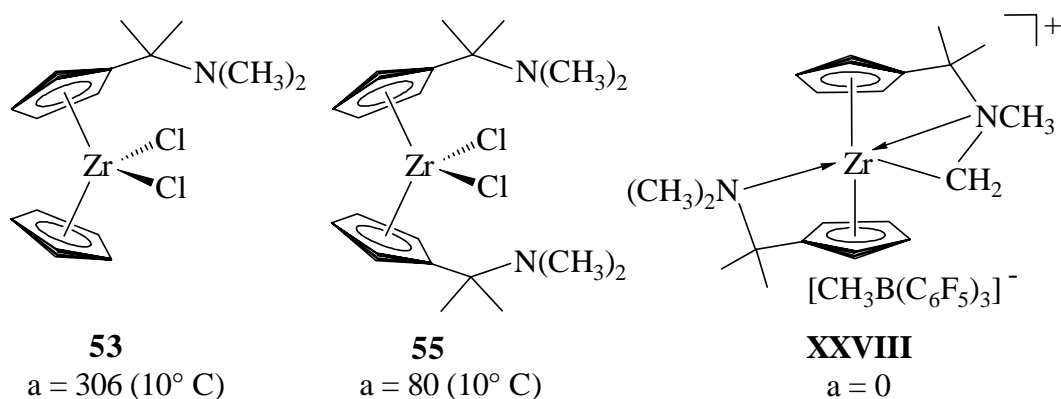


Abb. 8.11: Metallocene **52**, **54** und **L** mit ihren Aktivitäten a in der Ethenpolymerisation nach *Bertuleit*

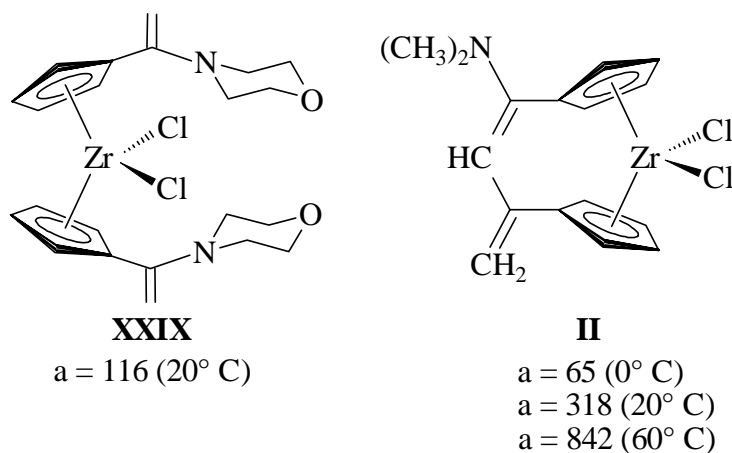


Abb. 8. 12: Metallocene **LI** und **XXIII** mit ihren Aktivitäten a in der Ethenpolymerisation nach *Knüppel*

Die Aktivierung der Katalysatorsysteme **57**, **58** und **59** mit der *Lewis*-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran ist noch unklar. Erste Experimente zur Klärung des Reaktionsverlaufs wurden durch das Ausölen des Katalysatorsystems aus der toluolischen Lösung erschwert. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich aber hierbei nicht um eine einfache Aktivierung durch Abstraktion von Alkylgruppen im Sinn der Reaktionen in **Abb. 8.13**. Es konnte weder das Kation **LII** (analog zu **XXXII**) noch das Kation **LIII** detektiert werden. Die Komplexität der erhaltenen Spektren weist auf eine komplexe Struktur des Systems hin.

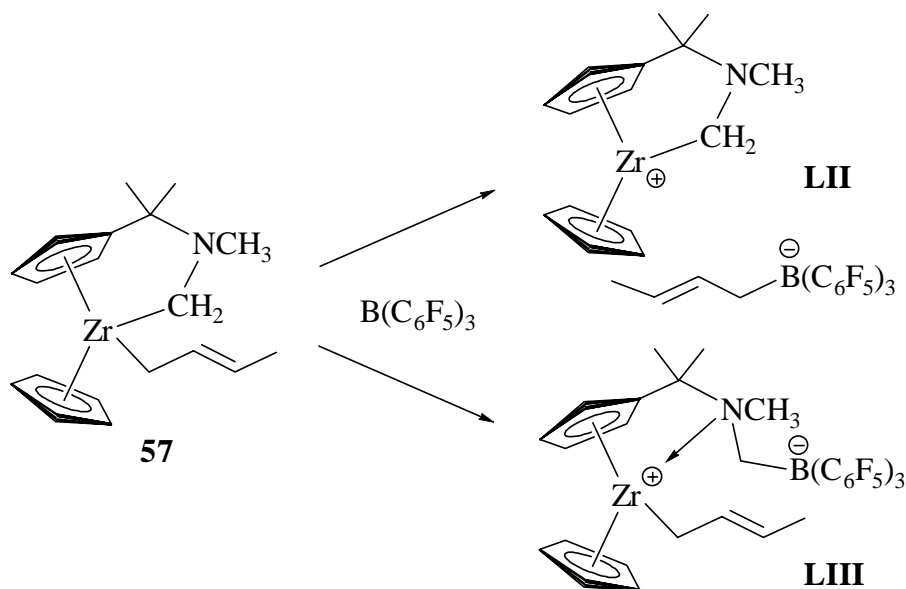


Abb. 8.13: Mögliche Aktivierungen der Verbindung **57** mit $B(C_6F_5)_3$

Die hergestellten Polyethylene haben eine interessante makroskopische Struktur. Im Gegensatz zu den ansonsten beobachteten pulverigen Polyethylenen besitzen die hier hergestellten Polymere faserige Strukturen, deren Generierung im Autoklaven beobachtbar ist. Die Schmelzpunkte liegen im normalen Bereich für Polyethylen (126-129° C). Durch ein

Emission Scanning Electron Mikroscope wurde die mikroskopische Struktur dieser Fasern untersucht.²¹ Dafür wurden Proben des Polymers auf einem Träger befestigt und mit Aktivkohle belegt (zur Stabilisierung der organische Oberfläche des Polymers). In **Abb. 8.14** und **Abb. 8.15** sind mikroskopische Aufnahmen zu sehen, die von Polyethylenen gemacht wurden, die mit dem Katalysatoren **57** und **60** hergestellt wurden.

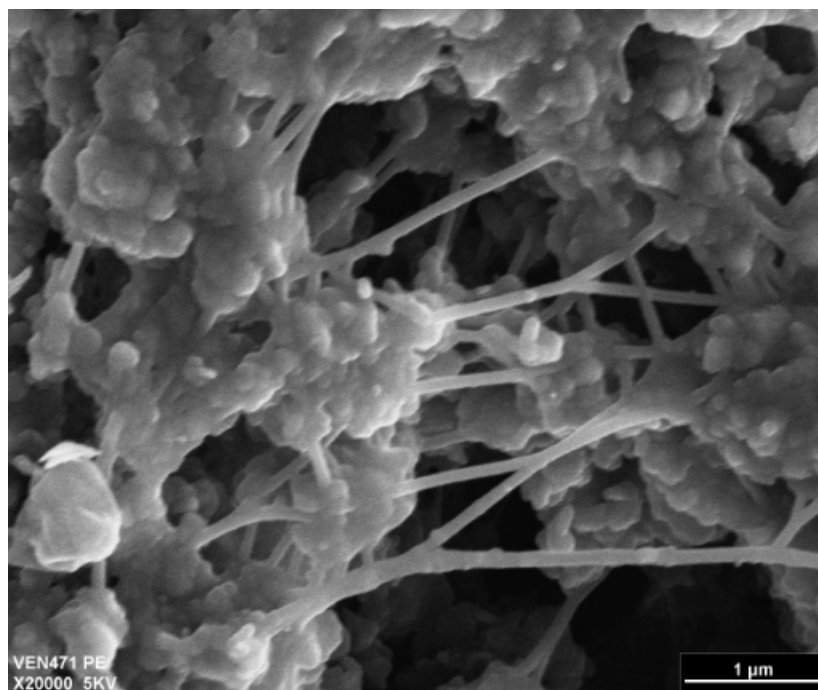


Abb. 8.14: Elektronenmikroskopisches Bild eines Polymers hergestellt mit Katalysator **57**

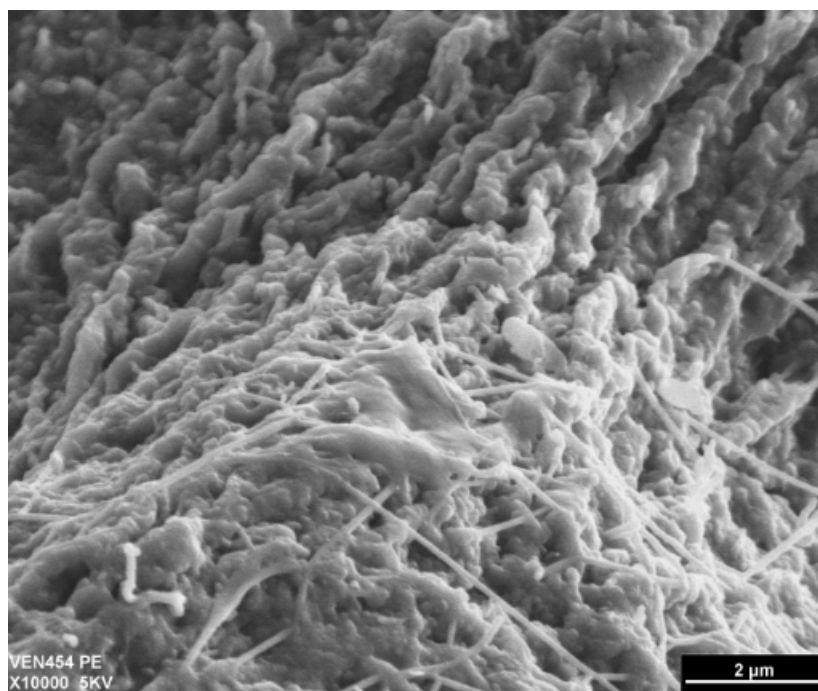


Abb. 8.15: Elektronenmikroskopisches Bild eines Polymers hergestellt mit Katalysator **60**

²¹ J. Böcker, *Spektroskopie*, Vogel-Verlag 1997.

In den Abbildungen sind kugelförmige Gebilde mit einem Durchmesser von etwa 0.5 – 1 μm zu erkennen, die mit fadenartigen Strukturen untereinander vernetzt sind. Die Länge der Fäden ist sehr unterschiedlich. Zusätzliche Vernetzungen könnten auf das angelegte Vakuum bei den Elektronenmikroskopmessungen zurückzuführen sein.

8.3 Fazit

Die im Kapitel 7 hergestellten Zirconocene zeigen sehr interessante Reaktivitäten. So können in das Dimethylamino-substituierte Zirconocen **57** Ketone und *tert.*-Butylisocyanid inseriert werden. Die Insertion findet in die Zirconium-Butenyl-Bindung statt. Im Fall der Ketone lagert sich der 2-Butenylrest sofort über eine σ - π -Allylumlagerung in eine But-3-en-1-ol-Einheit unter Aufbau eines neuen stereogenen Zentrums in 2-Position um. Bei der Nitrilinsertion wird keine Umlagerung des endständigen 2-Butenrestes beobachtet. Die durch Insertion hergestellten Komplexe **62**, **63** und **64** wurden zweifelsfrei NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Sowohl das (Butadien)zirconocen **60** als auch die durch interne C-H-Aktivierung entstandenen Zirconocene **57** und **58** sind hoch-aktive Katalysatoren in der Ethenpolymerisation. Die Aktivität dieser Systeme ist eine Funktion der Cokatalysatormenge und der Temperatur. Die höchste Aktivität ist bei Zugabe von zwei Äquivalenten des Cokatalysators Tris(pentafluorphenyl)boran und bei Raumtemperatur zu beobachten.

9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei Schwerpunktgebiete behandelt: Das eine beschäftigt sich mit Reaktivitäten von Bis(alkinyl)zirconocenen, das andere mit funktionalisierten *Ziegler-Natta*-Katalysatoren.

Der erste Teil der Arbeit behandelt Insertionsreaktionen von Alkinen und Nitrilen in Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen, deren Synthese und Strukturaufklärung, deren dynamisches Verhalten in Lösung sowie theoretische und experimentelle Studien zum Reaktionsverlauf.

Bei der Umsetzung von Bis(alkinyl)zirconocenen mit Tris(pentafluorphenyl)boran wird die Bildung der Organometallbetaine **26**, **27** und des hochdynamischen Betains **28** beobachtet (**Abb. 9.1**). Für die Entstehung dieser Betaine wurde bisher eine Ionenpaar-Zwischenstufe angenommen, die durch die Abstraktion eines Alkinylsubstituenten durch das Boran gebildet wird. Diese These konnte durch die Isolierung und Charakterisierung der *contact-ion-pairs* **38** und **39** bestätigt werden. Die Darstellung dieser Verbindungen gelang durch die Verwendung des Pyrrolyl-substituierten Borans **IV** anstelle des Tris(pentafluorphenyl)borans (**13**).

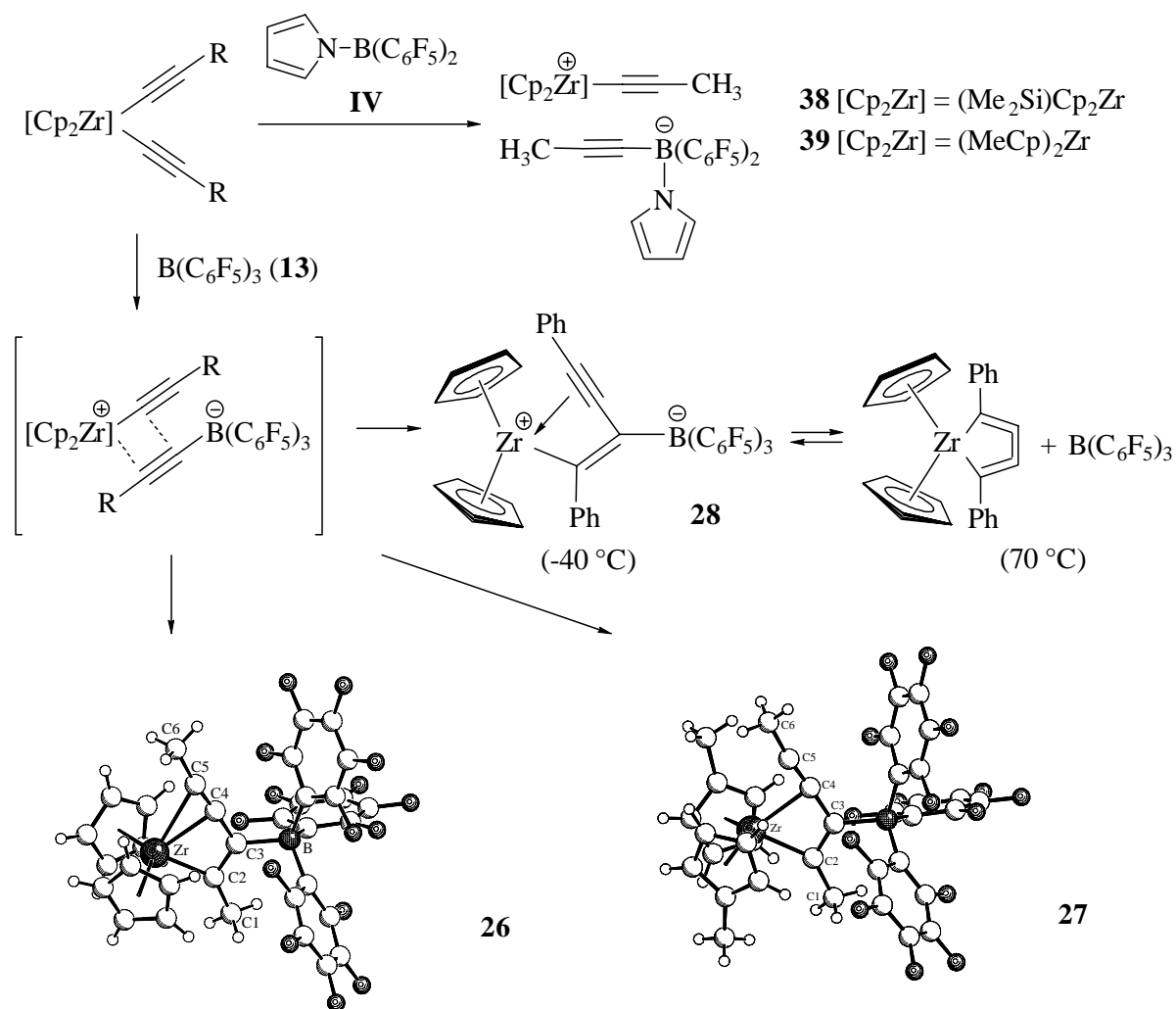


Abb. 9.1: Darstellung der Ionenpaare **38** und **39** und der Organometallbetaine **26**, **27** und **28**

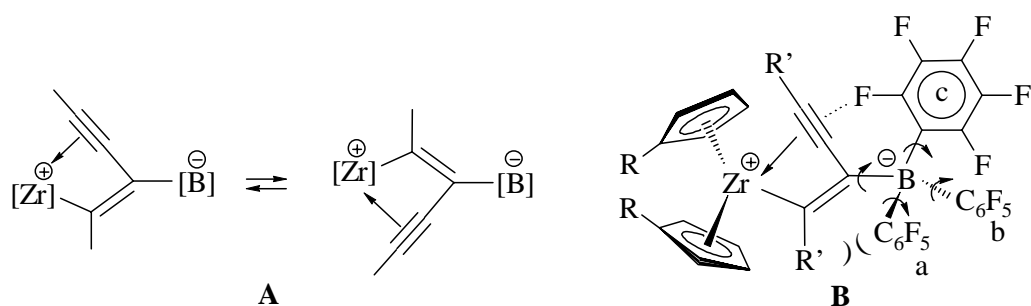


Abb. 9.2: A: Migrationsprozess des $B(C_6F_5)_3$ -Fragments; B: Unterschiedliche Rotationsprozesse um die B- $(C_6F_5)_3$ -Bindung (Ringe a, b und c) und die B-C(Enin)-Bindung der Organometallbetaine **26**, **27** und **28** ([Zr] = Zirconocenfragment, [B] = Boratylsubstituent)

Durch geeignete Wahl von Bis(alkinyl)zirconocenen und Boranen kann die Produktbildung gesteuert werden, entweder in Richtung eines Ionenpaares oder eines Betains. Es ist erstmalig gelungen von den Betainen **26** und **27** röntgenfähige Einkristalle zu erhalten, die als Grundlage für DFT-Rechnungen verwendet wurden. Durch temperaturabhängige 1H -NMR und ^{19}F -NMR-Experimente wurde eine Dynamik in Bezug auf die Rotation und die Migration des Boratylfragmentes in **26**, **27** und **28** beobachtet und aufgeklärt (**Abb. 9.2**). Die jeweiligen Energiebarrieren für die Prozesse wurden für die Betaine durch die *Guttowsky-Holm*-Näherung bestimmt (Rotationsbarriere: $12.5 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$, Migrationsbarriere: $16.8 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Werden die Bis(alkinyl)verbindungen mit katalytischen Mengen Tris(pentafluorphenyl)boran versetzt, so entstehen die Zirconacyclocumulene **29**, **30** und **31**. Diese wurden erstmalig mit verschiedenen Boranen umgesetzt (**Abb. 9.3**). Bei der Umsetzung mit 9-BBN und BH_3SMe_2 werden die Hydroborierungsprodukte **34**, **35** und **36** beobachtet, wobei die Addition an die zentrale Doppelbindung des Cumulengerüsts erfolgt. Bei der Reaktion mit Bis(pentafluorphenyl)boran (**14**) gelang es, Zugang zu den betainischen Produkten **32** und **33**

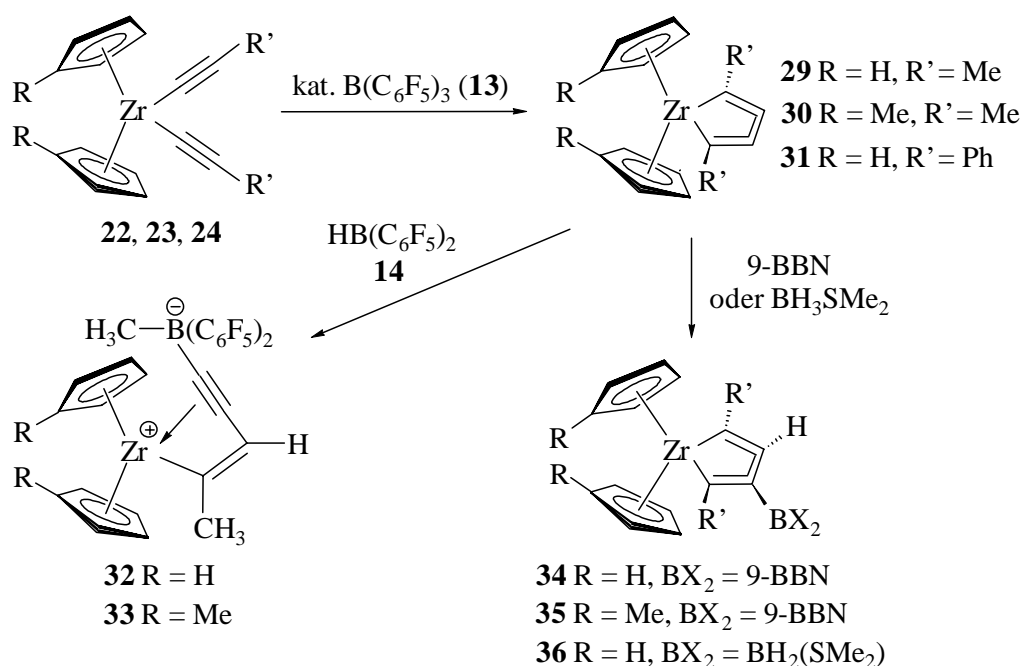


Abb. 9.3: Darstellung der Cumulene **29**, **30** und **31** und deren Umsetzung mit Boranen

zu erhalten, bei denen unter C-C-Aktivierung eine Methyl-Wanderung vom Alkin zum Boran erfolgt ist. Die ungewöhnlichen Strukturen der Produkte wurden eindeutig durch konsistente NMR-Daten belegt.

Die Umsetzung der Enin-Bor-Betaine mit Nitrilen und Isonitrilen führt unter Insertion zur Bildung der metallierten Methylencyclopropensysteme **41**, **43**, **45**, **46** und **47** (Abb. 9.4). Die Pivalonitril-Insertionsprodukte **45** und **46** werden dabei in Form zweier Isomere erhalten.

Bei der Methanolyse der Methylencyclopropene werden die metallfreien Cyclopropenylium-Betaine **48**, **49** und **50** isoliert (Abb. 9.4). In ^1H -DNMR-Experimenten wurde die Rotationsbarriere um die Amin-Kohlenstoffbindung der Verbindungen **48** und **49** bestimmt. Die erhaltenen Energiebarrieren liegen in ähnlicher Größenordnung wie die von Enaminen und bestätigen den starken Cyclopropenyliumcharakter der Verbindungen **48** und **49**, ebenso wie die Röntgenstruktur von **49**. Damit ist es möglich, mittels einer Templatreaktion außergewöhnlich stabile Cyclopropenylium-Betaine herzustellen, die chemisch wie eine Cyclopropenylium-Verbindung fungieren, aber ohne die elektronischen Effekte einer positiven Ladung zu besitzen.

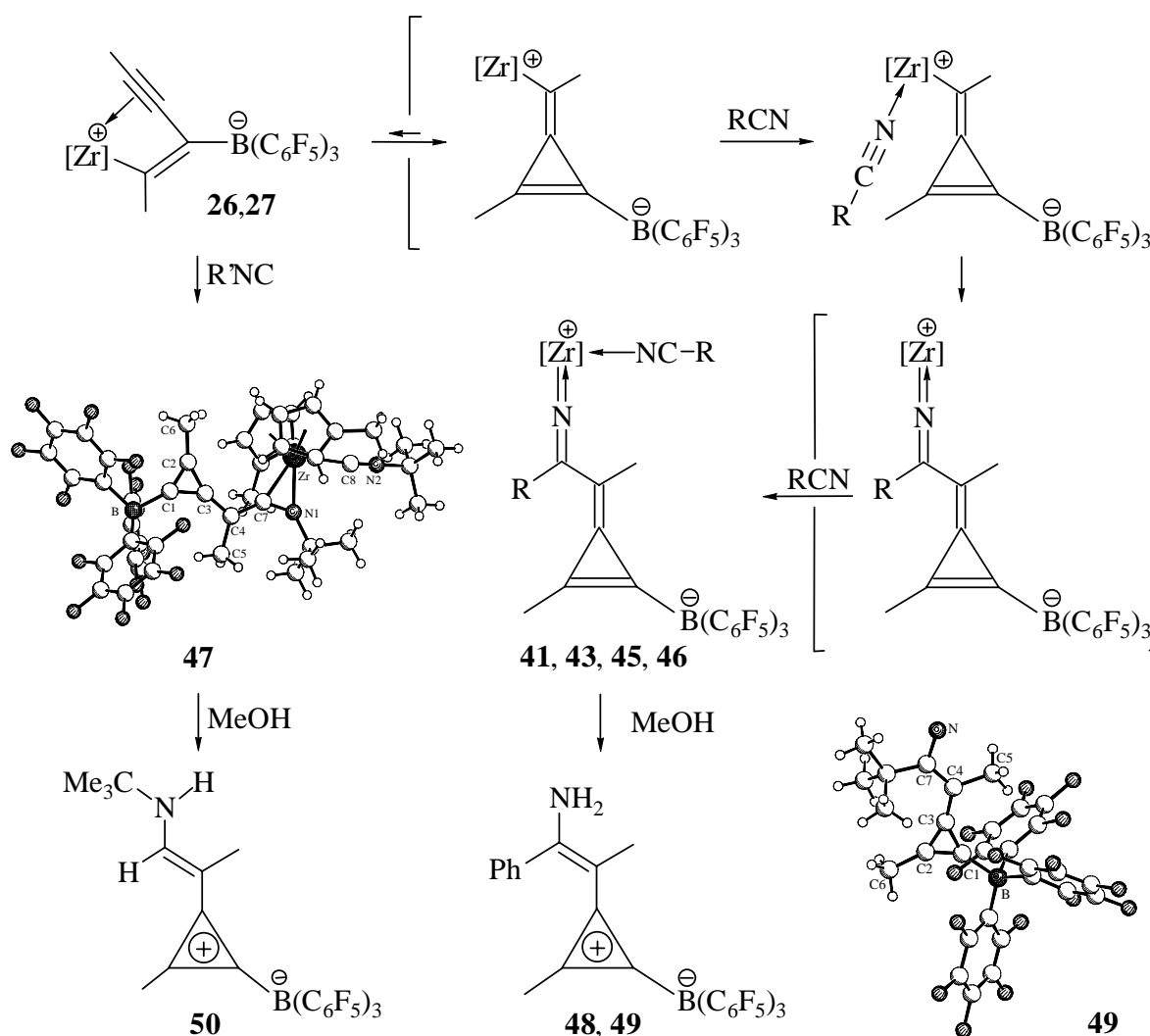


Abb. 9.4: Darstellung der metallierten Methylencyclopropene und der metallfreien Cyclopropenylium-Betaine ($[\text{Zr}] = \text{Cp}_2\text{Zr}$, $(\text{MeCp})_2\text{Zr}$; $\text{R} = \text{Ph}$, CMe_3 ; $\text{R}' = \text{CMe}_3$)

Tieftemperatur-NMR-Messungen und theoretische Kalkulationen führten zu einem detailliertem Einblick in den Bildungsmechanismus des metallierten Methylcyclopropens aus dem Enin-Betain. Diese Kombination von experimentellen Ergebnissen und DFT-Rechnungen zeigt, daß das unkomplexierte, metallierte Methylcyclopropen, das durch intramolekulare Insertion des Alkins in die Zr-C- σ -Bindung entsteht, als Intermediat endotherm gebildet wird und ein planar tetrakoordiniertes Kohlenstoffatom enthält. Dies wäre somit der erste planar tetrakoordinierte Kohlenstoff der als relevantes Reaktionsintermediat angegeben werden kann. Die Energie des Intermediates wird durch anschließende Koordination eines Nitrils an das Zirconiumatom deutlich erniedrigt, wobei die *outside*-Koordination einer *inside*-Koordination bevorzugt wird. Experiment und Theorie ergeben ein konsistentes Bild und zeigen, daß ein geeigneter Donor für die Umlagerung von Enin-Betainen zu isolierbaren Methylcyclopropen aus energetischer Sicht unabdingbar ist.

Stabile metallierte Methylcyclopropene sollten also einen Donor besitzen, der nicht in Form einer Insertionsreaktion abreagiert oder unter Addukt-Bildung dem Betain das Tris(pentafluorphenyl)boran entzieht. Dies kann eventuell durch die Verwendung Donor-substituierter Alkinylliganden erreicht werden, die das Zirconiumatom durch intramolekulare Koordination stabilisieren (**Abb. 9.5**).



Abb. 9.5: Denkbare Stabilisierungsmöglichkeiten der Methylcyclopropene
([Zr] = Zirconocenfragment, [B] = Boratylfragment, D = Donorfunktion)

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Amino-funktionalisierten Zirconocenen, deren Synthese und Charakterisierung, deren Derivatisierung in Abhängigkeit von der Substitution am Cyclopentadienylliganden und deren chemische Eigenschaften bezüglich Insertionsreaktionen und der Polymerisation von Ethen.

Die Darstellung Amino-funktionalisierter Dichlorozirconocene erfolgte über die bekannte „Aminofulven-Route“¹ und wurde erfolgreich auf neue aminosubstituierte Zirconocene übertragen (**Abb. 9.6**). Es wurde die Synthese des Diethylamino-substituierten Fulvens **4** entwickelt und dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse belegt. Durch Transmetallierung des Lithiumsalzes werden sowohl die unsymmetrischen als auch die

symmetrisch substituierten Zirconocene **53** und **55** hergestellt. Weiterhin wurde ein effektiver Zugang zu dem bis dahin unbekanntem, unsymmetrisch Enamino-substituierten Zirconocen **52** gefunden. Die Strukturen der drei neuen Amino-substituierten Zirconocene **52**, **53** und **55** wurden durch NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse belegt.

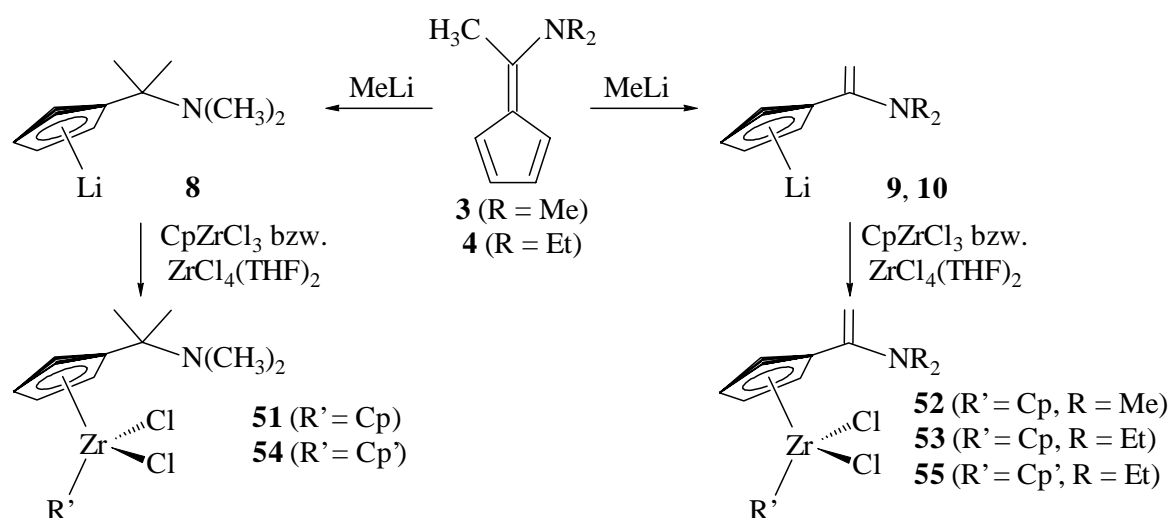


Abb. 9.6: Darstellung der Zirconocene **51**, **52**, **53**, **54** und **55** aus den Aminofulvenen **3** und **4**
 (Cp' sind die aminosubstituierten Cyclopentadienylsysteme)

Bei der Umsetzung Amino-substituierter Dichlorozirconocene mit (Butadien)magnesium kann durch Wahl der Substituenten am Aminstickstoffliganden die Produktbildung entweder in Richtung eines typischen (Butadien)metallocens oder durch C-H-Aktivierung in Richtung eines Zirconacyclus gesteuert werden.

Aus den Diethylamino-substituierten Zirconocendichloriden **53** und **55** konnten in einer klassischen Synthese durch Umsetzung mit (Butadien)magnesium die (Butadien)komplexe **60** und **61** dargestellt werden. Die *trans*- und alle *cis*-Diastereomere der beiden Zirconocene wurden durch Tieftemperatur-NMR-Experimente vollständig charakterisiert.

Die Reaktion der Dimethylamino-substituierten Metallocene **51**, **52** und **54** mit (Butadien)magnesium führt überraschenderweise unter CH-Aktivierung zu den Zirconacyclen **57**, **58** und **59** (**Abb. 9.7**). In diesen neuartigen Zirconocenen wurde die Butadieneinheit von der direkt benachbarten stickstoffgebundenen Methylgruppe unter Ausbildung eines σ -gebundenen 2-Butenliganden protoniert, bei gleichzeitiger Cyclisierung der generierten Methylengruppe zum Zirconacyclus. Dies ist die erste C-H-Aktivierungsreaktion, die ohne externen Co-Aktivator zu neutralen Zirconacyclen dieser Art führt.

¹ A. Bertuleit, *Disertation*, Münster **1997**.

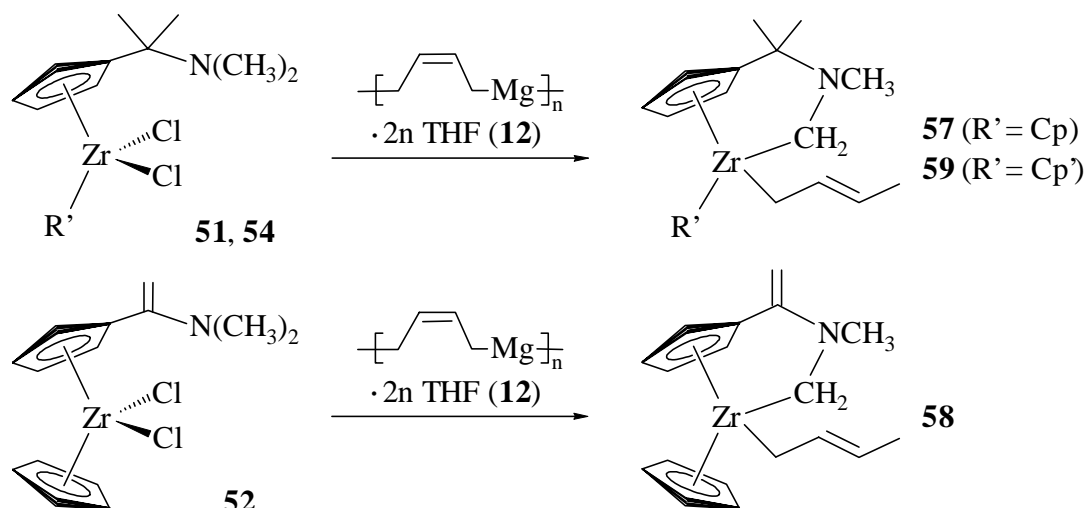


Abb. 9.7: Darstellung der Zirconacyclen **57**, **58** und **59**
(R' ist der aminofunktionalisierte Cyclopentadienylligand)

Bei den erhaltenen Zirconacyclen handelt es sich um reaktive Systeme. So wurden in den Dimethylamino-substituierten Zirconacyclus **57** Ketone und *tert.* Butylisonitril insertiert (**Abb. 9.8**), wobei die Insertion auch bei einem Überschuß an Reaktant ausschließlich in die Zirconium-Butenyl-Bindung stattfindet. Im Fall der Ketone lagert sich der 2-Butenylrest sofort über eine σ - π -Allylumlagerung in eine But-3-en-1-ol-Einheit unter Aufbau eines neuen stereogenen Zentrums in 2-Position um (**62** und **63**). Bei der Isonitrilinsertion wird keine Umlagerung des endständigen 2-Butenrestes beobachtet (**64**).

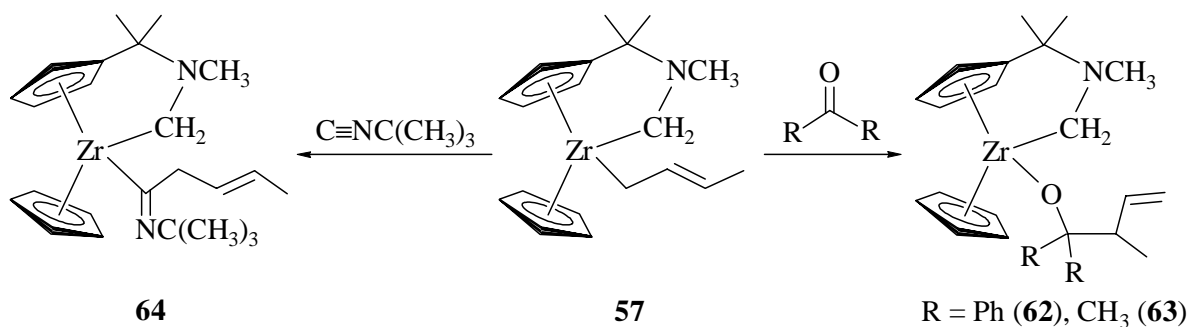


Abb. 9.8: Umsetzung des Zirconacyclus **57** mit Ketonen und *tert.* Butylisonitril

Mit der Synthese der neuartigen Amino-funktionalisierten (Butadien)zirconocene und der Zirconacyclen wurde eine neue Klasse von *Ziegler*-Katalysatoren zugänglich. Sowohl das (Butadien)zirconocen **60** als auch die Zirconacyclen **57** und **58** sind hoch-aktive Katalysatoren in der Ethenpolymerisation. Die Aktivität dieser Systeme ist eine Funktion der Cokatalysatormenge und der Temperatur. Die höchste Aktivität ist bei Zugabe von zwei Äquivalenten des Cokatalysators Tris(pentafluorphenyl)boran und bei Raumtemperatur zu beobachten.

Experimentalteil

1 Allgemeines

1.1 Arbeitstechnik und Chemikalien

Die Darstellung und Lagerung von luft- und feuchtigkeitslabilen Substanzen erfolgte in einer Argonatmosphäre (Argon 4.8 der *Fa. Messer-Griesheim*). Es wurde mit einer modifizierten Schlenk-Technik oder in Glove-Boxen der *Fa. M. Braun* gearbeitet. Die Handhabung der Hydrolyseprodukte erfolgte an Luft.

Die verwendeten Lösungsmittel für die Synthese wurden in einer Argonatmosphäre mit geeigneten Trocknungsmitteln absolutiert.¹ Dabei wurden folgende Trocknungsmittel verwendet:

Dichlormethan:	Phosphorpentoxid
Pentan:	Lithiumaluminiumhydrid
Diethylether:	Lithiumaluminiumhydrid
Tetrahydrofuran:	Kalium
Toluol:	Natrium

Alternativ dazu wurde für Pentan und Toluol eine Trocknungsanlage nach *Grubbs* verwendet.²

Die für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen benötigten deuterierten Lösungsmittel wurden ebenfalls durch eine unter Argon durchgeführte Kondensation in Gegenwart eines Trocknungsmittels erhalten.

[D ₂]-Dichlormethan:	Phosphorpentoxid
[D]-Chloroform:	Phosphorpentoxid
[D ₆]-Benzol:	Natrium-Kalium-Legierung
[D ₈]-Tetrahydrofuran:	Natrium-Kalium-Legierung
[D ₈]-Toluol:	Natrium-Kalium-Legierung

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden, falls nicht anders erwähnt, in der erhaltenen Qualität eingesetzt. Besonders gereinigt wurden folgende Chemikalien: Aceton, Benzophenon, Pivalonitril und Benzonitril wurden mit

¹ D. D. Perrin, W. L. Armarego, „*Purification of Laboratory Chemicals*“ 3rd Ed. **1988**, Pergamon Press.

² A. B. Pangborn, M. A. Giradello, R. H. Grubbs, R. K. Rosen, F. J. Fimmers, *Organometallics* **1996**, *15*, 1518.

Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck kondensiert.¹ Bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid ist mir freundlicherweise von *Joachim Strauch* zur Verfügung gestellt worden, Bis(pentafluorphenyl)-(N-pyrrolyl)-boran von *Gerald Kehr*.

Die Titer der verwendeten Butyllithium/*n*-Hexan-Lösung und der Methyllithium/Diethylether-Lösung wurde nach einem von *H. Gilman* entwickelten Verfahren ermittelt.³

1.2 Analytik

NMR-Spektren sind an einem AC 200 P-FT bei 200.1 MHz (^1H -NMR), 50.3 MHz (^{13}C -NMR), 64.2 MHz (^{11}B -NMR) und an einem ARX 300 FT-Spektrometer bei 282.4 MHz (^{19}F -NMR) der *Fa. Bruker* aufgenommen worden. Spezielle Messungen wurden von *Dr. Gerald Kehr* und *Dr. Klaus Bergander* an einem UNITYplus Spektrometer der *Fa. Varian* bei 599.9 MHz (^1H -NMR), 150.8 MHz (^{13}C -NMR) und 282.4 MHz (^{19}F -NMR) durchgeführt. Bei der Bezeichnung der Meßtechnik folgt in Klammern das Isotop, das deuterierte Lösungsmittel, die Meßfrequenz und die Temperatur. Für spezielle NMR-Experimente⁴ werden folgende Kürzel verwendet:

HD:	<u>H</u> o <u>m</u> o <u>D</u> ecoupling Experiment
APT:	<u>A</u> ttached <u>P</u> roton <u>T</u> est
NOE:	<u>N</u> uclear <u>O</u> verhauser <u>E</u> ffect
1D-TOCSY:	<u>1</u> <u>D</u> imensional <u>T</u> otal <u>C</u> orrelation <u>S</u> pectroscop <u>Y</u>
GCOSY:	<u>G</u> radient Pulsed <u>C</u> ORrelated <u>S</u> pectroscop <u>Y</u>
GHSQC:	<u>G</u> radient Pulsed <u>H</u> eteronuclear <u>S</u> ingle <u>Q</u> uantum <u>C</u> oherence
GHMBC:	<u>G</u> radient Pulsed <u>H</u> eteronuclear <u>M</u> ultiple <u>B</u> ond <u>C</u> oherence
GHSQC(coupled):	<u>G</u> radient Pulsed <u>H</u> eteronuclear <u>S</u> ingle <u>Q</u> uantum <u>C</u> oherence (gekoppelt)

Soweit nicht anders vermerkt, sind die Messungen bei Raumtemperatur erfolgt (25° C bzw. 298 K). Die Numerierung der analysierten Substanzen erfolgt wegen der Übersichtlichkeit nicht immer nach IUPAC.

³ a) H. Gilman, A. H. Hauvein, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1515; b) H. Gilman, F. K. Cartledge, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 447.

⁴ a) Günther, „NMR-Spektroskopie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1992**; b) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1991**; c) S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, „100 and More Basic NMR Experiments“, VCH, Weinheim **1996**.

Die chemischen Verschiebungen der Protonenspektren beziehen sich auf das Restprotonensignal des entsprechend deuterierten Lösungsmittels. Dabei werden folgende Werte zugrunde gelegt.

[D ₅]-Benzol:	7.15 ppm (br s)
[D ₇]-Toluol:	2.03 ppm (q, Methylgruppe)
[D ₁]-Dichlormethan:	5.32 ppm (t)
[D ₀]-Chloroform:	7.24 ppm (br s)
[D ₇]-Tetrahydrofuran:	3.58 (br s, α-H) und 1.73 (br s, β-H) ppm

Die Kalibrierung der Kohlenstoffspektren erfolgt auf die Resonanzlage der deuterierten Lösungsmittel.

[D ₆]-Benzol:	128.0 ppm (t)
[D ₈]-Toluol:	20.4 ppm (sept, D ₃ C-Gruppe)
[D ₂]-Dichlormethan:	53.8 ppm (sept)
[D ₁]-Chloroform:	77.0 ppm (t)
[D ₈]-Tetrahydrofuran:	25.2 ppm (sept, β-C)

Die Verschiebung bei den ¹¹B-NMR-Spektren wurden durch Eichung auf den externen Standard Bortrifluorid-Etherat (rein) ermittelt ($\delta^{11}\text{B}(\text{BF}_3\text{OEt}_2) = 0.0$). Bei den ¹⁹F-NMR-Spektren diente Trichlorfluormethan (rein) als externer Standard ($\delta^{19}\text{F}(\text{CCl}_3\text{F}) = 0.0$).

Bei den eindimensionalen Spektren beginnt die Auflistung der Signale bei tiefem Feld. Auf den Wert der chemischen Verschiebung folgen in Klammern die Signalform, ggf. Kopplungskonstanten, das Integral (nur ¹H-NMR) und die Zuordnung. Zur Beschreibung der Signalform werden Abkürzungen (s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, sept: Septett, m: Multiplett, br: breit, ps: Pseudosingulett) verwendet.

Bei den zweidimensionalen Spektren wird ebenfalls mit der Auflistung der Kreuzsignale bei tiefem Feld begonnen. Bei heteronuklearen Korrelations-Spektren (GHSQC bzw. GHMBC) wird den ¹³C-chemischen Verschiebungen Priorität eingeräumt. Auf die durch einen Diagonalstrich getrennten korrespondierenden Korrelationswerte der chemischen Verschiebung folgen die Zuordnungen in Klammern.

IR-Spektren wurden an einem FT-IR-Spektrometer der *Fa. Nicolet* gemessen und mit dem Programm OMNIC 1.2 analysiert. Die Feststoffe wurden als KBr-Preßling präpariert. Öle werden als Film zwischen NaCl-Plattten vermessen. Die Banden sind in der Reihenfolge

abnehmender Wellenzahlen aufgelistet. In Klammern wird die Bandenstärke angegeben. Dabei werden folgende Abkürzungen verwendet: br: breit, m: mittel, s: stark, vs: sehr stark, vw: sehr schwach, w: schwach. In Einzelfällen wurde eine Zuordnung zu den charakteristischen Strukturelementen getroffen.

UV-Spektren wurden an einem *Varian Cary 1.3 Bio* (Zweistrahlergerät) aufgenommen. Dabei wurden Lösungen der Verbindungen in Dichlormethan in einer Konzentration zwischen 10^{-5} und 10^{-4} mol/l verwendet.

Röntgenstrukturanalysen wurden in der Röntgenabteilung des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Münster durch Herrn *Dr. Fröhlich*, Frau *B. Wibbeling* und mit Hilfe eines *Enraf-Nonius CAD4* Diffraktometers oder CCD-Diffraktometers durchgeführt. Verwendete Programme: *Express* und *Collect*; Datenreduktion: *MolEN* oder *Denzo-SMN*; Absorptionskorrektur: *Sortav*; Strukturlösung: *SHELXS-86*; Struktursverfeinerung: *SHELX-93*, *SHELX-97*; graphische Darstellung: *SCHAKAL*.

Elementaranalysen sind an einem CHN-O-Rapid der *Fa. Foss-Heraeus* von Frau *K. Gottschalk* und Frau *D. Wingbermühle* durchgeführt worden.

Schmelzpunkte wurden mit einem „Differential-Scanning-Calorimeter“ 2010 CE der Firma *Ta-Instruments* bestimmt. Als Schmelzpunkt wird der Schnittpunkt der Wendetangente bei endothermer Reaktion (negativer heat-flow) mit der Grundlinie bestimmt. Ein positiver heat-flow ist für eine Zersetzung charakteristisch.

Elektronenmikroskopie wurde mit einem JEOL-6300 Field Emission Scanning Electron Microscope von *Christine Putnis* aus dem Institut für Mineralogie durchgeführt. Für die Analyse wurde mit einem Energy Dispersive X-ray System von *Oxford Instruments* (LINK OX2000) verwendet.

2 Organische Edukte

2.1 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-1,3-dien (1)⁵

1. Stufe: 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethylpyran-4-on

336 g (411 ml, 3.90 mol) 3-Pentanon, 73.1 g (1.30 mol) Kaliumhydroxid und 11.0 g (0.25 mol) Lithiumchlorid (wasserfrei) werden in 600 ml Methanol gelöst. Innerhalb von 6 Stunden werden zu der Lösung bei Raumtemperatur 650 ml (506 g, 11.5 mol) frisch destillierter Acetaldehyd zugetropft (Kühltropftrichter, 0°C), so daß die Temperatur der Lösung konstant bei 0° C bleibt. Man rührt 12 Stunden, neutralisiert die Lösung mit 2 M Salzsäure und wäscht zweimal mit je 100 ml Wasser, entfernt das Methanol am Rotationsverdampfer und destilliert das Rohprodukt über eine 20 cm Vigreux-Kolonne. In einem Temperaturbereich von 80 bis 82°C bei einem Druck von 30 mbar wird das Produkt als gelbe Flüssigkeit isoliert.

[C₉H₁₆O₂, M = 152.19]

Ausbeute: 225 g (1.44 mol, 37 %) [Lit.: 42 %]

2. Stufe: 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon

Zu einer Lösung von 27.4 g (1.44 mol) p-Toluolsulfonsäuremonohydrat in 150 ml Toluol wird die gesamte Ausbeute aus der 1. Stufe (225 g, 1.44 mol) gegeben. Am Wasserabscheider wird so lange unter Rückfluß gekocht, bis sich kein Wasser mehr bildet (ca. 14 h, 26 ml). Nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat wird die organische Phase einmal mit 100 ml Wasser gewaschen. Dabei ist jeweils zur Phasentrennung die Zugabe von Natriumchlorid notwendig. Eine anschließende Destillation über eine Vigreux-Kolonne liefert das Produkt als gelbe Flüssigkeit bei 66° C und einem Druck von 20 mbar.

[C₉H₁₄O, M = 138.21]

Ausbeute: 84.0 g (610 mmol, 42 %) [Lit.: 56 %]

3. Stufe: 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-1,3-dien (1)

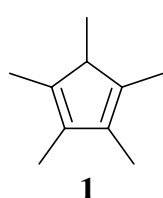
In 500 ml Diethylether werden 84.0 g (0.61 mmol) der 2. Stufe gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 500 ml (0.90 mmol) einer 1.8 M Methyllithium/Diethylether-Lösung innerhalb von 2 Stunden zugetropft und über Nacht gerührt. Überschüssiges Methyllithium wird durch vorsichtige Zugabe von Isopropanol hydrolysiert und die nahezu farblose Lösung zweimal mit Wasser gewaschen. Zu der organischen Phase werden 0.90 g (7.00 mmol) Jod gegeben, und man läßt 3 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die entstandene wäßrige Phase wird entfernt. Die tiefrote Etherphase wird mit 200 ml gesättigter Natriumthiosulfatlösung,

⁵ a) U. Burger, A. Delay, F. Mazenod, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2106; b) F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 119; c) J. M. Manriquez, D. R. McAlister, E. Rosenberg, A. M. Shiller, K. L. Williamson, S. L. Chan, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3079.

anschließend mit 200 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Das Produkt wird in Form einer hellroten Flüssigkeit bei 14 - 18 mbar und 49 - 53°C destilliert.

[C₁₀H₁₆, M = 136.23]

Ausbeute: 55.5 g (409 mol, 67 %) [Lit.: 92 %]; über alle Schritte: 31 %



¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 200.1 MHz, 300 K): δ = 2.50 (m, 1H, Cp-H), 1.83 (s, 6H, β-CH₃), 1.78 (s, 6H, α-CH₃), 1.03 (d, 3H, CH₃).

2.2 Bis(cyclopentadienyl)dimethylsilan (2)⁶

1. Stufe: Cyclopentadienyllithium

Bei 0°C werden zu einer Lösung von 60.0 ml (48.0 g, 0.74 mol) frisch ge cracktem Cyclopentadien⁷ in 500 ml Pentan langsam 47.0 ml (0.75 mol) einer 1.6 M n-Butyllithium/n-Hexan-Lösung getropft. Dabei bildet sich eine weiße Suspension, die man über Nacht rühren und auf Raumtemperatur erwärmen läßt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit 50 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum vollständig vom Lösungsmittel befreit.

[C₅H₄Li, M = 71.03]

Ausbeute: 49.6 g (0.69 mol, 93 %)

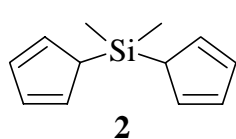
2. Stufe: Bis(cyclopentadienyl)dimethylsilan (2)

Zu einer Suspension von 15.0 g (0.21 mol) Cyclopentadienyllithium in einem Gemisch aus 300 ml Diethylether und 80 ml Tetrahydrofuran werden bei -78°C mit einer Spritze 13.4 g (12.6 ml, 0.11 mmol) Dichlordimethylsilan getropft. Man erwärmt die Reaktionsmischung unter Rühren im Verlauf von acht Stunden auf Raumtemperatur und rührt noch weitere drei Stunden bei dieser Temperatur. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in 150 ml Pentan suspendiert. Man filtriert das unlösliche Lithiumchlorid ab, wäscht zweimal mit je 70 ml Pentan und entfernt das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate im Ölpumpenvakuum. Das Produkt verbleibt als blaßgelbes Öl in sehr hoher Reinheit. Auf eine weitere Reinigung wird daher verzichtet.

[C₁₂H₁₆Si, M = 188.35]

⁶ P. Fritsch, *J. A. Chem. Soc.* **1953**, 75, 6050.

Ausbeute: 17.3 g (91 mmol, 87 %) [Lit.: 40 %]

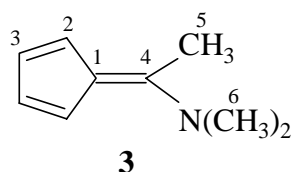


¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 6.60-6.30 (br m, 8H, =CH), 3.18 (br s, 2H, CH), -0.30 (s, 6H, Si(CH₃)₂).

2.3 6-N,N-(Dimethylamino)-6-methyl-fulven (**3**)⁸

Es werden in einem Schlenkgefäß 47.0 ml Dimethylformamid (47.0 g, 0.54 mol) vorgelegt. Nach Erwärmung auf 50-60° C werden bei dieser Temperatur langsam 51.0 ml (68.1 g, 0.54 mol) frisch destilliertes Dimethylsulfat zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktionslösung 2 Stunden unter Rühren auf 70-80° C erwärmt. Es entsteht ein farbloses, viskoses Öl, wobei das N,N-Dimethylaminomethoxymethyl-Kation gebildet wird. Dieses wird anschließend bei -10° C zu einer Lösung von 40.3 g (0.54 mol) Natriumcyclopentadienid (**11**) in 500 ml Tetrahydrofuran getropft. Hierbei soll die Reaktionstemperatur -5° C nicht übersteigen. Nach vollendeter Zugabe wird die Lösung 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Natriummethylsulfat wird über einen Faltenfilter abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer (im Abzug!) eingeeengt. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand mit 300 ml Cyclohexan versetzt. Nach Zugabe von 5 g Aktivkohle wird die Mischung zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Zur vollständigen Reinigung muß mehrmals refluxiert und heiß filtriert werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt in Form gelber Plättchen. [C₉H₁₃N, M = 135.10]

Ausbeute: 47.3 g (0.35 mmol, 65 %) [Lit.: 69 %]^{8c}



¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 6.88, 6.82, 6.77, 6.66 (je m, je 1H, Fulv.), 2.40 (s, 3H, 5-H), 1.84 (s, 6H, 6-H).

¹³C-NMR ([D₆]-Benzol, 50.3 MHz, 300 K): δ = 156.4 (C4), 123.3, 121.3, 120.3, 119.3, 117.8 (Fulv.), 42.7 (C6), 20.3 (C5).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3101 (w), 3058 (w), 3011 (w), 2957 (w), 2916 (w), 2807 (vw), 1739 (w), 1640 (w), 1563 (vs), 1501 (m), 1427 (m), 1361 (vs), 1257 (m), 1108 (w), 1085 (m), 1050 (s), 1003 (s), 877 (s), 812 (w), 738 (s), 653(s).

⁷ Hergestellt aus Dicyclopentadien durch Cracken (Sumpftemperatur: etwa 230° C, Übergangstemperatur 40-45° C).

⁸ a) K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss, C. König, *Organic. Synth.* **1967**, 47, 52; b) H. Meerwein, K. Hafner, G. Schulz, K. Wagner, *Liebigs. Ann. Chem.* **1964**, 678, 39; c) H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, *Liebigs. Ann. Chem.* **1961**, 641, 1; d) K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss, C. König, *Liebigs. Ann. Chem.* **1963**, 661, 52; e) A. Bertuleit, *Dissertation*, Münster **1997**.

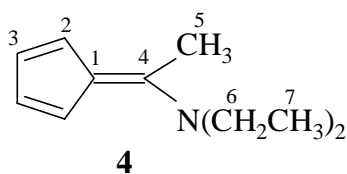
Smp.: 90°C

2.4 6-N,N-(Diethylamino)-6-methyl-fulven (4)

Die Darstellung erfolgt analog zur Synthese des 6-(Dimethylamino)fulvens. Es wird das aus 46.5 ml (43.0 g, 0.37 mol) N,N-Diethylacetamid und 35.6 ml (47.2 g, 0.37 mol) Dimethylsulfat hergestellte N,N-Diethylaminomethoxyethyl-Kation mit einer *in situ* hergestellten Natriumcyclopentadienid-Lösung 8.5 g (0.37 mol) Natrium und 30.6 ml (24.5 g, 0.37 mol Cyclopentadien) in 300 ml Tetrahydrofuran umgesetzt. Das entstandene Natriummethylsulfat wird über einen Faltenfilter abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer (Abzug!) eingeeengt. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand mit 300 ml Cyclohexan versetzt. Nach Zugabe von 5 g Aktivkohle wird die Mischung zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt. Anschließend wird die Lösung auf 0° C abgekühlt und das Produkt in Form eines gelben Pulvers isoliert. Aus Cyclohexan können bei 0° C röntgenfähige Kristalle erhalten werden.

[C₁₁H₁₇N, M = 163.26]

Ausbeute: 31.0 g (0.19 mmol, 51 %)



¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 6.87, 6.76, 6.70 (je m, 4H, Fulv.), 2.95 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4H, 6-H), 1.98 (s, 3H, 5-H), 0.74 (t, ³J_{HH} = 7.0, 6H, 7-H).

¹³C-NMR ([D₆]-Benzol, 50.3 MHz, 300 K): δ = 155.2 (C4), 123.6, 122.0, 120.0 (Fulv.), 118.3 (C1), 116.4 (Fulv.), 46.1 (C6), 19.8 (C5), 12.9 (C7).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3094 (w), 3071 (w), 2981 (m), 2933 (m), 2878 (w), 1705 (w), 1663 (w), 1555 (vs), 1472 (m), 1452 (m), 1404 (m), 1380 (m), 1353 (s), 1277 (m), 1195 (w), 1154 (w), 1086 (m), 1073 (m), 1050 (s), 1013 (m), 890 (s), 813 (m), 736 (s), 651 (m).

Elementaranalyse: C₁₁H₁₇N, M = 163.26

berechnet:	C: 80.92	H: 10.50	N: 8.58
gefunden:	C: 80.79	H: 10.92	N: 8.55

Smp.: 44°C

3 Metallorganische Edukte

Lithiumorganische Verbindungen

3.1 Propinylithium (5)⁹

In ein Schlenkgefäß werden bei -78°C 17.5 g (400 mmol) Propin einkondensiert. Dies wird dann in einen mit Tropftrichter und Trockeneiskühler versehenen Schlenkkolben umkondensiert, der mit 200 ml Diethylether befüllt und auf -78°C abgekühlt ist. Nun werden 275 ml (440 mmol) einer 1.6 M Butyllithium/Hexan-Lösung zugetropft. Es wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das ausgefallene weiße Propinylithium wird auf einer Fritte isoliert und mit 100 ml Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man ein weißes, selbstentzündliches Pulver.

[$\text{C}_3\text{H}_3\text{Li}$, $M = 46.00$]

Ausbeute: 17.4 g (378 mmol, 95 %) [Lit.: 91 %]

3.2 Phenylethynyllithium (6)⁶

8.00 ml (7.40 g, 73.0 mmol) Phenylethin in 150 ml Pentan werden bei Raumtemperatur mit 52.0 ml (83.0 mmol) einer 1.6 M Butyllithium/Hexan-Lösung versetzt, wobei sofort ein weißer Niederschlag ausfällt, der nach 1 Stunde Rühren auf einer Fritte isoliert, mit 20 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

[$\text{C}_8\text{H}_5\text{Li}$, $M = 108.07$]

Ausbeute: 7.10 g (65.7 mmol, 90 %)[Lit.: 93 %]

3.3 Dilithiobis(cyclopentadienyl)dimethylsilan (7)¹⁰

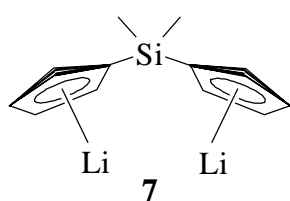
Zu einer Lösung von 14.0 g (74.5 mmol) Bis(cyclopentadienyl)dimethylsilan (2) in 250 ml Diethylether werden bei 0°C 94.0 ml (150.4 mmol) 1.6 molare n-Butyllithium/Diethylether-Lösung getropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Produkt wird auf einer Fritte gesammelt und dreimal mit jeweils 50 ml Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man das Dilithiumsalz als weißes Pulver.

[$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{SiLi}_2$, $M = 200.21$]

⁹ a) V. Jäger, H. G. Viehe, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Auflage **1977**, Band V/2a, 123; b) B. Temme, *Dissertation*, Münster **1994**.

¹⁰ M. Dahlmann, *Dissertation*, Münster **1999**.

Ausbeute: 28.9 g (144 mmol, 96 %) [Lit.: 97 %]



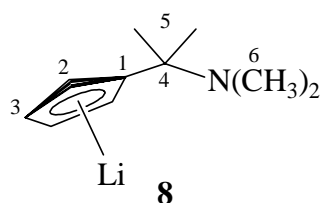
¹H-NMR ([D₆]-Benzol : [D₈]-Tetrahydrofuran = 10 : 1, 200.1 MHz, 300 K): δ = 6.95, 5.96 (je m, je 4H, Cp'), 0.74 (s, 6H, Si(CH₃)₃).

3.4 [1-(N,N-Dimethylamino)-1-methylethyl]cyclopentadienyllithium (8)¹¹

Zu einer Lösung von 2.60 g (19.2 mol) 6-(Dimethylamino)-6-methyl-fulven (**3**) in 100 ml Diethylether werden bei -40° C unter Rühren langsam 12.0 ml (19.2 mol) 1.6 molare Methyllithium/Diethylether-Lösung getropft. Unter langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Die hellbraune Suspension wird filtriert und der verbleibende hellbraune Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

[C₁₀H₁₆NLi, M = 157.07]

Ausbeute: 2.52 g (16.0 mol, 83 %) [Lit.: 82 %]



¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 5.90 (s, 4H, Cp'), 2.19 (s, 6H, 6-H), 1.49 (s, 6H, 5-H).

¹H-NMR ([D₆]-Benzol : [D₈]-Tetrahydrofuran = 2:1, 200.1 MHz, 300 K): δ = 5.68, 5.58 (je m, je 2H, Cp'), 2.03 (s, 6H, 6-H), 1.48 (s, 6H, 5-H).

¹H-NMR ([D₈]-Tetrahydrofuran, 200.1 MHz, 300 K): δ = 5.67, 5.58 (je m, je 2H, Cp'), 2.03 (s, 6H, 6-H), 1.33 (s, 6H, 5-H).

¹³C-NMR ([D₈]-Tetrahydrofuran, 50.3 MHz, 300 K): δ = 123.3 (Cp'_{ipso}), 102.9, 101.7 (Cp'), 55.6 (C4), 40.0 (C6), 27.5 (C5).

3.5 [1-(N,N-Dimethylamino)ethenyl]cyclopentadienyllithium (9)¹¹

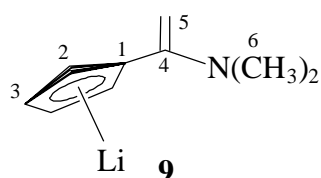
Eine Lösung von 2.00 g (14.8 mmol) 6-(Dimethylamino)-6-methyl-fulven (**3**) in 80 ml Tetrahydrofuran wird auf -78° C gekühlt und bei dieser Temperatur tropfenweise mit 10.0 ml (16.0 mmol) einer 1.6 M Methyllithium/Diethylether-Lösung versetzt. Eine heftige Methan-Entwicklung ist zu beobachten. Nach beendeter Zugabe wird die hellbraune Suspension für 12 Stunden unter langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt. Die entstehende klare

¹¹ A. O. Bertuleit, *Dissertation*, Münster 1997.

braune Lösung wird im Ölpumpenvakuum bis zur Trockne eingengt. Um den Feststoff von Tetrahydrofuranresten zu befreien, wird der Rückstand mit 30 ml Pentan für eine Stunde gerührt. Der hellbraune Feststoff wird auf einer Fritte isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

[C₉H₁₂NLi, M = 141.03]

Ausbeute: 2.01 g (14.2 mmol, 96 %) [Lit.: 85 %]



¹H-NMR ([D₆]-Benzol : [D₈]-Tetrahydrofuran = 2 : 1, 200.1 MHz, 300 K): δ = 6.34, 6.13 (je m, je 2H, Cp'), 4.30 (d, ²J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, 5-H), 3.89 (d, ²J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, 5-H'), 2.78 (s, 6H, 6-H).

¹H-NMR ([D₈]-Tetrahydrofuran, 200.1 MHz, 300 K): δ = 5.84, 5.63 (je m, je 2H, Cp'), 3.99 (d, ²J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, 5-H), 3.58 (d, ²J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, 5-H'), 2.78 (s, 6H, 6-H).

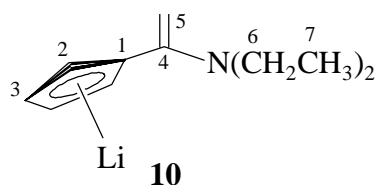
¹³C-NMR ([D₆]-Benzol : [D₈]-Tetrahydrofuran = 2 : 1, 50.3 MHz, 300 K): δ = 158.3 (C4), 138.8 (Cp'_{ipso}), 104.5, 103.5 (Cp'), 80.7 (C5), 42.1 (C6).

3.6 [1-(N,N-Diethylamino)ethenyl]cyclopentadienyllithium (10)

Zu einer Lösung von 5.00 g (30.6 mmol) 6-(Diethylamino)-6-methyl-fulven (**4**) in 150 ml Diethylether werden bei -78° C 22.0 ml (32.0 mmol) 1.6 M Methyllithium/Diethylether-Lösung langsam zutropft. Es wird über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Der entstandene hellbraune Rückstand wird abfiltriert, mit 20 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

[C₁₁H₁₇NLi, M = 169.08]

Ausbeute: 4.77 g (28.2 mmol, 92%)



¹H-NMR ([D₆]-Benzol : [D₈]-Tetrahydrofuran = 2:1, 200.1 MHz, 300 K): δ = 6.13, 5.93 (je m, je 2H, Cp'), 4.17 (d, ²J_{HH} = 0.8 Hz, 1H, 5-H), 3.80 (d, ²J_{HH} = 0.8 Hz, 1H, 5-H'), 3.17 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4H, 6-H), 1.01 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, 7-H).

¹H-NMR ([D₈]-Tetrahydrofuran, 200.1 MHz, 300 K): δ = 5.84, 5.63 (je m, je 2H, Cp'), 3.99 (d, ²J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, 5-H), 3.58 (d, ²J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, 5-H'), 3.10 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4H, 6-H), 0.96 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, 7-H).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol : $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran = 2:1, 400.1 MHz, 298 K): δ = 6.11, 5.91 (2 m, 4H, Cp'), 4.15 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, 5-H), 3.78 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, 5-H'), 3.16 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 4H, 6-H), 1.00 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol : $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran = 2 : 1, 100.6 MHz, 298 K): δ = 155.8 (C4), 119.9 (Cp'_{ipso}), 104.7, 103.6 (Cp'), 82.4 (C5), 43.9 (C6), 12.4 (C7).

GCOSY ($[\text{D}_6]$ -Benzol : $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran = 2 : 1, 400.1 MHz, 298 K): $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 6.11/5.91$ (Cp'/Cp'), 5.91/6.11 (Cp'/Cp'), 4.15/3.78 (5-H/5-H'), 3.78/4.15 (5-H'/5-H), 3.16/1.00 (6-H/7-H), 1.00/3.16 (7-H/6-H).

GHSQC ($[\text{D}_6]$ -Benzol : $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran = 1 : 1, 100.6 MHz/400.1 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 104.7/6.11$ (Cp'/Cp'), 103.6/5.91 (Cp'/Cp'), 82.4/4.15 (C5/5-H), 82.4/3.78 (C5/5-H'), 43.9/3.16 (C6/6-H), 12.4/1.00 (C7/7-H).

GHMBC ($[\text{D}_6]$ -Benzol : $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran = 1 : 1, 100.6 MHz/400.1 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 155.8/4.15$ (C4/5-H), 155.8/3.78 (C4/5-H'), 155.8/3.16 (C4/6-H), 119.9/4.15 (Cp'_{ipso}/5-H), 119.9/3.78 (Cp'_{ipso}/5-H'), 43.9/1.00 (C6/7-H), 12.4/3.16 (C7/6-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3094$ (w), 3074 (w), 2983 (m), 2937 (w), 1557 (vs), 1473 (m), 1454 (m), 1405 (m), 1380 (m), 1357 (s), 1279 (w), 1088 (m), 1052 (s), 1015 (s), 892 (m), 814 (m), 737 (s), 652 (m).

Smp.: 120°C

Natriumorganische Verbindungen

3.7 Natriumcyclopentadienid (11)¹²

In einem 2 l Dreihalskolben werden bei -78° C ca. 800 ml Ammoniak einkondensiert. Man löst darin in kleinen Portionen 46.0 g (2.00 mol) Natrium. In die tiefblaue Lösung tropft man 166 ml (133 g, 2.00 mol) auf 0° C gekühltes, frisch destilliertes Cyclopentadien.⁷ Nach beendeter Zugabe entfärbt sich die Reaktionslösung. Man läßt den Ammoniak in eine Lösung von halbkonzentrierter Schwefelsäure abdampfen und beseitigt letzte Ammoniakreste sowie Spuren von Cyclopentadien im Ölpumpenvakuum. Das Produkt bleibt als weißer pulverförmiger Feststoff zurück.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}, \text{M} = 88.00]$

Ausbeute: 167.2 g (1.90 mol, 95 %) [Lit.: 99 %]

¹H-NMR ([D₈]-Tetrahydrofuran, 200.1 MHz, 300 K): δ = 5.67 (s, Cp).

Magnesiumorganische Verbindung

3.8 (*cis*-2-Buten-1,4-diyl)magnesium-bis(tetrahydrofuran), („Butadien)magnesium“¹³

40.0 g (467 mmol) Butadien werden in ein Schlenk-Gefäß einkondensiert, in dem sich etwa 2.5 g Lithiumaluminiumhydrid befinden. In einen weiteren Schlenk, in dem sich noch Reste von aktiviertem Magnesium befinden, werden 21.0 g (870 mmol) Magnesium eingewogen. Der Magnesium-Schlenk wird daraufhin mit 400 ml Tetrahydrofuran versetzt und das Butadien bei -78° C in diesen Schlenk umkondensiert. Man läßt die Suspension innerhalb von 3 Stunden auf Raumtemperatur aufwärmen und noch 3 Stunden bei Raumtemperatur nachrühren, wobei das Gemisch langsam eine grünliche Färbung annimmt. Anschließend isoliert man das grünliche Produkt auf einer Fritte, indem man die unterschiedliche Sedimentationsgeschwindigkeiten von Magnesium und (Butadien)magnesium nutzt. Das Produkt wird zweimal mit je 75 ml Tetrahydrofuran und zweimal mit je 75 ml Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt als hellgrünes, pyrophores Pulver.

[(C₁₂H₂₂O₂Mg)_n, M = 222.61]

Ausbeute: 87 g (391 mmol, 84 %) [Lit.: 70 %]

Bororganische Verbindungen

3.9 Tris(pentafluorphenyl)boran („BCF“¹⁴) (13)¹⁴

17.4 ml (34.6 g, 140 mmol) Brompentafluorbenzol werden in 500 ml Pentan vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. 88 ml (140 mmol) einer 1.6 M Butyllithium/n-Hexan-Lösung werden innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Wegen der **Explosionsgefahr** des entstehenden Lithiumsalzes muß darauf geachtet werden, daß eine Temperatur von -78° C eingehalten wird.

¹² a) K. Thiele, *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 68; b) K. Adler, J. Arche, *Chem. Ber.* **1952**, *95*, 503; c) S. Thiele, Dissertation, Münster **1994**.

¹³ a) K. D. Berg, *Dissertation*, Bochum **1984**; b) S. S. Wreford, J. F. Withney, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3918; c) K. Fujita, Y. Ohuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 201; d) H. E. Ramsden, *US Patent 3388179 (1968)* [*Chem. Abstr.* **1968**, 67563D]; e) U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Organometallics* **1983**, *2*, 462; f) H. Yasuda, Y. Kalihara, K. Mashima, K. Nagasune, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* **1982**, *1*, 388.

¹⁴ a) A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245; b) J. L. Pohlmann, F. E. Brinkmann, *Z. Naturforsch.* **1965**, *20 b*, 5.

Nach einer Rührzeit von 1 Stunde werden schnell 47.0 ml (47.0 mmol) einer 1 M Bortrichlorid/n-Hexan-Lösung zugegeben. Anschließend wird noch 2 Stunden unter langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des entstandenen Lithiumchlorids wird die Pentanphase eingengt, bis das Produkt massiv ausfällt und durch kalte Filtration isoliert werden kann. Der Vorgang des Einengens und Abfiltrierens wird noch zweimal wiederholt, wobei man nach Trocknung im Ölpumpenvakuum das Produkt als weißen, fedrigen Feststoff erhält.

[C₁₈BF₁₅, M = 511.98]

Ausbeute: 10.2 g (19.9 mmol, 42 %) [Lit.: 30-50 %]

¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 50.3 MHz, 300 K): δ = 148.4 (dm, ¹J_{CF} = 250 Hz, o-Ph), 145.1 (dm, ¹J_{CF} = 262 Hz, p-Ph), 137.7 (dm, ¹J_{CF} = 254 Hz, m-Ph), 113.0 (br m, i-Ph).

¹¹B{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 64.2 MHz, 300 K): δ = 60 (w_{1/2} = 1300 Hz).

¹⁹F-NMR ([D₆]-Benzol, 282.4 MHz, 298K): δ = - 129.1 (o-B(C₆F₅)₃), - 142.4 (p-B(C₆F₅)₃), - 160.3 (m-B(C₆F₅)₃).

3.10 Bis(pentafluorphenyl)boran („Piers Boran“) (14)¹⁵

10.0 g (19.5 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran (**13**) werden zusammen mit 2.30 g (19.5 mmol) Triethylsilan in 100 ml Toluol suspendiert und 3 Tage bei 60 °C gerührt. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt aus. Es wird bis zu einer Lösungsmittelmenge von 50 ml eingengt und der Niederschlag abfiltriert. Nach dem Waschen mit 10 ml Toluol und dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man das weiße Produkt.

[C₁₂HBF₁₀, M = 345.93]

Ausbeute: 4.70 g (13.6 mmol, 69 %) [Lit.: 69 %]

¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 400.1 MHz, 298 K): δ = 4.10 (br, 1H, H).

¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 50.3 MHz, 300 K): δ = 148.4 (pd, ¹J_{CF} = 140 Hz, o-Ph), 145.9 (pd, ¹J_{CF} = 215 Hz, p-Ph), 137.7 (pd, ¹J_{CF} = 142 Hz, m-Ph), 113.1 (br m, i-Ph).

¹¹B{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 64.2 MHz, 300 K): δ = 61.8 (w_{1/2} = 950 Hz, Monomer), 20.0 (w_{1/2} = 390 Hz, Dimer).

¹⁵ D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5492.

3.11 Pivalonitril-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt (15)¹⁶

200 mg (0.39 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran (**13**) werden in 100 ml Toluol gelöst und mit 0.1 ml (75 mg, 0.90 mmol) Pivalonitril versetzt. Es wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann das Lösungsmittel entfernt und der weiße Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

[C₂₂H₉BF₁₅N, M = 583.11]

Ausbeute: 222 mg (0.38 mmol, 98 %)

¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 0.55 (s, 9H, ^tButyl).

¹¹B{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 64.2 MHz, 300 K): δ = -10.7 (w_{1/2} = 220 Hz).

3.12 Benzonitril-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt (16)¹⁶

200 mg (0.39 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran (**13**) werden in 100 ml Toluol gelöst und mit 0.1 ml (101 mg, 0.98 mmol) Benzonitril versetzt. Es wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann das Lösungsmittel entfernt und der weiße Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

[C₂₄H₅BF₁₅N, M = 603.10]

Ausbeute: 230 mg (0.38 mmol, 98 %)

¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 6.86, 6.76, 6.50 (3 m, 5H, Ph).

¹¹B{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 64.2 MHz, 300 K): δ = -10.6 (w_{1/2} = 335 Hz).

¹⁶ Andere Nitril- und Isonitriladdukte beschrieben in: H. Jakobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724.

4 Ausgangsverbindungen mit Zirconium

4.1 Tetrachlorobis(tetrahydrofuran)zirconium (17)¹⁷

Zu einer Suspension von 23.3 g (100 mmol) Zirkoniumtetrachlorid in 400 ml Dichlormethan werden unter Eiskühlung 16.2 ml (14.4 g, 200 mmol) Tetrahydrofuran zugetropft. Die entstehende trübe Suspension wird noch für 30 Minuten gerührt und dann filtriert. Nach Zusatz von 200 ml Pentan zum Filtrat wird die entstehende Suspension zur Vervollständigung der Kristallisation über Nacht bei -30° C gelagert. Das weiße Produkt wird auf einer Fritte gesammelt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

[C₂₆H₄₂Cl₄O₄Zr, M = 651.65]

Ausbeute: 32.4 g (86 mmol, 86 %) [Lit.: 90 %]

¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 4.17 (m, 4H, α-H-THF), 1.04 (m, 4H, β-H-THF).

4.2 Bis(η⁵-cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid („Zirconocendichlorid“) (18)¹⁸

46.0 g (2.00 mol) Natrium werden in kleine Stücke geschnitten und in einen 2 l Dreihalskolben mit Kühler und Tropftrichter eingewogen. Nach Zugabe von 1 l Tetrahydrofuran werden langsam unter Rühren 250 ml (3.10 mol, 200 g) frisch destilliertes Cyclopentadien⁷ zugetropft, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung durch gelegentliches Kühlen mit dem Eisbad auf Raumtemperatur gehalten wird. Nach Rühren über Nacht ist alles Natrium gelöst, und es liegt eine graue Lösung vor, die langsam zu einer Suspension von 233.0 g (1.00 mol) Zirkoniumtetrachlorid in etwa 300 ml Toluol bei 0° C getropft wird. Das Gemisch nimmt eine braune Farbe an und aufgrund der stark exothermen Bildung des Zirkoniumtetrachlorid/Tetrahydrofuran-Adduktes wird mit einem Eisbad gekühlt. Nachdem ungefähr 300 ml Natriumcyclopentadienid-Lösung zugetropft wurden, ist keine Eisbadkühlung mehr erforderlich und der Rest kann innerhalb von einer Stunde zugegeben werden. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das trockene Rohprodukt wird mittels eines Soxhlett-Extraktors (Befüllung: 1.5 l Dichlormethan, 2 l Dreihalskolben) 48 Stunden extrahiert. Beim Abkühlen der Lösung fällt das Produkt in Form großer farbloser Kristalle an, die abfiltriert

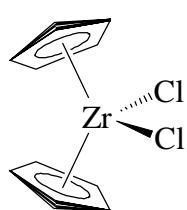
¹⁷ L. E. Manzer, *Inorg. Synthesis* **1982**, 21, 135.

¹⁸ a) Abgewandelte Vorschrift nach C. Sarter, *Dissertation*, Würzburg **1989**; b) Original: J. J. Eisch, R. B. King, „*Organomet. Synthesis*“, Academic Press, New York **1965**, 1, 75; c) M. D. Rausch, H. B. Gordon, E. Samuel, *J. Coord. Chem.* **1971**, 1, 141.

und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Aus der überstehenden Lösung läßt sich durch Einengen eine zweite Fraktion gewinnen.

[C₁₀H₁₀ZrCl₂, M = 292.32]

Ausbeute: 228.5 g (782 mmol, 78%) [Lit.: 60-75 %]



18

¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 200.1 MHz, 300 K): δ = 6.47 (s, 10H, Cp).

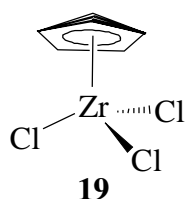
¹³C{¹H}-NMR ([D₁]-Chloroform, 200.1 MHz, 300 K): δ = 116.0 (Cp).

4.3 (η⁵-Cyclopentadienyl)trichlorozirconium (19)¹⁷

In einem 500 ml Zweihals-Schlenkgefäß werden 30.0 g (103 mmol) Bis(η⁵-cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid (**18**) in 300 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. Durch ein Gaseinleitungsrohr, dessen Öffnung sich direkt über der stark rührenden Suspension befindet, wird ein mit Argon verdünnter Chlorgasstrom eingeleitet. Nach Sättigung des Lösungsmittels mit Chlor wird die Radikalkettenreaktion mit dem Blitzlicht eines Photoapparates gestartet. Der Start der Reaktion zeigt sich in einer leichten Temperaturerhöhung (Thermometer im Schlenkgefäß). Die Temperatur der Suspension ist im Bereich von 20 - 23° C zu halten. Die Reaktionsmischung sollte auf keinen Fall 25° C überschreiten (beginnende Zersetzung des Produktes) beziehungsweise 18° C unterschreiten (Abbruch der Radikalkettenreaktion). Nach etwa 90 Minuten ist die Reaktion beendet. Man erkennt dies daran, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches unabhängig von der Kühlung und Stärke des Chlorgasstromes konstant bleibt. Überschüssiges Chlorgas wird mit Hilfe eines leichten Argonstromes aus der Apparatur vertrieben. Die erhaltene Suspension wird über eine Fritte filtriert und der verbleibende Feststoff mehrmals mit je 30 ml Dichlormethan gewaschen. Dies wird wiederholt bis die Waschlösung keinerlei Färbung mehr zeigt. Anschließend wäscht man mit 50 ml Pentan und trocknet das farblose Produkt im Ölpumpenvakuum.

[C₅H₅Cl₃Zr, M = 262.68]

Ausbeute: 24.3 g (92.5 mmol, 90%) [Lit.: 96 %]



19

¹H-NMR ([D₆]-Benzol : [D₈]-Tetrahydrofuran = 1 : 1, 200.1 MHz, 300 K):
δ = 6.47 (s, 10H, Cp).

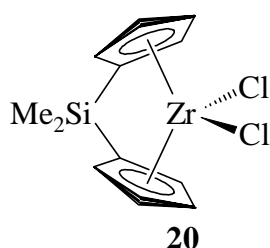
¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol : [D₈]-Tetrahydrofuran = 1 : 1, 200.1 MHz, 300 K): δ = 119.0 (Cp).

4.4 [Dimethylsilandiylbis(η^5 -cyclopentadienyl)]dichlorozirconium (**20**)¹⁹

Zu einem Gemenge aus 10.0 g (49.9 mmol) Dilithiobis(cyclopentadienyl)dimethylsilan (**7**) und 32.5 g (49.9 mmol) Tetrachlorozirconium werden bei -78°C langsam 250 ml Toluol gegeben. Man läßt die Suspension im Verlauf von sechs Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch vier weitere Stunden bei dieser Temperatur. Das bei der Reaktion entstandene Lithiumchlorid wird abfiltriert und zweimal mit jeweils 50 ml Toluol gewaschen. Das farblose, klare Filtrat wird im Ölpumpenvakuum auf ein Volumen von etwa 100 ml eingengt. Durch anschließendes Lagern bei -20°C fällt das Produkt in Form eines farblosen Pulvers aus der Lösung aus. Dieses wird abfiltriert, mit 20 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Durch erneutes Einengen der vereinigten Filtrate und Lagerung bei -20°C kann eine weitere Produktfraktion erhalten werden.

[$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{SiZr}$, $M = 396.50$]

Ausbeute: 13.4 g (33.9 mmol, 68 %) [Lit.: 47 %]



¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 200.1 MHz, 300 K): $\delta = 6.95, 5.96$ (je m, je 4H, Cp), 0.74 (s, 6H, Si(CH₃)₃).

4.5 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylzirconium, („Dimethylzirconocen“) (**21**)²⁰

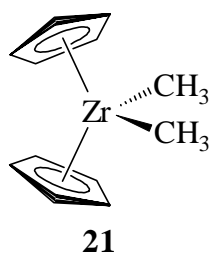
15.0 g (51.3 mmol) Zirconocendichlorid (**18**) werden in 150 ml Diethylether suspendiert und bei 0°C über einen Zeitraum von 30 min mit 64.0 ml (103 mmol) einer 1.6 M Methyllithium/Diethylether-Lösung tropfenweise versetzt. Man läßt noch 2 Stunden bei Raumtemperatur rühren bevor das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt wird. Anschließend wird der Rückstand dreimal mit je 50 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanphasen werden bis zur Trockne eingengt, so daß das Produkt als hellbeiger Feststoff zurückbleibt.

[$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Zr}$, $M = 251.48$]

Ausbeute: 9.02 g (35.9 mmol, 70 %) [Lit.: 61 %]

¹⁹ C. S. Bajgur, W. R. Tikkanen, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2539.

²⁰ a) P. C. Wailles, H. Weigold, A. P. Bell, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *34*, 155; b) E. Samuel, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6263.



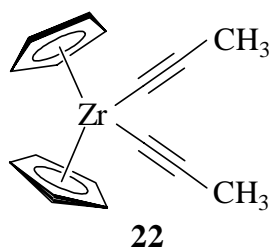
¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 5.73 (s, 10H, Cp), -0.13 (s, 6H, CH₃).

4.6 Bis(η⁵-cyclopentadienyl)bis(propinyl)zirconium (22)²¹

Es werden 0.80 g (17.4 mmol) Propinyllithium (**5**) und 2.52 g (8.60 mmol) Zirconocendichlorid (**18**) eingewogen und bei 0 °C mit 50 ml Diethylether versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml Dichlormethan aufgenommen und das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert. Anschließend wird das Lösungsmittel bis auf die Hälfte entfernt und die entstandene Suspension wird zur Vervollständigung der Kristallisation über Nacht bei -30 °C gelagert. Das ausfallende hellbeige Pulver wird auf einer Fritte isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

[C₁₆H₁₆Zr, M = 299.52]

Ausbeute: 1.72 g (5.74 mmol, 67%) [Lit.: 56 %]



¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 6.12 (s, 10H, Cp), 1.78 (s, 6H, CH₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3098 (m), 3078 (m), 2858 (w), 2086 (vs, $\nu_{C\equiv C}$), 1438 (m), 1361 (m), 1015 (s), 968 (s), 827 (s), 805 (vs).

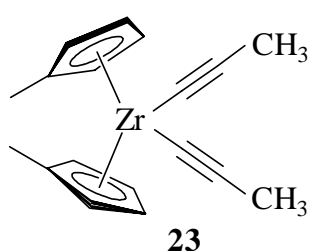
4.7 Bis(η⁵-methylcyclopentadienyl)bis(propinyl)zirconium (23)²⁰

Eine Suspension von 1.00 g (3.12 mmol) Bis(methylcyclopentadienyl)dichlorozirconium und 0.29 g (6.36 mmol) Propinyllithium (**5**) in 100 ml Diethylether wird für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 50 ml Dichlormethan aufgenommen. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird abfiltriert und die Lösung erneut bis zur Trockne eingeengt. Es wird mit 50 ml Pentan gewaschen und der beige Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

[C₁₈H₂₀Zr, M = 327.58]

²¹ W. Frömberg, *Dissertation*, Würzburg 1986.

Ausbeute: 848 mg (2.59 mmol, 83 %) [Lit.: 83 %]



¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 6.16, 5.76 (je m, je 4H, Cp'), 2.29 (s, 6H, MeCp), 1.76 (s, 6H, CH₃).

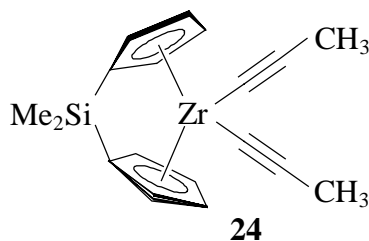
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3095 (m), 3081 (m), 2904 (m), 2846 (w), 2086 (vs, $\nu_{C\equiv C}$), 1498 (m), 1443 (m), 1050 (m), 1037 (m), 967 (s), 935 (m), 859 (m), 850 (m), 825 (vs), 810 (s), 730 (m), 618 (m).

4.8 [Dimethylsilandiylbis(η^5 -cyclopentadienyl)]bis(propynyl)zirconium (24)

270 mg (0.87 mmol) [Dimethylsilylenbis(η^5 -cyclopentadienyl)]dichlorozirconium (**20**) werden zusammen mit 80 mg (1.74 mmol) Propynyllithium (**5**) eingewogen. Bei -78°C wird das Gemenge mit entsprechend gekühltem 20 ml Dichlormethan versetzt und unter Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das entstandene Lithiumchlorid abfiltriert und die Lösung bis zur Trockne eingeeengt.

[C₁₈H₂₀SiZr, M = 355.67]

Ausbeute: 199 mg (0.56 mmol, 64%)



¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 7.20, 5.72 (je m, je 4H, Cp'), 1.79 (s, 6H, CH₃), 0.12 (s, 6H, Si(CH₃)₂).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 (m), 2905 (w), 2850 (vw), 2097 (w, $\nu_{C\equiv C}$), 1408 (m), 1369 (m), 1258 (s), 1171 (m), 1098 (s), 1046 (s), 804 (vs), 739 (m), 672 (s).

Smp.: $>300^\circ\text{C}$

4.9 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)bis(phenylethynyl)zirconium (25)²²

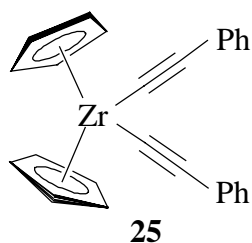
Es werden 740 mg (6.84 mmol) Phenylethynyllithium (**6**) und 1.00 g (3.42 mmol) Zirconocendichlorid (**18**) eingewogen und bei 0°C mit 50 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml Dichlormethan aufgenommen und das ausgefallene Lithiumchlorid

²² A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *17*, 165; R. Jimenez, M. C. Barral, V. Moreno, A. Santos, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 353.

abfiltriert. Anschließend wird die Lösung erneut zur Trockne gebracht. Der beige Feststoff wird mit 50 ml Pentan gewaschen und anschließend wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

[C₂₆H₂₀Zr, M = 423.67]

Ausbeute: 855 mg (2.02 mmol, 59 %) [Lit.: 61 %]



¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 7.50 (m, 4H, Ph), 7.01 (m, 6H, Ph), 6.14 (s, 10H, Cp).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3289 (w), 3079 (w), 2074 (m, $\nu_{C\equiv C}$), 1832 (vw), 1593 (w), 1485 (m), 1440 (m), 1262 (w), 1203 (m), 1016 (m), 806 (s), 755 (s), 692 (m).

5 Reaktionen mit verschiedenen Boranen

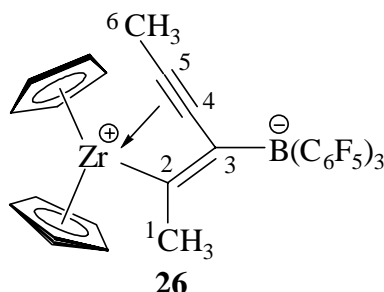
Reaktionen mit Tris(pentafluorphenyl)boran

5.1 [Bis(η^5 -cyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-(η^2 -in)-2-yl-3-[tris(pentafluorphenyl)-borato]zirconium(IV) („Zirconocen(μ -hexadiin)borat-Betain“) (26)²³

2.00 g (6.68 mmol) Bis(propinyl)zirconocen (**22**) und 3.41 g (6.68 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran (**13**) werden zusammen eingewogen, bei -78°C mit 30 ml entsprechend gekühltem Toluol versetzt und gerührt. Nach 1 h wird das Kühlbad entfernt und die Suspension über Nacht gerührt. Das ausgefallene leuchtend-orange Pulver wird auf einer Fritte isoliert und mit wenig Toluol gewaschen. Durch zweimaliges Waschen mit 20 ml Pentan und anschließendes Trocknen im Ölpumpenvakuum läßt sich das Betain **26** toluolfrei darstellen. Aus einer toluolischen Lösung können nach einigen Monaten röntgenfähige Kristalle erhalten werden.

[C₃₄H₁₆BF₁₅Zr, M = 811.51]

Ausbeute: 4.54 g (5.59 mmol, 84 %) [Lit.: 83 %]



¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): $\delta = 5.32$ (br s, 10H, Cp), 2.26 (s, 3H, 1-H), 1.04 (s, 3H, 6-H).

¹H-NMR ([D₂]-Dichlormethan, 200.1 MHz, 300 K): $\delta = 6.16$ (br s, 10H, Cp), 2.40 (s, 3H, 1-H), 2.14 (s, 3H, 6-H).

¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 200.1 MHz, 300 K): $\delta = 5.28$ (br s, 10 H, Cp), 2.20 (s, 3H, 1-H), 1.09 (s, 3H, 6-H).

¹¹B{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 64.2 MHz, 300 K): $\delta = -13.6$ ($w_{1/2} = 4$ Hz).

¹⁹F-NMR ([D₆]-Benzol, 282.4 MHz, 300 K): $\delta = -128.1$ (br, o-F_{1,3}), -129.6, -131.1 (o-F₂), -159.4 (br, p-F_{1,3}), -159.9 (p-F₂), -163.8 (m-F₂), -164.2 (br, m-F_{1,3}), -166.1 (m-F₂).²⁴

B(C₆F₅)₃-Rotationsbarriere: $\Delta G^\ddagger_1 = 14.2$ kcal/mol ($T_c = 293$ K, $\nu = 243$ Hz; ¹H-NMR, Cp, [D₈]-Toluol, 200.1 MHz)

B(C₆F₅)₃-Migrationsbarriere: $\Delta G^\ddagger_2 = 16.8$ kcal/mol ($T_c = 360$ K, $\nu = 57$ Hz; ¹H-NMR, 1-H, 6-H, [D₈]-Toluol, 200.1 MHz)

²³ B. Temme, *Dissertation*, Münster **1994**.

Lösungsmittel: [D₈]-Toluol, 200.1 MHz, ¹H-NMR

T/K	δ(Cp)	δ(1-H)	δ(6-H)
370	5.56	1.90	1.90
360 (T _c)	5.53	1.89 (br)	1.89 (br)
300	5.35	2.25	1.15
293 (T _c)	5.31 (br)	2.20	1.09
270	5.38 / 5.10	2.22	1.00

Lösungsmittel: [D₈]-Toluol, 200.1 MHz, ¹⁹F-NMR

T/K	F _X ²⁴	δ(o-F)	δ(p-F)	δ(m-F)
368	F ₁ , F ₂ , F ₃	-130 (br)	-160 (br)	-165 (br)
318	F ₁ , F ₃	-128 (br)	-160 (br)	-166 (br)
	F ₂	-129.0, -131.5	-159.5	-163.4, -165.7
253	F ₁	-128.0, -136.8	-159.4	-164.1, -164.9
	F ₂	-129.0, -131.5	-159.5	-163.4, -165.7
	F ₃	-129.3, -132.3	-158.9	-163.5, -166.5

5.2 [Bis(η⁵-methylcyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-(η²-in)-2-yl-3-[tris(pentafluorophenyl)borato]zirconium(IV) („Zirconocen(μ-hexadiin)borat-Betain“) (27)²⁵

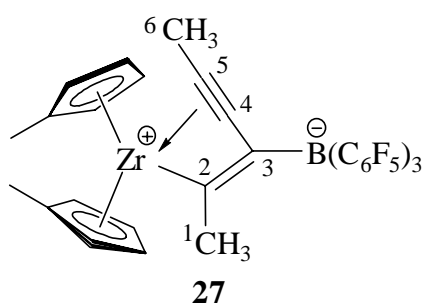
In ein Schlenkgefäß werden 2.00 g (6.11 mmol) Bis(η⁵-methylcyclopentadienyl)bis-(propinyl)zirconium (**23**) und 3.13 g (6.11 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran (**13**) zusammen eingewogen. Das Gemenge wird unter Rühren bei -78 °C mit 20 ml entsprechend gekühltem Toluol versetzt. Nach einer Stunde wird das Kühlbad entfernt und die Suspension über Nacht gerührt. Das orange Produkt wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Aus einer toluolischen Lösung war es möglich nach einigen Monaten röntgenfähige Einkristalle zu erhalten.

[C₃₆H₂₀BF₁₅Zr, M = 839.57]

Ausbeute: 4.16 g (4.95 mmol, 81 %) [Lit.: 60 %]

²⁴ F₁, F₂ und F₃ bezeichnen die drei C₆F₅-Ringe.

²⁵ W. Ahlers, *Dissertation*, Münster **1997**.



$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 200.1 MHz, 300 K): $\delta = 5.23$ (br m, 8H, Cp'), 2.26 (s, 3H, 1-H), 1.39 (br s, 6H, MeCp), 1.09 (s, 3H, 6-H).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 200.1 MHz, 300 K): $\delta = 5.36$ (br s, 2H, Cp'), 5.26 (br s, 4H, Cp'), 5.19 (br s, 2H, Cp'), 2.40 (s, 3H, 1-H), 1.44 (s, 6H, MeCp), 1.18 (s, 3H, 6-H).

$^{19}\text{F-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 282.4 MHz, 300 K): $\delta = -128.1$ (br, o- $\text{F}_{1,3}$), -139.9, -130.7 (o- F_2), -159.9 (br, p- $\text{F}_{1,3}$), -160.2 (p- F_2), -163.8 (m- F_2), -164.2 (br, m- $\text{F}_{1,3}$), -166.3 (m- F_2).²⁴

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 64.2 MHz, 300 K): $\delta = -13.3$ ($w_{1/2} = 4$ Hz).

Elementaranalyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{BF}_{15}\text{Zr}$, $M = 839.57$

berechnet: C: 51.49 H: 2.38

gefunden: C: 51.73 H: 2.60

$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Rotationsbarriere: $\Delta G^\ddagger_1 = 12.9$ kcal/mol ($T_c = 268$ K, $\nu = 226$ Hz; $^1\text{H-NMR}$, MeCp, $[\text{D}_8]$ -Toluol, 200.1 MHz)

$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Migrationsbarriere: $\Delta G^\ddagger_2 = 16.8$ kcal/mol ($T_c = 360$ K, $\nu = 72$ Hz; $^1\text{H-NMR}$, 1-H, 6-H, $[\text{D}_8]$ -Toluol, 200.1 MHz)

Lösungsmittel: $[\text{D}_8]$ -Toluol, 200.1 MHz, $^1\text{H-NMR}$

T/K	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{MeCp})$	$\delta(1\text{-H})$	$\delta(6\text{-H})$
370	5.48/5.46	1.63	1.93	1.93
360 (T_c)	5.49/5.44	1.66	1.90 (br)	1.90 (br)
300	5.36/5.26/5.19	1.44	2.40	1.18
268 (T_c)	5.29 (br)	1.35 (br)	2.24	1.06
213	5.39/5.23/5.15/5.08 4.97/4.91/4.87/4.87	1.44/1.08	2.27	0.84

Lösungsmittel: [D₈]-Toluol, 282.4 MHz, ¹⁹F-NMR

T/K	F _X ²⁴	δ(o-F)	δ(p-F)	δ(m-F)
368	F ₁ , F ₂ , F ₃	-130 (br)	-161 (br)	-166 (br)
308	F ₁ , F ₃	-129 (br)	-160 (br)	-164 (br)
	F ₂	-128.5, -130.7	-160.2	-163.8, -166.3
233	F ₁	-128.0, -135.8	-158.8	-164.0, -164.7
	F ₂	-128.4, -128.5	-159.6	-165.7, -166.3
	F ₃	-131.1, -131.9	-159.5	-163.3, -163.3

5.3 Umsetzung von [Bis(η⁵-methylcyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-(η²-in)-2-yl-3-[tris-(pentafluorphenyl)borato] zirconium(IV) mit Tris(pentafluorphenyl)boran

Es werden 10 mg (12 μmol) [Bis(η⁵-methylcyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-(η²-in)-2-yl-3-[tris-(pentafluorphenyl)borato]zirconium(IV) (**27**) mit 31 mg (60 μmol) Tris(pentafluorphenyl)boran (**13**) eingewogen und mit 1 ml [D₈]-Toluol versetzt. Es wird NMR-spektroskopisch bei verschiedenen Temperaturen vermessen.

¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 5.34, 5.26, 5.18 (je br s, 8H, Cp'), 2.13 (s, 3H, 1-H), 1.44 (s, 6H, MeCp), 1.21 (s, 3H, 6-H).

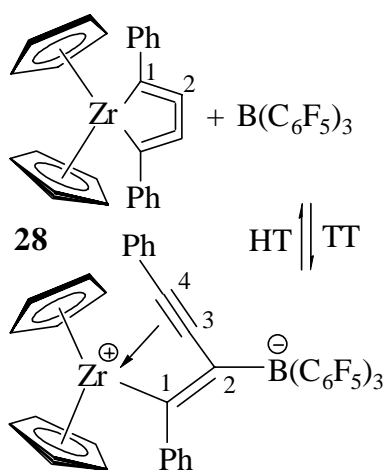
B(C₆F₅)₃-Migrationsbarriere: ΔG[‡] = 16.8 kcal/mol (T_c = 360 K, ν = 214 Hz; ¹H-NMR, MeCp, [D₈]-Toluol, 200.1 MHz)

Lösungsmittel: [D₈]-Toluol, 200.1 MHz, ¹H-NMR

T/K	δ(Cp)	δ(MeCp)	δ(1-H)	δ(6-H)
370	5.47/5.43	1.62	1.93	1.93
360 (T _c)	5.44/5.42	1.60	1.89 (br)	1.89 (br)
300	5.34/5.26/5.18	1.44	2.13	1.18

5.4 Umsetzung des Bis(phenylethynyl)zirconocens mit Tris(pentafluorphenyl)boran, Bildung des Zirconocens 28

20 mg (47 μmol) Bis(phenylethynyl)zirconocen (**25**) und 24 mg (47 μmol) Tris(pentafluorphenyl)boran (**13**) werden eingewogen, mit 1 ml deuteriertem Toluol versetzt und in ein NMR-Rohr gefüllt. Anschließend wird die Lösung NMR-spektroskopisch bei verschiedenen Temperaturen vermessen.



$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 298 K): $\delta = 8.00, 7.24, 7.10$ (je br, 10H, Ph), 5.19 (br s, 10H, Cp).

$^{19}\text{F-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 282.4 MHz, 300 K): $\delta = -128.6$ (o-F), -141.7 (p-F), -159.9 (m-F).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 213 K): $\delta = 6.95, 6.80$ (je m, 10H, Ph), 5.45, 5.27 (je s, je 5H, Cp).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.4 MHz, 213 K): $\delta = 244.5$ (C1), 145.1, 128.2 (Ph_{ipso}), 131.4, 131.1, 129.5, 128.7,

127.9, 121.9 (Ph), 114.4, 113.8 (Cp), 102.0 (C4). Die Signale für C2 und C3 und die Tris(pentafluorphenyl)borane sind nicht beobachtbar

GHSQC ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.4 / 599.9 MHz, 213K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 131.4/6.80$ (Ph/Ph), 131.1/6.75 (Ph/Ph), 129.5/6.78 (Ph/Ph), 128.7/6.94 (Ph/Ph), 127.9/6.97 (Ph/Ph), 121.9/6.85 (Ph/Ph), 114.4/5.45 (Cp/Cp), 113.8/5.27 (Cp/Cp).

GHMBC ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.4 / 599.9 MHz, 213K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 244.5/6.80$ (C1/Ph), 145.1/6.95, 6.80 (Ph_{ipso} /Ph), 102.0/6.80 (C4/Ph).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 348 K): $\delta = 7.96, 7.24, 7.10$ (je m, 10H, Ph), 5.19 (s, 10H, Cp).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.8 MHz, 348 K): $\delta = 137.3$ (Ph_{ipso}), 133.5, 129.1, 128.7 (Ph), 104.0 (Cp). Die Signale für C2 und C3 sind nicht beobachtbar.

$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Rotationsbarriere: $\Delta G^\ddagger_1 = 11.0$ kcal/mol ($T_c = 233$ K, $\nu = 100.7$ Hz; $^1\text{H-NMR}$, Cp, $[\text{D}_8]$ -Toluol, 200.1 MHz)

Die $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Migrationsbarriere ΔG^\ddagger_2 ist hier nicht bestimmbar.

Lösungsmittel: [D₈]-Toluol, 200.1 MHz, ¹H-NMR

T/K	δ(Cp)	δ(Ph)
348	5.19	7.96, 7.24, 7.10
298	5.19	8.00, 7.24, 7.10 (br)
233 (T _c)	5.39 (br)	6.97, 6.79
213	5.45, 5.27	6.95, 6.80

Lösungsmittel: [D₈]-Toluol, 282.4 MHz, ¹⁹F-NMR

T/K	F _X ²⁴	δ(o-F)	δ(p-F)	δ(m-F)
348	F ₁ , F ₂ , F ₃	-129 (br)	-148 (br)	-160 (br)
308	F ₁ , F ₃	-130 (br)	-159.2 (br)	-165 (br)
	F ₂	-129.9, -130.7	-159.6	-163.8, 165.5
213	F ₁	-127.0, -129.2	-158.7	-163.6, -164.4
	F ₂	-129.8, -130.8	-159.1	-165.1, -165.2
	F ₃	-131.0	-159.4	-165.5

5.5 Darstellung des Bis(η⁵-cyclopentadienyl)zirconacyclopentatrien (29) aus Bis(propinyl)zirconocen²⁰

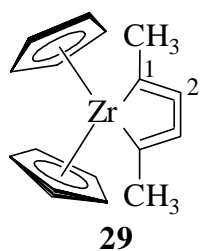
300 mg (1.00 mmol) Bis(propinyl)zirconocen (22) und 30 mg (0.05 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran (13) werden zusammen eingewogen und mit 10 ml Toluol versetzt. Nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur ist aus der anfangs beigen Suspension eine klare, braune Lösung entstanden. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand mit 10 ml Pentan gewaschen und das braune Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

[C₁₆H₁₆Zr, M = 299.52]

Ausbeute: 296 mg (0.99 mol, 99 %) [Lit.: 99 %]

¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 5.08 (s, 10H, Cp), 2.82 (s, 6H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 100.6 MHz, 298 K): δ = 170.1 (C1), 103.8 (C2), 102.7 (Cp), 17.6 (CH₃).



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2963 (w), 2898 (w), 1510 (m), 1458 (m), 1439 (m), 1262 (m), 1088 (m), 1014 (s), 974 (w), 796 (vs), 537(m).

Smp.: 115°C

Elementaranalyse: C₁₆H₁₆Zr, M = 299.52

berechnet: C: 64.16 H: 5.38

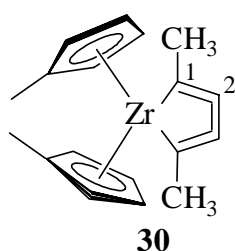
gefunden: C: 63.80 H: 5.92

5.6 Darstellung des Bis(η⁵-methylcyclopentadienyl)zirconacyclopentatrien (**30**) von Bis(η⁵-methylcyclopentadienyl)bis(propinyl)zirconium

In ein Schlenkgefäß werden 330 mg (1.00 mmol) Bis(η⁵-methylcyclopentadienyl)-bis(propinyl)zirconium (**23**) und 30 mg (0.05 mmol) Tris(pentafluorophenyl)boran (**13**) zusammen eingewogen und mit 50 ml Toluol versetzt. Nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Ölpumpenvakuum wird das braune Produkt erhalten.

[C₁₈H₂₀Zr, M = 327.58]

Ausbeute: 324 mg (0.99 mmol, 99 %)



¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 5.27, 5.12 (je m, je 4H, Cp'), 2.71 (s, 6H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 50.3 MHz, 300 K): δ = 167.4 (C1), 106.6 (C2), 104.5, 99.0 (Cp'), 17.3 (CH₃), 12.1 (MeCp).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2908 (w), 2855 (vw), 2365 (w), 2344 (w), 1509 (w), 1494 (w), 1458 (m), 1374 (w), 1262 (m), 1088 (w), 1034 (m), 852 (m), 798 (s), 702 (m).

Smp.: 61°C

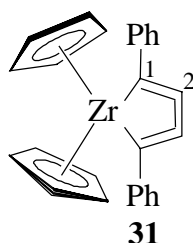
5.7 Darstellung des Bis(η⁵-cyclopentadienyl)zirconacyclo-1,1'-diphenylpentatrien (**31**) aus Bis(phenylethinyl)zirconocen

212 mg (0.50 mmol) Bis(phenylethinyl)zirconocen (**25**) und 15 mg (0.03 mmol) Tris(pentafluorophenyl)boran (**13**) werden zusammen eingewogen und mit 10 ml Toluol

versetzt. Nach 20 Stunden Rühren bei Raumtemperatur ist aus der anfangs beigen Suspension eine klare, braune Lösung entstanden. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand mit 10 ml Pentan gewaschen und das braune Produkt im Vakuum getrocknet.

[C₂₆H₂₀Zr, M = 423.67]

Ausbeute: 208 mg (0.49 mol, 98 %)



¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 8.11, 7.39, 7.24 (je m, 10H, Ph), 5.21 (s, 10H, Cp).

¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 50.3 MHz, 300 K): δ = 177.5 (C1), 135.7 (Ph_{ipso}), 128.0, 127.8 (Ph), 104.1 (C2), 102.9 (Cp).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3067 (w), 2963 (vw), 2925 (vw), 1461 (m), 1440 (m), 1262 (m), 1089 (m), 1066 (m), 1017 (s), 975 (m), 797 (vs), 750 (s), 684 (m), 567 (m).

Smp.: 256°C (Zersetzung)

Alternative Darstellungsmethode: Belichtung des Bis(phenylethynyl)zirconocens^{20, 26}

20 mg (47 μmol) des Bis(phenylethynyl)zirconocenes (**25**) werden in 1 ml [D₈]-Toluol gelöst und bei Raumtemperatur für 30 Minuten mit einer HPK-Lampe 125 (Pyrex-Filter) belichtet. Das Toluol wird entfernt und der braune Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Cumulen **31** liegt zum Bisalkin **25** im Verhältnis 3 : 1 vor.

¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): **31**: δ = 8.11, 7.39, 7.24 (je m, 10H, Ph), 5.21 (s, 10H, Cp); **25**: δ = 7.50 (m, 4H, Ph), 7.01 (m, 6H, Ph), 6.14 (s, 10H, Cp).

Reaktionen mit dem Bispentafluorphenylboran („Piers Boran“)

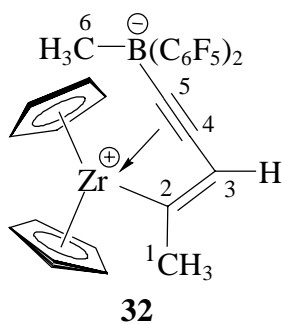
5.8 Umsetzung des Bis(η⁵-cyclopentadienyl)zirconacyclopentatrien (**29**) mit Bis(pentafluorphenyl)boran, Bildung von Verbindung **32**

100 mg (0.33 mmol) des Cumulens (**29**) werden mit 116 mg (0.33 mmol) Bis(pentafluorphenyl)boran (**14**) zusammen eingewogen und bei 0° C mit 20 ml Toluol versetzt. Es wird zwei Stunden bei 0° C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt wird als brauner Feststoff erhalten.

[C₂₈H₁₆BF₁₀Zr, M = 644.45]

²⁶ U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8313.

Ausbeute: 211.0 g (0.33 mmol, 99 %)



¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 599.9 MHz, 298 K): δ = 5.53 (s, 10H, Cp), 4.80 (br, 1H, 3-H), 1.73 (br, 3H, 1-H), 0.61 (br, 3H, 6-H).

¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 298 K): δ = 5.53 (s, 10H, Cp), 4.74 (br, 1H, 3-H), 1.76 (d, ⁴J_{HH} = 2Hz, 3H, 1-H), 0.49 (br, 3H, 6-H).

¹³C{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz, 298 K): δ = 227.1 (C2); 148.5 (dm, ¹J_{CF} = 236 Hz, o-B(C₆F₅)₃), 137.6 (dm, ¹J_{CF} = 237 Hz, p-B(C₆F₅)₃); 139.0 (dm, ¹J_{CF} = 238 Hz, m-B(C₆F₅)₃), 134.1 (br, i-B(C₆F₅)₃), 124.5 (C5), 114.3 (Cp), 93.4 (C4), 83.5 (¹J_{CH} = 177 Hz, C3), 27.3 (¹J_{CH} = 127 Hz, C1), 9.2 (C6, w_{1/2} = 105 Hz).

1D-TOCSY ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 298 K): Einstrahlpunkt δ = 4.74 (3-H) : Sekundärsignale: δ = 1.76 (1-H); Einstrahlpunkt δ = 1.76 (1-H) : Sekundärsignale: δ = 4.74 (3-H).

GHSQC ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 298 K): δ¹³C / δ¹H = 114.3/5.53 (Cp/Cp), 83.5/4.74 (C3/3-H), 27.3/1.76 (C1/1-H), 9.2/0.49 (C6/6-H).

GHMBC ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 298 K): δ¹³C / δ¹H = 227.1/4.74 (C2/3-H), 227.1/1.76 (C2/1-H), 134.1/0.49 (i-B(C₆F₅)₃/6-H), 124.5/0.49 (C5/6-H), 93.4/1.76 (C4/1-H), 93.4/4.74 (C4/3-H), 83.5/1.76 (C3/1-H).

¹¹B{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 64.2 MHz, 300 K): δ = -19.1 (w_{1/2} = 55 Hz).

¹⁹F-NMR ([D₈]-Toluol, 282.4 MHz, 298 K): δ = - 133.7 (o-B(C₆F₅)₃), - 160.7 (p-B(C₆F₅)₃), - 164.4 (m-B(C₆F₅)₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2964 (w), 2928 (w), 1648 (m), 1518 (s), 1475 (vs), 1381 (w), 1305 (w), 1287 (w), 1262 (m), 1095 (s), 1021 (m), 973 (s), 811 (s), 739 (w), 686 (m).

Smp.: 244°C

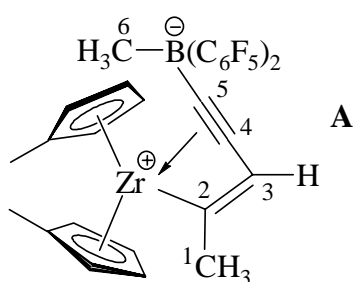
Elementaranalyse: C₂₈H₁₇BF₁₀Zr, M = 644.45

berechnet:	C: 52.10	H: 2.65
gefunden:	C: 51.27	H: 3.21

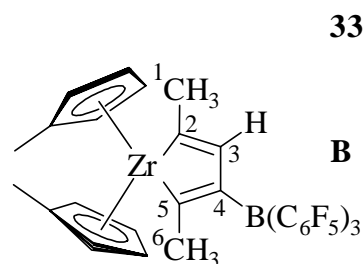
5.9 Umsetzung des Bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)zirconacyclopentatrien (**30**) mit dem Bis(pentafluorphenyl)boran, Bildung von Verbindung **33**

NMR-Maßstab:

15 mg (45 μ mol) des Cumulens (**30**) in 0.5 ml $[D_8]$ -Toluol werden mit einer Lösung von 16 mg (45 μ mol) Bis(pentafluorphenyl)boran (**14**) in 0.5 ml $[D_8]$ -Toluol versetzt und gut miteinander vermischt. Anschließend wird die Mischung NMR-spektroskopisch untersucht. Es wird ein Gemisch aus den Isomeren **A** und **B** erhalten (**A** : **B** = 3 : 2).



$^1\text{H-NMR}$ ($[D_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 298 K): **A**: δ = 5.70, 5.65, 5.19, 5.17 (je m, je 2H, Cp'), 4.92 (br, 1H, 3-H), 1.69 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.2 Hz, 3H, 1-H), 1.45 (s, 6H, MeCp), 0.44 (br, 3H, 6-H); **B**: δ = 6.34 (br, 1H, 3-H), 5.71, 5.45, 5.35, 5.30 (je m, je 2H, Cp'), 2.13 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.2 Hz, 3H, 1-H), 1.55 (s, 6H, MeCp), 0.86 (br, 3H, 6-H).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[D_8]$ -Toluol, 150.4 MHz, 298 K) **A**: δ = 227.3 (C2), 148.4 (dm, $^1J_{\text{CF}}$ = 230 Hz, o- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 141.1 (dm, $^1J_{\text{CF}}$ = 205 Hz, p- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 137.6 (dm, $^1J_{\text{CF}}$ = 225 Hz, m- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 120.5 (br, i- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 134.2 (C5), 128.0 (C_{Pipso}), 119.5, 114.6, 113.2, 110.8 (Cp'), 94.6 (C4), 86.3 ($^1J_{\text{CH}}$ = 179 Hz, C3), 27.3 (C1), 14.2 (MeCp), 9.3 (C6, $w_{1/2}$ = 109 Hz). **B**:

δ = 235.6 (C2), 235.3 (C5), 132.9 (C4), 126.8 (C_{Pipso}), 110.4, 108.3, 107.8, 106.4 (Cp'), 110.5 (C3), 28.7 (C1), 14.8 (MeCp), 13.4 (C6, $w_{1/2}$ = 23 Hz) (die Kohlenstoffatome der $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppe können nicht von denen des Isomers **A** unterschieden werden).

1D-TOCSY ($[D_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 298 K): **A**: Einstrahlpunkt δ = 4.92 (3-H) : Sekundärsignale: δ = 1.69 (1-H); Einstrahlpunkt δ = 1.69 (1-H) : Sekundärsignale: δ = 4.92 (3-H); Einstrahlpunkt δ = 1.45 (MeCp) : Sekundärsignale: δ = 5.70 (Cp'), 5.65 (Cp'), 5.19 (Cp'), 5.17 (Cp'); **B**: Einstrahlpunkt δ = 6.34 (3-H) : Sekundärsignale: δ = 2.13 (1-H); Einstrahlpunkt δ = 5.45 (Cp') : Sekundärsignale: δ = 5.71 (Cp'), 5.35 (Cp'), 5.30 (Cp'), 1.55 (MeCp); Einstrahlpunkt δ = 5.30 (Cp') : Sekundärsignale: δ = 5.71 (Cp'), 5.45 (Cp'), 5.35 (Cp'); 1.55 (MeCp); Einstrahlpunkt δ = 2.13 (1-H) : Sekundärsignale: δ = 6.34 (3-H); Einstrahlpunkt δ = 1.55 (MeCp) : Sekundärsignale: δ = 5.71 (Cp'), 5.45 (Cp'), 5.35 (Cp'), 5.30 (Cp').

GHSQC ($[D_8]$ -Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 298 K): **A**: $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H}$ = 119.5/5.65, 114.6/5.70, 113.2/5.19, 110.8/5.17 (4 Cp'/Cp'), 86.3/4.92 (C3/3-H), 27.3/1.69 (C1/1-H),

14.2/1.45 (MeCp/MeCp), 9.3/0.44 (C6/6-H); **B**: $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 110.4/5.30, 108.3/5.71, 107.8/5.35, 106.4/5.30$ (4 Cp'/Cp'), 110.5/6.34 (C3/3-H), 28.7/2.13 (C1/1-H), 14.8/1.55 (MeCp/MeCp), 13.4/0.86 (C6/6-H).

GHMBC ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 298 K): **A**: $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 227.3/4.92$ (C2/3-H); 227.3/1.69 (C2/1-H), 134.2/0.44 (C5/6-H), 128.0/1.45 (Cp_{ipso}/MeCp), 94.6/1.69 (C4/1-H), 86.3/1.69 (C3/1-H), 27.3/4.92 (C1/3-H); **B**: $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 235.6/6.34$ (C5/3-H), 235.6/2.13 (C2/1-H), 132.9/0.86 (C5/6-H), 126.8/1.55 (Cp_{ipso}/MeCp), 110.5/2.13 (C3/1-H), 28.7/6.34 (C1/3-H).

¹⁹F-NMR ([D₈]-Toluol, 282.4 MHz, 298 K): **A**: $\delta = -133.5$ (o-B(C₆F₅)₃), -160.8 (p-B(C₆F₅)₃), -164.6 (m-B(C₆F₅)₃); **B**: -140.6 (o-B(C₆F₅)₃), -155.0 (p-B(C₆F₅)₃), -162.0 (m-B(C₆F₅)₃).

Präperativ:

Es werden 150 mg (0.46 mmol) des Cumulens (**30**) mit 160 mg (0.46 mmol) des Bis(pentafluorphenyl)borans (**14**) eingewogen und mit 30 ml Toluol versetzt. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt und das braune Öl wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wird nur Verbindung **A** erhalten.

[C₃₀H₂₀BF₁₀Zr, M = 644.45]

Ausbeute: 251 mg (0.46 mmol, 99 %)

¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 200.1 MHz, 300 K): $\delta = 5.72, 5.17$ (je m, je 4H, Cp'), 4.98 (br, 1H, 3-H), 1.68 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 3H, 1-H), 1.47 (s, 6H, MeCp), 0.57 (br, 3H, 6-H);

¹¹B{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 64.2 MHz, 300 K): $\delta = -19.2$ (w_{1/2} = 56 Hz).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2964$ (m), 2932 (w), 1648 (m), 1518 (s), 1474 (vs), 1395 (m), 1306 (w), 1262 (s), 1093 (vs), 1029 (m), 973 (s), 878 (s), 806 (vs).

Elementaranalyse: C₃₀H₂₁BF₁₀Zr, M = 644.45

berechnet:	C: 53.50	H: 3.14
gefunden:	C: 52.12	H: 2.58

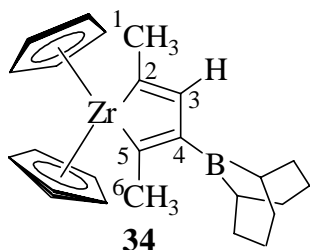
Reaktionen mit Bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN)

5.10 Umsetzung des Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconacyclopentatrien (29) mit 9-BBN, Bildung von Verbindung 34

120 mg (0.40 mmol) des Cumulens (29) und 100 mg (0.40 mmol) 9-BBN werden zusammen eingewogen und mit 20 ml Toluol versetzt. Nach zwei Stunden wird das Lösungsmittel entfernt und das entstandene braune Pulver im Ölpumpenvakuum getrocknet.

[C₂₄H₃₁BF₁₅Zr, M = 706.52]

Ausbeute: 280 mg (0.40 mmol, 99 %)



¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 599.9 MHz, 298 K): δ = 6.76 (q, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, 3-H), 5.79 (s, 10H, Cp), 2.30 (s, 3H, 6-H), 2.18 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 3H, 1-H), 2.10 - 1.30 (m, 14H, 9-BBN).

¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 298 K): δ = 6.61 (q, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, 3-H), 5.72 (s, 10H, Cp), 2.22 (s, 3H, 6-H), 2.09 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 3H, 1-H), 2.00 - 1.20 (m, 14H, 9-BBN).

¹³C{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz, 298 K): δ = 207.7 (C5), 186.8 (C2), 133.6 (C4), 114.0 (¹J_{CH} = 144 Hz, C3), 109.5 (¹J_{CH} = 173 Hz, Cp), 29.5 (¹J_{CH} = 124 Hz, C1), 26.0 (¹J_{CH} = 126 Hz, C6), 33.6, 24.3, 18.3 (9-BBN).

1D-TOCSY ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 298 K): Einstrahlpunkt δ = 6.61 (3-H) : Sekundärsignale: δ = 2.09 (1-H);

GCOSY ([D₆]-Benzol, 599.9 MHz, 298 K): $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 6.61/2.09$ (3-H/1-H), $2.09/6.61$ (1-H/3-H).

GHSQC ([D₆]-Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 114.0/6.61$ (C3/3-H), $109.5/5.72$ (Cp/Cp), $29.5/2.09$ (C1/1-H), $26.0/2.22$ (C6/6-H), 34.0, 33.6, 24.3/2.00-1.20 (9-BBN/9-BBN).

GHMBC ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 207.7/6.61$ (C5/3-H), $207.7/2.22$ (C5/6-H), $186.8/6.61$ (C2/3-H), $186.8/2.09$ (C2/1-H), $133.6/2.22$ (C4/6-H), $114.0/2.22$ (C3/6-H), $114.0/2.09$ (C3/1-H), 34.0, 33.6, 24.3/2.00-1.20 (9-BBN/9-BBN).

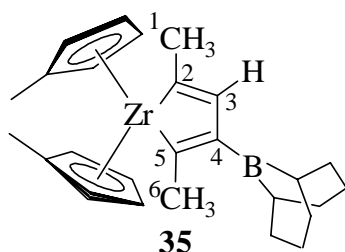
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2884 (s), 2835 (s), 1569 (s), 1445 (vs), 1402 (vs), 1373 (s), 1261 (m), 1063 (w), 1014 (m), 916 (s), 882 (w), 801 (vs).

Elementaranalyse: C₂₄H₃₁BF₁₅Zr, M = 706.52

berechnet:	C: 68.38	H: 7.41
gefunden:	C: 68.12	H: 8.33

5.11 Umsetzung des Bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)zirconacyclopentatrien (**30**) mit 9-BBN, Bildung von Verbindung **35**

Es werden 10 mg (31 μ mol) des Cumulens **30** und 7 mg (31 μ mol) 9-BBN eingewogen und in 1 ml [D₈]-Toluol gelöst. Nach zwei Stunden Rühren wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das entstandene braune Öl im Vakuum getrocknet.



¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 298 K): δ = 6.79 (q, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, 3-H), 5.84, 5.36 (je m, je 4H, Cp'), 2.19 (s, 3H, 6-H), 2.09 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 3H, 1-H), 1.88 (s, 6H, MeCp), 2.20 - 1.30 (m, 14H, 9-BBN).

¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 100.6 MHz, 298 K): δ = 205.6 (C5), 185.4 (C2), 123.0 (C4), 121.3 (C_{p_{ipso}}), 114.4 (C3), 110.2, 109.9, 103.2, 103.0 (Cp'), 27.9 (C1), 25.1 (C6), 13.8 (MeCp), 32.6, 24.6, 22.4 (9-BBN).

GCOSY ([D₆]-Benzol, 400.1 MHz, 298 K): δ = 6.76/2.18 (3-H/1-H), 5.84/5.36 (Cp'/Cp'), 5.84/1.88 (Cp'/MeCp), 5.36/5.84 (Cp'/Cp'), 2.18/6.79 (1-H/3-H), 1.88/5.84 (MeCp/Cp').

GHSQC ([D₆]-Benzol, 100.6 MHz/400.1 MHz, 298 K): δ ¹³C / δ ¹H = 114.4/6.79 (C3/3-H), 110.2, 109.9/5.84 (Cp'/Cp'), 103.2, 103.0/5.36 (Cp'/Cp'), 27.9/2.09 (C1/1-H), 25.1/2.19 (C6/6-H), 13.8/1.88 (MeCp/MeCp), 32.6, 23.7, 22.4/2.20-1.30 (9-BBN/9-BBN).

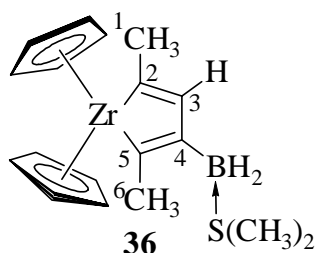
GHMBC ([D₆]-Benzol, 100.6 MHz/ 400.1 MHz, 298 K): δ ¹³C / δ ¹H = 205.6/2.19 (C5/6-H), 185.4/2.09 (C2/1-H), 121.3/1.88 (C_{p_{ipso}}/MeCp), 27.9/6.79 (C1/3-H).

Reaktion mit BH₃

5.12 Reaktion von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconacyclopentatrien (**29**) mit Bora-Dimethylsulfid-Addukt, Bildung von Verbindung **36**

Im NMR-Maßstab werden 20 mg (7 μ mol) des Cumulens **29** in [D₈]-Toluol gelöst und mit 2.0 μ l (2.5 mg, 30 μ mol) BH₃SMe₂ versetzt. Die Lösung wird NMR-spektroskopisch vermessen.

Außer dem Produkt **36** ist im Spektrum noch das Cumulen **29** zu sehen (etwa 20%). Nach kurzer Zeit (4 Stunden) reagiert das Produkt unkontrolliert weiter.



$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 200.1 MHz, 300 K): $\delta = 6.39$ (q, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1H, 3-H), 5.85 (s, 10H, Cp), 2.24 (s, 3H, 6-H), 2.20 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 3H, 1-H), 1.74 (s, 6H, SMe_2).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 298 K): $\delta = 6.35$ (q, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1H, 3-H), 5.81 (s, 10H, Cp), 2.20 (s, 3H, 6-H), 2.17 (br s, 3H, 1-H), 1.69 (s, 6H, SMe_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.4 MHz, 298 K): $\delta = 203.2$ (C5), 185.2 (C2), 128.7 (C4), 112.7 (C3), 108.3 (Cp), 29.5 (C1), 26.6 (C6), 18.2 (SMe_2).

GHSQC ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 112.7/6.35$ (C3/3-H), 108.3/5.81 (Cp/Cp), 29.5/2.17 (C1/1-H), 26.6/2.20 (C6/6-H), 18.2/1.69 ($\text{SMe}_2/\text{SMe}_2$).

GHMBC ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 203.2/6.35$ (C5/3-H), 203.2/2.20 (C5/6-H), 185.2/6.35 (C2/3-H), 185.2/2.17 (C2/1-H), 128.7/2.20 (C4/6-H), 112.7/2.17 (C3/1-H).

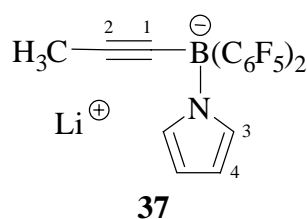
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 64.2 MHz, 300 K): $\delta = -14.4$ ($w_{1/2} = 4\text{Hz}$).

$^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 64.2 MHz, 300 K): $\delta = -14.4$ (t, $^1J_{\text{BH}} = 82$ Hz).

Reaktionen mit Bis(pentafluorphenyl)-(N-pyrrolyl)-boran („BNF“)

5.13 Umsetzung des Propinylolithiums mit BNF, Bildung des Lithium-[Bis(pentafluorphenyl)-propinyl-N-pyrrolyl]borates **37**

Im NMR-Maßstab werden 5 mg (66 μmol) Propinylolithium (**5**) in 1 ml $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran gelöst und zu 27 mg (66 μmol) BNF gegeben. Die Probe wird NMR-spektroskopisch vermessen.



$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran, 360.1 MHz, 300 K): $\delta = 6.71$ (br, 2H, 3-H), 5.73 (m, 2H, 4-H), 1.73 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran, 90.6 MHz, 300 K): $\delta = 148.8$ (dm, $^1J_{\text{CF}} = 240$ Hz, o- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 138.7 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 249$ Hz,

p-B(C₆F₅)₃, 137.2 (dm, ¹J_{CF} = 252 Hz, m-B(C₆F₅)₃), 127.9 (br, i-B(C₆F₅)₃), 124.4 (C3), 106.1 (C4), 94.3 (q_{1:1:1:1}, ¹J_{CB} = 81 Hz, C1), 89.1 (pd, ¹J_{CB} = 24 Hz, C2), 4.9 (CH₃).

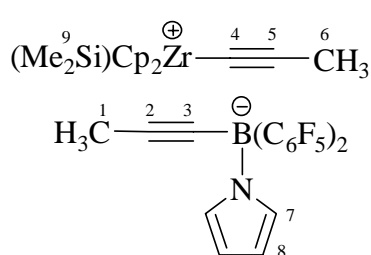
¹¹B{¹H}-NMR ([D₈]-Tetrahydrofuran, 64.2 MHz, 300 K): δ = -13.1 (w_{1/2} = 5 Hz).

5.14 Umsetzung von Dimethylsilandiylbis(η⁵-cyclopentadienyl)bis(propinyl)zirconium mit BNF, Bildung des [Dimethylsilandiylbis(η⁵-cyclopentadienyl)(propinyl)]-zirconium[Bis(pentafluorophenyl)-propinyl-N-pyrolyl]borates (38)

Es werden 150 mg (0.34 mmol) Dimethylsilandiylbis(η⁵-cyclopentadienyl)bis(propinyl)-zirconium (**24**) in Dichlormethan gelöst und bei 0°C zu 140 mg (0.34 mmol) BNF gegeben. Das Lösungsmittel wird nach zwei Stunden im Vakuum entfernt und das braune Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

[C₃₄H₂₄BF₁₀NSiZr, M = 595.69]

Ausbeute: 187 mg (0.31 mmol, 92 %)



38

¹H-NMR ([D₂]-Dichlormethan, 200.1 MHz, 298 K): δ = 6.95 (br, 2H, 7-H), 6.19 (m, 2H, Cp'), 6.14 (br, 2H, 8-H), 5.88 (m, 2H, Cp'), 5.80 (m, 2H, Cp'), 5.64 (m, 2H, Cp'), 2.72 (s, 3H, 6-H), 1.76 (s, 3H, 1-H), 0.71 (s, 3H, 9-H), 0.67 (s, 3H, 9'-H).

¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 200.1 MHz, 298 K): δ = 7.09 (br s, 2H, 7-H), 6.14 (br s, 2H, Cp'), 5.69 (m, 2H, 8-H), 5.36 (m, 2H, Cp'), 5.27 (m, 2H, Cp'), 5.05 (m, 2H, Cp'), 2.16 (s, 3H, 6-H), 1.55 (s, 3H, 1-H), 0.32 (s, 3H, 9-H), 0.30 (s, 3H, 9'-H).

¹H-NMR ([D₂]-Dichlormethan, 599.9 MHz, 298 K): δ = 6.92 (m, 2H, 7-H), 6.19 (m, 2H, Cp'), 6.07 (m, 2H, 8H), 5.89 (m, 2H, Cp'), 5.86 (m, 2H, Cp'), 5.64 (m, 2H, Cp'), 2.72 (s, 3H, 6-H), 1.83 (s, 3H, 1-H), 0.79 (s, 3H, 9-H), 0.67 (s, 3H, 9'-H).

¹³C{¹H}-NMR ([D₂]-Dichlormethan, 150.4 MHz, 298 K): δ = 175.3 (C4), 148.3 (dm, ¹J_{CF} = 239 Hz, o-B(C₆F₅)₂), 139.2 (dm, ¹J_{CF} = 248 Hz, p-B(C₆F₅)₂), 137.4 (dm, ¹J_{CF} = 250 Hz, m-B(C₆F₅)₂), 125.3 (Cp'), 124.9 (C7), 122.9 (br, i-B(C₆F₅)₂), 120.4 (Cp'), 109.4 (Cp'), 109.4 (Cp'), 107.6 (C8), 107.1 (Cp'_{ipso}), 92.9 (br, C2), 92.3 (br, C3), 83.6 (C5), 20.3 (C6), 4.8 (C1), -4.7 (C9), -5.8 (C9').

¹H(1D-NOE) ([D₂]-Dichlormethan, 599.9 MHz, 298 K): Einstrahlung bei δ = 0.67 (9'-H) / positiver NOE bei δ = 5.89 (Cp'), Einstrahlung bei δ = 0.79 (9-H) / positiver NOE bei δ = 5.86 (Cp'), Einstrahlung bei δ = 2.72 (6-H) / positiver NOE bei δ = 5.89 (Cp').

1D-TOCSY ([D₂]-Dichlormethan, 599.9 MHz, 298 K): Einstrahlpunkt $\delta = 6.92$ (7-H) : Sekundärsignal: $\delta = 6.07$ (8-H); Einstrahlpunkt: 6.19 (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.89$ (Cp'), 5.86 (Cp'), 5.64 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 6.07$ (8-H) : Sekundärsignale: $\delta = 6.92$ (7-H); Einstrahlpunkt $\delta = 5.86$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 6.19$ (Cp'), 5.89 (Cp'), 5.64 (Cp').

¹¹B{¹H}-NMR ([D₂]-Dichlormethan, 84.2 MHz, 300 K): $\delta = -13.4$ ($w_{1/2} = 10$ Hz).

¹⁹F-NMR ([D₂]-Dichlormethan, 282.4 MHz, 298 K): $\delta = -136.9$ (o-B(C₆F₅)₂), -161.0 (p-B(C₆F₅)₂), -164.9 (m- B(C₆F₅)₂).

GCOSY ([D₂]-Dichlormethan, 599.9 MHz, 298 K): $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 6.92/6.07$ (7-H/8-H), 6.19/5.89 (Cp'/Cp'), 6.19/5.86 (Cp'/Cp'), 6.19/5.64 (Cp'/Cp'), 6.07/6.92 (8-H/7-H), 5.89/6.19 (Cp'/Cp'), 5.89/5.64 (Cp'/Cp'), 5.86/6.19 (Cp'/Cp'), 5.86/5.64 (Cp'/Cp'), 5.64/6.19 (Cp'/Cp'), 5.64/5.89 (Cp'/Cp'), 5.64/5.86 (Cp'/Cp').

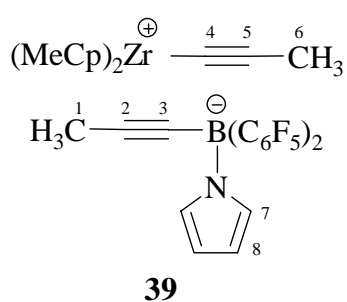
GHSQC ([D₂]-Dichlormethan, 150.4 MHz/599.9, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 125.3/6.19$ (Cp'/Cp'), 124.9/6.92 (C7/7-H), 120.4/5.64 (Cp'/Cp'), 109.4/5.89 (Cp'/Cp'), 109.4/5.86 (Cp'/Cp'), 107.6/6.07 (C8/8-H), 20.3/2.72 (C6/6-H), 4.8/1.83 (C1/1-H), -4.7/0.79 (C9/9-H), -5.8/0.76 (C9'/9'-H).

GHMBC ([D₂]-Dichlormethan, 150.4 MHz/599.9 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 175.3/2.72$ (C4/6-H), 124.9/6.07 (C7/8-H), 107.6/6.92 (C8/7-H), 107.1/0.79 (Cp_{ipso}/9-H), 107.1/0.67 (Cp_{ipso}/9'-H), 92.9/1.83 (C2/1-H), 92.3 (C3/1-H), 83.6/2.72 (C5/6-H), -4.7/0.67 (C9/9'-H), -5.8/0.79 (C9'/9'-H).

5.15 Umsetzung von (η^5 -Methylcyclopentadienyl)bis(propinyl)zirconium mit dem BNF, Bildung des [(η^5 -Methylcyclopentadienyl)(propinyl)]zirconium-[Bis(pentafluorophenyl)-propinyl-N-pyrol]borat (**39**)

Im NMR-Maßstab werden 15 mg (46 μmol) (η^5 -Methylcyclopentadienyl)bis(propinyl)zirconium (**23**) in 1 ml [D₂]-Dichlormethan gelöst und zu 19 mg (46 μmol) BNF gegeben. Die Probe wird unmittelbar NMR-spektroskopisch vermessen.

¹H-NMR ([D₂]-Dichlormethan, 200.1 MHz, 300 K): $\delta = 6.87$ (br, 2H, 7-H), 6.03 (m, 2H, 8-H), 5.89 (m, 4H, Cp'), 5.73 (m, 2H, Cp'), 5.60 (m, 2H, Cp'), 2.70 (s, 3H, 6-H), 2.11 (s, 3H, CpMe), 1.84 (s, 6H, 1-H).



$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 599.9 MHz, 300 K): $\delta = 6.88$ (m, 2H, 7-H), 6.03 (m, 2H, 8-H), 5.92 (m, 2H, Cp'), 5.89 (m, 2H, Cp'), 5.72 (m, 2H, Cp'), 5.59 (m, 2H, Cp'), 2.70 (s, 3H, 6-H), 2.11 (s, 3H, CpMe), 1.83 (s, 6H, 1-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 150.4 MHz, 300 K): $\delta = 175.0$ (C4), 148.2 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 239$ Hz, o-B(C_6F_5)₂), 139.7 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 248$ Hz, p-B(C_6F_5)₂), 137.4 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 250$ Hz, m-B(C_6F_5)₂), 125.4 (C7), 125.0 (Cp'_{ipso}), 123.0 (br s, i-B(C_6F_5)₂), 114.9 (Cp'), 113.5 (Cp'), 112.3 (Cp'), 107.5 (C8), 105.8 (Cp'), 93.0 (br, C2, C3), 85.6 (C5), 20.4 (C6), 15.1 (CpMe), 4.8 (C1).

1D-TOCSY ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 599.9 MHz, 300 K): Einstrahlpunkt $\delta = 6.88$ (7-H) : Sekundärsignale: $\delta = 6.03$ (8-H); Einstrahlpunkt $\delta = 5.59$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.92$ (Cp'), 5.89 (Cp'), 5.72 (Cp').

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 64.2 MHz, 300 K): $\delta = -13.2$ ($w_{1/2} = 3$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 282.4 MHz, 298 K): $\delta = -134.2$ (o-B(C_6F_5)₂), -160.9 (p- B(C_6F_5)₂), -164.8 (m- B(C_6F_5)₂).

GCOSY ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 599.9 MHz, 298 K): $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 6.88/6.03$ (7-H/8-H), 6.03/6.88 (8-H/7-H), 5.92/5.89 (Cp'/Cp'), 5.92/5.72 (Cp'/Cp'), 5.92/5.59 (Cp'/Cp'), 5.89/5.92 (Cp'/Cp'), 5.89/5.72 (Cp'/Cp'), 5.89/5.59 (Cp'/Cp'), 5.72/5.92 (Cp'/Cp'), 5.72/5.89 (Cp'/Cp'), 5.72/5.59 (Cp'/Cp'), 5.59/5.92 (Cp'/Cp'), 5.59/5.72 (Cp'/Cp').

GHSQC ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 150.4 MHz/599.9 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 125.4/6.88$ (C7/7-H), 107.5/6.03 (C8/8-H), 114.9/5.92 (Cp'/Cp'), 113.5/5.89 (Cp'/Cp'), 113.5/5.72 (Cp'/Cp'), 112.3/5.59 (Cp'/Cp'), 20.4/2.70 (C6/6-H), 15.1/2.11 (CpMe/CpMe), 4.8/1.83 (C1/1-H).

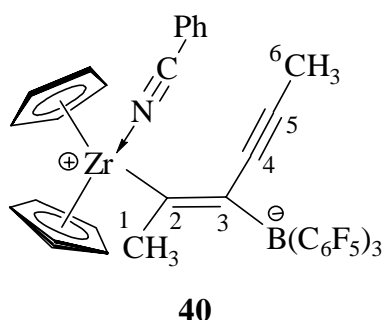
GHMBC ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 150.4 MHz/599.9 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 175.0/2.70$ (C4/6-H), 125.0/2.11 (Cp'_{ipso}/CpMe), 93.0/1.83 (C2, C3/1-H), 85.6/2.70 (C5/6-H).

6 Insertionsreaktionen der Enin-Betaine: Darstellung metallierter Methylen-cyclopropen-Betain-Systeme und deren Hydrolyse

6.1 Insertion von Benzonitril in das [Bis(η^5 -cyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-(η^2 -in)-2-yl-3-[tris(pentafluorphenyl)borato]zirconium(IV)

6.1.1 Bildung des Adduktes 40 bei 213 K

In einem NMR-Rohr werden 5.00 mg (6.20 μ mol) [Bis(η^5 -cyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-(η^2 -in)-2-yl-3-[tris(pentafluorphenyl)borato] zirconium(IV) (**26**) eingewogen, mit 1 ml [D₈]-Toluol versetzt und auf -78° C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 1.30 μ l (1.28 mg, 1.24 μ mol) Benzonitril hinzugegeben. Es wird einmal geschüttelt und unmittelbar bei -60° C NMR-spektroskopisch untersucht. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Insertionsprodukt **41** erhalten. Bei tiefen Temperaturen ist das Addukt **40** zu beobachten.



¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 213 K): δ = 6.67, 6.49 (je m, 5H, Ph), 5.62, 5.36 (je s, je 5H, 2 Cp), 1.96 (s, 3H, 1-H), 1.24 (s, 3H, 6-H).

¹³C{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz, 213 K): δ = 198.0 (C2), 131.8, 131.8, 128.4 (Ph), 111.6 (Ph_{ipso}), 110.6, 110.3 (Cp), 106.4 (C5), 63.8 (C4), 7.5 (C1), 1.4 (C6). Das C3 und

die Tris-(pentafluorphenyl)boran-Kohlenstoffatome sind nicht zu beobachten.

GHSQC ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 213 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 131.8, 131.8, 128.4/6.67, 6.49$ (Ph/Ph), 110.6, 110.3/5.62, 5.36 (Cp/Cp), 7.5/1.96 (C1/1-H), 1.4/1.24 (C6/6-H).

GHMBC ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 213 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 198.0/1.96$ (C2/1-H), 131.8, 128.4/6.67, 6.49 (Ph/Ph), 111.6/6.49 (Ph_{ipso}/Ph), 110.6, 110.3/5.36, 5.62 (Cp/Cp), 106.4/1.24 (C5/6-H), 63.8/1.24 (C4/6-H).

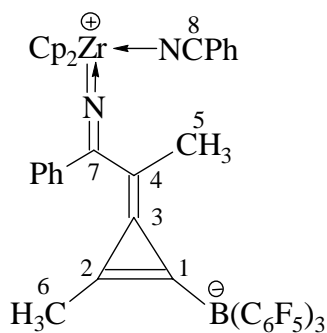
6.1.2 Bildung des Insertionsproduktes **41** ²²

Zu einer Suspension von 2.00 g (2.20 mmol) [Bis(η^5 -cyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-(η^2 -in)-2-yl-3-[tris(pentafluorphenyl)borato]zirconium(IV) (**26**) in 30 ml Toluol werden bei 0° C 2.00 ml (2.00 g, 19.2 mmol) Benzonitril getropft. Nach 3 h wird das Eisbad entfernt. Die

zunächst ölige Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, der ausgefallene gelbe Feststoff auf einer Fritte isoliert und mit 10 ml heißem Toluol gewaschen.

[C₄₈H₂₆BF₁₅N₂Zr, M = 1017.76]

Ausbeute: 2.05 g (2.01 mmol, 91 %) [Lit.: 82 %]



41

¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 200.1 MHz, 300 K): δ = 7.65 - 7.50 (m, 5H, Ph), 7.35 - 7.15 (m, 5H, Ph), 6.10 (s, 10H, Cp), 1.50 (s, 3H, 5-H), 1.17 (s, 3H, 6-H).

¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 298 K): δ = 6.88, 6.79, 6.64 (je m, 10H, Ph), 5.52 (s, 10H, Cp), 1.85 (s, 3H, 5-H), 1.28 (s, 3H, 6-H).

¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 213 K): δ = 6.71, 6.63, 6.46 (je m, 10H, Ph), 5.39 (s, 10H, Cp), 2.09 (s, 3H, 5-H), 1.41 (s, 3H, 6-H).

¹³C{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz, 213 K): δ = 181.6 (C7), 173.5 (C3), 153.7 (C2), 149.0 (dm, ¹J_{CH} = 241 Hz, o-B(C₆F₅)₃), 145.7 (C8), 139.6 (dm, ¹J_{CH} = 246 Hz, p-B(C₆F₅)₃), 137.4 (dm, ¹J_{CH} = 247 Hz, m-B(C₆F₅)₃), 133.9, 133.5, 132.8, 130.6, 129.8, 129.5, 128.5, 127.8 (Ph), 112.6 (Cp), 87.6 (C4), 15.9 (C5), 9.0 (C6). Die C1 und i-B(C₆F₅)₃-Kohlenstoffatome werden nicht beobachtet.

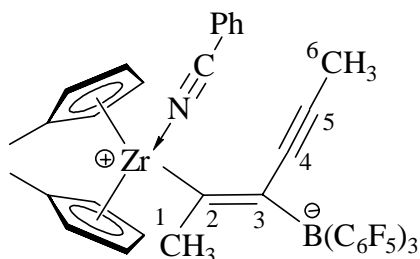
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3083 (w), 2959 (w), 2907 (w), 2254 (m, $\nu_{C\equiv N}$), 1822 (s), 1642 (m), 1579 (m), 1513 (vs), 1460 (vs), 1363 (s), 1276 (s), 1162 (m), 1091 (s), 1018 (w), 975 (vs), 806 (s), 685 (m) cm⁻¹.

6.2 Insertion von Benzonitril in das [Bis(η⁵-methylcyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-(η²-in)-2-yl-3-[tris(pentafluorphenyl)borato]zirconium(IV)

6.2.1 Bildung des Adduktes 42 bei 213 K

Analog zur Umsetzung in 6.1.1 werden 5.0 mg (6.0 μmol) [Bis(η⁵-methylcyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-(η²-in)-2-yl-3-[tris(pentafluorphenyl)borato]zirconium(IV) (**27**) in [D₈]-Toluol mit 1.23 μl (1.24 mg, 12.0 μmol) Benzonitril umgesetzt. Das Addukt **42** wird bei -60° C untersucht, bei Raumtemperatur entsteht das Insertionsprodukt **43**.

¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 213 K): δ = 6.76 - 6.42 (m, 5H, Ph), 5.40 (s, 1H, Cp'), 5.38 (s, 2H, Cp'), 5.22 (s, 1H, Cp'), 5.07 (s, 1H, Cp'), 5.02 (s, 1H, Cp'), 4.88 (s, 2H, Cp'), 1.96 (s, 3H, 1-H), 1.93 (s, 3H, MeCp), 1.75 (s, 3H, MeCp), 1.14 (s, 3H, 6-H).


42

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.4 MHz, 213 K): δ = 198.7 (C2), 148.5 (dm, $^1J_{\text{CH}} = 238$ Hz, o-B(C₆F₅)₃), 145.2 (dm, $^1J_{\text{CH}} = 238$ Hz, m-B(C₆F₅)₃), 137.3 (dm, $^1J_{\text{CH}} = 259$ Hz, p-B(C₆F₅)₃), 132.0, 131.8, 128.7 (Ph), 123.7 (Cp' ipso), 121.8 (br, i-B(C₆F₅)₃), 112.1 (Ph_{ipso}), 118.9, 112.2 (Cp'), 107.3 (C5), 71.7 (C4), 21.3 (C1), 14.5 (MeCp), 5.0 (C6).

GHSQC ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 213 K):

$\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 132.0, 131.8, 128.7/6.76 - 6.42$ (Ph/Ph), 118.9, 112.2/5.40, 5.38, 5.22, 5.07, 5.02, 4.88 (Cp'/Cp'), 21.3/1.96 (C1/1-H), 14.5/1.93, 1.75 (MeCp/MeCp), 5.0/1.14 (C6/6-H).

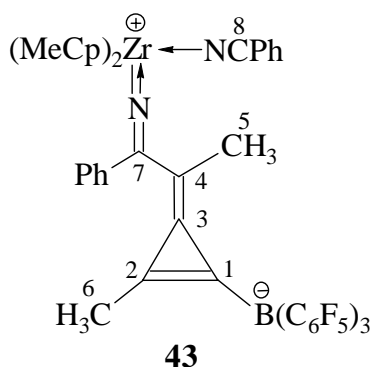
GHMBC ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 213 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 198.7/1.96$ (C2/1-H), 132.0, 131.8, 128.7/6.76-6.42 (Ph/Ph), 112.1/6.42 (Ph_{ipso}/Ph), 123.5/1.93 (Cp' ipso/MeCp), 118.9, 112.2/1.93, 1.75 (Cp'/MeCp), 107.3/1.14 (C5/6-H), 71.7/1.14 (C4/6-H).

6.2.2 Bildung des Insertionsproduktes 43

Bei der Umsetzung von 250 mg (0.30 mmol) [Bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-(η^2 -in)-2-yl-3-[tris(pentafluorphenyl)borato]zirconium(IV) (**27**) mit 0.30 ml (303 mg, 2.94 mmol) Benzonitril wird analog zu Reaktion 6.1.2 in 20 ml Toluol das weiße Insertionsprodukt **43** erhalten.

[C₅₀H₃₀BF₁₅N₂Zr, M = 1045.81]

Ausbeute: 282 mg (0.27 mmol, 90 %)


43

^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 298 K): δ = 6.93, 6.83, 6.68 (je m, 10H, Ph), 5.49 (m, 4H, Cp'), 5.44 (br, 4H, Cp'), 1.80 (s, 9H, MeCp, 5-H), 1.26 (s, 3H, 6-H).

^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 213 K): δ = 6.72, 6.64, 6.47 (je m, 10H, Ph), 5.40, 5.33, 5.19, 5.12 (je m, je 2H, Cp'), 1.81 (s, 6H, MeCp), 1.79 (s, 3H, 5-H), 1.41 (s, 3H, 6-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.4 MHz, 298 K): δ = 180.2 (C7), 165.1 (C1), 154.2 (C3), 148.9 (dm, $^1J_{\text{CH}} = 241$ Hz, o-B(C₆F₅)₃), 147.8 (C2), 141.0 (dm, $^1J_{\text{CH}} = 259$ Hz, m-B(C₆F₅)₃), 137.4 (dm, $^1J_{\text{CH}} = 238$ Hz, p-B(C₆F₅)₃), 137.4 (C8), 132.2, 131.9, 129.2 (Ph), 125.0 (Cp'), 122.8 (br, i-B(C₆F₅)₃), 118.7 (Cp'), 112.7 (Cp' ipso), 111.8, 107.7 (Cp'), 86.4 (C4), 16.8 (C5), 14.6 (MeCp, C5), 9.5 (C6).

GHSQC ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 132.2, 131.9, 129.2/6.93, 6.83, 6.68$ (Ph/Ph), $111.8/5.49$ (Cp'/Cp'), $16.8/1.80$ (C5/5-H), $14.6/1.80$ (MeCp/MeCp), $9.5/1.26$ (C6/6-H).

GHMBC ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 180.2/1.80$ (C7/5-H), $165.1/1.26$ (C1/6-H), $154.2/1.80$ (C3/5-H), $154.2/1.26$ (C3/6-H), $147.8/1.26$ (C2/6-H), $125.0/1.80$ (Cp'/MeCp), $112.7/1.80$ (Cp'_{ipso}/MeCp), $86.4/1.80$ (C4/5-H).

¹¹B{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 64.2 MHz, 300 K): $\delta = -18.6$ ($w_{1/2} = 3$ Hz).

¹⁹F-NMR ([D₈]-Toluol, 282.4 MHz, 298 K): $\delta = -132.2$ (o-B(C₆F₅)₂), -160.8 (p-B(C₆F₅)₂), -165.4 (m-B(C₆F₅)₂).

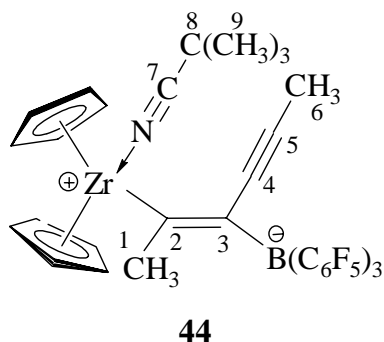
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3066$ (w), 2964 (w), 2929 (w), 2368 (w), 2262 (vw, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), 1817 (m), 1644 (m), 1516 (m), 1465 (s), 1344 (w), 1262 (m), 1094 (s), 1051 (m), 1030 (m), 979 (m), 801 (m), 758 (w), 730 (w), 687 (w).

Smp.: 214° C

6.3 Insertion von Pivalonitril in das [Bis(η⁵-cyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-(η²-in)-2-yl-3-[tris(pentafluorphenyl)borato]zirconium(IV)

6.3.1 Bildung des Adduktes 44 bei 213 K

In einem NMR-Rohr werden 5.00 mg (6.20 μmol) [Bis(η⁵-cyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-(η²-in)-2-yl-3-[tris(pentafluorphenyl)borato]zirconium(IV) (**26**) eingewogen, mit 1 ml [D₈]-Toluol versetzt und auf -78° C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 1.40 μl (1.03 mg, 12.4 μmol) Pivalonitril hinzugegeben. Es wird einmal geschüttelt und unmittelbar bei -60° C NMR-spektroskopisch untersucht. Bei tiefen Temperaturen wird das Produkt **44** beobachtet. Wird die Lösung auf Raumtemperatur aufgewärmt, entsteht zunächst das Cumulen **29**. Nach 14 Stunden wird das Insertionsprodukt **45** erhalten.



¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 213 K): $\delta = 5.54, 5.27$ (je s, je 5H, Cp), 1.95 (s, 3H, 1-H), 1.21 (s, 3H, 6-H), 0.61 (s, 9H, 9-H).

¹³C{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz, 213 K): $\delta = 198.2$ (C2), 120.5 (C7), $110.8, 110.3$ (Cp), 103.3 (C5), 68.2 (C4), 28.1 (C8), 25.2 (C1), 25.0 (C9), 7.5 (C6). Die Daten wurden

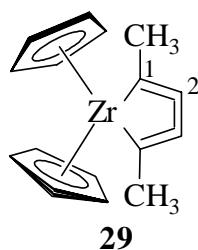
aus dem GHMBC und GHSQC bestimmt. Daher können auch keine Werte für das Tris(pentafluor-phenyl)boran angegeben werden.

GHSQC ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 213 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 110.8, 110.3/5.54, 5.27$ (Cp/Cp), 25.2/1.95 (C1/1-H), 7.5/1.21 (C6/6-H), 25.0/0.61 (C9/9-H).

GHMBC ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 213 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 198.2/1.95$ (C2/1-H), 120.5/0.61 (C7/9-H), 103.3/1.21 (C5/6-H), 78.2/1.21 (C4/6-H), 28.1/0.61 (C8/9-H).

6.3.2 Bildung des Cumulens 29

Wird die Reaktionsmischung von **6.3.1** bestehend aus [Bis(η^5 -cyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-(η^2 -in)-2-yl-3-[tris(pentafluorphenyl)borato]zirconium(IV) (**26**) und Pivalonitril auf Raumtemperatur erwärmt wird das Cumulen **29** gebildet, das sich nach einigen Stunden zu dem Insertionsprodukt **45** umwandelt.



¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 213 K): $\delta = 5.01$ (s, 10H, Cp), 2.77 (s, 6H, CH₃); Addukt: $\delta = 0.58$ (s, 9-H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz): $\delta = 170.1$ (C1), 103.8 (C2), 102.7 (Cp), 17.6 (CH₃); Addukt: $\delta = 119.1$ (CN), 26.1 (CH₃). Für das quartäre Kohlenstoffatom ist kein Signal zu beobachten.

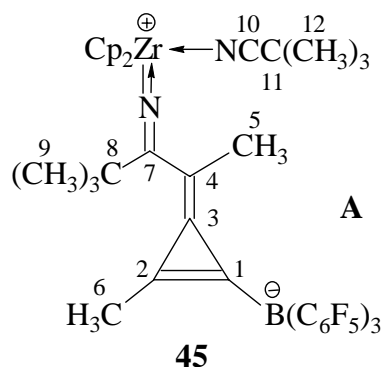
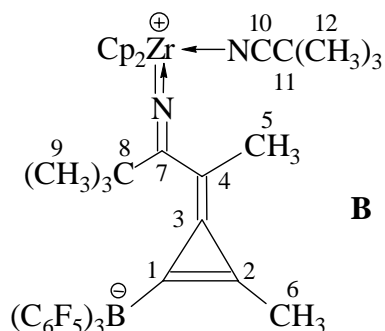
6.3.3 Bildung des Insertionsproduktes 45

Zu einer Suspension von 600 mg (0.74 mmol) [Bis(η^5 -cyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-(η^2 -in)-2-yl-3-[tris(pentafluorphenyl)borato] zirconium(IV) (**26**) in 30 ml Toluol werden bei -78° C 0.25 ml (188 mg, 2.26 mmol) Pivalonitril getropft. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dann noch weitere 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird mit allen flüchtigen Bestandteilen im Ölpumpenvakuum entfernt und ein gelber Feststoff erhalten. Das Insertionsprodukt **45** wird in Form zweier Isomere **A** und **B** erhalten (**A** : **B** = 4 : 1)²⁷ erhalten.

[C₄₄H₃₄BF₁₅N₂Zr, M = 977.78]

Ausbeute: 564 mg (0.58 mmol, 78 %)

²⁷ Für die Integrale der NMR-Spektren wird ein 1 : 1 Verhältnis der Isomere angenommen.


A

B

¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1, 300 K): **A**: δ = 5.50 (s, 10H, Cp), 2.28 (s, 3H, 6-H), 1.74 (s, 3H, 5-H), 1.12 (s, 9H, 9-H), 0.77 (s, 9H, 12-H); **B**: δ = 5.58 (s, 10H, Cp), 2.31 (s, 3H, 6-H), 1.90 (s, 3H, 5-H), 1.09 (s, 9H, 9-H), 0.59 (s, 9H, 12-H).

¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 213 K): **A**: δ = 5.49 (s, 10H, Cp), 2.23 (s, 3H, 6-H), 1.62 (s, 3H, 5-H), 1.07 (s, 9H, 9-H), 0.70 (s, 9H, 12H); **B**: δ = 5.51 (s, 10H, Cp), 2.26 (s, 3H, 6-H), 1.77 (s, 3H, 5-H), 1.04 (s, 9H, 9-H), 0.65 (s, 9H, 12H).

¹³C{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz, 213 K): **A**: δ = 187.2 (C7), 166.0 (C1), 149.8 (C3), 145.6 (C2), 148.9 (dm, ¹J_{CH} = 244 Hz, o-B(C₆F₅)₃), 139.5 (dm, ¹J_{CH} = 246 Hz, p-B(C₆F₅)₃), 147.7 (dm, ¹J_{CH} = 258 Hz, m-B(C₆F₅)₃), 141.0 (C10), 122.8 (br, i-B(C₆F₅)₃), 110.3, 110.2 (Cp), 83.8 (C4), 38.9 (C8), 30.2 (C9), 28.1 (C11), 26.2 (C12), 22.5 (C6), 11.5 (C5); **B**: δ = 187.2 (C7), 166.0 (C1), 147.9 (C3), 145.4 (C2), 140.3 (C10), 111.6, 111.5 (Cp), 82.1 (C4), 41.5 (C8), 29.9 (C9), 29.4 (C11), 26.3 (C12), 21.3 (C6), 11.5 (C5). Das C1-Kohlenstoffatom wird für beide Isomere nicht beobachtet, die Signale für die Tris(pentafluorphenyl)boran-Kohlenstoffe des Isomers **B** sind von denen des Isomers **A** überlagert.

GHSQC ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 213 K): **A**: δ¹³C / δ¹H = 110.3, 110.2/5.49 (Cp/Cp), 30.2/1.07 (C9/9-H), 26.2/0.70 (C12/12-H), 22.5/2.23 (C6/6-H), 11.5/1.62 (C5/5-H); **B**: δ¹³C / δ¹H = 111.6, 111.5 /5.51 (Cp/Cp), 29.9/1.04 (C9/9-H), 26.3/0.65 (C12/12-H), 21.3/2.26 (C6/6-H), 11.5/1.77 (C5/5-H).

GHMBC ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 213 K): **A**: δ¹³C / δ¹H = 187.2/1.62 (C7/5-H), 187.2/1.07 (C7/9-H), 166.0/2.23 (C1/6-H), 149.8/2.23 (C3/6-H), 149.8/1.62 (C3/5-H), 145.6/2.23 (C2/6-H), 141.0/0.70 (C10/12-H), 83.8/1.62 (C4/5-H), 38.9/1.07 (C8/9-H), 28.1/0.70 (C11/12-H); **B**: δ¹³C / δ¹H = 187.2/1.77 (C7/5-H), 187.2/1.04 (C7/9-H), 166.0/2.26 (C1/6-H), 147.9/2.26 (C3/6-H), 147.9/1.77 (C3/5-H), 145.4/2.23 (C2/6-H), 140.3/0.65 (C10/12-H), 82.1/1.77 (C4/5-H), 41.5/1.04 (C8/9-H), 29.4/0.65 (C11/12-H).

¹¹B{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 64.2 MHz, 300 K): δ = -17.3 (w_{1/2} = 3 Hz).

¹⁹F-NMR ([D₈]-Toluol, 282.4 MHz, 213 K): **A**: δ = -134.3 (o-B(C₆F₅)₃), -163.0 (p-B(C₆F₅)₃), -167.5 (m-B(C₆F₅)₃); **B**: δ = -133.8 (o-B(C₆F₅)₃), -162.3 (p-B(C₆F₅)₃), -167.1 (m-B(C₆F₅)₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2982 (m), 2941 (w), 2877 (w), 2377 (w), 2212 (vw, $\nu_{C\equiv N}$), 1811 (w), 1646 (m), 1516 (s), 1466 (vs), 1366 (m), 1279 (m), 1264 (m), 1092 (m), 1018 (m), 979 (s), 893 (w), 802 (s), 685 (m) cm^{-1} .

Smp.: 238° C (Zersetzung)

Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{BF}_{15}\text{N}_2\text{Zr}$, $M = 987.86$

berechnet:	C: 54.05	H: 3.50	N: 2.87
gefunden:	C: 54.00	H: 3.81	N: 3.35

6.4 Insertion von Pivalonitril in das[Bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-(η^2 -in)-2-yl-3-[tris(pentafluorphenyl)borato]zirconium(IV), Bildung des Zirconocens **46**

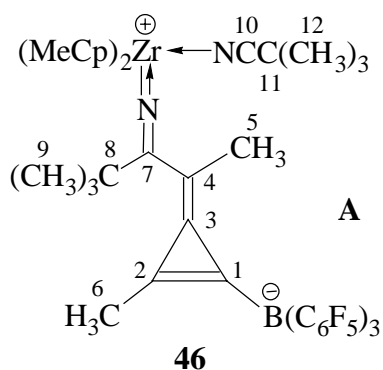
Zu einer Suspension von 400 mg (0.48 mmol) [Bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-(η^2 -in)-2-yl-3-[tris(pentafluorphenyl)borato]zirconium(IV) (**27**) in 30 ml Toluol werden bei -78° C 0.20 ml (150 mg, 1.80 mmol) Pivalonitril getropft. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dann noch weitere 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird mit allen flüchtigen Bestandteilen im Ölpumpenvakuum entfernt und ein grüner Feststoff erhalten. Das Produkt **46** liegt in Form zweier Isomere **A** und **B** vor (**A** : **B** = 3 : 1).²⁷

[$\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{BF}_{15}\text{N}_2\text{Zr}$, $M = 1005.83$]

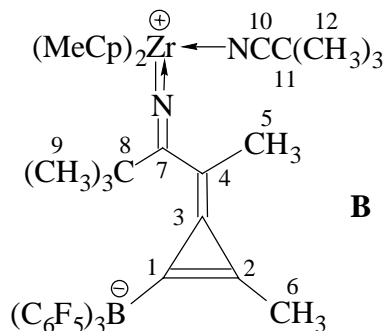
Ausbeute: 333 mg (0.33 mmol, 69 %)

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 213 K): **A** : $\delta = 5.47, 5.42$ (je m, je 2H, Cp'), 5.24 (m, 4H, Cp'), 2.22 (s, 3H, 6-H), 1.69 (s, 6H, MeCp), 1.51 (s, 3H, 5-H), 1.08 (s, 9H, 9-H), 0.69 (s, 9H, 12-H); **B** : $\delta = 5.48, 5.36$ (je m, je 2H, Cp'), 5.25 (m, 4H, Cp'), 2.26 (s, 3H, 6-H), 1.71 (s, 6H, MeCp), 1.43 (s, 3H, 5-H), 1.04 (s, 9H, 9-H), 0.63 (s, 9H, 12-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.4 MHz, 213 K): **A** : $\delta = 186.5$ (C7), 163.9 (C1), 149.1 (dm, $^1J_{\text{CH}} = 244$ Hz, o- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 148.1 (C3), 145.2 (C2), 140.4 (C10), 139.4 (dm, $^1J_{\text{CH}} = 255$ Hz, p- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 137.2 (dm, $^1J_{\text{CH}} = 244$ Hz, m- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 122.2 (br, i- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 113.3, 112.5, 107.8, 106.0 (Cp'), 120.8, 108.1 (Cp'_{ipso}), 83.8 (C4), 38.9 (C8), 30.2 (C9), 28.1 (C11), 26.2 (C12), 22.5 (C5), 14.1, 14.1 (MeCp), 11.4 (C6); **B** : $\delta = 186.5$ (C7), 148.1 (C3), 145.2 (C2), 140.1 (C10), 111.6, 111.4, 109.8, 106.2 (Cp'), 84.8 (C4), 42.0 (C8), 30.2 (C9), 29.2 (C11), 26.4 (C12), 21.3 (C5), 14.5, 14.5 (MeCp), 11.5 (C6); (C1 und Cp'_{ipso} können nicht beobachtet werden. Die Tris(pentafluorphenyl)boran-Kohlenstoffatome des Isomers **B** sind von denen des Isomers **A** überlagert).



GHSQC ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 213 K): **A** : $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 113.3/5.47, 112.5/5.42, 107.8/5.42, 106.0/5.24$ (Cp'/Cp'), 30.2/1.08 (C9/9-H), 26.2/0.69 (C12/12-H), 22.5/1.51 (C5/5-H), 14.1, 14.1/1.69 (MeCp/MeCp), 11.4/2.22 (C6/6-H); **B** : $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 111.6/5.36, 111.4/5.25, 109.8/5.48, 106.2/5.25$ (Cp'/Cp'), 30.2/1.04 (C9/9-H), 26.4/0.63 (C12/12-H), 21.3/1.43 (C5/5-H), 14.5, 14.5/1.71 (MeCp/MeCp), 11.5/2.26 (C6/6-H).



GHMBC ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz/599.9 MHz, 213 K): **A** : $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 186.5/1.51$ (C7/5-H), 186.5/1.08 (C7/9-H), 163.9/2.22 (C1/6-H), 148.1/2.22 (C3/6-H), 145.2/2.22 (C2/6-H), 140.4/0.69 (C10/12-H), 120.8, 108.1/1.69 (Cp_{ipso}/MeCp), 83.8/1.51 (C4/5-H), 38.9/1.08 (C8/9-H), 28.1/0.69 (C11/12-H); **B** : $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 186.5/0.63$ (C7/9-H), 148.1/2.26 (C3/6-H), 145.2/2.26 (C2/6-H), 140.1/0.63 (C10/12-H), 84.8/1.43 (C4/5-H), 42.0/1.04 (C8/9-H), 29.2/0.63 (C11/12-H).

¹¹B{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 64.2 MHz, 300 K): $\delta = -17.3$ ($w_{1/2} = 2$ Hz).

¹⁹F-NMR ([D₈]-Toluol, 282.4 MHz, 213 K): **A** : $\delta = -133.6$ (o-B(C₆F₅)₃), -163.9 (p-B(C₆F₅)₃), -167.1 (m-B(C₆F₅)₃); **B** : $\delta = -133.9$ (o-B(C₆F₅)₃), -162.2 (p-B(C₆F₅)₃), -168.1 (m-B(C₆F₅)₃).

Smp.: 256° C (Zersetzung)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3263$ (w), 2964 (m), 2927 (m), 2856 (w), 2371 (vw), 2268 (vw, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1810 (w), 1517 (m), 1465 (s), 1368 (w), 1262 (m), 1094 (vs), 1024 (m), 979 (m), 802 (s), 729 (m), 691 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: C₄₆H₃₈BF₁₅N₂Zr, M = 1005.83

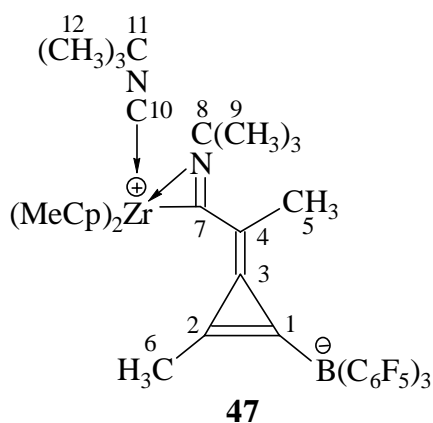
berechnet:	C: 54.93	H: 3.81	N: 2.79
gefunden:	C: 53.82	H: 3.98	N: 2.41

6.5 Insertion von *tert*-Butylnitril in das [Bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-(η^2 -in)-2-yl-3-[tris(pentafluorphenyl)borato]zirconium(IV), Bildung des Insertionsproduktes **47**²⁴

250 mg (0.31 mmol) [Bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-(η^2 -in)-2-yl-3-[tris(pentafluorphenyl)borato]zirconium(IV) (**27**) werden in 20 ml Toluol suspendiert. Bei Raumtemperatur werden 124 mg (1.50 mmol) *tert*-Butylnitril zugegeben und gerührt. Nach drei Stunden wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit 10 ml Pentan gerührt. Nach Entfernen der Pentanphase und Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt als hellbeigen Feststoff. Aus einer toluolischen Lösung der Verbindung **47** konnten röntgenfähige Einkristalle erhalten werden.

[C₄₆H₃₈BF₁₅N₂Zr, M = 1005.83]

Ausbeute: 151 g (0.15 mmol, 48 %) [Lit.: 47 %]



¹H-NMR ([D₈]-Tetrahydrofuran, 200.1 MHz, 300 K): δ = 5.60, 5.57 (je m, 8H, Cp'), 2.51 (s, 3H, 5-H), 2.01 (s, 3H, 6-H), 1.78 (s, 6H, MeCp), 1.70 (s, 9H, 9-H), 1.31 (s, 9H, 12-H).

¹³C{¹H}-NMR ([D₈]-Tetrahydrofuran, 100.6 MHz, 298 K): δ = 205.1 (C7), 170.1 (br s, C1), 158.8 (C3), 149.1 (dm, ¹J_{CH} = 262 Hz, o-B(C₆F₅)₃), 147.2 (C2), 143.5 (C10), 139.7 (dm, ¹J_{CH} = 260 Hz, p-B(C₆F₅)₃), 138.2 (dm, ¹J_{CH} = 247 Hz, m-B(C₆F₅)₃), 123.5 (i-B(C₆F₅)₃),

120.6 (Cp'_{ipso}), 107.8, 106.6, 105.7, 101.3 (Cp'), 84.7 (C4), 60.2 (C8), 60.0 (C11), 32.0 (C9), 28.9 (C12), 22.9 (C5), 14.3 (MeCp), 11.5 (C6).

Elementaranalyse: C₄₆H₃₈BF₁₅N₂Zr, M = 1005.83

berechnet:	C: 54.93	H: 3.81	N: 2.79
gefunden:	C: 55.41	H: 2.67	N: 2.73

6.6 Reaktion von Benzonitril mit Verbindung 28

In 1 ml [D₈]-Toluol werden Verbindung **28**²⁸ (*in situ* aus 20.0 mg (47.0 μmol) Bis(phenylethynyl)zirconocen (**25**) und 24.0 mg (47.0 μmol) Tris(pentafluorphenyl)boran (**13**)) gelöst und mit 10.0 μl (10.0 mg, 96.0 μmol) Benzonitril in [D₈]-Toluol versetzt. Nach guter Durchmischung wird die Lösung NMR-spektroskopisch vermessen. Selbst nach Erhitzen auf 60 °C oder bei Zugabe des Benzonitrils bei -78°C findet keine Insertion statt. Stattdessen werden das Cumulen **31** und das Benzonitril-Trispentafluorphenylboran-Addukt (**16**) gebildet.

¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 298 K): **31**: δ = 8.02, 7.30, 7.15 (je m, 10H, Ph), 5.16 (s, 10H, Cp); **16**: δ = 6.90, 6.78, 6.50 (je br, 5H, PhCN).

¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 223 K): **31**: δ = 8.10, 7.34, 7.09 (je m, 10H, Ph), 5.09 (s, 10H, Cp); **16**: δ = 6.68, 6.59, 6.31 (je m, 5H, PhCN).

¹³C{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 150.4 MHz, 298 K): **31**: δ = 179.1 (C1), 133.9, 128.9, 128.6 (Ph), 131.9 (Ph_{ipso}), 104.1 (C2), 103.9 (Cp); **16**: δ = 136.6, 133.0, 129.5 (PhCN), 111.3 (Ph_{ipso}CN).

¹¹B{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 64.2 MHz, 300 K): **16**: δ = -15.3 (w_{1/2} = 330 Hz).

¹⁹F-NMR ([D₈]-Toluol, 282.4 MHz, 298 K): **16**: δ = -134.4 (o-B(C₆F₅)₃), -155.1 (p-B(C₆F₅)₃), -162.8 (m-B(C₆F₅)₃).

6.7 Reaktion von *tert*-Butylisocyanid mit Verbindung 28²⁷

In 0.5 ml [D₈]-Toluol werden Verbindung **28** (*in situ* hergestellt aus 20.0 mg (47.0 μmol) Bis(phenylethynyl)zirconocen (**25**) und 24.0 mg (47.0 μmol) Tris(pentafluorphenyl)boran (**13**)) gelöst und mit 8.00 mg (96.0 μmol) *tert*-Butylisocyanid, gelöst in 0.5 ml [D₈]-Toluol, versetzt. Nach guter Durchmischung wird die Lösung NMR-spektroskopisch vermessen. Es werden das Cumulen **31** und das *tert*-Butylisocyanid-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt gebildet.

²⁸ Gleichgewichtssystem zwischen [Bis(η⁵-cyclopentadienyl)]-1,4-diphenyl-but-1-en-3-in-1-yl-2-[tris(pentafluorphenyl)boratyl] zirconium(IV) und Bis(η⁵-cyclopentadienyl)zirconacyclo-1,1'-diphenylpentatrien (siehe Kapitel 5.4)

¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 282.4 MHz, 213 K): **31**: δ = 8.02, 7.31, 7.16 (je m, 10H, Ph), 5.14 (s, 10H, Cp); **Addukt**: δ = 0.86 (br s, 9H, *tert.* Butyl).

¹¹B{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 282.4 MHz, 213 K): δ = -16.8 ($w_{1/2} = 210$ Hz).

6.8 Reaktion des Cumulens **29** mit dem Benzonitril-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt

Im NMR-Maßstab werden 10.0 mg (33.0 µmol) des Cumulens **29** in 1 ml deuteriertem Benzol gelöst und dann mit 21.0 mg (0.34 µmol) Benzonitril-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt **16** versetzt. Es entsteht das analoge Insertionsprodukt **41** wie bei **6.1**. Als Nebenprodukt liegt noch etwas Cumulen **29** vor (**41**: **29** = 3:2).

¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 599.9 MHz, 298 K): **41**: δ = 6.97, 6.80, 6.47 (je m, 10H, Ph), 5.57 (s, 5H Cp), 1.99 (s, 6H, 5-H), 1.36 (s, 6H, 6-H); **29**: δ = 5.19 (s, 10H, Cp), 2.59 (CH₃).

6.9 Reaktion des Cumulens mit dem Pivalonitril-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt

Im NMR-Maßstab werden 10.0 mg (0.33 µmol) des Cumulens **29** in 1 ml deuteriertem Benzol gelöst und dann mit 20.0 mg (0.34 µmol) Pivalonitril-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt **17** versetzt. Es entsteht das gleiche Insertionsprodukt **45** wie bei **6.3**. Als Nebenprodukt liegen noch etwas Cumulen **29** und [Bis(η⁵-cyclopentadienyl)]-hex-2-en-4-in-2-yl-3-[tris(pentafluorphenyl)borato] zirconium(IV) (**26**) vor (**41A** : **41B**: **29** : **26** = 4 : 1 : 3 : 1).

¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 200.1 MHz, 300 K): **45A**: δ = 5.47 (s, 10H, Cp), 2.33 (s, 6H, 6-H), 1.60 (s, 6H, 5-H), 1.07 (s, 9H, 9-H), 0.68 (s, 9H, 12-H); **45B**: δ = 5.51 (s, 10H, Cp), 2.24 (s, 6H, 6-H), 1.78 (s, 6H, 5-H), 1.05 (s, 9H, 9-H), 0.60 (s, 9H, 12-H); **29**: δ = 5.10 (s, 10H, Cp), 2.56 (s, 6H, CH₃); **26**: δ = 5.20 (br s, 10H, Cp), 2.22 (s, 6H, 1-H), 1.01 (s, 6H, 6-H).

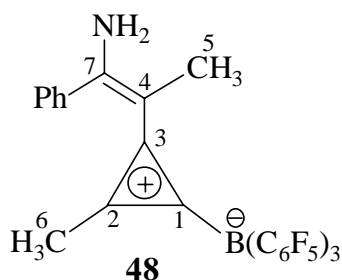
Hydrolyseprodukte

6.10 Hydrolyse des Benzonitril-Insertionsproduktes **41**, Synthese von [1-Tris(pentafluorphenyl)borato][2-methyl-3-[(1'-amino-1'-phenyl-2'-prop-1'-en-2'-yl)-cyclopropen-ylum] (**48**)²⁴

1.80 g (1.77 mmol) des Benzonitril-Insertionsproduktes **41** werden in 10 ml Toluol suspendiert. Man fügt 0.39 ml (306 mg, 9.80 mmol) Methanol hinzu. Nach zwei Minuten entfärbt sich das Gemisch, und man erhält eine schwach gelbliche, klare Lösung. Nach einer Stunde wird die Lösung bis fast zur Trockne eingengt. Man gibt 10 ml Pentan hinzu und läßt über Nacht rühren. Der gebildete weiße Niederschlag wird vom Pentan abfiltriert und in 10 ml Toluol aufgenommen. Nach erneuter Filtration der Toluolphase von geringen Anteilen an Metallocen-Hydrolyseprodukten wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt **48** bleibt als weißer Feststoff zurück.

[C₃₁H₁₃BF₁₅N, M = 695.23]

Ausbeute: 850 mg (1.23 mmol, 69%)



¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 6.90 - 6.40 (m, 5H, Ph), 3.68, 3.95 (je br, je 1H, NH₂), 1.45 (s, 3H, 5-H), 1.00 (s, 3H, 6-H).

¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 6.90 - 6.30 (m, 5H, Ph), 3.67, 3.96 (je br, je 1H, NH₂), 1.39 (s, 3H, 5-H), 0.97 (s, 3H, 6-H).

¹H-NMR ([D₂]-Dichlormethan, 200.1 MHz, 300 K): δ = 7.60 - 7.30 (m, 5H, Ph), 5.54 (br, 2H, NH₂), 1.85 (s, 3H, 5-H), 1.39 (s, 3H, 6-H).

¹³C{¹H}-NMR ([D₂]-Dichlormethan, 150.8 MHz, 298 K): δ = 178.3 (br, C1), 168.1 (C7), 167.3 (C3), 159.2 (C2), 148.5 (dm, ¹J_{CF} = 240 Hz, o-B(C₆F₅)₃), 139.7 (dm, ¹J_{CF} = 247 Hz, p-B(C₆F₅)₃), 137.5 (dm, ¹J_{CF} = 247 Hz, m-B(C₆F₅)₃), 136.2 (Ph_{ipso}), 131.5, 129.8, 129.3 (Ph), 120.3 (br, i-B(C₆F₅)₃), 90.2 (C4), 14.1 (C5), 10.1 (C6).

¹⁹F-NMR ([D₂]-Dichlormethan, 282.4 MHz, 298 K): δ = -133.6 (o-B(C₆F₅)₃), -158.6 (p-B(C₆F₅)₃), -163.4 (m-B(C₆F₅)₃).

¹¹B{¹H}-NMR ([D₂]-Dichlormethan, 64.2 MHz, 300 K): δ = -19.0 (w_{1/2} = 3 Hz).

Smp.: 216° C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3523, 3419$ (s), 1817 (m), 1645 (m), 1627 (s), 1549 (w), 1516 (s), 1462 (vs), 1438 (m), 1412 (s), 1375 (w), 1279 (w), 1096 (s), 972 (s), 892 (w), 777 (m), 690 (m) cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan): $\lambda_{\text{max}} = 229$ ($\epsilon = 16393$), 304 ($\epsilon = 28259$) nm.

Rotationsbarriere um C=N: $\Delta G^\ddagger = 15.4$ kcal/mol ($T_c = 306$ K, $\Delta\nu = 81$ Hz; $^1\text{H-NMR}$ (NH_2), $[\text{D}_8]$ -Toluol, 200.1 MHz)

Lösungsmittel: $[\text{D}_8]$ -Toluol

T / K	$\delta(\text{Ph})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\delta(5\text{-H})$	$\delta(6\text{-H})$
353	7.0 - 6.4	3.86	1.41	1.00
306 (T_c)	7.0 - 6.4	3.80	1.40	0.98
263	7.0 - 6.4	3.90 / 3.50	1.40	0.96

Rotationsbarriere um C=N: $\Delta G^\ddagger = 14.8$ kcal/mol ($T_c = 291$ K, $\Delta\nu = 23$ Hz; $^1\text{H-NMR}$ (NH_2), $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 200.1 MHz)

Lösungsmittel: $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan

T / K	$\delta(\text{Ph})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\delta(5\text{-H})$	$\delta(6\text{-H})$
300	7.6 - 7.3	5.54	1.85	1.39
291 (T_c)	7.6 - 7.3	5.58	1.85	1.39
273	7.6 - 7.3	5.65 / 5.53	1.84	1.37

Alternative Darstellungsmethode: Hydrolyse des Benzonitril-Insertionsproduktes 43, Darstellung von 48

Es werden 200 mg (0.19 mmol) des Insertionsproduktes **43** eingewogen und in 10 ml Toluol suspendiert. Danach werden 0.10 ml (79.0 mg, 2.52 mmol) Methanol hinzugegeben, und es wird eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der Niederschlag in 10 ml Pentan aufgenommen. Nach Rühren über Nacht wird der weiße Niederschlag abfiltriert und in 10 ml Toluol aufgenommen. Es wird über Celite filtriert und nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man Verbindung **48** als weißes Pulver.

$[\text{C}_{31}\text{H}_{13}\text{BF}_{15}\text{N}, M = 695.23]$

Ausbeute: 90.0 mg (0.13 mmol, 68 %)

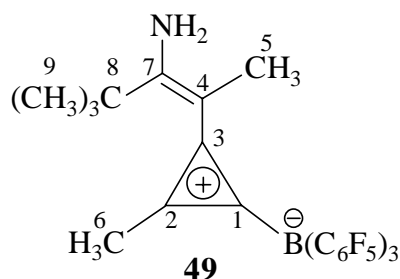
¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 6.9 - 6.4 (m, 5H, Ph), 3.68, 3.95 (je br, je 1H, NH₂), 1.46 (s, 3H, 1-H), 1.00 (s, 3H, 6-H).

6.11 Hydrolyse des Pivalonitril-Insertionsproduktes (45), Synthese von [1-Tris(pentafluorphenyl)borato]-2-methyl-3-[1'-amino-1'-(1'',1''-dimethylethyl)-2'-prop-1-en-2'-yl]-cyclopropenylium (49)

200 mg (0.20 mmol) des Insertionsproduktes **45** werden in 10 ml Toluol suspendiert. Man fügt 0.10 ml (79.0 mg, 2.52 mmol) Methanol hinzu. Nach zwei Minuten entfärbt sich das Gemisch, und man erhält eine gelbliche, klare Lösung. Nach einer Stunde wird die Lösung bis fast zur Trockne eingengt. Man gibt 10 ml Pentan hinzu und läßt über Nacht rühren. Der gebildete weiße Niederschlag wird vom Pentan abfiltriert und in 10 ml Toluol aufgenommen. Die metallischen Hydrolyseprodukte werden über Kieselgel abfiltriert und das klare Filtrat bis zur Trockne eingengt, wobei ein bräunliches Öl zurückbleibt. Nach Rühren in Pentan über Nacht erhält man das gewünschte Hydrolyseprodukt **49** in Form eines gelblichen Feststoffes. Aus einer toluolischen Lösung konnten röntgenfähige Einkristalle erhalten werden.

[C₂₉H₁₇BF₁₅Zr, M = 675.25]

Ausbeute: 97 mg (0.14 mmol, 72 %)



¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 599.9 MHz, 300 K): δ = 4.29, 4.14 (je s, je 1H, NH₂), 1.99 (s, 3H, 6-H), 1.54 (s, 3H, 5-H), 0.57 (s, 9H, 9-H).

¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 150.8 MHz, 298 K): δ = 178.2 (br, C1), 176.1 (C7), 161.4 (C3), 156.2 (C2), 148.6 (dm, ¹J_{CF} = 238 Hz, o-B(C₆F₅)₃), 139.8 (dm, ¹J_{CF} = 249 Hz, p-B(C₆F₅)₃), 137.5 (dm, ¹J_{CF} = 251 Hz, m-B(C₆F₅)₃), 120.5 (br, i-B(C₆F₅)₃), 85.1 (C4), 36.6 (C8), 28.1 (C9), 16.6 (C6), 11.4 (C5).

NOE-Experiment ([D₆]-Benzol, 599.9 MHz, 298 K): Einstrahlung bei 1.54 (5-H), Verstärkung bei 4.29/4.14 (NH₂); Einstrahlung bei 0.57 (9-H), Verstärkung bei 4.29/4.14 (NH₂), 1.99 (6-H).

GHSQC ([D₆]-Benzol, 150.8 / 599.9 MHz, 298 K): δ¹³C / δ¹H = 28.1/0.57 (C9/9-H), 16.6/1.99 (C6/6-H), 11.4/1.54 (C5/5-H).

GHMBC ([D₆]-Benzol, 150.8 / 599.9 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H} = 178.2/1.99$ (C1/6-H), 176.1/1.54 (C7/5-H), 176.1/0.57 (C7/9-H), 161.4/1.99 (C3/6-H), 161.4/1.54 (C3/5-H), 156.2/1.99 (C2/6-H), 85.1/1.54 (C4/5-H), 36.6/0.57 (C8/9-H).

¹⁹F-NMR ([D₆]-Benzol, 282.4 MHz, 298 K): $\delta = -133.3$ (o-B(C₆F₅)₃), -157.9 (p-B(C₆F₅)₃), -164.1 (m-B(C₆F₅)₃).

¹¹B{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 64.2 MHz, 300 K): $\delta = -18.4$ ($w_{1/2} = 3$ Hz).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3531$ (w), 3429 (m), 2966 (m), 2826 (w), 1810(m), 1644 (m), 1516 (s), 1465 (vs), 1366 (m), 1267 (m), 1146 (m), 1091 (s), 1022 (m), 978 (vs), 807 (m) cm⁻¹.

UV/Vis (Dichlormethan): $\lambda_{\text{max}} = 229$ ($\epsilon = 10715$), 261 ($\epsilon = 3442$), 311 ($\epsilon = 10149$) nm.

Rotationsbarriere um C=N: $\Delta G^\ddagger = 15.6$ kcal/mol ($T_c = 323$ K, $\Delta\nu = 84$ Hz; ¹H-NMR (NH₂), [D₈]-Toluol, 599.9 MHz)

Lösungsmittel: [D₈]-Toluol

T / K	$\delta(9\text{-H})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\delta(5\text{-H})$	$\delta(6\text{-H})$
333	0.60	4.19	1.98	1.40
323	0.58	4.16	1.97	1.40
253	0.54	4.13/3.99	1.90	1.42

Alternative Darstellungsmethode: Hydrolyse des Pivalonitril-Insertionsproduktes 46, Darstellung des Produktes 49

Wie auch bei der Hydrolyse von Verbindung **45** werden 150 mg (0.15 mmol) des Insertionsproduktes **46** in 10 ml Toluol gelöst und mit 0.10 ml (79.0 mg, 2.52 mmol) Methanol versetzt. Nach zwei Stunden wird analog zu **6.13** aufgearbeitet und gereinigt. Es wird das gewünschte Produkt **49** in Form eines gelblichen Pulvers erhalten.

[C₂₉H₁₇BF₁₅Zr, M = 675.25]

Ausbeute: 79.0 mg (0.12 mmol, 78 %)

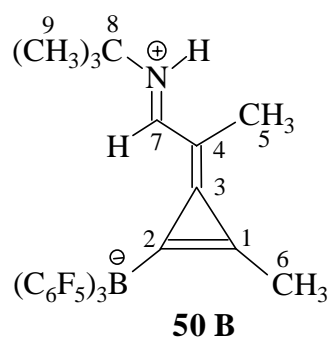
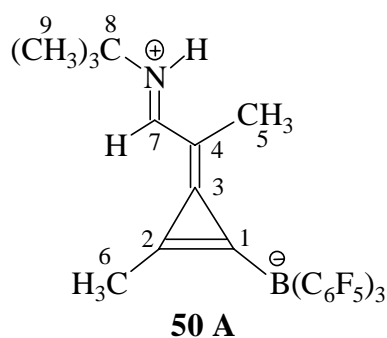
¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): $\delta = 4.20, 4.09$ (je s, je 1H, NH₂), 1.94 (s, 3H, 6-H), 1.43 (s, 3H, 5-H), 0.56 (s, 9H, 9-H).

6.12 Hydrolyse des *tert.*-Butylisonitril-Insertionsproduktes (47), Synthese von 50²⁴

320 mg (0.32 mmol) des metallierten Methylencyclopropens **47** werden in 20 ml Toluol suspendiert und mit 0.2 ml (158 mg, 5.04 mmol) Methanol versetzt. Unter kräftigen Rühren wird die Mischung vorsichtig mit dem Fön auf 50-70°C erhitzt. Es darf nicht höher erhitzt werden, da sonst eine vollständige Zersetzung beobachtet wird. Das Erwärmen wird so lange durchgeführt bis eine klare Lösung entstanden ist (ca. 10 Minuten). Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der ölige Rückstand mit Pentan gerührt. Die Pentanphase wird verworfen und der weiße Feststoff nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erneut in Toluol aufgenommen, wobei eine trübe Lösung entsteht. Die metallischen Hydrolyseprodukte werden über Kieselgel filtriert und die klare Lösung bis zur Trockne eingengt, wobei ein bräunliches Öl zurückbleibt. Nach Rühren in Pentan über Nacht erhält man das gewünschte Hydrolyseprodukt **50** in Form eines weißen Feststoffes. Das Produkt liegt in Form der beiden Isomere **A** und **B** vor (in C₆D₆: **A** : **B** = 7 : 1).²⁷

[C₂₉H₁₇BF₁₅N, M = 675.25]

Ausbeute: 135 mg (0.20 mmol, 61 %)



¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 599.9 MHz, 298 K): **A**: δ = 7.33 (d, ³J_{HH} = 15.4 Hz, 1H, 7-H), 4.58 (d, ³J_{HH} = 15.4 Hz, 1H, N-H), 1.76 (s, 3H, 6-H), 1.15 (s, 3H, 5-H), 0.62 (s, 9H, 9-H); **B**: δ = 6.78 (d, ³J_{HH} = 15.1 Hz, 1H, 7-H), 4.52 (d, ³J_{HH} = 15.1 Hz, 1H, N-H), 1.72 (s, 3H, 6-H), 1.37 (s, 3H, 5-H), 0.59 (s, 9H, 9-H).

¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 100.6 MHz, 298 K): **A**: δ = 171.2 (C2), 163.9 (C3), 154.2 (C7), 146.6 (dm, ¹J_{CF} = 239 Hz, o-B(C₆F₅)₃), 137.7 (dm, ¹J_{CF} = 250 Hz, p-B(C₆F₅)₃), 136.4 (dm, ¹J_{CF} = 245 Hz, m-B(C₆F₅)₃), 117.8 (br, i-B(C₆F₅)₃), 86.0 (C4), 52.2 (C8), 27.7 (C9), 9.9 (C5), 8.3 (C6); **B**: δ = 175.0 (C2), 165.2 (C3), 153.3 (C7), 148.6 (dm, ¹J_{CF} = 239 Hz, o-B(C₆F₅)₃), 139.9 (dm, ¹J_{CF} = 250 Hz, p-B(C₆F₅)₃), 137.7 (dm, ¹J_{CF} = 245 Hz, m-B(C₆F₅)₃), 119.7

(br, i-B(C₆F₅)₃), 89.0 (C4), 53.5 (C8), 29.1 (C9), 10.2 (C5), 9.6 (C6). Das C1-Kohlenstoffatom ist für beide Isomere nicht zu beobachten.

NOE-Experiment ([D₆]-Benzol, 599.9 MHz): Einstrahlung bei 6.78 (7-H_B), Verstärkung bei 0.59 (9-H_B); Einstrahlung bei 1.15 (5-H_A), Verstärkung bei 4.58 (N-H_A); Einstrahlung bei 0.62/0.59 (9-H_A/9-H_B), Verstärkung bei 7.33 (7-H_A), 6.78 (7-H_B), 4.58 (N-H_A), 4.52 (N-H_B).

¹⁹F-NMR ([D₆]-Benzol, 282.4 MHz, 298 K): **A** : $\delta = -134.5$ (o-B(C₆F₅)₃), -159.1 (p-B(C₆F₅)₃), -164.5 (m-B(C₆F₅)₃); **B** : $\delta = -133.4$ (o-B(C₆F₅)₃), -159.4 (p-B(C₆F₅)₃), -167.8 (m-B(C₆F₅)₃).

¹¹B{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 64.2 MHz, 300 K): $\delta = -18.3$ ($w_{1/2} = 3$ Hz).

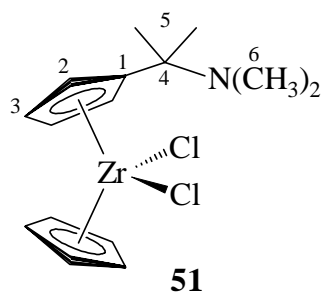
7 Aminosubstituierte Zirconocene

7.1 $[\eta^5\text{-}(1\text{-N,N-Dimethylamino-1-methylethyl)cyclopentadienyl}](\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-dichlorozirconium (51)}^{11}$

Zu einer auf -20°C gekühlten Suspension von 1.76 g (6.70 mmol) $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{-trichlorozirconium (19)}$ in 100 ml Diethylether wird eine Lösung von 1.10 g (7.00 mmol) (1-Dimethylamino-1-methylethyl)cyclopentadienyllithium (**8**) in 50 ml eines 1:1 Gemisches aus Tetrahydrofuran und Diethylether getropft. Man erwärmt die Suspension langsam auf Raumtemperatur und läßt noch 1 Stunde rühren. Anschließend wird das entstandene Lithiumchlorid über Celite abfiltriert. Die orangefarbene Lösung wird im Ölpumpenvakuum bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 50 ml Pentan suspendiert, auf einer Fritte isoliert, und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

$[\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{NZr}, M = 377.47]$

Ausbeute: 2.17 g (5.76 mmol, 86 %)



$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol: $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran = 3 : 1, 200.1 MHz, 300 K) $\delta = 6.27, 5.99$ (je m, je 2H, Cp'), 6.15 (s, 5H, Cp), 1.83 (s, 6H, 6-H), 1.48 (s, 6H, 5-H).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 400.1 MHz, 298 K): $\delta = 5.89, 5.51$ (2 m, 4H, Cp'), 5.72 (s, 5H, Cp), 1.60 (s, 6H, 6-H), 1.27 (s, 6H, 5-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 100.6 MHz, 298 K): $\delta = 137.9$ (Cp' ipso), 117.7, 112.2 (Cp'), 116.2 (Cp), 57.7 (C4), 39.4 (C6), 24.7 (C5).

GCOSY ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 400.1 MHz, 298 K): $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 5.89/5.51$ (Cp'/Cp'), 5.51/5.89 (Cp'/Cp'), 1.60/1.27 (6-H/5-H), 1.27/1.60 (5-H/6-H).

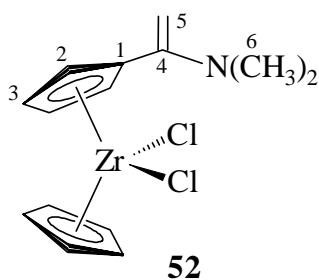
GHSQC ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 100.6 MHz/400.1 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 117.7/5.89$ (Cp'/Cp'), 116.2/5.72 (Cp/Cp'), 112.2/5.51 (Cp'/Cp'), 39.4/1.60 (C6/6-H), 24.7/1.27 (C5/5-H).

GHMBC ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 100.6 MHz/400.1 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 137.9/1.27$ (Cp' ipso/5-H), 57.7/1.60 (C4/6-H), 57.7/1.27 (C4/5-H), 39.4/1.27 (C6/5-H), 24.7/1.60 (C5/6-H).

7.2 $[\eta^5\text{-(1-N,N-Dimethylaminoethenyl)cyclopentadienyl}](\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{dichlorozirconium (52)}$

Eine Suspension von 1.12 g (4.26 mmol) $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{trichlorozirconium (19)}$ in 100 ml Diethylether wird auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Bei dieser Temperatur werden unter Rühren 600 mg (4.75 mmol) $(1\text{-Dimethylaminoethenyl})\text{cyclopentadienyllithium (9)}$ in 50 ml eines 1:1 Gemisches aus Tetrahydrofuran und Diethylether zugetropft. Die erhaltene Reaktionslösung wird für zwei Stunden unter Erwärmen auf Raumtemperatur und anschließend noch eine weitere Stunde gerührt. Das entstandene Lithiumchlorid wird über Celite abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 50 ml Pentan suspendiert und auf einer Fritte isoliert. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wird ein brauner Feststoff erhalten. Aus einer Pentanlösung können bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ röntgenfähige Kristalle erhalten werden. $[\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NZr}, \text{M} = 361.43]$

Ausbeute: 1.12 mg (3.11 mmol, 73 %)



$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 200.1 MHz, 300 K): $\delta = 6.38, 6.00$ (je m, je 2H, Cp'), 6.08 (s, 5H, Cp), 4.70 (d, $^2J_{\text{HH}} = 0.9\text{ Hz}$, 1H, 5-H), 4.12 (d, $^2J_{\text{HH}} = 0.9\text{ Hz}$, 1H, 5-H'), 2.20 (s, 6H, 6-H).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol : $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran = 5 : 1, 200.1 MHz, 300 K): $\delta = 6.38, 6.00$ (je m, je 2H, Cp'), 6.08 (s, 5H, Cp), 4.70 (ps, 1H, 5-H), 4.11 (ps, 1H, 5-H'), 2.19 (s, 6H, 6-H).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 400.1 MHz, 298 K): $\delta = 6.39, 6.01$ (2m, 4H, Cp'), 6.09 (s, 5H, Cp), 4.70 (d, $^1J_{\text{HH}} = 1.0\text{ Hz}$, 1H, 5-H), 4.12 (d, $^1J_{\text{HH}} = 1.0\text{ Hz}$, 1H, 5-H'), 2.21 (s, 6H, 6-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 100.6 MHz, 298 K): $\delta = 151.2$ (C4), 123.3 (Cp' ipso), 118.4, 115.6 (Cp'), 117.2 (Cp), 94.7 (C5), 42.0 (C6).

GCOSY ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 400.1 MHz, 298 K): $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 6.39/6.01$ (Cp'/Cp'), 6.01/6.39 (Cp'/Cp'), 4.70/4.12 (5-H/5-H'), 4.12/4.70 (5-H'/5-H), 4.12/2.21 (5-H'/6-H), 2.21/4.12 (6-H/5-H').

GHSQC ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 100.6 MHz/400.1 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 118.4/6.39$ (Cp'/Cp'), 117.2/6.08 (Cp/Cp), 115.6/6.01 (Cp'/Cp'), 94.7/4.70 (C5/5-H), 94.7/4.12 (C5/5-H'), 42.0/2.21 (C6/6-H).

GHMBC ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 100.6 MHz/400.1 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 151.2/4.70$ (C4/5-H), 151.2/4.12 (C4/5-H'), 151.2/2.21 (C4/6-H), 123.3/ 4.70 (Cp' ipso/5-H), 123.3/ 4.12 (Cp' ipso/5-H').

Elementaranalyse: C₁₆H₂₁Cl₂NZr, M = 389.46

berechnet:	C: 46.53	H: 4.74	N: 3.88
gefunden:	C: 46.75	H: 5.39	N: 3.45

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3092 (w), 2963 (m), 2855 (w), 2373 (w), 1703 (w), 1634 (m), 1560 (w), 1440 (w), 1363 (m), 1262 (s), 1098 (s), 1020 (vs), 810 (vs).

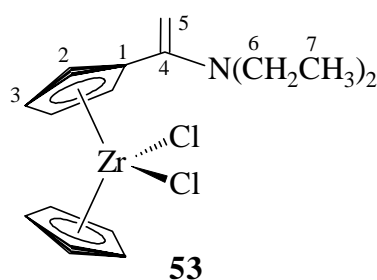
Smp: 121°C (Zersetzung)

7.3 $[\eta^5\text{-(1-N,N-Diethylaminoethenyl)cyclopentadienyl}](\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-di-chlorozirconium (55)}$

Zu einer auf -40 °C gekühlten Suspension von 1.49 g (8.80 mmol) $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{trichlorozirconium (19)}$ in 150 ml Diethylether werden 2.32 g (8.80 mmol) $(1\text{-Dimethylaminoethenyl})\text{cyclopentadienyllithium (10)}$ in 50 ml eines 1:1 Gemisches aus Tetrahydrofuran und Diethylether zugetropft. Nach zwei Stunden wird das Kältebad entfernt und noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird über Celite filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Das gelbe Produkt wird mit 50 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Aus einer Pentanlösung können bei -30 °C röntgenfähige Kristalle erhalten werden.

[C₁₆H₂₁Cl₂NZr, M = 389.46]

Ausbeute: 2.14 g (5.50 mmol, 63 %)



¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 6.41, 5.99 (je m, je 2H, Cp'), 6.12 (s, 5H, Cp), 4.87 (d, ²J_{HH} = 0.7 Hz, 1H, 5-H), 4.17 (d, ²J_{HH} = 0.7 Hz, 1H, 5-H'), 2.68 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4H, 6-H), 0.80 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, 7-H).

¹H-NMR ([D₆]-Benzol : [D₈]-Tetrahydrofuran = 5 : 1, 200.1 MHz, 300 K): δ = 6.54, 6.12 (je m, je 2H, Cp'), 6.22 (s, 5H, Cp), 4.77 (d, ²J_{HH} = 0.7 Hz, 1H, 5-H), 4.19 (br s, 1H, 5-H'), 2.78 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4H, 6-H), 0.90 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, 7-H).

¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 400.1 MHz, 298 K): δ = 6.41, 5.99 (je m, je 2H, Cp'), 6.12 (s, 5H, Cp), 4.87 (ps, 1H, 5-H), 4.17 (ps, 1H, 5-H'), 2.67 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4H, 6-H), 0.80 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, 7-H).

¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 100.6 MHz, 298 K): δ = 146.5 (C4), 122.4 (Cp'_{ipso}), 116.9, 114.5 (Cp'), 115.3 (Cp), 95.6 (C5), 42.5 (C6), 11.6 (C7).

GCOSY ([D₆]-Benzol, 400.1 MHz, 298 K): $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 6.41/5.99$ (Cp'/Cp'), 5.99/6.41 (Cp'/Cp'), 4.87/4.17 (5-H/5-H'), 4.17/4.87 (5-H'/5-H), 4.17/2.67 (5-H'/6-H), 2.67/4.17 (6-H/5-H'), 2.67/0.80 (6-H/7-H), 0.80/2.67 (7-H/6-H).

GHSQC ([D₆]-Benzol, 100.6 MHz/400.1 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 122.4/6.41$ (Cp'/Cp'), 115.3/6.12 (Cp/Cp), 114.5/5.99 (Cp'/Cp'), 95.6/4.87 (C5/5-H), 95.6/4.17 (C5/5-H'), 42.5/2.67 (C6/6-H), 11.6/0.80 (C7/7-H).

GHMBC ([D₆]-Benzol, 100.6 MHz/400.1 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 146.5/4.87$ (C4/5-H), 146.5/4.17 (C4/5-H'), 146.5/2.67 (C4/6-H), 122.4/4.87 (Cp'_{ipso}/5-H), 122.4/4.17 (Cp'_{ipso}/5-H'), 42.5/0.80 (C6/7-H), 11.6/2.67 (C7/6-H).

Elementaranalyse: C₁₆H₂₁Cl₂NZr, M = 389.46

berechnet:	C: 49.34	H: 5.43	N: 3.60
gefunden:	C: 48.93	H: 5.37	N: 3.56

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3079$ (w), 2967 (m), 2933 (w), 2364 (m), 1617 (m), 1594 (m), 1551 (vs), 1473 (m), 1380 (m), 1351 (s), 1279 (m), 1262 (m), 1053 (m), 1018 (s), 813 (vs).

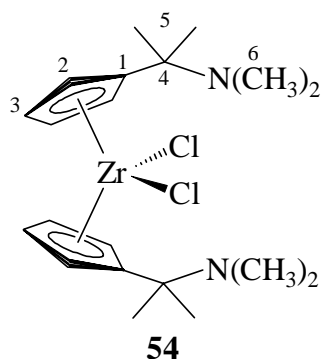
Smp: 90°C

7.4 Bis[η^5 -(1-N,N-dimethylamino-1-methylethyl)cyclopentadienyl]dichlorozirconium (54)¹¹

Eine auf 0 °C gekühlte Suspension von 1.40 g (8.91 mmol) (1-Dimethylamino-1-methylethyl)-cyclopentadienyllithium (**8**) in 300 ml Diethylether wird mit einer ebenfalls auf 0 °C abgekühlten Suspension aus 1.68 g (4.45 mmol) Tetrachlorobis-(tetrahydrofuran)zirconium (**17**) in 100 ml Diethylether versetzt. Anschließend wird 30 Minuten bei 0 °C und weitere 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine gelbliche Suspension entsteht. Der Niederschlag wird über Celite abfiltriert und dreimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen. Die Diethyletherphase wird im Ölpumpenvakuum auf die Hälfte des Volumens eingengt und bei -30 °C im Tiefkühlschrank gelagert. Das ausgefallene, hellgelbe Pulver wird auf einer Fritte isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

[C₂₀H₃₂Cl₂N₂Zr, M = 462.61]

Ausbeute: 1.65 g (3.56 mmol, 80 %)



$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 200.1 MHz, 300 K): $\delta = 6.26, 5.97$ (je m, je 4H, Cp'), 1.85 (s, 12H, 5-H), 1.54 (s, 12H, 6-H).

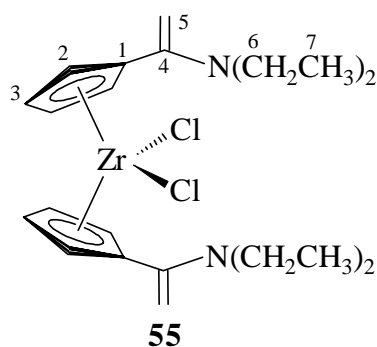
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 100.6 MHz, 298 K): $\delta = 136.8$ (Cp' ipso), 118.2, 111.36 (Cp'), 57.4 (C4), 39.0 (C6), 24.3 (C5).

7.5 Bis[η^5 -(1-N,N-diethylaminoethenyl)cyclopentadienyl]dichlorozirconium (55)

Zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 1.49 g (8.81 mmol) (1-Dimethylaminoethenyl)cyclopentadienyllithium (**10**) in 100 ml Diethylether werden 1.03 g (4.40 mmol) festes Zirconiumtetrachlorid gegeben. Es wird 1 Stunde bei 0° C gerührt. Der entstandene Niederschlag wird direkt über Celite bei Raumtemperatur filtriert. Der Feststoff wird zweimal mit 20 ml Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockne eingengt und der gelbe Rückstand mit 30 ml Pentan gewaschen. Aus einer Pentanlösung können röntgenfähige Einkristalle erhalten werden.

$[\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Zr}]$, $M = 486.64$

Ausbeute: 1.21 g (2.50 mmol, 57 %)



$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 200.1 MHz, 300 K): $\delta = 6.69, 6.09$ (je m, je 4H, Cp'), 4.90 (ps, 2H, 5-H), 4.19 (ps, 2H, 5-H'), 2.75 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 8H, 6-H), 0.85 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 12H, 7-H).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_5]$ -Brombenzol, 200.1 MHz, 300 K): $\delta = 6.95, 6.11$ (je m, je 4H, Cp'), 4.80 (ps, 2H, 5-H), 4.24 (ps, 2H, 5-H'), 2.87 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, 6-H), 0.96 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 6H, 7-H).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 400.1 MHz, 298 K): $\delta = 6.69, 6.09$ (je m, je 4H, Cp'), 4.92 (ps, 2H, 5-H), 4.20 (ps, 2H, 5-H'), 2.75 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4H, 6-H), 0.86 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, 7-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 100.6 MHz, 298 K): $\delta = 146.9$ (C4), 122.8 (Cp' ipso), 117.8, 115.0 (Cp'), 95.1 (C5), 44.9 (C6), 10.4 (C7).

GCOSY ([D₆]-Benzol, 400.1 MHz, 298 K): $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 6.69/6.09$ (Cp'/Cp'), 6.09/6.69 (Cp'/Cp'), 4.92/4.20 (5-H/5-H'), 4.20/4.92 (5-H'/5-H), 4.20/2.75 (5-H'/6-H), 2.75/4.20 (6-H/5-H'), 2.75/0.86 (6-H/7-H), 0.86/2.75 (7-H/6-H).

GHSQC ([D₆]-Benzol, 100.6 MHz/400.1 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 117.8/6.69$ (Cp'/Cp'), 115.0/6.09 (Cp'/Cp'), 95.1/4.92 (C5/5-H), 95.1/4.20 (C5/5-H'), 44.9/2.75 (C6/6-H), 10.4/0.86 (C7/7-H).

GHMBC ([D₆]-Benzol, 100.6 MHz/400.1 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 146.9/4.92$ (C4/5-H), 146.9/4.20 (C4/5-H'), 146.9/2.75 (C4/6-H), 122.8/4.92 (Cp' ipso/5-H), 122.8/4.20 (Cp' ipso/5-H'), 44.9/0.86 (C6/7-H), 10.4/2.75 (C7/6-H).

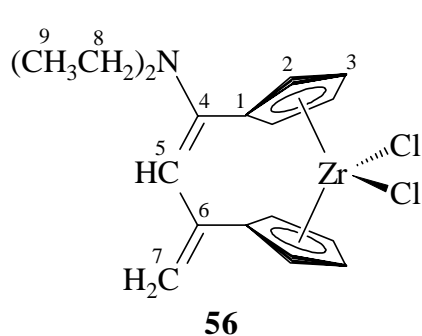
Elementaranalyse: C₂₂H₃₂Cl₂N₂Zr, M = 470.51

berechnet:	C: 54.30	H: 6.63	N: 5.76
gefunden:	C: 54.02	H: 7.19	N: 5.91

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3093$ (m), 2971 (s), 2932 (m), 2873 (m), 1595 (m), 1552 (vs), 1470 (m), 1452 (m), 1403 (m), 1381 (s), 1352 (vs), 1281 (m), 1073 (m), 1054 (s), 1034 (m), 891 (m), 805 (s), 734 (s), 649 (m).

Smp: 142°C

Folgeprodukt von **55** bei längerer Lagerung unter Argon bei Raumtemperatur (drei Wochen bei Raumtemperatur 50 % Umsatz):



¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): $\delta = 6.52$, 5.83 (je m, je 4H, Cp'), 5.44 (ps, 1H, 5-H), 4.83 (m, 1H, 7-H), 4.75 (m, 1H, 7-H'), 2.55 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4H, 8-H), 0.71 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, 9-H).

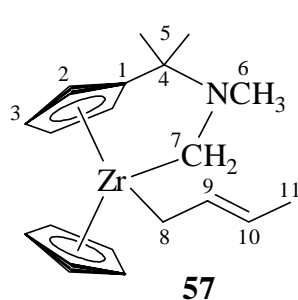
8 Reaktion von (Butadien)magnesium mit aminosubstituierten Zirconocenen

8.1 Reaktion von (Butadien)magnesium mit $[\eta^5\text{-(1-N,N-Dimethylamino-1-methylethyl)cyclopentadienyl}](\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{dichlorozirconium}$, Darstellung von Zirconocen 57

In ein Schlenkgefäß werden 600 mg (1.59 mmol) $[\eta^5\text{-(1-N,N-Dimethylamino-1-methylethyl)cyclopentadienyl}](\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{dichlorozirconium}$ (**51**) und 370 mg (1.66 mmol) (Butadien)magnesium (**12**) eingewogen. Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Mischung mit entsprechend gekühltem Toluol ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) versetzt. Die Reaktionssuspension wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur aufgewärmt. Anschließend wird das entstandene Magnesiumchlorid über Celite abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrates wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Man erhält das Produkt als braunes Öl.

$[\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NZr}]$, $M = 360.65$

Ausbeute: 498 mg (1.38 mmol, 87 %)



$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 200.1 MHz, 300 K): $\delta = 5.48, 5.31$ (je m, je 1H, Cp'), 5.16 (s, 5H, Cp), 5.02 (m, 1H, Cp'), 4.64 (br m, 1H, 9-H), 4.63 (br m, 1H, Cp'), 2.48 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.7\text{ Hz}$, 1H, 7-H), 2.35 (s, 3H, 6-H), 1.96 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.7\text{ Hz}$, 1H, 7-H'), 1.73 (m, 1H, 8-H), 1.73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0\text{ Hz}$, 3H, 11-H), 1.60 (m, 1H, 8-H'), 1.25 (s, 3H, 5-H), 1.17 (s, 3H, 5'-H). 10-H ist nicht zu beobachten.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 298 K): $\delta = 5.48, 5.30$ (je m, je 1H, Cp'), 5.15 (s, 5H, Cp), 5.01 (m, 1H, Cp'), 4.65 (br s, 1H, 9-H), 4.62 (br s, 1H, Cp'), 3.46 (br s, 1H, 10-H), 2.48 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.8\text{ Hz}$, 1H, 7-H), 2.36 (s, 3H, 6-H), 2.00 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.8\text{ Hz}$, 1H, 7-H'), 1.75 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 4.8\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 10.5\text{ Hz}$, 1H, 8-H), 1.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0\text{ Hz}$, 3H, 11-H), 1.61 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 4.8\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 10.5\text{ Hz}$, 1H, 8-H'), 1.22 (s, 3H, 5-H), 1.17 (s, 3H, 5'-H).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 253 K): $\delta = 5.37, 5.16$ (je m, je 1H, Cp'), 5.00 (s, 5H, Cp), 4.88 (m, 1H, Cp'), 4.44 (dt, $^3J_{\text{HH, trans}} = 16.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 10.5\text{ Hz}$, 1H, 9-H), 4.38 (ps, 1H, Cp'), 3.26 (dq, $^3J_{\text{HH, trans}} = 16.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.0\text{ Hz}$, 1H, 10-H), 2.44 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.5\text{ Hz}$, 1H, 7-H), 2.34 (s, 3H, 6-H), 1.94 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.5\text{ Hz}$, 1H, 7-H'), 1.66 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 4.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 10.5\text{ Hz}$, 1H, 8-H), 1.62 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0\text{ Hz}$, 3H, 11-H), 1.50 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 4.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 10.5\text{ Hz}$, 1H, 8-H'), 1.17 (s, 3H, 5-H), 1.12 (s, 3H, 5'-H).

¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 246K): δ = 5.36, 5.14 (je m, je 1H, Cp'), 4.99 (s, 5H, Cp), 4.86 (m, 1H, Cp'), 4.43 (dt, ³J_{HH, trans} = 16.0 Hz, ³J_{HH} = 10.5 Hz, 1H, 9-H), 4.36 (ps, 1H, Cp'), 3.26 (dq, ³J_{HHtrans} = 16.0 Hz, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 1H, 10-H), 2.44 (d, ²J_{HH} = 10.8 Hz, 1H, 7-H), 2.36 (s, 3H, 6-H), 1.95 (d, ²J_{HH} = 10.8 Hz, 1H, 7-H'), 1.67 (dd, ²J_{HH} = 4.0 Hz, ³J_{HH} = 10.5 Hz, 1H, 8-H), 1.64 (d, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 3H, 11-H), 1.49 (dd, ²J_{HH} = 4.0 Hz, ³J_{HH} = 10.5 Hz, 1H, 8-H'), 1.18 (s, 3H, 5-H), 1.14 (s, 3H, 5'-H).

¹³C{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 150.8 MHz, 298 K): δ = 108.4 (¹J_{CH} = 175 Hz, Cp'), 105.2 (¹J_{CH} = 173 Hz, Cp), 103.6 (¹J_{CH} = 173 Hz, Cp'), 98.0 (¹J_{CH} = 171 Hz, Cp'), 97.8 (¹J_{CH} = 173 Hz, Cp'), 62.7 (¹J_{CH} = 125 Hz, ¹J_{CH} = 128 Hz, C7), 56.1 (C4), 46.0 (¹J_{CH} = 132 Hz, C6), 38.6 (¹J_{CH} = 147 Hz, ¹J_{CH} = 150 Hz, C8), 25.7 (¹J_{CH} = 126 Hz, C5'), 18.8 (¹J_{CH} = 127 Hz, C5), 17.6 (¹J_{CH} = 130 Hz, C11). Cp_{ipso}, C9 und C10 sind nicht zu beobachten.

¹³C{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, 150.8 MHz, 246 K): δ = 144.7 (Cp'_{ipso}), 121.1 (¹J_{CH} = 146 Hz, C9), 108.1 (¹J_{CH} = 174 Hz, Cp'), 104.9 (¹J_{CH} = 173 Hz, Cp), 101.2 (¹J_{CH} = 172 Hz, Cp'), 97.9 (¹J_{CH} = 173 Hz, Cp'), 97.4 (¹J_{CH} = 173 Hz, Cp'), 92.5 (¹J_{CH} = 148 Hz, C10), 62.8 (¹J_{CH} = 120 Hz, ¹J_{CH} = 129 Hz, C7), 55.9 (C4), 46.6 (¹J_{CH} = 132 Hz, C6), 38.3 (¹J_{CH} = 150 Hz, ¹J_{CH} = 151 Hz, C8), 26.7 (¹J_{CH} = 126 Hz, C5'), 18.0 (¹J_{CH} = 127 Hz, C5), 17.9 (¹J_{CH} = 130 Hz, C11).

1D-TOCSY ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 298 K): Einstrahlpunkt δ = 5.48 (Cp') : Sekundärsignale: δ = 5.30 (Cp'), 5.01 (Cp'), 4.62 (Cp'); Einstrahlpunkt δ = 5.30 (Cp') : Sekundärsignale: δ = 5.48 (Cp'), 5.01 (Cp'), 4.62 (Cp'); Einstrahlpunkt δ = 5.01 (Cp') : Sekundärsignale: δ = 5.48 (Cp'), 5.30 (Cp'), 4.62 (Cp'); Einstrahlpunkt δ = 4.65/4.62 (9-H/Cp') : Sekundärsignale: δ = 5.48 (Cp'), 5.30 (Cp'), 5.01 (Cp'), 3.46 (10-H), 1.75 (8-H), 1.67 (11-H), 1.61 (8-H'); Einstrahlpunkt δ = 3.46 (10-H) : Sekundärsignale: δ = 4.65 (9-H), 1.75 (8-H), 1.67 (11-H), 1.61 (8-H'); Einstrahlpunkt δ = 2.48 (7-H) : Sekundärsignal: δ = 2.00 (7-H'); Einstrahlpunkt δ = 1.75 (8-H) : Sekundärsignale: δ = 4.65 (9-H), 3.46 (10-H), 1.67 (11-H), 1.61 (8-H'); Einstrahlpunkt δ = 1.67 (11-H) : Sekundärsignale: δ = 4.65 (9-H), 3.46 (10-H), 1.75 (8-H), 1.61 (8-H'); Einstrahlpunkt δ = 1.61 (8-H') : Sekundärsignale: δ = 4.65 (9-H), 3.46 (10-H), 1.75 (8-H), 1.67 (11-H); Einstrahlpunkt δ = 1.22 (5-H) : Sekundärsignal: δ = 1.17 (5'-H).

1D-TOCSY ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 253 K): Einstrahlpunkt δ = 5.14 (Cp') : Sekundärsignale: δ = 5.36 (Cp'), 4.86 (Cp'), 4.36 (Cp'); Einstrahlpunkt δ = 4.44/4.36 (9-H/Cp') : Sekundärsignale: δ = 5.36 (Cp'), 5.14 (Cp'), 4.86 (Cp'), 3.26 (10-H), 1.66 (8-H), 1.62 (11-H), 1.50 (8-H'); Einstrahlpunkt δ = 3.26 (10-H) : Sekundärsignale: δ = 4.44 (9-H), 1.66 (8-H), 1.62 (11-H), 1.50 (8-H'); Einstrahlpunkt δ = 2.44 (7-H) : Sekundärsignal: δ = 1.94 (7-H'); Einstrahlpunkt δ = 1.50 (8-H') : Sekundärsignale: δ = 4.44 (9-H), 3.26 (10-H), 1.66 (8-H), 1.62 (11-H).

GHSQC ([D₈]-Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 108.4/5.48$ (Cp'/Cp'), 105.2/5.01 (Cp/Cp), 103.6/4.62 (Cp'/Cp'), 98.0/5.15 (Cp'/Cp'), 97.8/5.30 (Cp'/Cp'), 82.7/2.48 (C7/7-H), 82.7/2.00 (C7/7-H[⊖]), 46.0/2.36 (C6/6-H), 38.6/1.75 (C8/8-H), 38.6/1.61 (C8/8-H[⊖]), 25.7/1.17 (C5[⊖]/5[⊖]-H), 18.8/1.22 (C5/5-H), 17.6/1.67 (C11/11-H).

GHMBC ([D₈]-Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 82.7/2.36$ (C7/6-H), 56.1/2.36 (C4/6-H), 56.1/1.22 (C4/5-H), 56.1/1.17 (C4/5[⊖]-H), 25.7/1.22 (C5[⊖]/5-H), 18.8/1.17 (C5/5[⊖]-H).

GHSQC ([D₈]-Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 246 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 121.1/4.43$ (C9/9-H), 108.1/5.36 (Cp'/Cp'), 104.9/4.99 (Cp/Cp), 101.2/4.36 (Cp'/Cp'), 97.9/4.86 (Cp'/Cp'), 97.4/5.14 (Cp'/Cp'), 92.5/3.26 (C10/10-H), 62.8/2.44 (C7/7-H), 62.8/1.95 (C7/7-H[⊖]), 46.6/2.36 (C6/6-H), 38.3/1.67 (C8/8-H), 38.3/1.49 (C8/8-H[⊖]), 26.7/1.14 (C5[⊖]/5[⊖]-H), 18.0/1.18 (C5/5-H), 17.9/1.64 (C11/11-H).

GHMBC ([D₈]-Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 246 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 144.7 / 1.18$ (Cp'_{ipso}/5-H), 144.7 / 1.14 (Cp'_{ipso}/5-H[⊖]), 121.1/1.64 (C9/11-H), 92.5/1.64 (C10/11-H), 62.8/2.36 (C7/6-H), 55.9/2.44 (C4/7-H), 55.9/2.36 (C4/6-H), 55.9/1.95 (C4/7-H[⊖]), 55.9/1.18 (C4/5-H), 55.9/1.14 (C4/5[⊖]-H), 46.6/2.44 (C6/7-H), 46.6/1.95 (C6/7-H[⊖]), 26.7/1.18 (C5[⊖]/5-H), 18.0/1.14 (C5/5-H[⊖]).

Elementaranalyse: C₁₉H₂₇NZr, M = 360.65

berechnet:	C: 63.28	H: 7.55	N: 3.88
gefunden:	C: 62.19	H: 7.42	N: 3.75

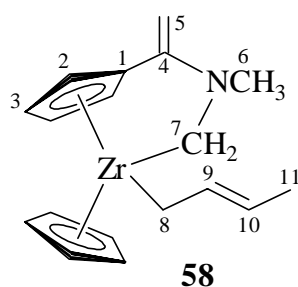
IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3090$ (w), 2967 (vs), 2932 (s), 2819 (m), 2777 (m), 2654 (vw), 1576 (vw), 1443 (s), 1372 (m), 1355 (m), 1283 (m), 1075 (m), 1017 (s), 969 (m), 799 (vs), 696 (m) cm⁻¹.

8.2 Reaktion von (Butadien)magnesium mit [η^5 -(1-N,N-Dimethylaminoethenyl)cyclopentadienyl]-(η^5 -cyclopentadienyl)dichlorozirconium, Darstellung von Zirconocen 58

Die Darstellung erfolgt analog zur Darstellung von Verbindung **57** mit 700 mg (2.03 mmol) [η^5 -(1-N,N-Dimethylaminoethenyl)cyclopentadienyl]-(η^5 -cyclopentadienyl)dichlorozirconium (**52**) und 460 mg (2.06 mmol) (Butadien)magnesium (**12**). Es wird ein braunes Öl isoliert.

[C₁₈H₂₃NZr, M = 344.61]

Ausbeute: 496 mg (1.44 mmol, 71 %)



$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 200.1 MHz, 300 K): $\delta = 5.38$ (m, 2H, Cp'), 5.05 (m, 1H, Cp'), 5.02 (s, 5H, Cp), 4.58 (m, 1H, Cp'), 4.50 (m, 1H, 9-H), 4.05 (s, 1H, 5-H), 3.86 (s, 1H, 5-H'), 3.21 (m, 1H, 10-H), 2.83 (s, 3H, 6-H), 2.73 (d, $^2J_{\text{HH}} = 9.8$ Hz, 1H, 7-H), 2.22 (d, $^2J_{\text{HH}} = 9.8$ Hz, 1H, 7-H'), 1.80 (m, 1H, 8-H), 1.55 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 3H, 11-H), 1.46 (m, 1H, 8-H').

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 298 K): $\delta = 5.31$, 5.21, 4.99 (je m, je 1H, Cp'), 4.95 (s, 5H, Cp), 4.43 (m, 1H, Cp'), 4.39 (dt, $^3J_{\text{HH, trans}} = 16.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, 1H, 9-H), 3.88 (s, 1H, 5-H), 3.27 (s, 1H, 5-H'), 3.12 (m, $^3J_{\text{HH, trans}} = 16.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 1H, 10-H), 2.73 (s, 3H, 6-H), 2.62 (d, $^2J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, 1H, 7-H), 2.12 (d, $^2J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, 1H, 7-H'), 1.72 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, 1H, 8-H), 1.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 1H, 11-H), 1.41 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, 1H, 8-H').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.8 MHz, 298 K): $\delta = 152.1$ (C4), 133.7 (Cp' ipso), 120.8 ($^1J_{\text{CH}} = 158$ Hz, C9), 106.8 ($^1J_{\text{CH}} = 173$ Hz, Cp'), 105.2 ($^1J_{\text{CH}} = 170$ Hz, Cp), 104.9 ($^1J_{\text{CH}} = 176$ Hz, Cp'), 100.9 ($^1J_{\text{CH}} = 170$ Hz, Cp'), 100.0 ($^1J_{\text{CH}} = 173$ Hz, Cp'), 93.5 ($^1J_{\text{CH}} = 153$ Hz, C10), 79.6 ($^1J_{\text{CH}} = 161$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 157$ Hz, C5), 61.7 ($^1J_{\text{CH}} = 128$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 130$ Hz, C7), 45.3 ($^1J_{\text{CH}} = 133$ Hz, C6), 39.4 ($^1J_{\text{CH}} = 154$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 147$ Hz, C8), 17.8 ($^1J_{\text{CH}} = 128$ Hz, C11).

1D-TOCSY ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 298 K): Einstrahlpunkt $\delta = 5.31$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.21$ (Cp'), 4.99 (Cp'), 4.43 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 5.21$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.31$ (Cp'), 4.99 (Cp'), 4.43 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 4.99$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.31$ (Cp'), 5.21 (Cp'), 4.43 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 4.43$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.31$ (Cp'), 5.21 (Cp'), 4.99 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 4.43/4.39$ (9-H/Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.31$ (Cp'), 5.21 (Cp'), 4.99 (Cp'), 3.12 (10-H), 1.72 (8-H), 1.48 (11-H), 1.41 (8-H'); Einstrahlpunkt $\delta = 1.48$ (11-H) : Sekundärsignale: $\delta = 4.39$ (9-H), 3.12 (10-H), 1.72 (8-H), 1.41 (8-H'); Einstrahlpunkt $\delta = 2.62$ (7-H) : Sekundärsignal: $\delta = 2.12$ (7-H').

GHSQC ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 120.8/4.39$ (C9/9-H), 106.8/4.43 (Cp'/Cp'), 105.2/4.95 (Cp/Cp), 104.9/5.31 (Cp'/Cp'), 100.9/4.99 (Cp'/Cp'), 100.0/5.21 (Cp'/Cp'), 93.5/3.12 (C10/10-H), 79.6/3.88 (C5/5-H), 79.6/3.27 (C5/5-H'), 61.7/2.62 (C7/7-H), 61.7/2.12 (C7/7-H'), 45.3/2.73 (C6/6-H), 39.4/1.72 (C8/8-H), 39.4/1.41 (C8/8-H'), 17.8/1.48 (C11/11-H).

GHMBC ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 152.1/3.88$ (C4/5-H), 152.1/3.27 (C4/5-H'), 152.1/2.73 (C4/6-H), 152.1/2.12 (C4/7-H'), 133.7/3.88 (Cp' ipso/5-H), 133.7/3.27 (Cp' ipso/5-H'), 120.8/1.48 (C9/11-H), 93.5/1.48 (C10/11-H).

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NZr}$, $M = 344.61$

berechnet:	C: 62.74	H: 6.73	N: 4.06
gefunden:	C: 62.60	H: 7.48	N: 3.56

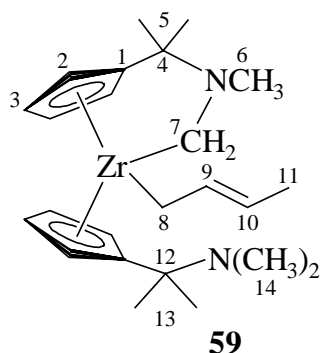
IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2965 (m), 2382 (m), 1699 (w), 1652 (m), 1635 (w), 1559 (s), 1457 (m), 1262 (s), 1102 (w), 1019 (s), 806 (vs), 730 (m) cm^{-1} .

8.3 Reaktion von (Butadien)magnesium mit Bis- $[\eta^5\text{-}(1\text{-dimethylamino-1-methylethenyl})\text{cyclopentadienyl}]$ dichlorozirconium, Darstellung von Zirconocen **59**

Die Reaktion erfolgt analog zur Darstellung von Verbindung **57** mit 110 mg (0.24 mmol) Bis- $[\eta^5\text{-}(1\text{-dimethylamino-1-methylethenyl})\text{cyclopentadienyl}]$ dichlorozirconium (**54**) und 60 mg (0.27 mmol) (Butadien)magnesium (**12**). Es wird ein gelbbraunes Öl isoliert.

$[\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Zr}]$, $M = 445.80$

Ausbeute: 76.0 mg (0.17 mmol, 69 %)



$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = 5.52 (m, 1H, Cp'), 4.60 (m, 2H, Cp'), 5.38 (m, 1H, Cp'), 5.26 (m, 1H, Cp'), 5.19 (m, 1H, Cp'), 5.08 (br s, 1H, Cp'), 4.92 (br s, 2H, Cp' und 9-H), 3.90 (br s, 1H, 10-H), 2.39 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz, 1H, 7-H), 2.29 (s, 3H, 6-H), 1.96 (s, 6H, 14-H), 1.82 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz, 1H, 7-H'), 1.74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 1H, 11-H), 1.56, 1.45 (je m, je 1H, 8-H und 8-H'), 1.23 (s, 3H, 13-H), 1.21 (s, 3H, 13'-H), 1.18 (s, 6H, 5-H und 5'-H).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 298 K): δ = 5.43 (m, 1H, Cp'), 5.35 (m, 1H, Cp'), 5.29 (m, 2H, Cp'), 5.18 (m, 1H, Cp'), 5.07 (m, 1H, Cp'), 4.98 (br s, 1H, Cp'), 4.74 (br s, 2H, Cp' und 9-H), 3.79 (br s, 1H, 10-H), 2.34 (d, $^2J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 1H, 7-H), 2.22 (s, 3H, 6-H), 1.92 (d, $^2J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 1H, 7-H'), 1.89 (s, 6H, 14-H), 1.65 (m, 2H, 11-H und 8-H), 1.43 (m, je 1H, 8-H'), 1.22 (s, 3H, 13-H), 1.19 (s, 3H, 13'-H), 1.12 (s, 3H, 5-H), 1.10 (s, 3H, 5'-H).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 233K): δ = 5.35 (m, 1H, Cp'), 5.26 (m, 2H, Cp'), 5.21 (m, 1H, Cp'), 5.15 (m, 1H, Cp'), 4.97 (m, 1H, Cp'), 4.66 (m, 1H, Cp'), 4.48 (m, 1H, Cp'), 4.48 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 16.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, 1H, 9-H), 3.54 (m, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 16.2$ Hz, 1H, 10-H), 2.42 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, 1H, 7-H), 2.35 (s, 3H, 6-H), 1.94 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, 1H, 7-H'), 1.92 (s, 6H, 14-H), 1.70 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1H, 11-H), 1.62, 1.44 (je dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, je 1H, 8-H und 8-H'), 1.24 (s, 3H, 13-H), 1.21 (s, 3H, 13'-H), 1.20 (s, 3H, 5-H), 1.14 (s, 3H, 5'-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.8 MHz, 233 K): $\delta = 142.6$ (Cp'_{ipso}), 123.6 (Cp'_{ipso}), 120.2 (C9), 109.3 (Cp'), 107.7 (Cp'), 105.5 (Cp'), 103.9 (Cp'), 103.7 (Cp'), 101.8 (Cp'), 100.2 (C10), 99.2 (Cp'), 88.1 (Cp'), 64.9 (C7), 56.4 (C12), 55.8 (C4), 46.2 (C6), 39.1 (C14), 37.2 (C8), 27.5 (C13), 26.0 ($\text{C5}'$), 23.4 ($\text{C13}'$), 18.6 (C5), 17.95 (C11).

1D-TOCSY ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 298 K): **A:** Einstrahlpunkt $\delta = 5.18$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.43$ (Cp'), 5.29 (Cp'), 4.98 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 2.34$ (7-H) : Sekundärsignale: $\delta = 1.92$ (7-H'); Einstrahlpunkt $\delta = 1.65$ (11-H, 8-H) : Sekundärsignale: $\delta = 4.74$ (9-H), 3.79 (10-H), 1.43 (8-H').

1D-TOCSY ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 233K): **A:** Einstrahlpunkt $\delta = 5.35$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.21$ (Cp'), 5.15 (Cp'), 4.48 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 5.15$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.35$ (Cp'), 5.21 (Cp'), 4.48 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 4.97$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.26$ (Cp'), 4.66 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 4.66$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.26$ (Cp'), 4.97 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 4.48$ (Cp' und 9-H) : Sekundärsignale: $\delta = 5.35$ (Cp'), 5.21 (Cp'), 5.15 (Cp'), 3.54 (10-H), 1.70 (11-H), 1.62, 1.44 (8-H, 8-H'); Einstrahlpunkt $\delta = 3.54$ (10-H) : Sekundärsignale: $\delta = 4.48$ (9-H), 1.70 (11-H), 1.62, 1.44 (8-H, 8-H'); Einstrahlpunkt $\delta = 2.42$ (7-H) : Sekundärsignale: $\delta = 1.94$ (7-H'); Einstrahlpunkt $\delta = 1.70$ (11-H) : Sekundärsignale: $\delta = 4.48$ (9-H), 3.54 (10-H), 1.62, 1.44 (8-H, 8-H'); Einstrahlpunkt $\delta = 1.44$ (8-H) : Sekundärsignale: $\delta = 4.48$ (9-H), 3.54 (10-H), 1.70 (11-H), 1.62 (8-H').

GCOSY ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 400.14 MHz, 298 K): $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 5.35/5.21$ (Cp'/Cp'), 5.35/5.15 (Cp'/Cp'), 5.35/4.48 (Cp'/Cp'), 5.26/4.97 (Cp'/Cp'), 5.26/4.66 (Cp'/Cp'), 5.21/5.35 (Cp'/Cp'), 5.21/5.15 (Cp'/Cp'), 5.21/4.48 (Cp'/Cp'), 5.15/5.35 (Cp'/Cp'), 5.15/5.21 (Cp'/Cp'), 5.15/4.48 (Cp'/Cp'), 4.97/5.26 (Cp'/Cp'), 4.97/4.66 (Cp'/Cp'), 4.66/5.26 (Cp'/Cp'), 4.66/4.97 (Cp'/Cp'), 4.48/5.35 (Cp'/Cp'), 4.48/5.21 (Cp'/Cp'), 4.48/5.15 (Cp'/Cp'), 4.48/3.54 (9-H/10-H), 4.48/1.62, 1.44 (9-H/8-H, 8-H'), 3.54/4.48 (10-H/9-H), 3.54/1.70 (10-H/11-H), 2.42/1.94 (7-H/7-H'), 1.94/2.42 (7-H'/7-H), 1.70/3.54 (11-H/10-H), 1.62, 1.44/4.48 (8-H, 8-H'/9-H).

GHSQC ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 233 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 120.2/4.48$ (C9/9-H), 109.3/4.66 (Cp'/Cp'), 107.7/5.26 (Cp'/Cp'), 105.5/4.97 (Cp'/Cp'), 103.9/5.35 (Cp'/Cp'), 103.7/5.26 (Cp'/Cp'), 101.8/4.48 (Cp'/Cp'), 100.2/3.54 (C10/10-H), 99.2/5.15 (Cp'/Cp'), 88.1/5.21 (Cp'/Cp'), 64.9/2.42 (C7/7-H), 64.9/1.94 (C7/7-H'), 46.2/2.35 (C6/6-H), 39.1/1.92 (C14/14-H), 37.2/1.62 (C8/8-H), 27.5/1.24 (C13/13-H), 26.0/1.14 ($\text{C5}'/5'\text{-H}$), 23.4/1.21 ($\text{C13}'/13'\text{-H}$), 18.6/1.20 (C5/5-H), 17.95/1.70 (C11/11-H).

GHMBC ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 233 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 142.6/1.24$ ($\text{Cp}'_{\text{ipso}}/13\text{-H}$), 142.6/1.21 ($\text{Cp}'_{\text{ipso}}/13\text{-H}'$), 123.6/5.26 ($\text{Cp}'_{\text{ipso}}/\text{Cp}'$), 123.6/1.21 ($\text{Cp}'_{\text{ipso}}/5\text{-H}$), 123.6/1.14

(Cp'_{ipso}/5-H⁻), 120.2/1.70 (C9/11-H), 100.2/1.70 (C10/11-H), 64.9/2.35 (C7/6-H), 56.4/1.92 (C12/14-H), 56.4/1.24 (C12/13-H), 56.4/1.21 (C12/13-H⁻), 55.8/2.35 (C4/6-H), 55.8/1.21 (C4/5-H), 55.8/1.14 (C4/5-H⁻), 46.2/2.34 (C6/7-H), 46.2/1.94 (C6/7-H⁻).

Elementaranalyse: C₂₄H₃₈N₂Zr, M = 445.80

berechnet:	C: 64.66	H: 8.59	N: 6.28
gefunden:	C: 64.51	H: 7.86	N: 6.28

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2972 (s), 2935 (s), 2863 (m), 2819 (m), 2777 (m), 1604 (vw), 1495 (m), 1460 (w), 1375 (m), 1357 (m), 1259 (m), 1159 (m), 1133 (m), 1079 (m), 1046 (s), 969 (w), 855 (w), 801 (vs), 731 (s), 695 (m) cm⁻¹.

8.4 Darstellung von (Butadien)[η^5 -(1-N,N-diethylamino)ethenyl-cyclopentadienyl]-(η^5 -cylopentadienyl)zirconium **60**

Analog zur Darstellung von Verbindung **57** erfolgt die Umsetzung von 400 mg (1.03 mmol) [η^5 -(1-N,N-Diethylamino)ethenyl-cyclopentadienyl](η^5 -cylopentadienyl)dichlorozirconium (**53**) mit 320 mg (1.44 mmol) (Butadien)magnesium (**12**). Es wird ein rotbraunes Öl isoliert. Das Produkt liegt in drei Isomeren vor.

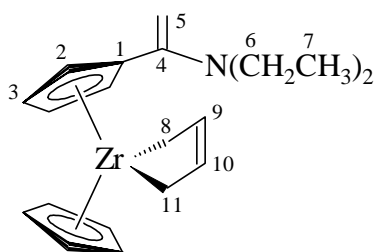
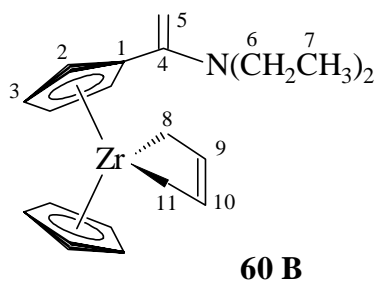
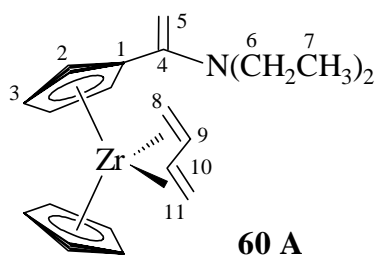
[C₂₀H₂₇NZr, M = 372.66]

Ausbeute: 350 mg (0.94 mmol, 90%)

trans-Isomer A : cis-Isomer B1 : cis-Isomer B2 = 7 : 8 : 5²⁹ (die Integrale der Isomere werden wie im Verhältnis 1:1:1 angegeben)

¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K): δ = **A**: δ = 5.50 - 4.50 (m, 4H, Cp', überlagert von Isomeren **B**), 5.08 (s, 5H, Cp), 4.97 (s, 1H, 5-H), 4.30 (s, 1H, 5-H⁻), 3.33 (m, 2H, 8-H, 11-H), 2.82 (m, 2H, 9-H, 10-H), 2.87 (q, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 4H, 6-H), 1.16 (m, 2H, 8-H⁻, 11-H⁻), 0.99 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 6H, 7-H); **B**: δ = 5.50 - 4.50 (m, 4H, Cp', überlagert von Isomer **A**), 5.37 (br s, 5H, Cp), 4.85 (m, 2H, 9-H, 10-H), 4.87 (br s, 1H, 5-H), 4.24 (br s, 1H, 5-H⁻), 2.87 (q, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 4H, 6-H), 0.99 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 6H, 7-H); die Signale für 8-H und 11-H sind für das Isomer **B** nicht beobachtbar.

¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 298 K): **A**: δ = 5.33 (m, 1H, Cp'), 5.15 (m, 1H, Cp'), 5.11 (m, 1H, Cp'), 4.95 (s, 5H, Cp), 4.87 (s, 1H, 5-H), 4.21 (s, 1H, 5-H⁻), 4.18 (m, 1H, Cp'), 3.16 (m, 2H, 8-H, 11-H), 3.02, 2.89 (je m, je 1H, 9-H, 10-H), 2.84 (q, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 4H, 6-H), 1.28, 1.14 (je m, je 1H, 8-H⁻, 11-H⁻), 0.89 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 6H, 7-H); **B**: δ = 5.27 (br, 5H, Cp), 4.90 (br, 2H, Cp'), 4.76 (br, 2H, Cp'), 4.68 (br, 1H, 5-H), 4.15 (br, 1H, 5-H⁻), 2.94 (q,



$^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, 6-H), 0.74 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz 6H, 7-H); die Signale für das Butadien liegen als breite Resonanzen vor, überlagert von anderen Signalen bei: 2.94 (m, 2H, 9-H, 10-H), 2.73 (m, 2H, 8-H, 11-H), 0.88 (m, 2-H, 8-H, 11-H).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 233 K): **A**: $\delta = 5.48$ (m, 1H, Cp'), 5.24 (m, 1H, Cp'), 5.10 (m, 1H, Cp'), 4.92 (s, 5H, Cp), 4.80 (s, 1H, 5-H), 4.18 (s, 1H, 5-H), 3.72 (m, 1H, Cp'), 3.28, 3.23 (je m, je 1H, 8-H, 11-H), 3.10, 2.85 (je m, je 1H, 9-H und 10-H), 2.81 (m, 4H, 6-H), 1.36, 1.13 (je m, je 1H, 8-H, 11-H), 0.86 (m, 6H, 7-H); **B**: $\delta = 5.86$ (m, 2H, Cp'), 5.50 (s, 5H, Cp_{B1}), 5.05 (m, 4H, Cp'), 5.04 (s, 1H, 5-H_{B1}), 4.97 (s, 5H, Cp_{B2}), 4.95 (s, 1H, 5-H_{B2}), 4.83 (m, 2H, 9-H_{B1}, 10-H_{B1}), 4.80 (m, 2H, Cp'), 4.73 (m, 2H, 9-H_{B2}, 10-H_{B2}), 4.28 (s, 1H, 5-H_{B1}), 4.27 (s, 1H, 5-H_{B2}), 3.37 (m, 4H, 8-H_{B1, B2}, 11-H_{B1, B2}), 2.81 (m, 8H, 6-H), 0.86 (m, 12H, 7-H), -0.51 (m, 2H, 8-H_{B2}, 11-H_{B2}), -0.67 (m, 2H, 11-H_{B1}, 8-H_{B1}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.8 MHz, 298 K): **A**: $\delta = 150.1$ (C4), 112.1 (Cp'_{ipso}), 104.5 (Cp'), 100.8 (Cp), 99.9 (Cp'), 98.0 (Cp'), 97.6 (Cp'), 97.3, 97.0 (C9, C10, $^1J_{\text{CH}} = 158$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 144$ Hz), 94.0 (C5, $^1J_{\text{CH}} = 158$ Hz), 61.6, 60.8 (C8, C11), 44.0 (C6, $^1J_{\text{CH}} = 132$ Hz), 11.6 (C7, $^1J_{\text{CH}} = 126$ Hz); **B**: $\delta = 112.6$ (Cp), 93.5 (C5, $^1J_{\text{CH}} = 160$ Hz), 46.0 (C6, $^1J_{\text{CH}} = 137$ Hz), 11.6 (C7, $^1J_{\text{CH}} = 128$ Hz). Die anderen C-Atome des **B**-Isomers sind nicht beobachtbar.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.8 MHz, 233 K): **A**: $\delta = 149.5$ (C4), 115.4 (Cp'_{ipso}), 106.4 (Cp'), 101.2 (Cp), 99.5 (Cp'), 98.4 (Cp'), 97.6, 97.3 (C9, C10), 97.0 (Cp'), 94.2 (C5), 61.9, 60.4 (C8, C11), 43.8 (C6), 11.5 (C7); **B**: $\delta = 150.6$ (C4_{B2}), 150.0 (C4_{B1}), 120.7 (Cp'_{ipso, B1}), 116.5 (Cp'_{ipso, B2}), 112.6 (C9_{B1}, C10_{B1}), 112.4 (C9_{B2}, C10_{B2}), 108.3 (Cp'), 105.2 (Cp_{B1}), 101.84 (Cp_{B2}), 101.7 (Cp'), 100.0 (Cp'), 99.8 (Cp'), 95.1 (C5_{B1}), 93.8 (C5_{B2}), 51.8 (C8_{B2}, C11_{B2}), 51.8 (C8_{B1}, C11_{B1}), 43.8 (C6), 11.5 (C7).

1D-TOCSY ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 298 K): **A**: Einstrahlpunkt $\delta = 1.28$ (8-H, 11-H) : Sekundärsignale: $\delta = 3.16$ (8-H, 11-H), 3.02, 2.89 (9-H, 10-H), 1.14 (11-H, 8-H) ; Einstrahlpunkt $\delta = 1.14$ (11-H, 8-H) : Sekundärsignale: $\delta = 3.16$ (8-H, 11-H), 3.02, 2.89 (9-H, 10-H), 1.28 (8-H, 11-H); Einstrahlpunkt $\delta = 0.89$ (7-H) : Sekundärsignale: $\delta = 2.84$ (6-H); **B**: Einstrahlpunkt $\delta = 2.94$ (6-H, 9-H, 10-H) : Sekundärsignale: $\delta = 2.73$ (8-H, 11-H),

²⁹ Die exakte Zuordnung von Isomer **B1** und **B2** wurde nicht getroffen.

0.88 (8-H', 11-H'), 0.74 (7-H); Einstrahlpunkt $\delta = 0.74$ (7-H) : Sekundärsignale: $\delta = 2.94$ (6-H).

1D-TOCSY ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 233 K): **A**: Einstrahlpunkt $\delta = 5.48$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.24$ (Cp'), 5.10 (Cp'), 3.72 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 5.24$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.48$ (Cp'), 5.10 (Cp'), 3.72 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 3.72$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.48$ (Cp'), 5.24 (Cp'), 5.10 (Cp'); **B**: Einstrahlpunkt $\delta = 5.86$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.05$ (Cp'), 4.80 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 4.80, 4.73$ (Cp' und 9-H_{B2}, 10-H_{B2}) : Sekundärsignale: $\delta = 5.86$ (Cp'), 5.05 (Cp'), 4.83 (9-H_{B1}, 10-H_{B1}), 3.37 (8-H_{B1, B2}, 11-H_{B1, B2}), -0.51 (8-H_{B2}, 11-H_{B2}), -0.67 (8-H_{B1}, 11-H_{B1}); Einstrahlpunkt $\delta = -0.51$ (8-H_{B2}, 11-H_{B2}) : Sekundärsignale: $\delta = 4.83$ (9-H_{B1}, 10-H_{B1}), 4.73 (9-H_{B2}, 10-H_{B2}), 3.37 (8-H_{B1, B2}, 11-H_{B1, B2}), -0.67 (8-H_{B1}, 11-H_{B1}); Einstrahlpunkt $\delta = -0.67$ (8-H_{B1}, 11-H_{B1}) : Sekundärsignale: $\delta = 4.83$ (9-H_{B1}, 10-H_{B1}), 4.73 (9-H_{B2}, 10-H_{B2}), 3.37 (8-H_{B1, B2}, 11-H_{B1, B2}), -0.51 (8-H_{B2}, 11-H_{B2}).

GHSQC ([D₈]-Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 298 K): **A**: $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 104.5/5.15$ (Cp'/Cp'), 100.8/4.95 (Cp/Cp), 99.9/5.33 (Cp'/Cp'), 98.0/4.18 (Cp'/Cp'), 97.6/5.11 (Cp'/Cp'), 97.3/3.02, 97.0/2.89 (C9, C10/9-H, 10-H), 94.0/4.87 (C5/5-H), 94.0/4.21 (C5/5-H'), 61.6/3.16, 60.8/1.14 (C8, C11/8-H, 11-H), 44.0/2.84 (C6/6-H), 11.6/0.89 (C7/7-H), **B** $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 112.6/5.27$ (Cp/Cp), 93.5/4.68 (C5/5-H), 93.5/4.15 (C5/5-H'), 46.0/2.94 (C6/6-H), 11.6/0.74 (C7/7-H).

GHMBC ([D₈]-Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 298 K): **A**: $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 150.1/4.87$ (C4/5-H), 150.1/4.21 (C4/5-H'), 150.1/2.84 (C4/6-H), 112.1/4.87 (Cp'_{ipso}/5-H), 112.1/4.21 (Cp'_{ipso}/5-H), 44.0/0.89 (C6/7-H), 11.6/2.84 (C7/6-H); **B**: $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 46.0/0.74$ (C6/7-H), 11.6/2.94 (C7/6-H).

GHSQC ([D₈]-Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 233 K): **A**: $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 106.4/5.10$ (Cp'/Cp'), 101.2/4.92 (Cp/Cp), 99.5/5.48 (Cp'/Cp'), 98.4/5.24 (Cp'/Cp'), 97.6/3.10, 97.3/2.85 (C9, C10/ 9-H, 10-H), 97.0/3.72 (Cp'/Cp'), 94.2/4.80 (C5/5-H), 94.2/4.18 (C5/5-H'), 61.9/3.23, 1.13 (C8 oder C11/8-H, 8-H' oder 11-H, 11-H'), 60.4/3.28, 1.36 (C11 oder C8/ 11-H, 11-H' oder 8-H, 11-H'), 43.8/2.81 (C6/6-H), 11.5/0.86 (C7/7-H); **B**: $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 112.6/4.83$ (C9_{B1}, C10_{B1}/9-H_{B1}, 10-H_{B1}), 112.4/4.73 (C9_{B2}, C10_{B2}/9-H_{B2}, 10-H_{B2}), 108.3/5.86 (Cp'/Cp'), 105.2/5.50 (Cp_{B1}/Cp_{B1}), 101.84/4.97 (Cp_{B2}/Cp_{B2}), 101.7/5.05 (Cp'/Cp'), 100.0/5.05 (Cp'/Cp'), 99.8/4.80 (Cp'/Cp'), 95.1/5.04 (C5_{B1}/5-H_{B1}), 95.1/4.28 (C5_{B1}/5-H_{B1}'), 93.8/4.95 (C5_{B2}/5-H_{B2}), 93.8/4.27 (C5_{B2}/5-H_{B2}'), 51.8/3.37 (C8_{B2}, C11_{B2}/8-H_{B2}, 11-H_{B2}), 51.8/-0.51 (C8_{B2}, C11_{B2}/8-H_{B2}', 11-H_{B2}'), 51.8/3.37 (C8_{B1}, C11_{B1}/8-H_{B1}, 11-H_{B1}), 51.8/-0.67 (C8_{B1}, C11_{B1}/8-H_{B1}', 11-H_{B1}'), 43.8/2.81 (C6/6-H), 11.5/0.86 (C7/7-H).

GHMBC ($[D_8]$ -Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 233 K): **A**: $\delta^{13}C / \delta^1H = 149.5/4.80$ (C4/5-H), 149.5/4.18 (C4/5-H $\bar{}$), 149.5/2.81 (C4/6-H), 115.4/4.80 (Cp' $_{ipso}$ /5-H), 115.4/4.18 (Cp' $_{ipso}$ /5-H $\bar{}$), 43.8/0.86 (C6/7-H), 11.5/2.81 (C7/6-H); **B**: $\delta^{13}C / \delta^1H = 150.6/4.27$ (C4 $_{B2}$ /5-H $_{B2}$), 150.6/2.81 (C4 $_{B2}$ /6-H), 150.6/4.28 (C4 $_{B1}$ /5-H $_{B1}$), 150.0/2.81 (C4 $_{B1}$ /6-H), 120.7/5.04 (Cp' $_{ipso, B1}$ /5-H $_{B1}$), 120.7/4.28 (Cp' $_{ipso, B1}$ /5-H $_{B1}$), 116.5/4.95 (Cp' $_{ipso, B2}$ /5-H $_{B2}$), 116.5/4.27 (Cp' $_{ipso, B2}$ /5-H $_{B2}$), 43.8/0.86 (C6/7-H), 11.5/2.81 (C7/6-H).

Elementaranalyse: C₂₀H₂₇NZr, M = 372.66

berechnet:	C: 64.46	H: 7.30	N: 3.76
gefunden:	C: 62.80	H: 8.08	N: 3.56

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3087$ (w), 2966 (s), 2928 (m), 2870 (m), 1699 (vw), 1598 (m), 1553 (m), 1495 (w), 1447 (m), 1378 (m), 1282 (m), 1261 (s), 1093 (s), 1019 (vs), 800 (vs), 731 (m) cm⁻¹.

8.5 Darstellung von (Butadien)-bis- $[\eta^5$ -(1-diethylamino)ethenyl-cyclopentadienyl]-zirconium **61**

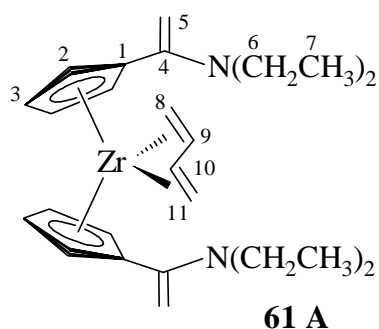
Die Darstellung erfolgt analog zur Darstellung von Verbindung **57** mit 803 mg (1.65 mmol) Bis- $[\eta^5$ -(1-dimethylamino-1-methylethenyl)cyclopentadienyl]dichlorozirconium (**55**) und 367 mg (1.65 mmol) Butadienmagnesium (**12**). Es wird ein rotbraunes Öl isoliert.

[C₂₆H₃₈N₂Zr, M = 469.82]

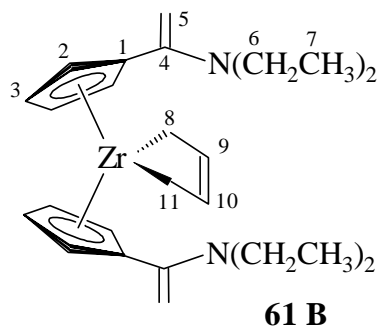
Ausbeute: 690 mg (1.47 mmol, 89%)

trans-Isomer: A : cis-Isomer: B = 2 : 5 (die Integrale der Isomere werden wie im Verhältnis 1:1 angegeben)

¹H-NMR ($[D_6]$ -Benzol, 200.1 MHz, 300 K): **A**: $\delta = 5.61$ (m, 2H, Cp', überlagert von Cp' $_{B}$), 5.32, 5.24, 4.22 (je m, je 2H, Cp'), 5.05 (s, 2H, 5-H), 4.34 (s, 2H, 5-H $\bar{}$), 3.31 (m, 2H, 8-H, 11-H), 3.19 (m, 2H, 9-H, 10-H), 2.96 (m, 8H, 6-H), 1.39 (m, 2H, 8-H $\bar{}$, 11-H $\bar{}$), 1.01 (m, 12H, 7-H); **B**: $\delta = 5.76$ (br, 4H, Cp'), 5.11 (br, 4H, Cp'), 4.87 (br s, 2H, 5-H), 4.28 (br s, 2H, 5-H $\bar{}$), 2.96 (m, 8H, 6-H), 1.01 (m, 12H, 7-H). Die Signale für die Butadiengruppe sind in der cis-Verbindung nicht zu beobachten.



$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 298 K): **A**: $\delta = 5.67$, 5.24, 5.12 (je m, je 2H, Cp'), 4.95 (s, 2H, 5-H), 4.25 (s, 2H, 5-H'), 4.10 (m, 2H, Cp'), 3.20 (m, 2H, 8-H, 11-H), 3.11 (m, 2H, 9-H, 10-H), 2.91 (m, 8H, 6-H), 1.29 (m, 2H, 8-H', 11-H'), 0.94 (m, 12H, 7-H); **B**: $\delta = 5.66$ (br, 4H, Cp'), 5.02 (br, 4H, Cp'), 4.77 (br, 2H, 5-H), 4.19 (br, 2H, 5-H'), 2.88 (m, 8H, 6-H), 0.86 (m, 12H, 7-H). 8-H und 9-H sind nicht beobachtbar.



$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 213 K): **A**: $\delta = 5.91$, 5.34 (je m, je 2H, Cp'), 5.13 (s, 2H, 5-H), 5.05 (m, 2H, Cp'), 4.34 (s, 2H, 5-H'), 3.61 (m, 2H, Cp'), 3.32 (m, 2H, 8-H, 11-H), 3.20 (m, 2H, 9-H, 10-H), 2.81, 2.99 (je m, je 4H, 6-H, 6'-H), 1.31 (m, 2H, 8-H', 11-H'), 0.97, 0.94 (je m, je 6H, 7-H, 7'-H). **B**: $\delta = 6.22$, 5.27 (je m, je 2H, Cp'), 5.05 (s, 1H, 5-H), 4.91 (m, 2H, Cp'), 4.82 (m, 2H, 9-H, 10-H), 4.77 (s, 1H, 5-H), 4.75 (m, 2H, Cp'), 4.33 (s, 1H, 5-H'), 4.22 (s, 1H, 5-H'), 3.38 (m, 2H, 8-H, 11-H), 2.95, 2.80 (je m, je 4H, 6-H, 6'-H), 0.94, 0.93 (m, 12H, 7-H, 7'-H), -0.46 (m, 2H, 8-H', 11-H').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.8 MHz, 298 K): **A**: $\delta = 150.3$ (C4), 119.0 (Cp'_{ipso}), 105.9 ($^1J_{\text{CH}} = 175$ Hz, Cp'), 101.7 ($^1J_{\text{CH}} = 175$ Hz, Cp'), 99.8 ($^1J_{\text{CH}} = 178$ Hz, Cp'), 99.4 ($^1J_{\text{CH}} = 175$ Hz, Cp'), 94.0 ($^1J_{\text{CH}} = 159$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 159$ Hz, C5), 63.2 ($^1J_{\text{CH}} = 158$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 148$ Hz, C8, C11), 43.8 ($^1J_{\text{CH}} = 134$ Hz, C6), 11.8 ($^1J_{\text{CH}} = 117$ Hz, C7). C8 und C9 sind nicht beobachtbar. **B**: $\delta = 102.3$ ($^1J_{\text{CH}} = 175$ Hz, Cp'), 92.9 ($^1J_{\text{CH}} = 159$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 157$ Hz, C5). Die anderen C-Atome sind nicht zu beobachten für das Isomer **B**.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.8 MHz, 213 K): **A**: $\delta = 150.0$ (C4), 124.9 (Cp'_{ipso}), 106.7 (Cp'), 101.5 (Cp'), 99.7 (Cp'), 99.6 (Cp'), 98.6, 98.0 (C9, C10), 94.0 (C5), 62.5, 51.8 (C8, C11), 43.4, 43.3 (C6, C6'), 11.7, 11.6 (C7, C7'). **B**: $\delta = 150.8$ (C4), 149.4 (C4), 116.1 (Cp'_{ipso}), 116.0 (Cp'_{ipso}), 112.6 (C9, C10), 110.9 (Cp'), 102.4 (Cp'), 101.0 (Cp'), 99.0 (Cp'), 93.1 (C5), 92.4 (C5), 49.2 (C8, C11), 43.2, 43.1 (C6, C6'), 11.8, 11.7 (C7, C7').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.8 MHz, 213 K): **A**: $\delta = 150.0$ (C4), 124.9 (Cp'_{ipso}), 106.7 (Cp'), 101.5 (Cp'), 99.7 (Cp'), 99.6 (Cp'), 98.6, 98.0 (C9, C10), 94.0 (C5), 62.5, 51.8 (C8, C11), 43.4, 43.3 (C6, C6'), 11.7, 11.6 (C7, C7'). **B**: $\delta = 150.8$ (C4), 149.4 (C4), 116.1 (Cp'_{ipso}), 116.0 (Cp'_{ipso}), 112.6 (C9, C10), 110.9 (Cp'), 102.4 (Cp'), 101.0 (Cp'), 99.0 (Cp'), 93.1 (C5), 92.4 (C5), 49.2 (C8, C11), 43.2, 43.1 (C6, C6'), 11.8, 11.7 (C7, C7').

1D-TOCSY ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 298 K): **A**: Einstrahlpunkt $\delta = 5.67$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.24$ (Cp'), 5.12 (Cp'), 4.10 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 5.12$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.67$ (Cp'), 5.24 (Cp'), 4.10 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 4.10$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.67$ (Cp'), 5.24 (Cp'), 5.12 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 3.20$ (8-H, 11-H) : Sekundärsignale: $\delta = 3.11$ (9-H, 10-H), 1.29 (8-H', 11-H'), Einstrahlpunkt $\delta = 3.11$ (9-H, 10-H) : Sekundärsignale: $\delta = 3.20$ (8-H, 11-H), 1.29 (8-H', 11-H'); Einstrahlpunkt $\delta = 2.91$ (6-H) : Sekundärsignal: $\delta = 0.94$ (7-H); Einstrahlpunkt $\delta = 1.29$ (8-H', 11-H') :

Sekundärsignale: $\delta = 3.20$ (8-H, 11-H), 3.11 (9-H, 10-H); **B**: Einstrahlpunkt $\delta = 5.02$ (Cp') :
 Sekundärsignal: $\delta = 5.67$ (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 2.85$ (6-H) : Sekundärsignal: $\delta = 0.86$
 (7-H).

1D-TOCSY ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 213 K):**A**: Einstrahlpunkt $\delta = 5.91$ (Cp') :
 Sekundärsignale: $\delta = 5.34$ (Cp'), 5.05 (Cp'), 3.61 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 5.13$ (5-H) :
 Sekundärsignal: $\delta = 4.34$ (5-H'); Einstrahlpunkt $\delta = 5.05$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.91$
 (Cp'), 5.34 (Cp'), 3.61 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 3.61$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.91$ (Cp'),
 5.34 (Cp'), 5.05 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 3.20$ (9-H, 10-H) : Sekundärsignale: $\delta = 3.32$ (8-H,
 11-H), 1.31 (8-H', 11-H'); Einstrahlpunkt $\delta = 1.31$ (8-H, 11-H) : Sekundärsignale: $\delta = 3.32$
 (8-H, 11-H), 3.20 (9-H, 10-H); **B** : Einstrahlpunkt $\delta = 6.22$ (Cp') : Sekundärsignal: $\delta = 4.91$
 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 6.22$ (Cp') : Sekundärsignal: $\delta = 4.75$ (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 4.82$
 (9-H, 10-H) : Sekundärsignale: $\delta = 3.38$ (8-H, 10-H), -0.46 (8-H', 11-H'); Einstrahlpunkt $\delta =$
 4.75 (Cp') : Sekundärsignal: $\delta = 6.22$ (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 3.38$ (8-H, 11-H) :
 Sekundärsignale: $\delta = 4.82$ (9-H, 10-H), -0.46 (8-H', 11-H'); Einstrahlpunkt $\delta = 2.88, 2.80$
 (6-H, 6'-H) : Sekundärsignal: $\delta = 0.94, 0.93$ (7-H, 7'-H); Einstrahlpunkt $\delta = -0.46$ (8-H, 11-H)
 : Sekundärsignale: $\delta = 4.82$ (9-H, 10-H), 3.38 (8-H', 11-H').

GCOSY ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 298 K): **A**: $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 5.67/5.24$ (Cp'/Cp'), 5.67/5.21
 (Cp'/Cp'), 5.67/4.10 (Cp'/Cp'), 5.24/5.67 (Cp'/Cp'), 5.24/5.21 (Cp'/Cp'), 5.24/4.10
 (Cp'/Cp'), 5.21/5.67 (Cp'/Cp'), 5.21/5.24 (Cp'/Cp'), 5.21/4.10 (Cp'/Cp'), 4.10/5.67
 (Cp'/Cp'), 4.10/5.24 (Cp'/Cp'), 4.10/5.21 (Cp'/Cp'), 3.20/3.11 (8-H, 11-H/9-H, 10-H),
 3.20/1.29 (8-H, 11-H/8-H', 11-H'), 3.11/3.20 (9-H, 10-H/8-H, 11-H), 3.11/1.29 (9-H, 10-H/8-
 H', 11-H'), 1.29/3.20 (8-H', 11-H'/8-H, 11-H), 1.29/3.11 (8-H', 11-H'/9-H, 10-H), 2.91/0.94
 (6-H/7-H), 0.94/2.91 (7-H/6-H). **B**: $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 2.85/0.86$ (7-H/6-H), 0.86/2.85 (6-H/7-H).

GCOSY ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 213 K): **A**: $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 5.91/5.34$ (Cp'/Cp'), 5.91/5.05
 (Cp'/Cp'), 5.91/3.61 (Cp'/Cp'), 5.34/5.91 (Cp'/Cp'), 5.34/5.05 (Cp'/Cp'), 5.34/3.61
 (Cp'/Cp'), 5.13/4.34 (5-H/5-H'), 5.05/5.91 (Cp'/Cp'), 5.05/5.34 (Cp'/Cp'), 5.05/3.61
 (Cp'/Cp'), 4.34/5.13 (5-H'/5-H), 3.61/5.91 (Cp'/Cp'), 3.61/5.34 (Cp'/Cp'), 3.61/5.05
 (Cp'/Cp'), 3.32/3.20 (8-H, 11-H/9-H, 10-H), 3.32/1.31 (8-H, 11-H/8-H', 11-H'), 3.20/3.32 (9-
 H, 10-H/8-H, 11-H), 3.20/1.31 (9-H, 10-H/8-H', 11-H'), 2.99, 2.81/0.97, 0.94 (6-H, 6'-H/7-H,
 7'-H), 1.31/3.32 (8-H', 11-H'/8-H, 11-H), 1.31/3.20 (8-H', 11-H'/9-H, 10-H), 0.97, 0.94/2.99,
 2.81 (7-H, 7'-H/6-H, 6'-H). **B**: $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 6.22/4.91$ (Cp'/Cp'), 5.27/4.75 (Cp'/Cp'),
 5.05/4.33 (5-H/5-H'), 4.91/6.22 (Cp'/Cp'), 4.82/3.38 (9-H, 10-H/8-H, 11-H), 4.82/-0.46 (9-H,
 10-H/8-H', 11-H'), 4.77/4.22 (5-H/5-H'), 4.33/5.05 (5-H'/5-H), 4.22/4.77 (5-H'/5-H),
 3.38/4.82 (8-H, 11-H/9-H, 10-H), 3.38/-0.46 (8-H, 11-H/8-H', 11-H'), 2.88, 2.80/0.94, 0.93
 (6-H, 6'-H/7-H, 7'-H), 0.94, 0.93/2.88, 2.80 (7-H, 7'-H/6-H, 6'-H), -0.46/4.82 (8-H', 11-H'/9-
 H, 10-H), -0.46/3.38 (8-H', 11-H'/8-H, 11-H).

GHSQC ([D₈]-Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 298 K): **A:** $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 105.9/5.12$ (Cp'/Cp'), 101.7/5.67 (Cp'/Cp'), 99.8/5.24 (Cp'/Cp'), 99.4/4.10 (Cp'/Cp'), 94.0/4.95 (C5/5-H), 94.0/4.25 (C5/5-H'), 63.2/3.20 (C8, C11/ 8-H, 11-H), 63.2/1.29 (C8, C11/ 8-H', 11-H'), 43.8/2.91 (C6/6-H), 11.8/0.94 (C7/7-H). **B:** $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 102.3/5.02$ (Cp'/Cp'), 92.9/4.77 (C5/5-H), 92.9/4.19 (C5/5-H').

GHMBC ([D₈]-Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 298 K): **A:** $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 150.3/4.25$ (C4/5-H'), 150.3/2.91 (C4/6-H), 119.0/4.95 (Cp'_{ipso}/5-H), 119.0/4.25 (Cp'_{ipso}/5-H'), 43.8/0.94 (C6/7-H), 11.8/2.91 (C7/6-H).

GHSQC ([D₈]-Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 213 K): **A:** $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 106.7/5.05$ (Cp'/Cp'), 101.5/5.91 (Cp'/Cp'), 99.7/5.34 (Cp'/Cp'), 99.6/3.61 (Cp'/Cp'), 98.6/3.20 (C9,C10/9-H, 10-H), 94.0/5.13 (C5/5-H), 94.0/4.34 (C5/5-H'), 62.5/3.32 (C8, C11/ 8-H, 11-H), 62.5/1.31 (C8, C11/ 8-H', 11-H'), 43.3, 43.1/2.99, 2.81 (C6, C6'/6-H, 6'-H), 11.7, 11.6/0.97, 0.94 (C7, C7'/7-H, 7'-H). **B:** $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 112.6/4.82$ (C9, C10/ 9-H, 10-H), 110.9/6.22 (Cp'/Cp'), 102.4/4.91 (Cp'/Cp'), 99.0/5.27 (Cp'/Cp'), 93.1/ 4.77 (C5/5-H), 93.1/4.22 (C5/5-H'), 92.4/5.05 (C5/5-H), 92.4/4.33 (C5/5-H'), 49.2/3.38 (C8, C11/8-H, 11-H), 49.2/-0.46 (C8, C11/8-H, 11-H), 43.2, 43.1/2.88, 2.80 (C6, C6'/6-H, 6'-H), 11.8, 11.7/0.94, 0.93 (C7, C7'/7-H, 7'-H).

GHMBC ([D₈]-Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 213 K): **A:** $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 150.0/4.34$ (C4/5-H'), 150/2.81 (C4/6-H), 124.9/5.13 (Cp'_{ipso}/5-H), 124.9/4.34 (Cp'_{ipso}/5-H'), 43.1, 43.3/0.97, 0.94 (C6, C6'/7-H, 7'-H), 11.7, 11.8/2.99, 2.81 (C7, C7'/6-H, 6'-H). **B:** $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 150.8/5.05$ (C4/5-H), 150.8/4.33 (C4/5-H'), 150.8/2.95 (C4/6-H), 149.4/4.77 (C4/5-H), 149.4/4.22 (C4/5-H'), 149.4/2.80 (C4/6-H), 116.1/4.77 (Cp'_{ipso}/5-H), 116.1/4.33 (Cp'_{ipso}/5-H'), 116.0/5.05 (Cp'_{ipso}/5-H), 116.0/4.22 (Cp'_{ipso}/5-H'), 112.6/3.38 (C9, C10/8-H, 11-H), 43.2, 43.1/0.94, 0.93 (C6, C6'/7-H, 7'-H), 11.8, 11.7/2.88, 2.80 (C7, C7'/6-H, 6'-H).

Elementaranalyse: C₂₆H₃₈N₂Zr, M = 469.82

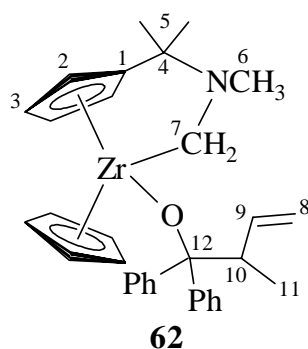
berechnet:	C: 66.47	H: 8.15	N: 5.96
gefunden:	C: 66.60	H: 8.04	N: 5.45

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3086$ (m), 3061 (m), 3027 (s), 2951 (m), 2921 (m), 2870 (m), 1942 (vw), 1858 (vw), 1604 (m), 1495 (s), 1460 (m), 1379 (w), 1258 (s), 1081 (s), 1030 (s), 801 (s), 729 (vs), 694 (s) cm⁻¹.

9 Insertionsreaktionen in das Metallocen 59

9.1 Insertionsreaktionen von Benzophenon in das Metallocen 59, Darstellung des Insertionsproduktes 62

20 mg (55 μmol) der Verbindung **57** werden mit 10 mg (55 μmol) Benzophenon in $[\text{D}_8]$ -Toluol bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ versetzt. Das gebildete Monoinsertionsprodukt wird NMR-spektroskopisch untersucht. Es werden zwei Diastereomere **A** : **B** im Verhältnis 3 : 2 beobachtet.²⁷



$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 298K): **A**: $\delta = 7.70\text{-}6.90$ (m, 10H, o-, m-, p-Ph überlagert vom Lösungsmittel und Isomer **B**), 5.99 (m, $^3J_{\text{HH}} = 6.0\text{ Hz}$ ³⁰, $^3J_{\text{HH, cis}} = 10.6\text{ Hz}$ ³², $^3J_{\text{HH, trans}} = 17.4\text{ Hz}$ ³², 1H, 9-H), 5.95 (m, 1H, Cp'), 5.53 (s, 5H, Cp), 5.35, 5.15 (je m, je 1H, Cp'), 4.97 (m, 2H, 8-H), 4.95 (m, 1H, Cp'), 3.28 (m, $^3J_{\text{HH}} = 6.0\text{ Hz}$ ³², $^4J_{\text{HH}} = 1.4\text{ Hz}$ ³², $^4J_{\text{HH}} = 1.4\text{ Hz}$ ³², 1H, 10-H), 2.77 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.3\text{ Hz}$, 1H, 7-H), 2.40 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.3\text{ Hz}$, 1H, 7-H'), 2.38 (s, 3H, 6-H), 1.41 (s, 3H, 5-H), 1.10 (s, 3H, 5-H'), 0.87

(d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 3H, 11-H); **B**: $\delta = 7.70\text{-}6.90$ (m, 10H, o-, m-, p-Ph überlagert vom Lösungsmittel und Isomer **A**), 5.96 (m, 1H, Cp'), 5.94 (m, $^3J_{\text{HH}} = 6.0\text{ Hz}$ ³², $^3J_{\text{HH, cis}} = 10.5\text{ Hz}$ ³², $^3J_{\text{HH, trans}} = 17.5\text{ Hz}$ ³², 1H, 9-H), 5.59 (m, 1H, Cp'), 5.52 (s, 5H, Cp), 5.18 (m, 1H, Cp'), 4.96 (m, 1H, Cp'), 4.89 (m, 2H, 8-H), 3.28 (m, $^3J_{\text{HH}} = 6.0\text{ Hz}$ ³², $^4J_{\text{HH}} = 1.0\text{ Hz}$ ³², $^4J_{\text{HH}} = 1.0\text{ Hz}$ ³², 1H, 10-H), 2.79 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.2\text{ Hz}$, 1H, 7-H), 2.43 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.2\text{ Hz}$, 1H, 7-H'), 2.36 (s, 3H, 6-H), 1.41 (s, 3H, 5-H), 1.11 (s, 3H, 5-H'), 0.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$, 3H, 11-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.8 MHz, 298K): **A** : $\delta = 150.2$ (Cp' ipso), 148.7 (Ph ipso), 146.2 (Ph ipso), 141.7 (C9), 130.2-124.9 (Ph, überlagert vom Lösungsmittel und Isomer **B**), 114.9 (C8), 112.3 (Cp'), 110.0 (Cp), 108.0 (Cp'), 105.4 (Cp'), 104.2 (Cp'), 89.4 (C12), 72.9 (C7), 57.1 (C4), 45.0 (C10), 43.7 (C6), 29.0 (C5), 15.1 (C11), 14.8 (C5'); **B** : $\delta = 150.2$ (Cp' ipso), 141.7 (C9), 137.6 (Ph ipso), 137.2 (Ph ipso), 130.2-124.9 (Ph, überlagert vom Lösungsmittel und Isomer **A**), 114.6 (C8), 112.2 (Cp'), 110.1 (Cp), 108.1 (Cp'), 105.5 (Cp'), 104.3 (Cp'), 89.5 (C12), 72.8 (C7), 57.1 (C4), 45.1 (C10), 43.7 (C6), 28.8 (C5), 16.2 (C11), 15.0 (C5').

1D-TOCSY ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 298K): Einstrahlpunkt $\delta = 5.99/5.96$ (9-H_A/Cp'_B) : Sekundärsignale: $\delta = 5.59$ (Cp'_B), 5.18 (Cp'_B), 4.97 (8-H_A), 4.96 (Cp'_B), 3.28 (10-H_A), 0.87 (11-H_A); Einstrahlpunkt $\delta = 5.99/5.96/5.95$ (9-H_A/Cp'_B/Cp'_A) : Sekundärsignale: $\delta = 5.59$ (Cp'_B), 5.35 (Cp'_A), 5.18 (Cp'_B), 5.15 (Cp'_A), 4.97 (8-H_A), 4.96 (Cp'_B), 4.95 (Cp'_A), 3.28

³⁰ Die Kopplungskonstanten sind HD-Experimenten entnommen.

(10-H_A), 0.87 (11-H_A); Einstrahlpunkt $\delta = 5.59$ (Cp'_B) : Sekundärsignale: $\delta = 5.96$ (Cp'_B), 5.18 (Cp'_B), 4.96 (Cp'_B); Einstrahlpunkt $\delta = 5.35$ (Cp'_A) : Sekundärsignale: $\delta = 5.95$ (Cp'_A), 5.15 (Cp'_A), 4.95 (Cp'_A); Einstrahlpunkt $\delta = 5.18/5.14$ (Cp'_B/Cp'_A) : Sekundärsignale: $\delta = 5.96$ (Cp'_B), 5.95 (Cp'_A), 5.59 (Cp'_B), 5.35 (Cp'_A), 4.96 (Cp'_B), 4.95 (Cp'_A); Einstrahlpunkt $\delta = 3.28$ (10-H_{A, B}) : Sekundärsignale: $\delta = 5.99$ (9-H_A), 5.94 (9-H_B), 4.97 (8-H_A), 4.89 (8-H_B), 0.98 (11-H_B), 0.87 (11-H_A); Einstrahlpunkt $\delta = 2.79/2.77$ (7-H_{A, B}) : Sekundärsignal: $\delta = 2.44/2.43$ (7⁻-H_{A, B}); Einstrahlpunkt $\delta = 1.10/1.11$ (5⁻-H_{A, B}) : Sekundärsignal: $\delta = 1.41$ (5-H_{A, B}); Einstrahlpunkt $\delta = 0.98$ (11-H_B) : Sekundärsignale: $\delta = 5.94$ (9-H_B), 4.89 (8-H_B), 3.28 (10-H_B); Einstrahlpunkt $\delta = 0.87$ (11-H_A) : Sekundärsignale: $\delta = 5.99$ (9-H_A), 4.97 (8-H_A), 3.28 (10-H_A).

GCOSY ([D₆]-Benzol, 599.9 MHz, 298K): **A**: $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 7.70\text{-}6.90/7.70\text{-}6.90$ (Ph/Ph), 5.99/4.97 (9-H/8-H), 5.99/3.28 (9-H/10-H), 5.99/0.87 (9-H/11-H), 5.95/5.35 (Cp'/Cp'), 5.96/5.15 (Cp'/Cp'), 5.95/4.95 (Cp'/Cp'), 5.35/5.95 (Cp'/Cp'), 5.35/5.15 (Cp'/Cp'), 5.35/4.95 (Cp'/Cp'), 5.15/5.95 (Cp'/Cp'), 5.15/5.35 (Cp'/Cp'), 5.15/4.95 (Cp'/Cp'), 4.97/5.99 (8-H/9-H), 4.97/3.28 (8-H/10-H), 4.97/0.87 (8-H/11-H), 4.95/5.95 (Cp'/Cp'), 4.95/5.35 (Cp'/Cp'), 4.95/5.15 (Cp'/Cp'), 3.28/5.99 (10-H/9-H), 3.28/4.97 (10-H/8-H), 3.28/0.87 (10-H/11-H), 2.77/2.40 (7-H/7⁻-H), 2.40/2.77 (7⁻-H/7-H), 1.41/1.10 (5-H/5⁻-H), 1.10/1.41 (5⁻-H/5-H), 0.87/5.99 (11-H/9-H), 0.87/4.97 (11-H/8-H), 0.87/3.28 (11-H/10-H); **B**: $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 7.70\text{-}6.90/7.70\text{-}6.90$ (Ph/Ph), 5.96/5.59 (Cp'/Cp'), 5.96/5.18 (Cp'/Cp'), 5.96/4.96 (Cp'/Cp'), 5.94/4.89 (9-H/8-H), 5.94/3.28 (9-H/10-H), 5.94/0.98 (9-H/11-H), 5.59/5.96 (Cp'/Cp'), 5.59/5.18 (Cp'/Cp'), 5.59/4.96 (Cp'/Cp'), 5.18/5.96 (Cp'/Cp'), 5.18/5.59 (Cp'/Cp'), 5.18/4.96 (Cp'/Cp'), 4.96/5.96 (Cp'/Cp'), 4.96/5.59 (Cp'/Cp'), 4.96/5.18 (Cp'/Cp'), 4.89/5.94 (8-H/9-H), 4.89/3.28 (8-H/10-H), 4.89/0.98 (8-H/11-H), 3.28/5.94 (10-H/9-H), 3.28/4.89 (10-H/8-H), 3.28/0.98 (10-H/11-H), 2.79/2.43 (7-H/7⁻-H), 2.43/2.79 (7⁻-H/7-H), 1.41/1.11 (5-H/5⁻-H), 1.11/1.41 (5⁻-H/5-H), 0.98/5.94 (11-H/9-H), 0.98/4.89 (11-H/19-H), 0.98/3.28 (11-H/10-H).

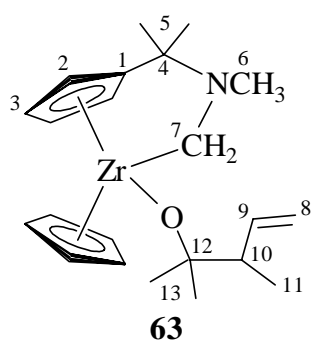
GHSQC ([D₈]-Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 298 K): **A**: $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 141.7/5.99$ (C9/9-H), 130.2-124.9/7.70-6.90 (Ph/Ph), 114.9/4.97 (C8/8-H), 112.3/5.95 (Cp'/Cp'), 110.0/5.53 (Cp/Cp), 108.0/5.35 (Cp'/Cp'), 105.4/4.95 (Cp'/Cp'), 104.2/5.15 (Cp'/Cp'), 72.9/2.77 (C7/7-H), 72.9/2.40 (C7/7-H⁻), 45.0/3.28 (C10/10-H), 43.7/2.38 (C6/6-H), 29.0/1.41 (C5), 15.1/0.87 (C11/11-H), 14.8/1.10 (C5⁻/5⁻-H); **B**: $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 141.7/5.94$ (C9/9-H), 130.2-124.9/7.70-6.90 (Ph/Ph), 114.6/4.89 (C8/8-H), 112.2/5.96 (Cp'/Cp'), 110.1/5.52 (Cp/Cp), 108.1/5.59 (Cp'/Cp'), 105.5/4.96 (Cp'/Cp'), 104.3/5.18 (Cp'/Cp'), 72.8/2.79 (C7/7-H), 72.8/2.43 (C7/7-H⁻), 45.1/3.28 (C10/10-H), 43.7/2.36 (C6/6-H), 28.8/1.41 (C5/5-H), 16.2/0.98 (C11/11-H), 15.0/1.11 (C5⁻/5⁻-H).

GHMBC ([D₈]-Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 298 K): **A**: $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 150.2/1.41$ (Cp'_{ipso}/5-H), 150.2/1.10 (Cp'_{ipso}/5⁻-H), 148.7/7.70-6.90 (Ph_{ipso}/Ph), 146.2/7.70-6.90 (Ph_{ipso}/

Ph), 141.7/4.97 (C9/8-H), 141.7/3.28 (C9/10-H), 141.7/0.87 (C9/11-H), 130.2-124.9/7.70-6.90 (Ph/Ph), 114.9/5.99 (C8/9-H), 114.9/3.28 (C8/10-H), 114.9/0.87 (C8/11-H), 89.4/7.70-6.90 (C12/Ph), 89.4/3.28 (C12/10-H), 89.4/0.87 (C12/11-H), 72.9/2.38 (C7/6-H), 57.1/2.77 (C4/7-H), 57.1/2.40 (C4/7'-H), 57.1/2.38 (C4/6-H), 57.1/1.41 (C4/5-H), 57.1/1.10 (C4/5'-H), 45.0/5.99 (C10/9-H), 45.0/4.97 (C10/8-H), 45.0/0.87 (C10/11-H), 43.7/2.77 (C6/7-H), 43.7/2.40 (C6/7'-H), 29.0/1.10 (C5/5'-H), 15.1/5.99 (C11/9-H), 15.1/4.97 (C11/8-H), 15.1/3.28 (C11/10-H), 14.8/1.41 (C5'/5-H); **B**: $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 150.2/1.41$ (Cp'_{ipso}/5-H), 150.2/1.11 (Cp'_{ipso}/5'-H), 141.7/4.89 (C9/8-H), 141.7/3.28 (C9/10-H), 141.7/0.98 (C9/11-H), 137.6/7.70-6.90 (Ph_{ipso}/Ph), 137.2/7.70-6.90 (Ph_{ipso}/Ph), 130.2-124.9/7.70-6.90 (Ph/Ph), 114.6/5.94 (C8/9-H), 114.6/3.28 (C8/10-H), 114.6/0.98 (C8/11-H), 110.1/5.52 (Cp/Cp), 89.5/7.70-6.90 (C12/Ph), 89.5/3.28 (C12/10-H), 89.5/0.98 (C12/11-H), 72.8/2.36 (C7/6-H), 57.1/2.79 (C4/7-H), 57.1/2.43 (C4/7'-H), 57.1/2.36 (C4/6-H), 57.1/1.41 (C4/5-H), 57.1/1.11 (C4/5'-H), 45.1/5.94 (C10/9-H), 45.1/4.89 (C10/8-H), 45.1/0.98 (C10/11-H), 43.7/2.79 (C6/7-H), 43.7/2.43 (C6/7'-H), 28.8/1.11 (C5/5'-H), 16.2/5.94 (C11/9-H), 16.2/4.89 (C11/8-H), 16.2/3.28 (C11/10-H), 15.0/1.41 (C5'/5-H).

9.2 Insertionsreaktion von Aceton in das Metallocen **59**, Darstellung von Insertionsprodukt **63**

16 mg (44 μmol) der Verbindung **57** werden mit 3 mg (52 μmol) Aceton in [D₈]-Toluol bei -20° C versetzt. Das gebildete Monoinsertionsprodukt wird NMR-spektroskopisch untersucht. Es werden zwei Diastereomere **A** : **B** im Verhältnis 1 : 1 beobachtet.²⁷



¹H-NMR ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 298K): **A**: $\delta = 6.01, 5.78, 5.37, 5.01$ (je m, je 1H, Cp', überlagert von Isomern **B**), 5.90 (m, 1H, 9-H), 5.67 (s, 5H, Cp), 4.96 (m, $^3J_{\text{HH, cis}} = 10.5 \text{ Hz}$ ³², 1H, 8-H), 4.92 (m, $^3J_{\text{HH, trans}} = 17.4 \text{ Hz}$ ³², 1H, 8-H'), 2.63 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.6 \text{ Hz}$, 1H, 7-H), 2.25 (s, 3H, 6-H), 2.21 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.6 \text{ Hz}$, 1H, 7-H'), 1.94 (m, 1H, 10-H), 1.34 (s, 3H, 5-H, überlagert von Isomer **B**), 1.08 (s, 3H, 5'-H, überlagert von Isomer **B**), 0.94 (m, 9H, 13-H, 13'-H, 11-H, überlagert von Isomer **B**). **B**: $\delta = 6.01, 5.78, 5.37, 5.01$ (je m, 1H, Cp', überlagert von Isomer **A**), 5.83 (m, 1H, 9-H), 5.66 (s, 5H, Cp), 4.97 (m, $^3J_{\text{HH, cis}} = 10.8 \text{ Hz}$ ³², 1H, 8-H), 4.92 (m, $^3J_{\text{HH, trans}} = 17.4 \text{ Hz}$ ³², 1H, 8-H'), 2.62 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.6 \text{ Hz}$, 1H, 7-H), 2.25 (s, 3H, 6-H), 2.21 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.6 \text{ Hz}$, 1H, 7-H'), 1.84 (m, 1H, 10-H), 1.34 (s, 3H, 5-H, überlagert von Isomer **A**), 1.08 (s, 3H, 5'-H, überlagert von Isomer **A**), 0.96 (m, 9H, 13-H, 13'-H, 11-H, überlagert von Isomer **A**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.8 MHz, 298K): **A** : $\delta = 150.3$ (Cp'_{ipso}), 142.9 (C9), 115.3 (C8), 114.0 (Cp'), 111.1 (Cp'), 109.7 (Cp), 107.1 (Cp'), 105.5 (Cp'), 80.6 (C12), 70.2 (C7), 57.3 (C4), 50.3 (C10), 44.0 (C6), 29.0 (C13), 28.9 (C13 '), 28.0 (C5), 16.0 (C5 '), 15.1 (C11). **B** : $\delta = 150.3$ (Cp'_{ipso}), 142.6 (C9), 115.3 (C8), 113.9 (Cp'), 111.0 (Cp'), 109.7 (Cp), 107.2 (Cp'), 105.5 (Cp'), 80.6 (C12), 70.2 (C7), 57.3 (C4), 50.2 (C10), 44.0 (C6), 29.0 (C13), 28.9 (C13 '), 28.1 (C5), 16.1 (C5 '), 14.9 (C11).

1D-TOCSY ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 298K): Einstrahlpunkt $\delta = 6.01$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.78$ (Cp'), 5.37 (Cp'), 5.01 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 5.37$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 6.01$ (Cp'), 5.78 (Cp'), 5.01 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 2.21$ ($7\text{-H}_{\text{A, B}}$) : Sekundärsignale: $\delta = 2.63$ ($7\text{-H}_{\text{A, B}}$); Einstrahlpunkt $\delta = 1.34$ (5-H) : Sekundärsignale: $\delta = 1.08$ (5 ' -H); Einstrahlpunkt $\delta = 0.94$ (13-H, 13 ' -H, 11- H_{A}) : Sekundärsignale: $\delta = 5.90$ (9- H_{A}), 4.94 (8- H_{A}), 1.94 (10- H_{A}); Einstrahlpunkt $\delta = 0.96$ (13-H, 13 ' -H, 11- H_{B}) : Sekundärsignale: $\delta = 5.83$ (9- H_{B}), 4.97 (8- H_{B}), 1.84 (10- H_{B}).

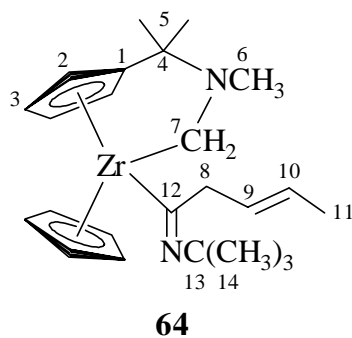
GCOSY ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 599.9 MHz, 298K): **A**: $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 6.01/5.78$ (Cp'/Cp'), 6.01/5.37 (Cp'/Cp'), 6.01/5.01 (Cp'/Cp'), 5.90/4.94 (9-H/8-H), 5.78/6.01 (Cp'/Cp'), 5.78/5.37 (Cp'/Cp'), 5.78/5.01 (Cp'/Cp'), 5.37/6.01 (Cp'/Cp'), 5.37/5.78 (Cp'/Cp'), 5.37/5.01 (Cp'/Cp'), 5.01/6.01 (Cp'/Cp'), 5.01/5.78 (Cp'/Cp'), 5.01/5.37 (Cp'/Cp'), 4.94/5.90 (8-H/9-H), 2.63/2.25 (7-H/6-H), 2.63/2.21 (7-H/7-H '), 2.25/2.63 (6-H/7-H), 2.25/2.21 (6-H/7-H '), 2.21/2.63 (7-H ' /7-H), 2.21/2.25 (7-H ' /6-H), 1.94/0.94 (10-H/11-H), 1.34/1.08 (5-H/5 ' -H), 1.08/1.34 (5 ' -H/5-H), 0.94/1.94 (11-H/10-H); **B**: $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 6.01/5.78$ (Cp'/Cp'), 6.01/5.37 (Cp'/Cp'), 6.01/5.01 (Cp'/Cp'), 5.83/4.97 (9-H/8-H), 5.78/6.01 (Cp'/Cp'), 5.78/5.37 (Cp'/Cp'), 5.78/5.01 (Cp'/Cp'), 5.37/6.01 (Cp'/Cp'), 5.37/5.78 (Cp'/Cp'), 5.37/5.01 (Cp'/Cp'), 5.01/6.01 (Cp'/Cp'), 5.01/5.78 (Cp'/Cp'), 5.01/5.37 (Cp'/Cp'), 4.97/5.83 (8-H/9-H), 2.62/2.25 (7-H/6-H), 2.62/2.21 (7-H/7-H '), 2.25/2.62 (6-H/7-H), 2.25/2.21 (6-H/7-H '), 2.21/2.62 (7-H ' /7-H), 2.21/2.25 (7-H ' /6-H), 1.84/0.96 (10-H/11-H), 1.34/1.08 (5-H/5 ' -H), 1.08/1.34 (5 ' -H/5-H), 0.96/1.84 (11-H/10-H).

GHSQC ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 298 K): **A**: $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 142.9/5.90$ (C9/9-H), 115.3/4.94 (C8/8-H), 114.0/6.01 (Cp'/Cp'), 111.1/5.78 (Cp'/Cp'), 109.7/5.67 (Cp/Cp), 107.1/5.01 (Cp'/Cp'), 105.5/5.37 (Cp'/Cp'), 70.2/2.63 (C7/7-H), 70.2/2.21 (C7/7-H '), 50.3/1.94 (C10/10-H), 44.0/2.25 (C6/6-H), 29.0, 28.9/0.94 (C13, C13 ' /13-H, 13 ' -H), 28.0/1.34 (C5/5-H), 16.0/1.08 (C5 ' /5 ' -H), 15.1/0.94 (C11/11-H). **B** : $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 142.6/5.83$ (C9/9-H), 115.3/4.97 (C8/8-H), 113.9/6.01 (Cp'/Cp'), 111.0/5.78 (Cp'/Cp'), 109.7/5.66 (Cp/Cp), 107.2/5.01 (Cp'/Cp'), 105.5/5.37 (Cp'/Cp'), 70.2/2.62 (C7/7-H), 70.2/2.21 (C7/7-H '), 50.2/1.84 (C10/10-H), 44.0/2.25 (C6/6-H), 29.0, 28.9/0.96 (C13, C13 ' /13-H, 13 ' -H), 28.1/1.34 (C5/5-H), 16.1/1.08 (C5 ' /5 ' -H), 14.9/0.96 (C11/11-H).

GHMBC ($[D_8]$ -Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 298 K): **A**: $\delta^{13}C / \delta^1H = 150.3/1.34$ (Cp'_{ipso}/5-H), 150.3/1.08 (Cp'_{ipso}/5⁻-H), 142.9/4.94 (C9/8-H), 142.9/1.94 (C9/10-H), 142.9/0.94 (C9/11-H), 115.3/5.90 (C8/9-H), 115.3/1.94 (C8/10-H), 80.6/1.94 (C12/10-H), 80.6/0.94 (C12/13-H, 13⁻-H), 70.2/2.25 (C7/6-H), 57.3/2.63 (C4/7-H), 57.3/2.25 (C4/6-H), 57.3/2.21 (C4/7-H⁻), 57.3/1.34 (C4/5-H), 57.3/1.08 (C4/5⁻-H), 50.3/5.90 (C10/9-H), 50.3/0.94 (C10/11-H, 13-H, 13⁻-H), 44.0/2.63 (C6/7-H), 44.0/2.21 (C6/7-H⁻), 29.0/0.94 (C13/13⁻-H), 28.9/0.94 (C13⁻/13-H), 28.0/1.08 (C5/5⁻-H), 16.0/1.34 (C5⁻/5-H). **B**: $\delta^{13}C / \delta^1H = 150.3/1.34$ (Cp'_{ipso}/5-H), 150.3/1.08 (Cp'_{ipso}/5⁻-H), 142.6/4.97 (C9/8-H), 142.6/1.84 (C9/10-H), 142.6/0.96 (C9/11-H), 115.3/5.83 (C8/9-H), 115.3/1.84 (C8/10-H), 80.6/1.84 (C12/10-H), 80.6/0.96 (C12/13-H, 13⁻-H), 70.2/2.25 (C7/6-H), 57.3/2.62 (C4/7-H), 57.3/2.25 (C4/6-H), 57.3/2.21 (C4/7-H⁻), 57.3/1.34 (C4/5-H), 57.3/1.08 (C4/5⁻-H), 50.2/5.83 (C10/9-H), 50.2/0.96 (C10/11-H, 13-H, 13⁻-H), 44.0/2.62 (C6/7-H), 44.0/2.21 (C6/7-H⁻), 29.0/0.96 (C13/13⁻-H), 28.9/0.96 (C13⁻/13-H), 28.1/1.08 (C5/5⁻-H), 16.1/1.34 (C5⁻/5-H).

9.3 Insertionsreaktion von *tert*-Butylisonitril in das Metallocen **59**, Darstellung von Insertionsprodukt **64**

20 mg (55.0 μ mol) der Verbindung **57** werden mit 8 μ l (11 mg, 0.13 mmol) *tert*-Butylisonitril in d_8 -Toluol bei -20 °C versetzt. Das gebildete Monoinsertionsprodukt wird NMR-spektroskopisch untersucht.



¹H-NMR ($[D_8]$ -Toluol, 599.9 MHz, 298K): $\delta = 5.74$ (m, $^3J_{HH, trans} = 15.2$ Hz ³², $^3J_{HH} = 7.0$ Hz ³², $^3J_{HH} = 7.0$ Hz ³², $^4J_{HH} = 1.8$ Hz ³², 1H, 9-H), 5.69, 5.21, 5.18, 4.71 (je m, je 1H, Cp'), 5.39 (m, 1H, 10-H), 5.33 (s, 5H, Cp), 3.21, 3.11 (je m, je $^3J_{HH} = 7.0$ Hz ³², $^2J_{HH} = 15.9$ Hz ³², je 1H, 8-H und 8-H⁻), 2.79 (d, $^2J_{HH} = 10.8$ Hz, 1H, 7-H), 2.45 (d, $^2J_{HH} = 10.8$ Hz, 1H, 7-H⁻), 2.36 (s, 3H, 6-H), 1.64 (dm, $^3J_{HH} = 9.0$ Hz, 3H, 11-H), 1.26 (s, 3H, 5-H), 1.26 (s, 3H, 5⁻-H), 1.10 (m, 9H, 14-H).

¹³C{¹H}-NMR ($[D_8]$ -Toluol, 150.8 MHz, 298K): $\delta = 236.9$ (C12), 147.6 (Cp'_{ipso}), 128.2 ($^1J_{CH} = 158$ Hz, C9), 126.6 ($^1J_{CH} = 160$ Hz, C10), 105.5 ($^1J_{CH} = 171$ Hz, Cp), 104.0, 103.8, 99.7, 98.9 ($^1J_{CH} = 175, 172, 172, 172$ Hz, Cp'), 61.9 ($^1J_{CH} = 122$ Hz, $^1J_{CH} = 119$ Hz, C7), 61.2 (C13), 56.9 (C4), 45.6 ($^1J_{CH} = 134$ Hz, C6), 40.7 ($^1J_{CH} = 135$ Hz, $^1J_{CH} = 137$ Hz, C8), 29.6 ($^1J_{CH} = 138$ Hz, C14), 26.2 ($^1J_{CH} = 122$ Hz, C5⁻), 18.9 ($^1J_{CH} = 128$ Hz, C5), 18.0 ($^1J_{CH} = 130$ Hz, C11).

1D-TOCSY ([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, 298K): Einstrahlpunkt $\delta = 5.21$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.69$ (Cp'), 5.18 (Cp'), 4.71 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 4.71$ (Cp') : Sekundärsignale: $\delta = 5.69$ (Cp'), 5.21 (Cp'), 5.18 (Cp'); Einstrahlpunkt $\delta = 3.21, 3.11$ (8-H, 8-H') : Sekundärsignale: $\delta = 5.74$ (9-H), 5.39 (10-H), 1.64 (11-H); Einstrahlpunkt $\delta = 2.79$ (7-H) : Sekundärsignale: $\delta = 2.45$ (7-H'); Einstrahlpunkt $\delta = 2.45$ (7-H') : Sekundärsignale: $\delta = 2.79$ (7-H); Einstrahlpunkt $\delta = 1.64$ (11-H) : Sekundärsignale: $\delta = 5.74$ (9-H), 5.39 (10-H), 3.21, 3.11 (8-H, 8-H').

GCOSY ([D₆]-Benzol, 599.9 MHz, 298K): $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 5.74/5.39$ (9-H/10-H), 5.74/3.21, 3.11 (9-H/8-H, 8-H'), 5.69/5.21, 5.18, 4.71 (Cp'/Cp'), 5.21/5.69, 5.18, 4.71 (Cp'/Cp'), 5.18/5.69, 5.21, 4.71 (Cp'/Cp'), 4.71/5.69, 5.21, 5.18 (Cp'/Cp'), 5.39/1.60 (10-H/11-H), 3.21, 3.11/5.74 (8-H, 8-H'/9-H), 3.21, 3.11/3.11, 3.21 (8-H, 8-H'/8-H', 8-H), 2.79/2.45 (7-H/7-H'), 2.45/2.79 (7-H'/7-H), 1.64/5.39 (11-H/10-H).

GHSQC ([D₈]-Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 128.2/5.74$ (C9/9-H), 126.6/5.39 (C10/10-H), 105.5/5.33 (Cp/Cp), 104.0/5.69 (Cp'/Cp'), 103.8/4.71 (Cp'/Cp'), 99.7/5.21 (Cp'/Cp'), 98.9/5.18 (Cp'/Cp'), 61.9/2.79 (C7/7-H), 61.9/2.45 (C7/7-H'), 45.6/2.36 (C6/6-H), 40.7/3.21, 3.11 (C8/8-H, 8-H'), 29.6/1.10 (C14/14-H), 26.2/1.26 (C5/5-H), 18.9/1.26 (C5'/5'-H), 18.0/1.64 (C11/11-H).

GHMBC ([D₈]-Toluol, 150.8 MHz/599.9 MHz, 298 K): $\delta^{13}\text{C} / \delta^1\text{H} = 236.9/3.21, 3.11$ (C12/8-H, 8-H'), 147.6/1.26, 1.26 (Cp'_{ipso}/5-H, 5'-H), 128.2/3.21, 3.11 (C9/8-H, 8-H'), 126.6/5.74 (C10/9-H), 61.9/2.36 (C7/6-H), 61.2/1.10 (C13/14-H), 56.9/2.79 (C4/7-H), 56.9/2.45 (C4/7-H'), 56.9/2.36 (C4/6-H), 56.9/1.26 (C4/5-H), 56.9/1.26 (C4/5'-H), 45.6/2.79 (C6/7-H), 45.6/2.45 (C6/7-H'), 26.2/1.26 (C5'/5'-H), 18.9/1.26 (C5/5'-H).

10 Polymerisationen

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Polymerisationen werden in einem 1l-Glasautoklaven der *Fa. Büchi* durchgeführt, der heiß zusammengebaut, evakuiert und mit Argon belüftet wird. Der Autoklav ist mit einem Rührer mit Magnetkupplung und einem Kryostaten verbunden, an dem die gewünschte Polymerisationstemperatur eingestellt wird. Die Polymerisationsreaktionen werden mit Metallocen/ $B(C_6F_5)_3$ -Katalysatorsystemen durchgeführt. Variiert werden zum einen der Metallocen-Katalysator, die Äquivalente an Aktivator Tris(pentafluorphenyl)boran und die Polymerisationstemperatur.

Es werden im Argongegenstrom 300 ml Toluol in den Autoklaven eingefüllt, das mit 0.5 ml Triisobutylaluminium als Wasserfänger versetzt wird. Anschließend wird der Autoklav auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Toluollösung wird unter Rühren (Rührerdrehzahl 800 U/min) mit Ethen (2 bar) gesättigt. Nach etwa 30 Minuten wird die Polymerisation durch Injektion einer Lösung des Metallocen/ $B(C_6F_5)_3$ -Katalysators (*in situ* generiert durch Lösen eines Gemenges des Metallocens und $B(C_6F_5)_3$ in Toluol) gestartet. Zum Abbrechen der Reaktion wird der Monomer-Druck abgelassen und vorsichtig mit 40 ml einer Mischung von Methanol und 2 N Salzsäure (1:1) versetzt. Man läßt noch etwa 30 Minuten bei Raumtemperatur rühren, um nicht umgesetztes Monomer aus der Lösung entweichen zu lassen. Anschließend werden 100 ml Wasser zugegeben. Polyethylen ist unter diesen Bedingungen unlöslich und kann durch Filtration und anschließendes Waschen mit jeweils 50 ml 2 N Salzsäure und Wasser isoliert werden. Anschließend wird das Polymer im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte der erhaltenen Polyethylene wurden durch Differential Scanning Calorimetry (s. Kapitel 1.2) ermittelt. Alle Proben wurden zunächst vollständig aufgeschmolzen, wieder abgekühlt und dann zur Ermittlung des Schmelzpunktes erneut erhitzt.

Metallocen/Tris(pentafluorphenyl)boran-Katalysatorsysteme

Die Polymerisation wird jedesmal mit 13 (bzw. 9) mg des jeweiligen Metallocens zusammen mit verschiedenen Äquivalenten Tris(pentafluorphenyl)boran und bei 2 bar Ethen-Überdruck durchgeführt. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 10.1, 10.2 und 10.3 zusammengefaßt. Die Aktivität a wird angegeben in $m(\text{kg Polymer}) / [n(\text{mol Kat.}) t(\text{h}) p(\text{bar Ethen})]$.³¹

³¹ m = Masse, n = Stoffmenge, t = Reaktionszeit, p = Reaktionsdruck des Monomeren

Tabelle 10.1: Ergebnisse der katalytischen Ethenpolymerisation bei 2 bar Ethen-Überdruck mit 13 mg Verbindung **57** als Katalysator und Tris(pentafluorphenyl)boran als Aktivator. Die Polymerisationsdauer beträgt jeweils ½ Stunde.

Nr.	m _{Kat} (n _{Kat}) / mg (µmol)	Äquivalente Aktivator	m _{Akt} (n _{Akt}) / mg (µmol)	T / °C	Auswaage Polymer / g	Aktivität a	Smp. / °C
1	13 (36.0)	1.1	20 (39.0)	25	11.29	314	128
2	13 (36.0)	2.1	40 (78.1)	25	29.40	817	127
3	13 (36.0)	5.1	100 (195.0)	25	17.20	478	127
4	13 (36.0)	1.1	20 (39.0)	60	0.79	22	127
5	13 (36.0)	1.1	20 (39.0)	10	18.4	511	126
6	13 (36.0)	1.1	20 (39.0)	0	7.24	201	126

Tabelle 10.2: Ergebnisse der katalytischen Ethenpolymerisation bei 2 bar Ethen-Überdruck mit Verbindung **58** als Katalysator und Tris(pentafluorphenyl)boran als Aktivator. Die Polymerisationsdauer beträgt jeweils ½ Stunde.

Nr.	m _{Kat} (n _{Kat}) / mg (µmol)	Äquivalente Aktivator	m _{Akt} (n _{Akt}) / mg (µmol)	T / °C	Auswaage Polymer / g	Aktivität a	Smp. / °C
1	13 (37.7)	1.1	21 (41.0)	25	13.24	351	128
2	9 (26.1)	2.1	28 (54.6)	25	14.96	573	127
3	9 (26.1)	5.1	70 (136.7)	25	8.38	321	127
4	9 (26.1)	1.1	15 (29.3)	60	9.58	367	129
5	9 (26.1)	1.1	15 (29.3)	10	0.86	33	127
6	9 (26.1)	1.1	15 (29.3)	0	4.35	167	127

Tabelle 10.3: Ergebnisse der katalytischen Ethenpolymerisation bei 2 bar Ethen-Überdruck mit Verbindung **60** als Katalysator und Tris(pentafluorphenyl)boran als Aktivator. Die Polymerisationsdauer beträgt jeweils ½ Stunde.

Nr.	m _{Kat} (n _{Kat}) / mg (µmol)	Äquivalente Aktivator	m _{Akt} (n _{Akt}) / mg (µmol)	T / °C	Auswaage Polymer / g	Aktivität a	Smp. / °C
1	13 (34.9)	1.1	20 (39.1)	25	20.29	581	126
2	13 (34.9)	2.1	40 (78.1)	25	23.23	666	127
3	13 (34.9)	5.0	100 (195.3)	25	16.68	478	126
4	13 (34.9)	1.1	20 (39.1)	60	2.15	62	126
5	13 (34.9)	1.1	20 (39.1)	10	6.20	178	126
6	13 (34.9)	1.1	20 (39.1)	0	0.40	11	126

Tabelle 10.4: Ergebnisse der katalytischen Ethenpolymerisation bei 2 bar Ethen-Überdruck mit Verbindung **59** als Katalysator und Tris(pentafluorphenyl)boran als Aktivator. Die Polymerisationsdauer beträgt jeweils ½ Stunde.

Nr.	m _{Kat} (n _{Kat}) / mg (μmol)	Äquivalente Aktivator	m _{Akt} (n _{Akt}) / mg (μmol)	T / °C	Auswaage Polymer / g	Aktivität a	Smp. / °C
1	13 (29.2)	1.1	16 (31.3)	25	0	-	-
2	13 (29.2)	5.1	85 (166.0)	25	0	-	-

Tabelle 10.5: Ergebnisse der katalytischen Ethenpolymerisation bei 2 bar Ethen-Überdruck mit Verbindung **61** als Katalysator und Tris(pentafluorphenyl)boran als Aktivator. Die Polymerisationsdauer beträgt jeweils ½ Stunde.

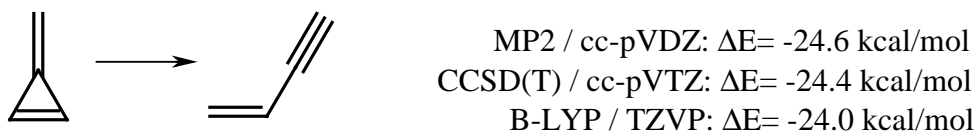
Nr.	m _{Kat} (n _{Kat}) / mg (μmol)	Äquivalente Aktivator	m _{Akt} (n _{Akt}) / mg (μmol)	T / °C	Auswaage Polymer / g	Aktivität a	Smp. / °C
1	13 (27.7)	1.1	15 (29.3)	25	0	-	-
2	13 (27.7)	5.1	80 (156.3)	25	0.70	25	129

Anhang

A Quantenchemische DFT-Rechnungen (nach *Christian Mück-Lichtenfeld*)

Um die vorausgegangene Hypothese des Methylencyclopropen-Bor-Betains **B** zu überprüfen, werden quantenchemische Rechnungen herangezogen. Insbesondere die Dichtefunktionaltheorie (DFT) hat in den letzten Jahren viele Beiträge zum Verständnis der Struktur und Reaktivität von Übergangsmetallverbindungen leisten können.

Zur Kalibrierung der verwendeten Methode wird die Isomerisierungsenergie der Umlagerung von Methylencyclopropen zum But-1-en-2-in auf verschiedenen theoretischen Niveaus ermittelt:



Da das Dichtefunktional B-LYP, das einen gradienten-korrigierten Austauschterm nach Becke¹ und das Korrelationsfunktional nach Lee, Yang und Parr² enthält, die Energie der Isomerisierungsreaktion sehr gut wiedergibt, wird es als Standard-Funktional in den folgenden Modellrechnungen verwendet. Die Verwendung des reinen Dichtefunktionals B-LYP erlaubt im Gegensatz zur populären B3-LYP-Methode die Anwendung der RI-Approximation,³ die eine schnellere Berechnung der Zweielektronen-Integrale unter geringer Fehlervergrößerung erlaubt. Die quantenchemischen Rechnungen werden mit dem Programm Turbomole durchgeführt.⁴

Für die Modellierung der Umlagerungsreaktion des Zirconocen-Borat-Betains **A** zum Methylencyclopropen-Komplex **B** wird zunächst ein kleiner Basissatz (SVP) verwendet, anschliessend erfolgt die vollständige Geometrieoptimierung der stationären Punkte mit einer TZVP-Basis an den Atomen des Kohlenstoffgerüsts und Bor, einer vergrößerten TZVPP-Basis für Zirconium und der kleineren SVP-Basis für die Atome der Pentafluorphenyl-Substituenten am Bor. In allen Fällen wird ein effektives Core-Potential (ECP) für Zirconium verwendet. Diese Basissatz-Kombination wird als Basis I bezeichnet.

Die röntgenkristallografisch charakterisierte Verbindung **A** wird zunächst mit der beschriebenen Methode theoretisch berechnet (**Abb. I**). Dabei findet man neben einer recht guten Übereinstimmung hinsichtlich der C-C- und Zr-C-Abstände eine in der Rechnung deutlich verlängerte C2-B-Bindung. Dies deutet darauf hin, dass die Koordinate der C-B-Bindung einen sehr flachen Potentialverlauf aufweist, was mit der leichten Abspaltung von BCF in Einklang steht.

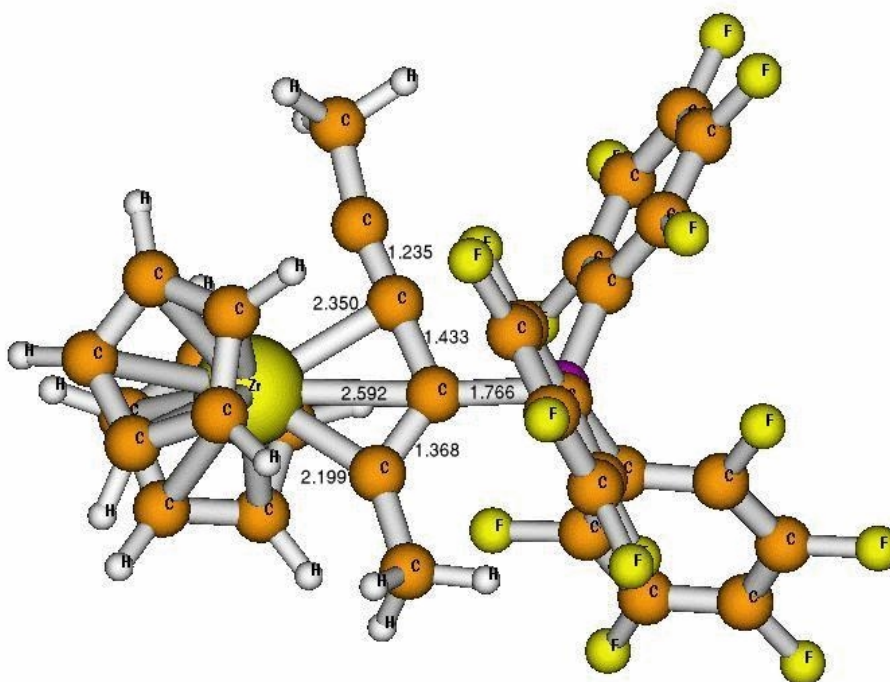


Abb. I: Berechnete Struktur (B-LYP/Basis I) des But-1-en-3-in-1-Zirconocen-Borats **A**. Bindungsabstände in Å.

Eine Zwischenstufe mit dem Methylcyclopropengerüst wird zwar als Energieminimum gefunden (**B**), jedoch ist die Umlagerung aus dem Enin-Betain **A** mit $+18.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ stark endotherm. Eine derartige, unsolvatisierte Zwischenstufe kommt als Intermediat der Reaktion nicht in Betracht, da diese Bildungsenergie zu hoch ist, um **B** auch in geringer Konzentration erwarten zu können.

Bei Betrachtung der Struktur (**Abb. II**) findet man, dass in der Tat ein planares, vierfach koordiniertes Kohlenstoffatom vorliegt. Der kurze Abstand zwischen Zirconium und dem Kohlenstoffatom C2 des Dreiringes und die verlängerte C-C-Bindung (1.527 Å , 7 pm länger als die geminale C-C-Bindung mit 1.455 Å) deuten darauf hin, dass die C-C- σ -Bindung das Übergangsmetall als 2-e-Donor stabilisiert.

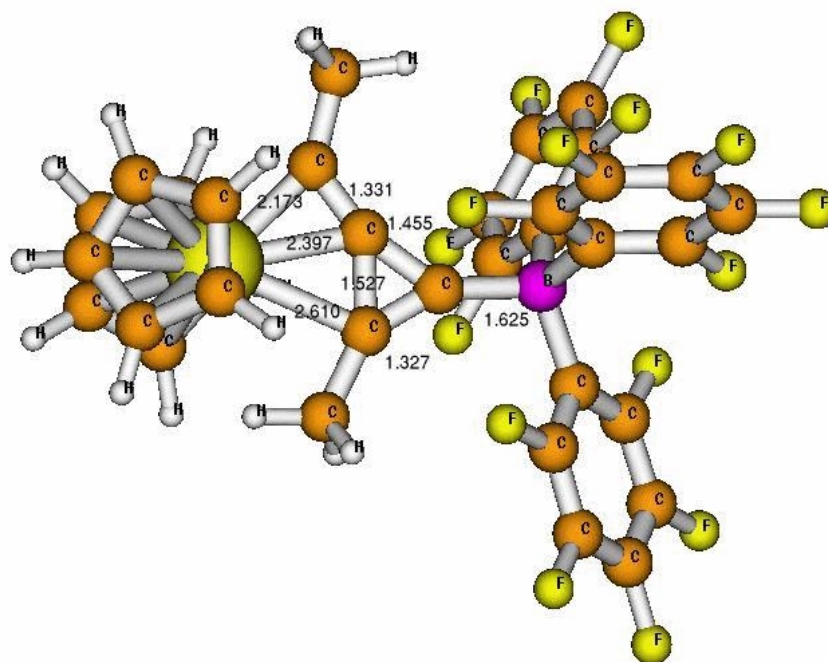
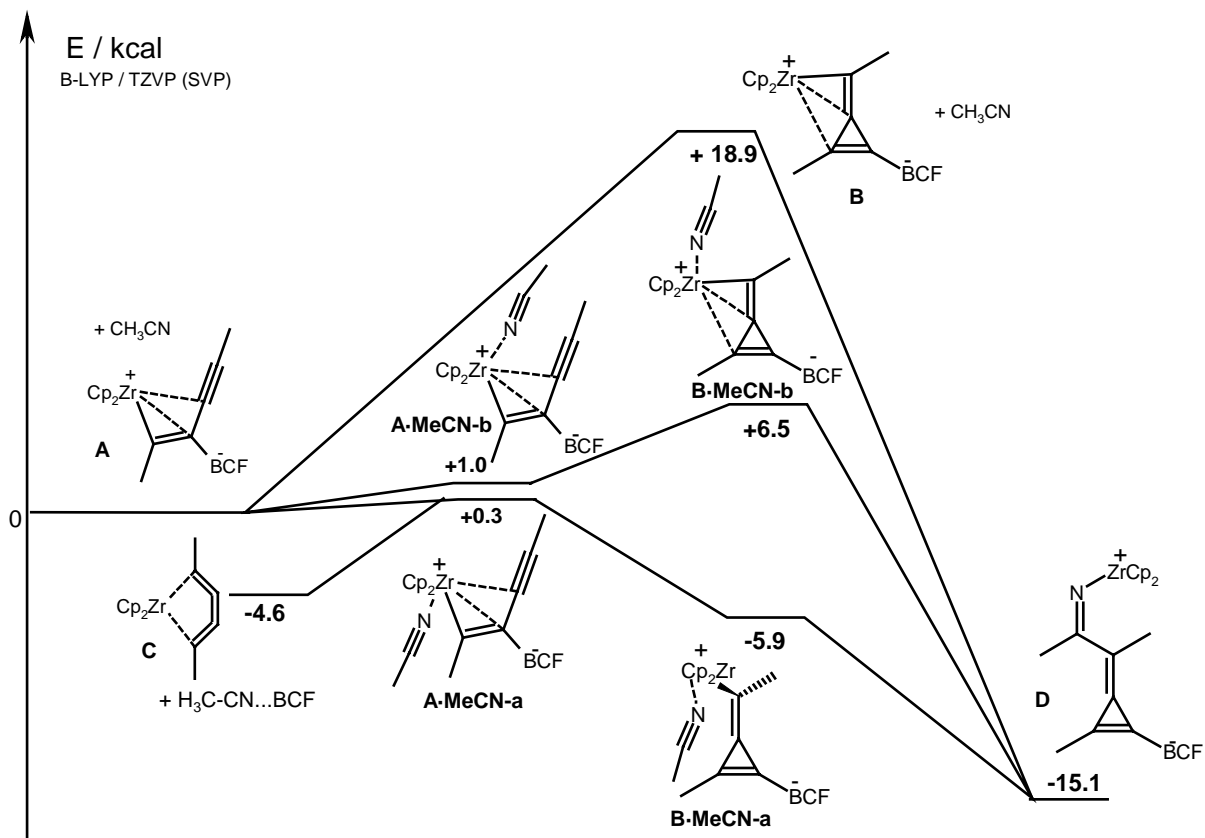


Abb. II: Berechnete Struktur (B-LYP/Basis I) der Methylcyclopropen-Zirconocen-Betains **B**. Bindungsabstände in Å.

Um einen plausiblen Reaktionsmechanismus zu modellieren, wird zusätzlich noch ein Nitril-Molekül in der quantenchemischen Rechnung eingeführt, das in beiden Zwischenstufen das Metall koordinativ stabilisiert. Zur Vereinfachung des rechnerischen Aufwandes wird Acetonitril (TZVP-Basis) verwendet.

In **Schema I** sind die berechneten relativen Energien der komplexierten und unkomplexierten Zirconocen-Zwischenstufen grafisch dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die Koordination des Nitrils an das Metall zunächst leicht endoenergetisch verläuft. Die Methylcyclopropenzwischenstufe wird jedoch durch die Lewis-Base CH_3CN in viel höherem Maße stabilisiert. Je nach Koordinationsrichtung wird entweder eine relative Energie von $+6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ benötigt (**B·MeCN-b**), wenn die $\text{Zr-}\sigma_{\text{C-C}}$ -Wechselwirkung aufrechterhalten wird, oder sogar eine Zwischenstufe (**B·MeCN-a**) durchlaufen, die unter Aufhebung der Metall-Cyclopropen-Bindung, jedoch mit $-5.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ exoenergetisch aus den Edukten gebildet wird.



Scheme I

Die Struktur der stabilen Zwischenstufe **B-MeCN-a** ist in **Abb. III** gezeigt. Auffällig ist die deutliche Verdrehung der Ebene des exocyclischen, planaren Kohlenstoffatoms gegen die Dreiring-Ebene (Torsionswinkel $\text{Zr-C=C-C}(\text{CH}_3) = 37.4^\circ$). Die Ursache der starken Stabilisierung dieses Intermediates im Vergleich zu **B-MeCN-b** ist daraus jedoch nicht erkennbar, da das Metall die Wechselwirkung mit dem Dreiring aufgibt und somit geringer koordiniert ist. Spekulativ ist zu vermuten, dass die geringere Störung der Geometrie des Ringes (Bindungslänge C1-C2: 1.407 Å) mit einem Energiegewinn verbunden ist, der evtl. durch einen partiellen aromatischen Charakter des Dreiringes (Cyclopropen-Kation) zu erklären wäre. Dafür spricht auch die gegenüber **B** verlängerte exocyclische Doppelbindung und die geringeren Unterschiede der Bindungslängen im Dreiring.

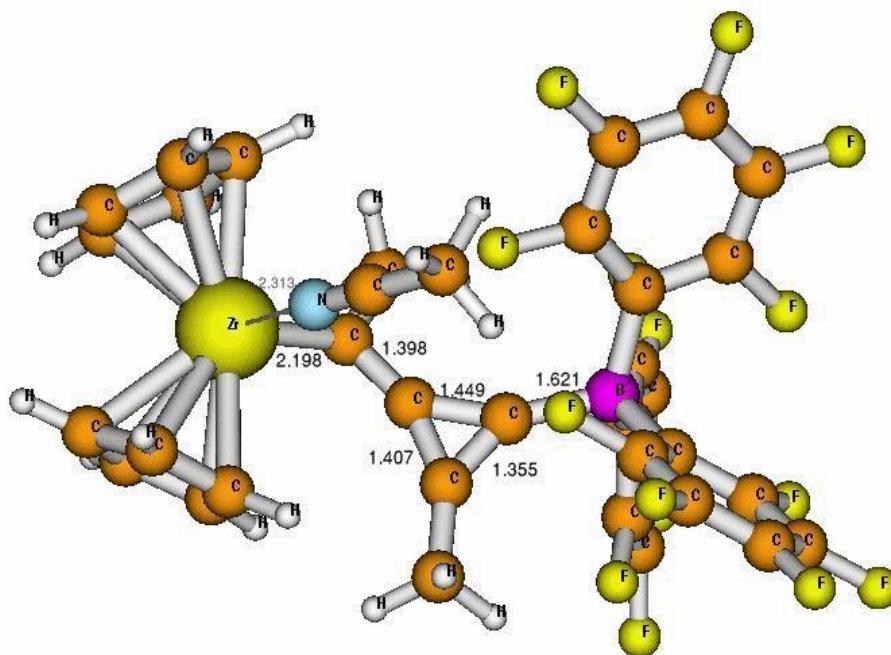


Abb. III: Berechnete Struktur (B-LYP/Basis I) des koordinierten Methylen-cyclopropen-Zirconocen-Betains **B·MeCN-a**. Bindungsabstände in Å.

Leicht findet im Experiment die Abspaltung von $B(C_6F_5)_3$ unter Bildung des Cumulen-Komplexes **C** statt. Die Bildung dieser Zwischenstufe und eines Äquivalentes des CH_3CN - $B(CF_3)_3$ -Komplexes wird in der Rechnung ebenfalls als exotherm vorausgesagt ($-4.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ aus **A·MeCN-a**), jedoch geringfügig weniger als die in der Ringschlussreaktion gebildete Verbindung **B·MeCN-a**. Dies bestätigt also die experimentell beobachtete Bildung von **C**, die offenbar reversibel, jedoch für den Reaktionsverlauf irrelevant ist.

Das Insertionsprodukt (**D**) wird in jedem Fall exotherm gebildet, was dem experimentellen Reaktionsverlauf entspricht. Die Koordination eines weiteren Moleküls Acetonitril an **D** verläuft nach der Rechnung mit $-27.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ exotherm, was mit der Bildung des Nitriladduktes im Experiment übereinstimmt.

Die bisherigen theoretischen Arbeiten belegen die thermodynamische Zugänglichkeit der postulierte Zwischenstufe **B** unter Komplexierung durch eine Lewis-Base $R-CN$, die in ihrer stabilsten Konformation jedoch keine Wechselwirkung zwischen Zirconium und dem quartären Kohlenstoffatom der Methylen-cyclopropeneinheit zeigt.

Unbeantwortet ist bisher die Frage nach der Kinetik der Umwandlungsreaktionen der diskutierten Intermediate. Vermutlich ist die Insertion des Nitrils in die Zr-C-Bindung von **B·MeCN-a** zu schnell, um diese Struktur spektroskopisch nachzuweisen.

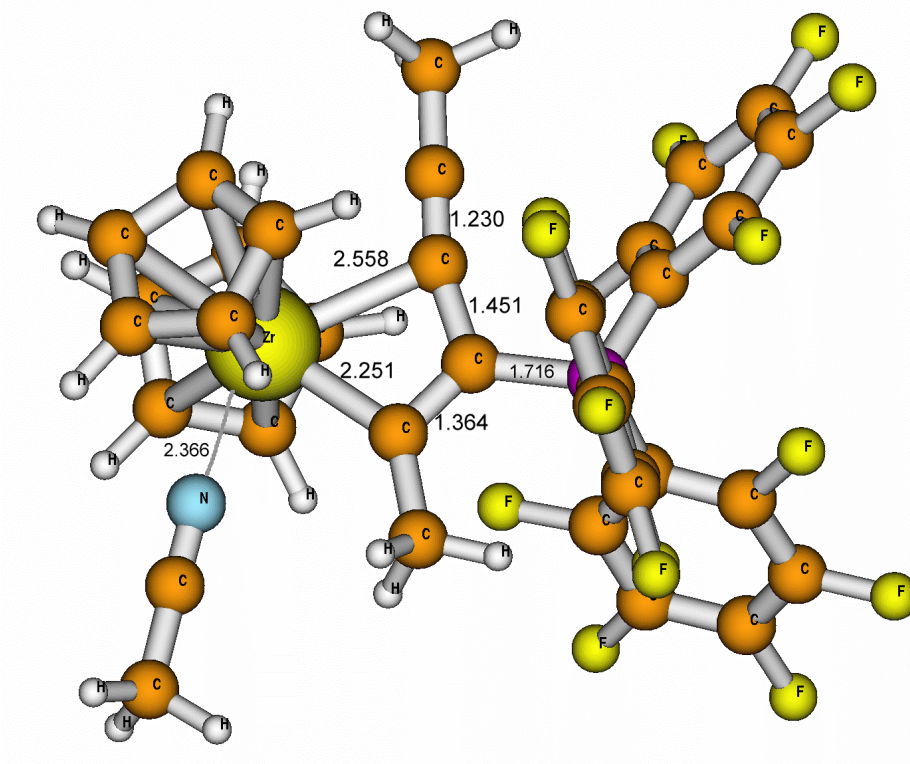


Abb. IV: Berechnete Struktur (B-LYP/Basis I) des Nitril-koodinierten But-1-en-3-in-1-zirconocen-borats **A·MeCN-a**. Bindungsabstände in Å.

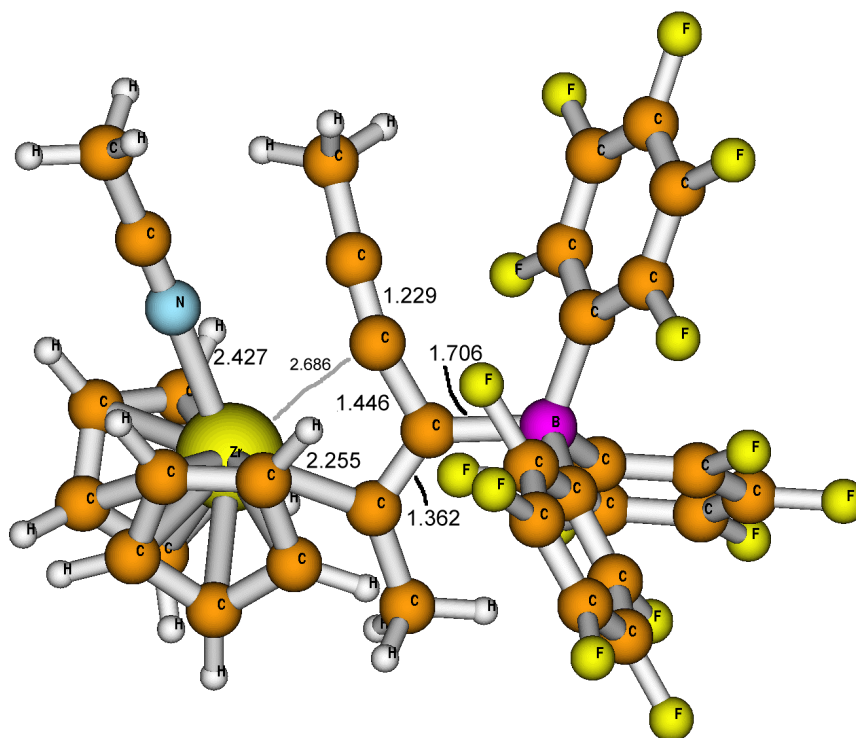


Abb. V: Berechnete Struktur (B-LYP/Basis I) des Nitril-koodinierten But-1-en-3-in-1-zirconocen-borats **A·MeCN-b**. Bindungsabstände in Å.

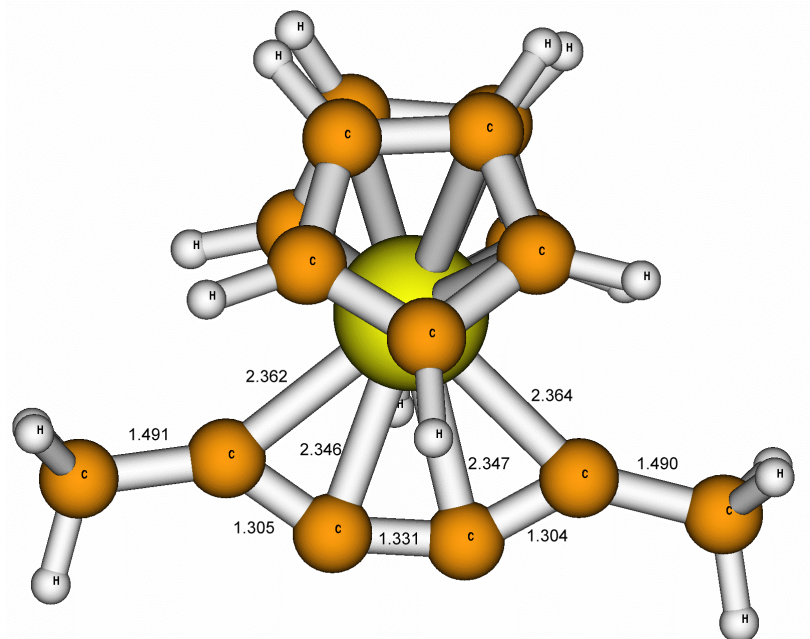


Abb. VI: Berechnete Struktur (B-LYP/Basis I) des Cumulen-Komplexes **C**.
Bindungsabstände in Å.

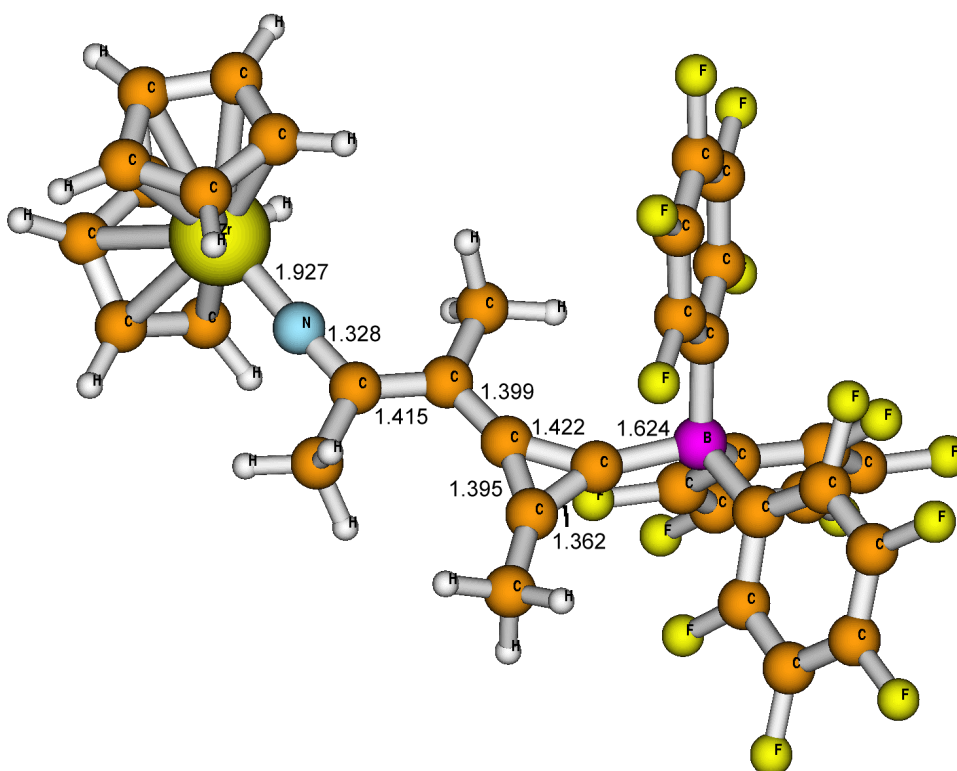


Abb. VII: Berechnete Struktur (B-LYP/Basis I) des Insertionsproduktes **D**.
Bindungsabstände in Å.

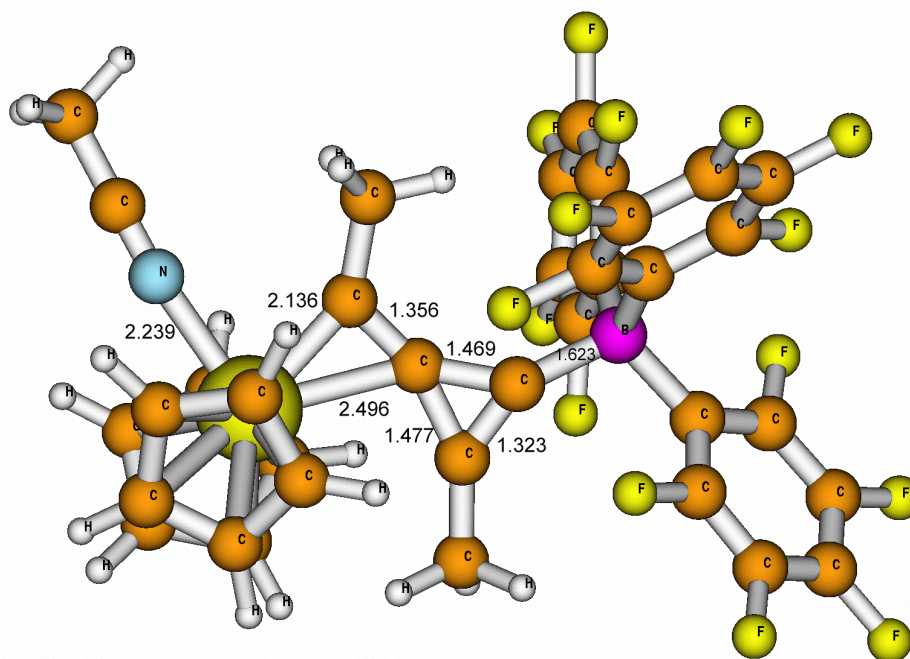


Abb. VIII: Berechnete Struktur (B-LYP/Basis I) des Insertionsproduktes **B-MeCN-b**.
Bindungsabstände in Å.

¹ A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.

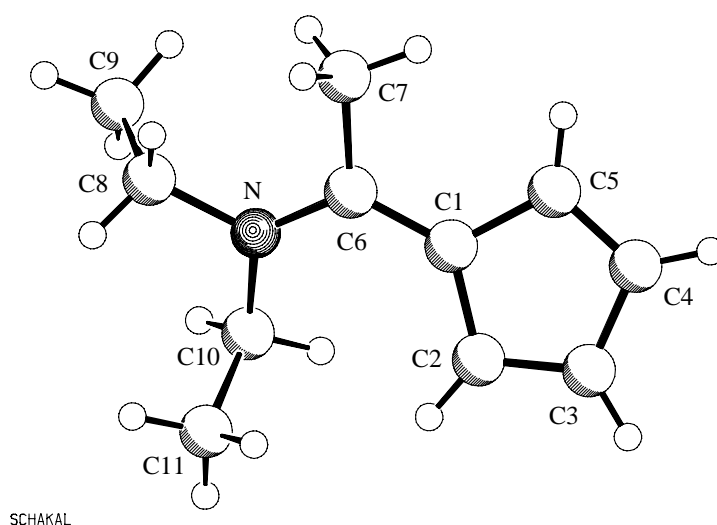
² C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* **1988**, *37*, 785.

³ K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**

⁴ Turbomole (Vers. 5.3): R. Ahlrichs, M. Bär, H.-P. Baron, R. Bauernschmitt, S. Böcker, M. Ehrig, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Furche, F. Haase, M. Häser, H. Horn, C. Huber, U. Huniar, M. Kattannek, C. Kölmel, M. Kollwitz, K. May, C. Ochsenfeld, H. Öhm, A. Schäfer, U. Schneider, O. Treutler, M. von Arnim, F. Weigand, P. Weis and H. Weiss. Universität Karlsruhe **2000**.

B Kristallstrukturdaten

4:



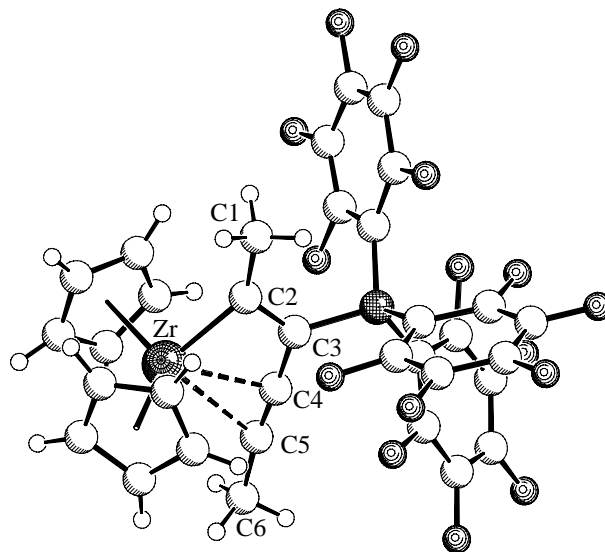
Crystal data and structure refinement for ERK1324.

Identification code	ERK1324
Empirical formula	C ₁₁ H ₁₇ N
Formula weight	163.26
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 8.783(4) Å b = 10.845(4) Å β = 107.46(3)° c = 10.935(3) Å
Volume	993.6(6) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.091 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.472 mm ⁻¹
F(000)	360
Crystal size	0.45 x 0.10 x 0.05 mm
Theta range for data collection	5.69 to 74.42°.
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 0, 0 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 13
Reflections collected / unique	2156 / 2025 [R(int) = 0.0607]
Completeness to theta = 74.42	99.7 %
Max. and min. transmission	0.9768 and 0.8156
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2025 / 0 / 113
Goodness-of-fit on F ²	0.935
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0556, wR ² = 0.1093
R indices (all data)	R1 = 0.2046, wR ² = 0.1512
Extinction coefficient	0.0029(6)
Largest diff. peak and hole	0.155 and -0.167 eÅ ⁻³

Table: Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1324.

C(1)-C(6)	1.395(4)
C(1)-C(2)	1.433(4)
C(1)-C(5)	1.445(4)
C(2)-C(3)	1.365(4)
C(3)-C(4)	1.412(5)
C(4)-C(5)	1.349(5)
C(6)-N	1.340(3)
C(6)-C(7)	1.510(4)
C(8)-N	1.471(3)
C(8)-C(9)	1.526(4)
C(10)-N	1.462(3)
C(10)-C(11)	1.521(4)
C(6)-C(1)-C(2)	131.6(3)
C(6)-C(1)-C(5)	123.3(3)
C(2)-C(1)-C(5)	105.0(3)
C(3)-C(2)-C(1)	108.3(3)
C(2)-C(3)-C(4)	109.1(3)
C(5)-C(4)-C(3)	108.3(3)
C(4)-C(5)-C(1)	109.2(3)
N-C(6)-C(1)	126.0(3)
N-C(6)-C(7)	115.2(3)
C(1)-C(6)-C(7)	118.8(3)
N-C(8)-C(9)	113.2(3)
N-C(10)-C(11)	113.4(2)
C(6)-N-C(10)	123.4(3)
C(6)-N-C(8)	123.4(3)
C(10)-N-C(8)	113.1(3)

26:



Crystal data and structure refinement for ERK1716.

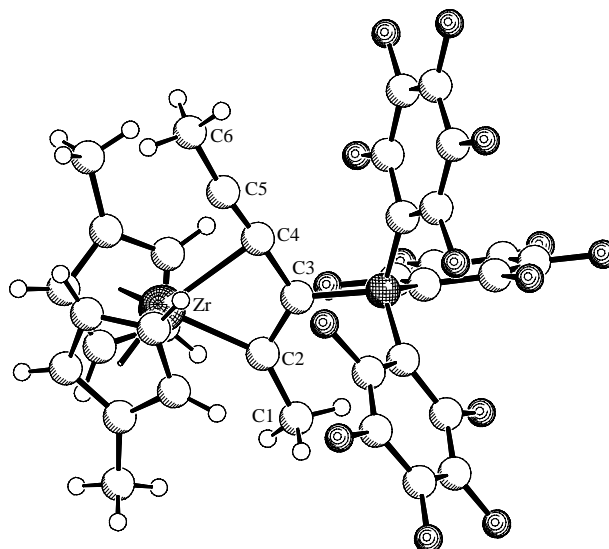
Identification code	ERK1716
Empirical formula	C ₄₁ H ₂₄ B F ₁₅ Zr
Formula weight	903.63
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	orthorhombic, Pbc _a (No. 61)
Unit cell dimensions	a = 22.857(1) Å b = 21.026(1) Å c = 15.270(1) Å
Volume	7338.6(7) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.636 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.407 mm ⁻¹
F(000)	3600
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.87 to 24.74°
Limiting indices	-26 ≤ h ≤ 26, -24 ≤ k ≤ 24, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	11080 / 6033 [R(int) = 0.1263]
Completeness to theta = 24.74	96.2 %
Max. and min. transmission	0.9799 and 0.9050
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6033 / 0 / 514
Goodness-of-fit on F ²	1.019
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0763, wR ² = 0.1422
R indices (all data)	R1 = 0.1750, wR ² = 0.1764
Largest diff. peak and hole	0.674 and -0.495 eÅ ⁻³

Table: Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1716.

Zr-C(2)	2.163(7)	C(42)-C(43)	1.346(10)	C(10)-Zr-C(19)	111.4(3)
Zr-C(4)	2.361(7)	C(42)-F(42)	1.350(7)	C(14)-Zr-C(19)	122.8(3)
Zr-C(18)	2.469(6)	C(43)-F(43)	1.343(7)	C(17)-Zr-C(19)	54.0(2)
Zr-C(11)	2.474(10)	C(43)-C(44)	1.386(10)	C(13)-Zr-C(19)	153.2(3)
Zr-C(10)	2.477(9)	C(44)-F(44)	1.348(8)	C(12)-Zr-C(19)	160.0(3)
Zr-C(14)	2.481(8)	C(44)-C(45)	1.356(9)	C(2)-Zr-C(15)	89.6(3)
Zr-C(17)	2.486(7)	C(45)-F(45)	1.359(8)	C(4)-Zr-C(15)	85.4(3)
Zr-C(13)	2.488(8)	C(45)-C(46)	1.381(10)	C(18)-Zr-C(1)	53.5(3)
Zr-C(12)	2.492(8)	C(46)-F(46)	1.360(7)	C(11)-Zr-C(15)	159.8(3)
Zr-C(19)	2.505(7)	C(51)-C(52)	1.3900	C(10)-Zr-C(15)	139.0(3)
Zr-C(15)	2.506(7)	C(51)-C(56)	1.3900	C(14)-Zr-C(15)	133.3(3)
Zr-C(16)	2.512(8)	C(52)-C(53)	1.3900	C(17)-Zr-C(15)	54.3(3)
Zr-C(3)	2.610(6)	C(53)-C(54)	1.3900	C(13)-Zr-C(15)	144.9(3)
Zr-C(5)	2.713(8)	C(54)-C(55)	1.3900	C(12)-Zr-C(15)	167.0(3)
C(1)-C(2)	1.496(10)	C(55)-C(56)	1.3900	C(19)-Zr-C(15)	32.1(3)
C(2)-C(3)	1.361(9)	C(56)-C(57)	1.321(16)	C(2)-Zr-C(16)	122.7(3)
C(3)-C(4)	1.452(10)			C(4)-Zr-C(16)	98.5(3)
C(3)-B	1.681(10)	C(2)-Zr-C(4)	64.9(3)	C(18)-Zr-C(16)	54.2(3)
C(4)-C(5)	1.195(9)	C(2)-Zr-C(18)	100.4(2)	C(11)-Zr-C(16)	155.5(3)
C(5)-C(6)	1.480(11)	C(4)-Zr-C(18)	137.4(3)	C(10)-Zr-C(16)	123.4(4)
C(10)-C(14)	1.355(13)	C(2)-Zr-C(11)	77.8(3)	C(14)-Zr-C(16)	103.6(3)
C(10)-C(11)	1.397(13)	C(4)-Zr-C(11)	103.0(3)	C(17)-Zr-C(16)	32.9(3)
C(11)-C(12)	1.364(13)	C(18)-Zr-C(11)	112.9(4)	C(13)-Zr-C(16)	112.6(3)
C(12)-C(13)	1.372(12)	C(2)-Zr-C(10)	100.1(4)	C(12)-Zr-C(16)	143.1(3)
C(13)-C(14)	1.367(12)	C(4)-Zr-C(10)	134.8(3)	C(19)-Zr-C(16)	54.1(3)
C(15)-C(19)	1.386(11)	C(18)-Zr-C(10)	85.5(3)	C(15)-Zr-C(16)	33.1(2)
C(15)-C(16)	1.428(10)	C(11)-Zr-C(10)	32.8(3)	C(2)-Zr-C(3)	31.4(2)
C(16)-C(17)	1.415(12)	C(2)-Zr-C(14)	129.8(3)	C(4)-Zr-C(3)	33.5(2)
C(17)-C(18)	1.397(10)	C(4)-Zr-C(14)	130.2(3)	C(18)-Zr-C(3)	121.7(2)
C(18)-C(19)	1.378(10)	C(18)-Zr-C(14)	90.7(3)	C(11)-Zr-C(3)	90.7(3)
B-C(31)	1.637(12)	C(11)-Zr-C(14)	53.1(3)	C(10)-Zr-C(3)	121.4(4)
B-C(21)	1.654(11)	C(10)-Zr-C(14)	31.7(3)	C(14)-Zr-C(3)	140.3(2)
B-C(41)	1.656(11)	C(2)-Zr-C(17)	130.8(2)	C(17)-Zr-C(3)	140.4(2)
C(21)-C(22)	1.371(11)	C(4)-Zr-C(17)	131.4(3)	C(13)-Zr-C(3)	115.5(3)
C(21)-C(26)	1.393(9)	C(18)-Zr-C(17)	32.7(2)	C(12)-Zr-C(3)	88.0(2)
C(22)-F(22)	1.354(8)	C(11)-Zr-C(17)	124.3(3)	C(19)-Zr-C(3)	91.1(2)
C(22)-C(23)	1.365(11)	C(10)-Zr-C(17)	91.5(4)	C(15)-Zr-C(3)	86.4(2)
C(23)-F(23)	1.341(10)	C(14)-Zr-C(17)	79.2(3)	C(16)-Zr-C(3)	113.8(3)
C(23)-C(24)	1.364(11)	C(2)-Zr-C(13)	123.6(3)	C(2)-Zr-C(5)	90.9(2)
C(24)-F(24)	1.335(9)	C(4)-Zr-C(13)	98.3(3)	C(4)-Zr-C(5)	26.1(2)
C(24)-C(25)	1.359(12)	C(18)-Zr-C(13)	121.3(3)	C(18)-Zr-C(5)	135.8(3)
C(25)-F(25)	1.350(8)	C(11)-Zr-C(13)	53.0(3)	C(11)-Zr-C(5)	111.3(3)
C(25)-C(26)	1.387(11)	C(10)-Zr-C(13)	53.0(3)	C(10)-Zr-C(5)	134.6(3)
C(26)-F(26)	1.357(9)	C(14)-Zr-C(13)	31.9(3)	C(14)-Zr-C(5)	114.3(3)
C(31)-C(32)	1.389(10)	C(17)-Zr-C(13)	101.4(3)	C(17)-Zr-C(5)	113.9(3)
C(31)-C(36)	1.397(10)	C(2)-Zr-C(12)	91.7(3)	C(13)-Zr-C(5)	84.3(3)
C(32)-F(32)	1.370(8)	C(4)-Zr-C(12)	83.5(3)	C(12)-Zr-C(5)	82.7(3)
C(32)-C(33)	1.382(11)	C(18)-Zr-C(12)	138.6(3)	C(19)-Zr-C(5)	113.9(3)
C(33)-F(33)	1.343(9)	C(11)-Zr-C(12)	31.9(3)	C(15)-Zr-C(5)	84.3(3)
C(33)-C(34)	1.363(11)	C(10)-Zr-C(12)	53.4(3)	C(16)-Zr-C(5)	83.7(3)
C(34)-F(34)	1.341(9)	C(14)-Zr-C(12)	52.9(3)	C(3)-Zr-C(5)	59.6(2)
C(34)-C(35)	1.362(10)	C(17)-Zr-C(12)	131.3(3)	C(3)-C(2)-C(1)	126.1(6)
C(35)-F(35)	1.356(8)	C(13)-Zr-C(12)	32.0(3)	C(3)-C(2)-Zr	92.8(5)
C(35)-C(36)	1.360(11)	C(2)-Zr-C(19)	77.5(2)	C(1)-C(2)-Zr	141.1(5)
C(36)-F(36)	1.384(8)	C(4)-Zr-C(19)	106.4(3)	C(2)-C(3)-C(4)	119.6(6)
C(41)-C(46)	1.390(9)	C(18)-Zr-C(19)	32.2(2)	C(2)-C(3)-B	124.4(6)
C(41)-C(42)	1.403(9)	C(11)-Zr-C(19)	128.2(3)	C(4)-C(3)-B	115.5(6)

C(2)-C(3)-Zr	55.9(4)	F(25)-C(25)-C(26)	120.4(9)
C(4)-C(3)-Zr	63.8(3)	C(24)-C(25)-C(26)	119.2(7)
B-C(3)-Zr	175.4(5)	F(26)-C(26)-C(25)	114.5(7)
C(5)-C(4)-C(3)	175.3(7)	F(26)-C(26)-C(21)	121.1(7)
C(5)-C(4)-Zr	93.6(5)	C(25)-C(26)-C(21)	124.4(9)
C(3)-C(4)-Zr	82.7(4)	C(32)-C(31)-C(36)	111.1(8)
C(4)-C(5)-C(6)	172.6(8)	C(32)-C(31)-B	129.5(7)
C(4)-C(5)-Zr	60.3(5)	C(36)-C(31)-B	119.2(6)
C(6)-C(5)-Zr	127.1(5)	F(32)-C(32)-C(33)	114.9(7)
C(14)-C(10)-C(11)	107.2(8)	F(32)-C(32)-C(31)	119.9(8)
C(14)-C(10)-Zr	74.3(6)	C(33)-C(32)-C(31)	125.2(8)
C(11)-C(10)-Zr	73.5(5)	F(33)-C(33)-C(34)	119.9(9)
C(12)-C(11)-C(10)	107.9(8)	F(33)-C(33)-C(32)	120.9(8)
C(12)-C(11)-Zr	74.8(6)	C(34)-C(33)-C(32)	119.2(8)
C(10)-C(11)-Zr	73.7(6)	F(34)-C(34)-C(35)	119.5(8)
C(11)-C(12)-C(13)	107.9(8)	F(34)-C(34)-C(33)	121.1(8)
C(11)-C(12)-Zr	73.3(5)	C(35)-C(34)-C(33)	119.4(9)
C(13)-C(12)-Zr	73.9(5)	F(35)-C(35)-C(36)	119.6(7)
C(14)-C(13)-C(12)	108.0(9)	F(35)-C(35)-C(34)	121.3(9)
C(14)-C(13)-Zr	73.8(5)	C(36)-C(35)-C(34)	119.1(8)
C(12)-C(13)-Zr	74.2(5)	C(35)-C(36)-F(36)	116.6(7)
C(10)-C(14)-C(13)	109.0(8)	C(35)-C(36)-C(31)	126.1(7)
C(10)-C(14)-Zr	74.0(5)	F(36)-C(36)-C(31)	117.3(8)
C(13)-C(14)-Zr	74.3(5)	C(46)-C(41)-C(42)	112.0(6)
C(19)-C(15)-C(16)	108.3(7)	C(46)-C(41)-B	127.9(6)
C(19)-C(15)-Zr	73.9(5)	C(42)-C(41)-B	119.7(6)
C(16)-C(15)-Zr	73.7(4)	C(43)-C(42)-F(42)	116.5(6)
C(17)-C(16)-C(15)	106.5(7)	C(43)-C(42)-C(41)	125.9(6)
C(17)-C(16)-Zr	72.5(5)	F(42)-C(42)-C(41)	117.6(6)
C(15)-C(16)-Zr	73.2(4)	F(43)-C(43)-C(42)	122.2(7)
C(18)-C(17)-C(16)	107.5(7)	F(43)-C(43)-C(44)	118.7(7)
C(18)-C(17)-Zr	73.0(4)	C(42)-C(43)-C(44)	119.1(6)
C(16)-C(17)-Zr	74.6(4)	F(44)-C(44)-C(45)	120.7(7)
C(19)-C(18)-C(17)	109.4(8)	F(44)-C(44)-C(43)	120.6(6)
C(19)-C(18)-Zr	75.4(4)	C(45)-C(44)-C(43)	118.7(7)
C(17)-C(18)-Zr	74.3(4)	C(44)-C(45)-F(45)	119.8(7)
C(18)-C(19)-C(15)	108.3(7)	C(44)-C(45)-C(46)	120.3(7)
C(18)-C(19)-Zr	72.5(4)	F(45)-C(45)-C(46)	119.9(6)
C(15)-C(19)-Zr	74.0(4)	F(46)-C(46)-C(45)	114.5(6)
C(31)-B-C(21)	114.5(6)	F(46)-C(46)-C(41)	121.4(6)
C(31)-B-C(41)	114.0(6)	C(45)-C(46)-C(41)	124.0(6)
C(21)-B-C(41)	101.3(6)	C(52)-C(51)-C(56)	120.0
C(31)-B-C(3)	104.3(6)	C(51)-C(52)-C(53)	120.0
C(21)-B-C(3)	110.2(6)	C(54)-C(53)-C(52)	120.0
C(41)-B-C(3)	112.9(6)	C(55)-C(54)-C(53)	120.0
C(22)-C(21)-C(26)	112.5(7)	C(54)-C(55)-C(56)	120.0
C(22)-C(21)-B	120.6(6)	C(57)-C(56)-C(55)	115.6(13)
C(26)-C(21)-B	126.8(8)	C(57)-C(56)-C(51)	124.4(13)
F(22)-C(22)-C(23)	116.1(8)	C(55)-C(56)-C(51)	120.0
F(22)-C(22)-C(21)	119.0(7)		
C(23)-C(22)-C(21)	124.9(7)		
F(23)-C(23)-C(24)	120.0(8)		
F(23)-C(23)-C(22)	119.8(7)		
C(24)-C(23)-C(22)	120.1(9)		
F(24)-C(24)-C(25)	120.0(8)		
F(24)-C(24)-C(23)	121.2(10)		
C(25)-C(24)-C(23)	118.8(7)		
F(25)-C(25)-C(24)	120.4(7)		

27:

**Crystal data and structure refinement for ERK1586.**

Identification code	ERK1586
Empirical formula	$C_{36} H_{20} B F_{15} Zr$
Formula weight	839.55
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P21/c (No. 14)
	TWIN 1 0 0 0 -1 0 0 0 -1 (0.629(1) / 0.371(1))
Unit cell dimensions	a = 15.6168(1) Å b = 20.0336(2) Å β = 90.012(1)° c = 20.2833(2) Å
Volume	6345.85(10) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.758 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.463 mm ⁻¹
F(000)	3328
Crystal size	0.35 x 0.15 x 0.10 mm
Theta range for data collection	1.30 to 27.47°.
Limiting indices	-19 ≤ h ≤ 20, -20 ≤ k ≤ 26, -25 ≤ l ≤ 26
Reflections collected / unique	48557 / 13397 [R(int) = 0.0589]
Completeness to theta = 27.47	92.2 %
Max. and min. transmission	0.9551 and 0.8546
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13397 / 0 / 964
Goodness-of-fit on F ²	1.007
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0734
R indices (all data)	R1 = 0.0555, wR2 = 0.0794
Largest diff. peak and hole	0.367 and -0.553 eÅ ⁻³

Table: Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1586.

Zr(1A)-C(2A)	2.172(3)	C(51A)-C(52A)	1.388(4)	C(41B)-C(42B)	1.384(4)
Zr(1A)-C(4A)	2.374(3)	C(51A)-C(56A)	1.398(4)	C(41B)-C(46B)	1.389(4)
Zr(1A)-C(13A)	2.461(4)	C(52A)-F(52A)	1.360(4)	C(42B)-F(42B)	1.346(3)
Zr(1A)-C(24A)	2.481(3)	C(52A)-C(53A)	1.369(5)	C(42B)-C(43B)	1.380(5)
Zr(1A)-C(14A)	2.483(4)	C(53A)-F(53A)	1.345(4)	C(43B)-F(43B)	1.348(4)
Zr(1A)-C(23A)	2.487(3)	C(53A)-C(54A)	1.372(5)	C(43B)-C(44B)	1.358(5)
Zr(1A)-C(12A)	2.488(4)	C(54A)-F(54A)	1.338(4)	C(44B)-F(44B)	1.349(4)
Zr(1A)-C(25A)	2.499(4)	C(54A)-C(55A)	1.373(5)	C(44B)-C(45B)	1.365(5)
Zr(1A)-C(22A)	2.501(3)	C(55A)-F(55A)	1.348(4)	C(45B)-F(45B)	1.345(4)
Zr(1A)-C(21A)	2.503(3)	C(55A)-C(56A)	1.368(5)	C(45B)-C(46B)	1.384(5)
Zr(1A)-C(15A)	2.505(3)	C(56A)-F(56A)	1.361(4)	C(46B)-F(46B)	1.359(4)
Zr(1A)-C(11A)	2.528(3)	Zr(1B)-C(2B)	2.177(3)	C(51B)-C(56B)	1.388(5)
Zr(1A)-C(3A)	2.637(3)	Zr(1B)-C(4B)	2.378(3)	C(51B)-C(52B)	1.394(4)
Zr(1A)-C(5A)	2.756(3)	Zr(1B)-C(13B)	2.459(3)	C(52B)-F(52B)	1.355(4)
C(1A)-C(2A)	1.499(4)	Zr(1B)-C(23B)	2.462(3)	C(52B)-C(53B)	1.373(5)
C(2A)-C(3A)	1.357(4)	Zr(1B)-C(24B)	2.482(3)	C(53B)-F(53B)	1.352(4)
C(3A)-C(4A)	1.451(4)	Zr(1B)-C(14B)	2.489(3)	C(53B)-C(54B)	1.367(5)
C(3A)-B(1A)	1.684(5)	Zr(1B)-C(22B)	2.494(3)	C(54B)-F(54B)	1.339(4)
C(4A)-C(5A)	1.215(5)	Zr(1B)-C(12B)	2.501(4)	C(54B)-C(55B)	1.383(6)
C(5A)-C(6A)	1.465(5)	Zr(1B)-C(25B)	2.506(4)	C(55B)-F(55B)	1.342(4)
C(10A)-C(11A)	1.502(6)	Zr(1B)-C(15B)	2.524(4)	C(55B)-C(56B)	1.359(5)
C(11A)-C(15A)	1.395(5)	Zr(1B)-C(21B)	2.524(3)	C(56B)-F(56B)	1.352(4)
C(11A)-C(12A)	1.408(5)	Zr(1B)-C(11B)	2.565(4)		
C(12A)-C(13A)	1.404(6)	Zr(1B)-C(3B)	2.648(3)		
C(13A)-C(14A)	1.384(6)	Zr(1B)-C(5B)	2.680(3)		
C(14A)-C(15A)	1.401(6)	C(1B)-C(2B)	1.495(4)		
C(20A)-C(21A)	1.489(5)	C(2B)-C(3B)	1.359(4)		
C(21A)-C(22A)	1.413(5)	C(3B)-C(4B)	1.461(5)		
C(21A)-C(25A)	1.421(5)	C(3B)-B(1B)	1.683(5)		
C(22A)-C(23A)	1.400(5)	C(4B)-C(5B)	1.200(5)		
C(23A)-C(24A)	1.400(5)	C(5B)-C(6B)	1.471(5)		
C(24A)-C(25A)	1.383(5)	C(10B)-C(11B)	1.490(6)		
B(1A)-C(51A)	1.648(5)	C(11B)-C(12B)	1.403(6)		
B(1A)-C(41A)	1.655(5)	C(11B)-C(15B)	1.404(5)		
B(1A)-C(31A)	1.661(5)	C(12B)-C(13B)	1.407(5)		
C(31A)-C(32A)	1.385(4)	C(13B)-C(14B)	1.406(6)		
C(31A)-C(36A)	1.387(5)	C(14B)-C(15B)	1.390(5)		
C(32A)-F(32A)	1.356(4)	C(20B)-C(21B)	1.504(5)		
C(32A)-C(33A)	1.381(5)	C(21B)-C(22B)	1.397(5)		
C(33A)-F(33A)	1.354(4)	C(21B)-C(25B)	1.405(5)		
C(33A)-C(34A)	1.364(5)	C(22B)-C(23B)	1.392(5)		
C(34A)-F(34A)	1.347(4)	C(23B)-C(24B)	1.391(5)		
C(34A)-C(35A)	1.360(6)	C(24B)-C(25B)	1.399(6)		
C(35A)-F(35A)	1.341(4)	B(1B)-C(31B)	1.646(5)		
C(35A)-C(36A)	1.377(5)	B(1B)-C(41B)	1.655(5)		
C(36A)-F(36A)	1.348(4)	B(1B)-C(51B)	1.668(5)		
C(41A)-C(46A)	1.386(5)	C(31B)-C(32B)	1.386(5)		
C(41A)-C(42A)	1.387(5)	C(31B)-C(36B)	1.388(5)		
C(42A)-F(42A)	1.354(4)	C(32B)-F(32B)	1.358(4)		
C(42A)-C(43A)	1.374(5)	C(32B)-C(33B)	1.373(5)		
C(43A)-F(43A)	1.344(4)	C(33B)-F(33B)	1.342(4)		
C(43A)-C(44A)	1.377(5)	C(33B)-C(34B)	1.375(5)		
C(44A)-C(45A)	1.345(5)	C(34B)-F(34B)	1.341(4)		
C(44A)-F(44A)	1.346(4)	C(34B)-C(35B)	1.371(5)		
C(45A)-F(45A)	1.347(4)	C(35B)-F(35B)	1.345(4)		
C(45A)-C(46A)	1.392(5)	C(35B)-C(36B)	1.377(5)		
C(46A)-F(46A)	1.336(4)	C(36B)-F(36B)	1.357(4)		

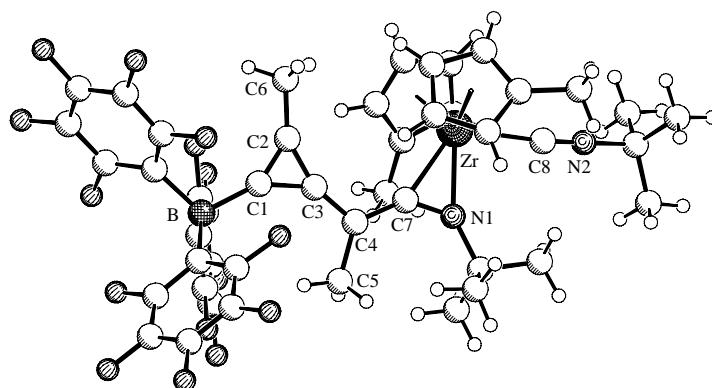
C(2A)-Zr(1A)-C(4A)	64.04(12)	C(13A)-Zr(1A)-C(11A)	53.96(14)
C(2A)-Zr(1A)-C(13A)	101.24(15)	C(24A)-Zr(1A)-C(11A)	137.25(13)
C(4A)-Zr(1A)-C(13A)	139.38(14)	C(14A)-Zr(1A)-C(11A)	53.83(13)
C(2A)-Zr(1A)-C(24A)	98.72(12)	C(23A)-Zr(1A)-C(11A)	108.68(13)
C(4A)-Zr(1A)-C(24A)	84.09(11)	C(12A)-Zr(1A)-C(11A)	32.58(13)
C(13A)-Zr(1A)-C(24A)	136.53(14)	C(25A)-Zr(1A)-C(11A)	159.82(12)
C(2A)-Zr(1A)-C(14A)	77.31(13)	C(22A)-Zr(1A)-C(11A)	106.02(12)
C(4A)-Zr(1A)-C(14A)	108.11(13)	C(21A)-Zr(1A)-C(11A)	130.81(12)
C(13A)-Zr(1A)-C(14A)	32.50(15)	C(15A)-Zr(1A)-C(11A)	32.18(12)
C(24A)-Zr(1A)-C(14A)	163.15(14)	C(2A)-Zr(1A)-C(3A)	30.90(11)
C(2A)-Zr(1A)-C(23A)	129.89(12)	C(4A)-Zr(1A)-C(3A)	33.15(10)
C(4A)-Zr(1A)-C(23A)	106.47(12)	C(13A)-Zr(1A)-C(3A)	123.14(14)
C(13A)-Zr(1A)-C(23A)	110.99(15)	C(24A)-Zr(1A)-C(3A)	92.37(11)
C(24A)-Zr(1A)-C(23A)	32.74(12)	C(14A)-Zr(1A)-C(3A)	92.11(13)
C(14A)-Zr(1A)-C(23A)	143.37(14)	C(23A)-Zr(1A)-C(3A)	123.94(11)
C(2A)-Zr(1A)-C(12A)	131.22(14)	C(12A)-Zr(1A)-C(3A)	141.04(12)
C(4A)-Zr(1A)-C(12A)	131.99(13)	C(25A)-Zr(1A)-C(3A)	86.17(11)
C(13A)-Zr(1A)-C(12A)	32.95(15)	C(22A)-Zr(1A)-C(3A)	140.05(11)
C(24A)-Zr(1A)-C(12A)	125.68(13)	C(21A)-Zr(1A)-C(3A)	112.41(11)
C(14A)-Zr(1A)-C(12A)	54.25(15)	C(15A)-Zr(1A)-C(3A)	87.27(11)
C(23A)-Zr(1A)-C(12A)	93.05(14)	C(11A)-Zr(1A)-C(3A)	113.79(11)
C(2A)-Zr(1A)-C(25A)	77.25(12)	C(2A)-Zr(1A)-C(5A)	90.05(12)
C(4A)-Zr(1A)-C(25A)	95.98(11)	C(4A)-Zr(1A)-C(5A)	26.06(10)
C(13A)-Zr(1A)-C(25A)	118.47(13)	C(13A)-Zr(1A)-C(5A)	140.09(13)
C(24A)-Zr(1A)-C(25A)	32.24(12)	C(24A)-Zr(1A)-C(5A)	77.51(11)
C(14A)-Zr(1A)-C(25A)	132.13(14)	C(14A)-Zr(1A)-C(5A)	118.53(14)
C(23A)-Zr(1A)-C(25A)	54.01(13)	C(23A)-Zr(1A)-C(5A)	88.88(12)
C(12A)-Zr(1A)-C(25A)	129.89(13)	C(12A)-Zr(1A)-C(5A)	116.13(13)
C(2A)-Zr(1A)-C(22A)	124.34(12)	C(25A)-Zr(1A)-C(5A)	101.30(11)
C(4A)-Zr(1A)-C(22A)	137.11(11)	C(22A)-Zr(1A)-C(5A)	121.44(11)
C(13A)-Zr(1A)-C(22A)	83.13(14)	C(21A)-Zr(1A)-C(5A)	131.51(11)
C(24A)-Zr(1A)-C(22A)	53.87(11)	C(15A)-Zr(1A)-C(5A)	88.65(12)
C(14A)-Zr(1A)-C(22A)	114.76(14)	C(11A)-Zr(1A)-C(5A)	87.41(12)
C(23A)-Zr(1A)-C(22A)	32.59(11)	C(3A)-Zr(1A)-C(5A)	59.18(10)
C(12A)-Zr(1A)-C(22A)	77.76(12)	C(3A)-C(2A)-C(1A)	124.9(3)
C(25A)-Zr(1A)-C(22A)	53.91(12)	C(3A)-C(2A)-Zr(1A)	93.8(2)
C(2A)-Zr(1A)-C(21A)	91.60(12)	C(1A)-C(2A)-Zr(1A)	141.3(2)
C(4A)-Zr(1A)-C(21A)	128.85(11)	C(2A)-C(3A)-C(4A)	118.7(3)
C(13A)-Zr(1A)-C(21A)	86.75(13)	C(2A)-C(3A)-B(1A)	125.7(3)
C(24A)-Zr(1A)-C(21A)	54.36(12)	C(4A)-C(3A)-B(1A)	115.4(3)
C(14A)-Zr(1A)-C(21A)	109.04(14)	C(2A)-C(3A)-Zr(1A)	55.28(18)
C(23A)-Zr(1A)-C(21A)	54.60(12)	C(4A)-C(3A)-Zr(1A)	63.45(17)
C(12A)-Zr(1A)-C(21A)	98.36(13)	B(1A)-C(3A)-Zr(1A)	175.9(2)
C(25A)-Zr(1A)-C(21A)	33.01(12)	C(5A)-C(4A)-C(3A)	176.6(3)
C(22A)-Zr(1A)-C(21A)	32.81(12)	C(5A)-C(4A)-Zr(1A)	94.8(2)
C(2A)-Zr(1A)-C(15A)	89.17(12)	C(3A)-C(4A)-Zr(1A)	83.41(19)
C(4A)-Zr(1A)-C(15A)	86.94(12)	C(4A)-C(5A)-C(6A)	172.6(4)
C(13A)-Zr(1A)-C(15A)	53.85(14)	C(4A)-C(5A)-Zr(1A)	59.1(2)
C(24A)-Zr(1A)-C(15A)	163.99(13)	C(6A)-C(5A)-Zr(1A)	128.1(3)
C(14A)-Zr(1A)-C(15A)	32.62(13)	C(15A)-C(11A)-C(12A)	107.7(4)
C(23A)-Zr(1A)-C(15A)	140.86(13)	C(15A)-C(11A)-C(10A)	125.9(4)
C(12A)-Zr(1A)-C(15A)	53.90(13)	C(12A)-C(11A)-C(10A)	126.4(4)
C(25A)-Zr(1A)-C(15A)	163.05(13)	C(15A)-C(11A)-Zr(1A)	73.0(2)
C(22A)-Zr(1A)-C(15A)	131.30(12)	C(12A)-C(11A)-Zr(1A)	72.1(2)
C(21A)-Zr(1A)-C(15A)	139.82(13)	C(10A)-C(11A)-Zr(1A)	121.7(3)
C(2A)-Zr(1A)-C(11A)	121.31(12)	C(13A)-C(12A)-C(11A)	107.3(4)
C(4A)-Zr(1A)-C(11A)	99.51(12)	C(13A)-C(12A)-Zr(1A)	72.5(2)

C(11A)-C(12A)-Zr(1A)	75.3(2)	C(43A)-C(42A)-C(41A)	124.4(3)
C(14A)-C(13A)-C(12A)	108.8(4)	F(43A)-C(43A)-C(42A)	121.2(3)
C(14A)-C(13A)-Zr(1A)	74.6(2)	F(43A)-C(43A)-C(44A)	119.4(3)
C(12A)-C(13A)-Zr(1A)	74.6(2)	C(42A)-C(43A)-C(44A)	119.4(3)
C(13A)-C(14A)-C(15A)	107.7(4)	C(45A)-C(44A)-F(44A)	120.8(3)
C(13A)-C(14A)-Zr(1A)	72.9(2)	C(45A)-C(44A)-C(43A)	118.9(3)
C(15A)-C(14A)-Zr(1A)	74.6(2)	F(44A)-C(44A)-C(43A)	120.3(3)
C(11A)-C(15A)-C(14A)	108.5(4)	C(44A)-C(45A)-F(45A)	120.4(3)
C(11A)-C(15A)-Zr(1A)	74.8(2)	C(44A)-C(45A)-C(46A)	120.7(3)
C(14A)-C(15A)-Zr(1A)	72.8(2)	F(45A)-C(45A)-C(46A)	118.9(3)
C(22A)-C(21A)-C(25A)	106.2(3)	F(46A)-C(46A)-C(41A)	121.7(3)
C(22A)-C(21A)-C(20A)	126.6(3)	F(46A)-C(46A)-C(45A)	115.2(3)
C(25A)-C(21A)-C(20A)	127.0(3)	C(41A)-C(46A)-C(45A)	123.1(3)
C(22A)-C(21A)-Zr(1A)	73.53(19)	C(52A)-C(51A)-C(56A)	111.5(3)
C(25A)-C(21A)-Zr(1A)	73.3(2)	C(52A)-C(51A)-B(1A)	128.7(3)
C(20A)-C(21A)-Zr(1A)	121.5(2)	C(56A)-C(51A)-B(1A)	119.4(3)
C(23A)-C(22A)-C(21A)	108.9(3)	F(52A)-C(52A)-C(53A)	114.6(3)
C(23A)-C(22A)-Zr(1A)	73.2(2)	F(52A)-C(52A)-C(51A)	120.1(3)
C(21A)-C(22A)-Zr(1A)	73.65(19)	C(53A)-C(52A)-C(51A)	125.2(3)
C(22A)-C(23A)-C(24A)	107.4(3)	F(53A)-C(53A)-C(52A)	120.9(3)
C(22A)-C(23A)-Zr(1A)	74.2(2)	F(53A)-C(53A)-C(54A)	119.0(3)
C(24A)-C(23A)-Zr(1A)	73.4(2)	C(52A)-C(53A)-C(54A)	120.0(3)
C(25A)-C(24A)-C(23A)	108.9(3)	F(54A)-C(54A)-C(53A)	121.0(3)
C(25A)-C(24A)-Zr(1A)	74.6(2)	F(54A)-C(54A)-C(55A)	120.7(3)
C(23A)-C(24A)-Zr(1A)	73.89(19)	C(53A)-C(54A)-C(55A)	118.3(3)
C(24A)-C(25A)-C(21A)	108.6(3)	F(55A)-C(55A)-C(56A)	120.3(3)
C(24A)-C(25A)-Zr(1A)	73.2(2)	F(55A)-C(55A)-C(54A)	120.2(3)
C(21A)-C(25A)-Zr(1A)	73.6(2)	C(56A)-C(55A)-C(54A)	119.4(3)
C(51A)-B(1A)-C(41A)	114.2(3)	F(56A)-C(56A)-C(55A)	115.9(3)
C(51A)-B(1A)-C(31A)	113.4(3)	F(56A)-C(56A)-C(51A)	118.5(3)
C(41A)-B(1A)-C(31A)	103.2(3)	C(55A)-C(56A)-C(51A)	125.6(3)
C(51A)-B(1A)-C(3A)	103.3(3)	C(2B)-Zr(1B)-C(4B)	64.03(12)
C(41A)-B(1A)-C(3A)	113.0(3)	C(2B)-Zr(1B)-C(13B)	98.30(13)
C(31A)-B(1A)-C(3A)	109.9(3)	C(4B)-Zr(1B)-C(13B)	135.11(12)
C(32A)-C(31A)-C(36A)	112.5(3)	C(2B)-Zr(1B)-C(23B)	132.54(12)
C(32A)-C(31A)-B(1A)	128.0(3)	C(4B)-Zr(1B)-C(23B)	110.28(13)
C(36A)-C(31A)-B(1A)	119.4(3)	C(13B)-Zr(1B)-C(23B)	111.26(14)
F(32A)-C(32A)-C(33A)	114.7(3)	C(2B)-Zr(1B)-C(24B)	103.12(13)
F(32A)-C(32A)-C(31A)	121.0(3)	C(4B)-Zr(1B)-C(24B)	85.21(12)
C(33A)-C(32A)-C(31A)	124.3(3)	C(13B)-Zr(1B)-C(24B)	139.65(13)
F(33A)-C(33A)-C(34A)	119.9(3)	C(23B)-Zr(1B)-C(24B)	32.68(13)
F(33A)-C(33A)-C(32A)	120.4(3)	C(2B)-Zr(1B)-C(14B)	129.94(12)
C(34A)-C(33A)-C(32A)	119.8(3)	C(4B)-Zr(1B)-C(14B)	133.33(12)
F(34A)-C(34A)-C(35A)	120.7(4)	C(13B)-Zr(1B)-C(14B)	33.00(13)
F(34A)-C(34A)-C(33A)	120.2(4)	C(23B)-Zr(1B)-C(14B)	89.80(13)
C(35A)-C(34A)-C(33A)	119.1(3)	C(24B)-Zr(1B)-C(14B)	122.47(13)
F(35A)-C(35A)-C(34A)	120.5(4)	C(2B)-Zr(1B)-C(22B)	121.71(12)
F(35A)-C(35A)-C(36A)	120.1(4)	C(4B)-Zr(1B)-C(22B)	139.07(12)
C(34A)-C(35A)-C(36A)	119.3(3)	C(13B)-Zr(1B)-C(22B)	85.75(13)
F(36A)-C(36A)-C(35A)	115.7(3)	C(23B)-Zr(1B)-C(22B)	32.61(13)
F(36A)-C(36A)-C(31A)	119.3(3)	C(24B)-Zr(1B)-C(22B)	53.90(12)
C(35A)-C(36A)-C(31A)	125.0(3)	C(14B)-Zr(1B)-C(22B)	77.46(12)
C(46A)-C(41A)-C(42A)	113.5(3)	C(2B)-Zr(1B)-C(12B)	77.91(12)
C(46A)-C(41A)-B(1A)	127.4(3)	C(4B)-Zr(1B)-C(12B)	102.45(12)
C(42A)-C(41A)-B(1A)	118.7(3)	C(13B)-Zr(1B)-C(12B)	32.95(13)
F(42A)-C(42A)-C(43A)	115.9(3)	C(23B)-Zr(1B)-C(12B)	142.70(13)
F(42A)-C(42A)-C(41A)	119.7(3)	C(24B)-Zr(1B)-C(12B)	171.74(14)

C(14B)-Zr(1B)-C(12B)	54.00(12)	C(14B)-Zr(1B)-C(5B)	116.92(12)
C(22B)-Zr(1B)-C(12B)	118.48(13)	C(22B)-Zr(1B)-C(5B)	124.72(12)
C(2B)-Zr(1B)-C(25B)	78.90(12)	C(12B)-Zr(1B)-C(5B)	110.95(13)
C(4B)-Zr(1B)-C(25B)	93.85(11)	C(25B)-Zr(1B)-C(5B)	98.99(11)
C(13B)-Zr(1B)-C(25B)	124.43(13)	C(15B)-Zr(1B)-C(5B)	86.49(12)
C(23B)-Zr(1B)-C(25B)	53.88(12)	C(21B)-Zr(1B)-C(5B)	129.92(11)
C(24B)-Zr(1B)-C(25B)	32.57(13)	C(11B)-Zr(1B)-C(5B)	83.18(12)
C(14B)-Zr(1B)-C(25B)	130.35(12)	C(3B)-Zr(1B)-C(5B)	59.83(10)
C(22B)-Zr(1B)-C(25B)	53.49(12)	C(3B)-C(2B)-C(1B)	125.3(3)
C(12B)-Zr(1B)-C(25B)	141.97(14)	C(3B)-C(2B)-Zr(1B)	94.1(2)
C(2B)-Zr(1B)-C(15B)	125.66(12)	C(1B)-C(2B)-Zr(1B)	140.6(2)
C(4B)-Zr(1B)-C(15B)	101.25(12)	C(2B)-C(3B)-C(4B)	118.3(3)
C(13B)-Zr(1B)-C(15B)	54.00(13)	C(2B)-C(3B)-B(1B)	124.7(3)
C(23B)-Zr(1B)-C(15B)	101.80(13)	C(4B)-C(3B)-B(1B)	116.6(3)
C(24B)-Zr(1B)-C(15B)	128.70(13)	C(2B)-C(3B)-Zr(1B)	55.10(17)
C(14B)-Zr(1B)-C(15B)	32.17(12)	C(4B)-C(3B)-Zr(1B)	63.20(17)
C(22B)-Zr(1B)-C(15B)	103.50(12)	B(1B)-C(3B)-Zr(1B)	174.1(2)
C(12B)-Zr(1B)-C(15B)	53.36(13)	C(5B)-C(4B)-C(3B)	174.2(4)
C(25B)-Zr(1B)-C(15B)	155.00(12)	C(5B)-C(4B)-Zr(1B)	90.9(2)
C(2B)-Zr(1B)-C(21B)	89.48(12)	C(3B)-C(4B)-Zr(1B)	83.55(18)
C(4B)-Zr(1B)-C(21B)	125.66(12)	C(4B)-C(5B)-C(6B)	175.6(4)
C(13B)-Zr(1B)-C(21B)	92.79(13)	C(4B)-C(5B)-Zr(1B)	62.6(2)
C(23B)-Zr(1B)-C(21B)	54.06(12)	C(6B)-C(5B)-Zr(1B)	121.7(2)
C(24B)-Zr(1B)-C(21B)	54.10(12)	C(12B)-C(11B)-C(15B)	107.0(4)
C(14B)-Zr(1B)-C(21B)	100.46(12)	C(12B)-C(11B)-C(10B)	127.6(4)
C(22B)-Zr(1B)-C(21B)	32.32(12)	C(15B)-C(11B)-C(10B)	125.3(4)
C(12B)-Zr(1B)-C(21B)	117.95(13)	C(12B)-C(11B)-Zr(1B)	71.4(2)
C(25B)-Zr(1B)-C(21B)	32.44(12)	C(15B)-C(11B)-Zr(1B)	72.4(2)
C(15B)-Zr(1B)-C(21B)	131.47(12)	C(10B)-C(11B)-Zr(1B)	124.0(3)
C(2B)-Zr(1B)-C(11B)	93.75(13)	C(11B)-C(12B)-C(13B)	108.6(4)
C(4B)-Zr(1B)-C(11B)	84.80(11)	C(11B)-C(12B)-Zr(1B)	76.4(2)
C(13B)-Zr(1B)-C(11B)	53.99(13)	C(13B)-C(12B)-Zr(1B)	71.9(2)
C(23B)-Zr(1B)-C(11B)	133.62(13)	C(14B)-C(13B)-C(12B)	107.3(4)
C(24B)-Zr(1B)-C(11B)	154.17(14)	C(14B)-C(13B)-Zr(1B)	74.7(2)
C(14B)-Zr(1B)-C(11B)	53.44(12)	C(12B)-C(13B)-Zr(1B)	75.2(2)
C(22B)-Zr(1B)-C(11B)	130.89(12)	C(15B)-C(14B)-C(13B)	108.1(3)
C(12B)-Zr(1B)-C(11B)	32.12(13)	C(15B)-C(14B)-Zr(1B)	75.3(2)
C(25B)-Zr(1B)-C(11B)	172.32(13)	C(13B)-C(14B)-Zr(1B)	72.3(2)
C(15B)-Zr(1B)-C(11B)	32.02(12)	C(14B)-C(15B)-C(11B)	108.9(4)
C(21B)-Zr(1B)-C(11B)	146.75(13)	C(14B)-C(15B)-Zr(1B)	72.5(2)
C(2B)-Zr(1B)-C(3B)	30.79(11)	C(11B)-C(15B)-Zr(1B)	75.6(2)
C(4B)-Zr(1B)-C(3B)	33.24(11)	C(22B)-C(21B)-C(25B)	106.8(3)
C(13B)-Zr(1B)-C(3B)	119.30(12)	C(22B)-C(21B)-C(20B)	126.4(4)
C(23B)-Zr(1B)-C(3B)	127.71(12)	C(25B)-C(21B)-C(20B)	126.6(4)
C(24B)-Zr(1B)-C(3B)	95.37(12)	C(22B)-C(21B)-Zr(1B)	72.65(19)
C(14B)-Zr(1B)-C(3B)	141.29(11)	C(25B)-C(21B)-Zr(1B)	73.0(2)
C(22B)-Zr(1B)-C(3B)	138.80(11)	C(20B)-C(21B)-Zr(1B)	123.1(3)
C(12B)-Zr(1B)-C(3B)	89.56(11)	C(23B)-C(22B)-C(21B)	108.7(3)
C(25B)-Zr(1B)-C(3B)	85.62(10)	C(23B)-C(22B)-Zr(1B)	72.4(2)
C(15B)-Zr(1B)-C(3B)	117.66(11)	C(21B)-C(22B)-Zr(1B)	75.03(19)
C(21B)-Zr(1B)-C(3B)	109.18(11)	C(24B)-C(23B)-C(22B)	108.3(3)
C(11B)-Zr(1B)-C(3B)	89.17(11)	C(24B)-C(23B)-Zr(1B)	74.4(2)
C(2B)-Zr(1B)-C(5B)	90.61(11)	C(22B)-C(23B)-Zr(1B)	75.0(2)
C(4B)-Zr(1B)-C(5B)	26.59(11)	C(23B)-C(24B)-C(25B)	107.6(3)
C(13B)-Zr(1B)-C(5B)	136.56(12)	C(23B)-C(24B)-Zr(1B)	72.9(2)
C(23B)-Zr(1B)-C(5B)	92.18(13)	C(25B)-C(24B)-Zr(1B)	74.7(2)
C(24B)-Zr(1B)-C(5B)	77.29(12)	C(24B)-C(25B)-C(21B)	108.6(3)

C(24B)-C(25B)-Zr(1B)	72.8(2)	F(55B)-C(55B)-C(54B)	119.5(3)
C(21B)-C(25B)-Zr(1B)	74.5(2)	C(56B)-C(55B)-C(54B)	119.2(4)
C(31B)-B(1B)-C(41B)	114.9(3)	F(56B)-C(56B)-C(55B)	115.5(3)
C(31B)-B(1B)-C(51B)	113.2(3)	F(56B)-C(56B)-C(51B)	119.0(3)
C(41B)-B(1B)-C(51B)	101.2(3)	C(55B)-C(56B)-C(51B)	125.4(3)
C(31B)-B(1B)-C(3B)	102.9(3)		
C(41B)-B(1B)-C(3B)	113.8(3)		
C(51B)-B(1B)-C(3B)	111.2(3)		
C(32B)-C(31B)-C(36B)	112.8(3)		
C(32B)-C(31B)-B(1B)	128.0(3)		
C(36B)-C(31B)-B(1B)	118.9(3)		
F(32B)-C(32B)-C(33B)	114.4(3)		
F(32B)-C(32B)-C(31B)	120.9(3)		
C(33B)-C(32B)-C(31B)	124.7(3)		
F(33B)-C(33B)-C(32B)	121.0(3)		
F(33B)-C(33B)-C(34B)	119.5(3)		
C(32B)-C(33B)-C(34B)	119.5(3)		
F(34B)-C(34B)-C(35B)	120.2(3)		
F(34B)-C(34B)-C(33B)	120.9(3)		
C(35B)-C(34B)-C(33B)	118.9(3)		
F(35B)-C(35B)-C(34B)	120.6(3)		
F(35B)-C(35B)-C(36B)	120.1(3)		
C(34B)-C(35B)-C(36B)	119.3(3)		
F(36B)-C(36B)-C(35B)	116.1(3)		
F(36B)-C(36B)-C(31B)	119.1(3)		
C(35B)-C(36B)-C(31B)	124.8(3)		
C(42B)-C(41B)-C(46B)	112.6(3)		
C(42B)-C(41B)-B(1B)	127.5(3)		
C(46B)-C(41B)-B(1B)	119.1(3)		
F(42B)-C(42B)-C(43B)	114.1(3)		
F(42B)-C(42B)-C(41B)	121.6(3)		
C(43B)-C(42B)-C(41B)	124.3(3)		
F(43B)-C(43B)-C(44B)	120.0(3)		
F(43B)-C(43B)-C(42B)	120.1(3)		
C(44B)-C(43B)-C(42B)	120.0(3)		
F(44B)-C(44B)-C(43B)	120.5(3)		
F(44B)-C(44B)-C(45B)	120.2(3)		
C(43B)-C(44B)-C(45B)	119.3(3)		
F(45B)-C(45B)-C(44B)	120.1(3)		
F(45B)-C(45B)-C(46B)	120.9(3)		
C(44B)-C(45B)-C(46B)	118.9(3)		
F(46B)-C(46B)-C(45B)	115.9(3)		
F(46B)-C(46B)-C(41B)	119.3(3)		
C(45B)-C(46B)-C(41B)	124.8(3)		
C(56B)-C(51B)-C(52B)	112.6(3)		
C(56B)-C(51B)-B(1B)	119.1(3)		
C(52B)-C(51B)-B(1B)	127.5(3)		
F(52B)-C(52B)-C(53B)	115.3(3)		
F(52B)-C(52B)-C(51B)	120.6(3)		
C(53B)-C(52B)-C(51B)	124.0(4)		
F(53B)-C(53B)-C(54B)	119.8(3)		
F(53B)-C(53B)-C(52B)	120.1(4)		
C(54B)-C(53B)-C(52B)	120.1(3)		
F(54B)-C(54B)-C(53B)	120.2(4)		
F(54B)-C(54B)-C(55B)	121.2(4)		
C(53B)-C(54B)-C(55B)	118.6(3)		
F(55B)-C(55B)-C(56B)	121.2(4)		

47:



Crystal data and structure refinement for ERK1758.

Identification code	ERK1758
Empirical formula	C ₅₃ H ₄₆ B F ₁₅ N ₂ Zr
Formula weight	1097.95
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 ₁ /c (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 15.418(1) Å b = 17.350(1) Å β = 92.61(1)° c = 19.133(1) Å
Volume	5112.8(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.426 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.307 mm ⁻¹
F(000)	2232
Crystal size	0.60 x 0.30 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.32 to 28.71°.
Limiting indices	-20 ≤ h ≤ 20, -21 ≤ k ≤ 22, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected / unique	21095 / 12977 [R(int) = 0.0439]
Completeness to theta = 28.71	98.1 %
Max. and min. transmission	0.9848 and 0.8371
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12977 / 0 / 718
Goodness-of-fit on F ²	1.019
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0567, wR ² = 0.1131
R indices (all data)	R1 = 0.1161, wR ² = 0.1337
Largest diff. peak and hole	0.544 and -0.738 eÅ ⁻³

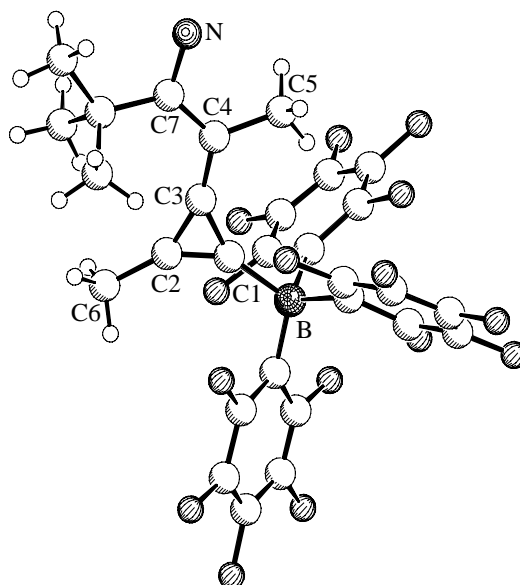
Table: Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1758.

Zr-N(2)	2.187(2)	C(36)-F(36)	1.348(4)
Zr-C(1)	2.215(3)	C(41)-C(46)	1.388(4)
Zr-C(11)	2.364(3)	C(41)-C(42)	1.395(4)
Zr-C(51)	2.476(4)	C(42)-F(42)	1.352(3)
Zr-C(56)	2.482(4)	C(42)-C(43)	1.379(4)
Zr-C(52)	2.489(4)	C(43)-F(43)	1.347(3)
Zr-C(57)	2.493(4)	C(43)-C(44)	1.365(4)
Zr-C(50)	2.503(4)	C(44)-F(44)	1.350(3)
Zr-C(55)	2.530(3)	C(44)-C(45)	1.365(4)
Zr-C(58)	2.550(3)	C(45)-F(45)	1.345(3)
Zr-C(53)	2.557(4)	C(45)-C(46)	1.374(4)
Zr-C(54)	2.576(4)	C(46)-F(46)	1.355(3)
C(1)-N(2)	1.291(3)	C(50)-C(51)	1.310(7)
C(1)-C(4)	1.420(4)	C(50)-C(54)	1.339(7)
N(2)-C(3)	1.500(3)	C(51)-C(52)	1.322(7)
C(3)-C(3A)	1.522(5)	C(52)-C(53)	1.411(7)
C(3)-C(3B)	1.527(4)	C(53)-C(54)	1.467(7)
C(3)-C(3C)	1.530(5)	C(54)-C(541)	1.476(7)
C(4)-C(6)	1.373(4)	C(55)-C(59)	1.390(5)
C(4)-C(5)	1.519(4)	C(55)-C(56)	1.393(5)
C(6)-C(7)	1.398(4)	C(56)-C(57)	1.381(6)
C(6)-C(9)	1.425(4)	C(57)-C(58)	1.382(6)
C(7)-C(9)	1.333(4)	C(58)-C(59)	1.396(5)
C(7)-C(8)	1.480(4)	C(59)-C(591)	1.500(5)
C(9)-B	1.604(4)	C(61)-C(66)	1.37(2)
C(11)-N(12)	1.145(4)	C(61)-C(62)	1.386(14)
N(12)-C(13)	1.473(4)	C(62)-C(63)	1.49(3)
C(13)-C(13A)	1.517(6)	C(63)-C(64)	1.20(4)
C(13)-C(13C)	1.522(5)	C(64)-C(65)	1.41(3)
C(13)-C(13B)	1.524(5)	C(65)-C(66)	1.37(3)
B-C(31)	1.638(4)	C(66)-C(67)	1.423(18)
B-C(21)	1.646(4)	C(71)-C(72)	1.32(2)
B-C(41)	1.661(4)	C(71)-C(76)	1.463(18)
C(21)-C(22)	1.384(4)	C(72)-C(73)	1.36(4)
C(21)-C(26)	1.388(4)	C(73)-C(74)	1.33(3)
C(22)-F(22)	1.352(3)	C(74)-C(75)	1.29(3)
C(22)-C(23)	1.380(4)	C(75)-C(76)	1.36(2)
C(23)-F(23)	1.344(4)	C(76)-C(77)	1.47(3)
C(23)-C(24)	1.375(5)		
C(24)-F(24)	1.345(3)	N(2)-Zr-C(1)	34.10(8)
C(24)-C(25)	1.357(4)	N(2)-Zr-C(11)	85.52(9)
C(25)-F(25)	1.357(3)	C(1)-Zr-C(11)	119.46(10)
C(25)-C(26)	1.382(4)	N(2)-Zr-C(51)	136.04(18)
C(26)-F(26)	1.353(3)	C(1)-Zr-C(51)	112.3(2)
C(31)-C(32)	1.385(4)	C(11)-Zr-C(51)	112.7(2)
C(31)-C(36)	1.392(4)	N(2)-Zr-C(56)	124.95(14)
C(32)-F(32)	1.356(3)	C(1)-Zr-C(56)	102.69(13)
C(32)-C(33)	1.380(4)	C(11)-Zr-C(56)	123.96(12)
C(33)-F(33)	1.338(4)	C(51)-Zr-C(56)	78.8(2)
C(33)-C(34)	1.376(5)	N(2)-Zr-C(52)	135.29(17)
C(34)-F(34)	1.347(4)	C(1)-Zr-C(52)	131.58(14)
C(34)-C(35)	1.361(5)	C(11)-Zr-C(52)	81.9(2)
C(35)-F(35)	1.347(4)	C(51)-Zr-C(52)	30.88(18)
C(35)-C(36)	1.378(4)	C(56)-Zr-C(52)	97.2(2)

N(2)-Zr-C(57)	93.11(13)	N(2)-C(3)-C(3A)	108.9(2)
C(1)-Zr-C(57)	77.26(12)	N(2)-C(3)-C(3B)	107.5(2)
C(11)-Zr-C(57)	123.73(14)	C(3A)-C(3)-C(3B)	108.7(3)
C(51)-Zr-C(57)	106.6(2)	N(2)-C(3)-C(3C)	110.1(3)
C(56)-Zr-C(57)	32.23(15)	C(3A)-C(3)-C(3C)	112.8(3)
C(52)-Zr-C(57)	129.2(2)	C(3B)-C(3)-C(3C)	108.6(3)
N(2)-Zr-C(50)	105.83(17)	C(6)-C(4)-C(1)	117.8(2)
C(1)-Zr-C(50)	83.56(15)	C(6)-C(4)-C(5)	115.0(2)
C(11)-Zr-C(50)	123.41(15)	C(1)-C(4)-C(5)	127.0(2)
C(51)-Zr-C(50)	30.50(17)	C(4)-C(6)-C(7)	159.6(3)
C(56)-Zr-C(50)	94.7(2)	C(4)-C(6)-C(9)	144.1(3)
C(52)-Zr-C(50)	50.90(17)	C(7)-C(6)-C(9)	56.34(19)
C(57)-Zr-C(50)	111.03(19)	C(9)-C(7)-C(6)	62.8(2)
N(2)-Zr-C(55)	136.57(11)	C(9)-C(7)-C(8)	145.1(3)
C(1)-Zr-C(55)	130.25(12)	C(6)-C(7)-C(8)	152.0(3)
C(11)-Zr-C(55)	92.33(12)	C(7)-C(9)-C(6)	60.8(2)
C(51)-Zr-C(55)	84.37(18)	C(7)-C(9)-B	149.5(3)
C(56)-Zr-C(55)	32.25(12)	C(6)-C(9)-B	147.1(2)
C(52)-Zr-C(55)	86.83(18)	N(12)-C(11)-Zr	172.5(3)
C(57)-Zr-C(55)	52.99(13)	C(11)-N(12)-C(13)	177.7(3)
C(50)-Zr-C(55)	111.21(19)	N(12)-C(13)-C(13A)	107.4(3)
N(2)-Zr-C(58)	84.36(10)	N(12)-C(13)-C(13C)	107.1(3)
C(1)-Zr-C(58)	86.62(11)	C(13A)-C(13)-C(13C)	112.3(4)
C(11)-Zr-C(58)	92.55(12)	N(12)-C(13)-C(13B)	106.3(3)
C(51)-Zr-C(58)	131.29(18)	C(13A)-C(13)-C(13B)	112.2(4)
C(56)-Zr-C(58)	52.84(15)	C(13C)-C(13)-C(13B)	111.2(3)
C(52)-Zr-C(58)	138.70(16)	C(9)-B-C(31)	113.2(2)
C(57)-Zr-C(58)	31.79(13)	C(9)-B-C(21)	109.7(2)
C(50)-Zr-C(58)	142.78(17)	C(31)-B-C(21)	107.2(2)
C(55)-Zr-C(58)	52.36(12)	C(9)-B-C(41)	99.0(2)
N(2)-Zr-C(53)	103.03(19)	C(31)-B-C(41)	113.9(2)
C(1)-Zr-C(53)	109.2(2)	C(21)-B-C(41)	113.7(2)
C(11)-Zr-C(53)	71.32(14)	C(22)-C(21)-C(26)	113.2(2)
C(51)-Zr-C(53)	52.59(18)	C(22)-C(21)-B	120.0(2)
C(56)-Zr-C(53)	128.9(2)	C(26)-C(21)-B	126.8(2)
C(52)-Zr-C(53)	32.44(17)	F(22)-C(22)-C(23)	116.0(3)
C(57)-Zr-C(53)	159.18(18)	F(22)-C(22)-C(21)	119.5(2)
C(50)-Zr-C(53)	52.09(16)	C(23)-C(22)-C(21)	124.5(3)
C(55)-Zr-C(53)	117.3(2)	F(23)-C(23)-C(24)	119.9(3)
C(58)-Zr-C(53)	161.37(18)	F(23)-C(23)-C(22)	120.8(3)
N(2)-Zr-C(54)	87.20(11)	C(24)-C(23)-C(22)	119.4(3)
C(1)-Zr-C(54)	79.66(13)	F(24)-C(24)-C(25)	120.9(3)
C(11)-Zr-C(54)	98.80(18)	F(24)-C(24)-C(23)	120.3(3)
C(51)-Zr-C(54)	51.78(18)	C(25)-C(24)-C(23)	118.8(3)
C(56)-Zr-C(54)	125.14(19)	F(25)-C(25)-C(24)	119.5(3)
C(52)-Zr-C(54)	53.12(16)	F(25)-C(25)-C(26)	120.2(3)
C(57)-Zr-C(54)	137.4(2)	C(24)-C(25)-C(26)	120.3(3)
C(50)-Zr-C(54)	30.52(16)	F(26)-C(26)-C(25)	115.8(2)
C(55)-Zr-C(54)	135.72(14)	F(26)-C(26)-C(21)	120.3(2)
C(58)-Zr-C(54)	165.28(16)	C(25)-C(26)-C(21)	123.8(3)
C(53)-Zr-C(54)	33.22(16)	C(32)-C(31)-C(36)	113.7(3)
N(2)-C(1)-C(4)	138.9(2)	C(32)-C(31)-B	121.6(2)
N(2)-C(1)-Zr	71.74(15)	C(36)-C(31)-B	124.7(3)
C(4)-C(1)-Zr	149.37(19)	F(32)-C(32)-C(33)	116.4(3)
C(1)-N(2)-C(3)	132.1(2)	F(32)-C(32)-C(31)	118.9(2)
C(1)-N(2)-Zr	74.16(14)	C(33)-C(32)-C(31)	124.6(3)
C(3)-N(2)-Zr	151.98(18)	F(33)-C(33)-C(34)	120.3(3)

F(33)-C(33)-C(32)	121.1(3)	C(50)-C(54)-C(53)	104.7(4)
C(34)-C(33)-C(32)	118.6(3)	C(50)-C(54)-C(541)	132.5(8)
F(34)-C(34)-C(35)	120.4(3)	C(53)-C(54)-C(541)	122.8(8)
F(34)-C(34)-C(33)	120.0(4)	C(50)-C(54)-Zr	71.7(2)
C(35)-C(34)-C(33)	119.6(3)	C(53)-C(54)-Zr	72.7(2)
F(35)-C(35)-C(34)	120.4(3)	C(541)-C(54)-Zr	122.5(3)
F(35)-C(35)-C(36)	119.5(4)	C(59)-C(55)-C(56)	108.3(4)
C(34)-C(35)-C(36)	120.1(3)	C(59)-C(55)-Zr	77.22(19)
F(36)-C(36)-C(35)	116.2(3)	C(56)-C(55)-Zr	72.0(2)
F(36)-C(36)-C(31)	120.4(3)	C(57)-C(56)-C(55)	107.8(4)
C(35)-C(36)-C(31)	123.4(3)	C(57)-C(56)-Zr	74.3(2)
C(46)-C(41)-C(42)	112.7(2)	C(55)-C(56)-Zr	75.8(2)
C(46)-C(41)-B	127.2(2)	C(56)-C(57)-C(58)	108.3(4)
C(42)-C(41)-B	119.1(2)	C(56)-C(57)-Zr	73.5(3)
F(42)-C(42)-C(43)	116.3(2)	C(58)-C(57)-Zr	76.4(2)
F(42)-C(42)-C(41)	119.2(2)	C(57)-C(58)-C(59)	108.3(4)
C(43)-C(42)-C(41)	124.4(3)	C(57)-C(58)-Zr	71.8(2)
F(43)-C(43)-C(44)	120.6(3)	C(59)-C(58)-Zr	76.4(2)
F(43)-C(43)-C(42)	120.2(3)	C(55)-C(59)-C(58)	107.1(3)
C(44)-C(43)-C(42)	119.3(3)	C(55)-C(59)-C(591)	126.4(4)
F(44)-C(44)-C(45)	120.0(3)	C(58)-C(59)-C(591)	126.1(4)
F(44)-C(44)-C(43)	120.6(3)	C(55)-C(59)-Zr	71.40(19)
C(45)-C(44)-C(43)	119.5(3)	C(58)-C(59)-Zr	72.18(19)
F(45)-C(45)-C(44)	119.6(3)	C(591)-C(59)-Zr	127.4(2)
F(45)-C(45)-C(46)	120.8(3)	C(66)-C(61)-C(62)	119(2)
C(44)-C(45)-C(46)	119.6(3)	C(61)-C(62)-C(63)	118.0(19)
F(46)-C(46)-C(45)	114.7(2)	C(64)-C(63)-C(62)	122(3)
F(46)-C(46)-C(41)	120.8(2)	C(63)-C(64)-C(65)	120(2)
C(45)-C(46)-C(41)	124.6(2)	C(66)-C(65)-C(64)	122.6(16)
C(51)-C(50)-C(54)	112.9(5)	C(65)-C(66)-C(61)	118.4(12)
C(51)-C(50)-Zr	73.6(3)	C(65)-C(66)-C(67)	115.5(12)
C(54)-C(50)-Zr	77.8(3)	C(61)-C(66)-C(67)	125.9(15)
C(50)-C(51)-C(52)	109.2(6)	C(72)-C(71)-C(76)	119.3(11)
C(50)-C(51)-Zr	75.9(3)	C(71)-C(72)-C(73)	120.4(19)
C(52)-C(51)-Zr	75.1(3)	C(74)-C(73)-C(72)	122(3)
C(51)-C(52)-C(53)	109.4(5)	C(75)-C(74)-C(73)	117(2)
C(51)-C(52)-Zr	74.0(3)	C(74)-C(75)-C(76)	128(2)
C(53)-C(52)-Zr	76.4(3)	C(75)-C(76)-C(71)	112.7(17)
C(52)-C(53)-C(54)	103.8(4)	C(75)-C(76)-C(77)	124.6(18)
C(52)-C(53)-Zr	71.1(2)	C(71)-C(76)-C(77)	122.6(14)
C(54)-C(53)-Zr	74.1(2)		

49:

**Crystal data and structure refinement for ERK1864.**

Identification code	ERK1864
Empirical formula	C ₃₅ H ₂₃ B F ₁₅ N
Formula weight	753.35
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	orthorhombic, Pca2 ₁ (No. 29)
Unit cell dimensions	a = 27.060(1) Å b = 10.539(1) Å c = 23.135(1) Å
Volume	6597.8(7) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.517 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.147 mm ⁻¹
F(000)	3040
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.15 mm
Theta range for data collection	1.51 to 27.97°.
Limiting indices	-35 ≤ h ≤ 35, -13 ≤ k ≤ 13, -30 ≤ l ≤ 30
Reflections collected / unique	15157 / 15157 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 27.97	99.6 %
Max. and min. transmission	0.9782 and 0.9434
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15157 / 1 / 947
Goodness-of-fit on F ²	1.334
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1525, wR ² = 0.3420
R indices (all data)	R1 = 0.2106, wR ² = 0.3804
Absolute structure parameter	-0.2(10)
Largest diff. peak and hole	1.802 and -0.478 eÅ ⁻³

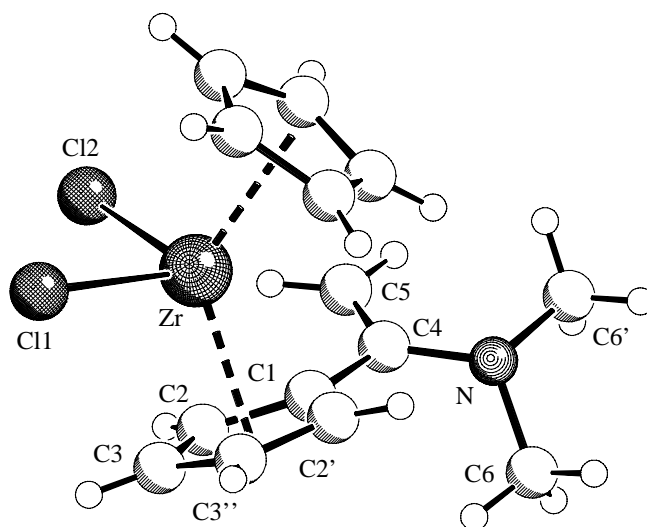
Table: Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1864.

C(1A)-C(2A)	1.320(11)	C(3B)-C(4B)	1.431(11)
C(1A)-C(3A)	1.396(10)	C(4B)-C(7B)	1.348(11)
C(1A)-B(1A)	1.619(11)	C(4B)-C(5B)	1.500(12)
C(2A)-C(3A)	1.360(11)	C(7B)-N(1B)	1.384(11)
C(2A)-C(6A)	1.490(11)	C(7B)-C(8B)	1.514(11)
C(3A)-C(4A)	1.412(10)	C(8B)-C(9BC)	1.505(13)
C(4A)-C(7A)	1.383(11)	C(8B)-C(9BB)	1.535(10)
C(4A)-C(5A)	1.500(12)	C(8B)-C(9BA)	1.560(11)
C(7A)-N(1A)	1.350(12)	B(1B)-C(11B)	1.599(10)
C(7A)-C(8A)	1.505(13)	B(1B)-C(21B)	1.630(10)
C(8A)-C(9AA)	1.544(13)	B(1B)-C(31B)	1.681(9)
C(8A)-C(9AC)	1.550(13)	C(11B)-C(12B)	1.388(10)
C(8A)-C(9AB)	1.552(14)	C(11B)-C(16B)	1.398(10)
B(1A)-C(21A)	1.537(15)	C(12B)-C(13B)	1.374(11)
B(1A)-C(11A)	1.630(12)	C(12B)-F(12B)	1.376(8)
B(1A)-C(31A)	1.785(15)	C(13B)-C(14B)	1.365(15)
C(11A)-C(12A)	1.387(11)	C(13B)-F(13B)	1.394(11)
C(11A)-C(16A)	1.405(11)	C(14B)-C(15B)	1.307(14)
C(12A)-F(12A)	1.370(8)	C(14B)-F(14B)	1.341(11)
C(12A)-C(13A)	1.394(11)	C(15B)-F(15B)	1.355(10)
C(13A)-F(13A)	1.304(10)	C(15B)-C(16B)	1.446(12)
C(13A)-C(14A)	1.362(13)	C(16B)-F(16B)	1.334(9)
C(14A)-F(14A)	1.340(9)	C(21B)-C(26B)	1.363(10)
C(14A)-C(15A)	1.407(14)	C(21B)-C(22B)	1.423(11)
C(15A)-F(15A)	1.320(9)	C(22B)-F(22B)	1.330(8)
C(15A)-C(16A)	1.334(12)	C(22B)-C(23B)	1.331(12)
C(16A)-F(16A)	1.355(9)	C(23B)-F(23B)	1.344(10)
C(21A)-C(22A)	1.374(12)	C(23B)-C(24B)	1.402(13)
C(21A)-C(26A)	1.407(11)	C(24B)-F(24B)	1.347(10)
C(22A)-F(22A)	1.373(11)	C(24B)-C(25B)	1.388(14)
C(22A)-C(23A)	1.413(12)	C(25B)-F(25B)	1.322(9)
C(23A)-F(23A)	1.324(11)	C(25B)-C(26B)	1.407(11)
C(23A)-C(24A)	1.356(15)	C(26B)-F(26B)	1.339(10)
C(24A)-F(24A)	1.370(10)	C(31B)-C(36B)	1.398(11)
C(24A)-C(25A)	1.389(14)	C(31B)-C(32B)	1.401(11)
C(25A)-C(26A)	1.316(12)	C(32B)-F(32B)	1.330(9)
C(25A)-F(25A)	1.383(10)	C(32B)-C(33B)	1.398(10)
C(26A)-F(26A)	1.344(10)	C(33B)-F(33B)	1.348(10)
C(31A)-C(32A)	1.377(11)	C(33B)-C(34B)	1.382(14)
C(31A)-C(36A)	1.413(10)	C(34B)-F(34B)	1.340(10)
C(32A)-F(32A)	1.353(10)	C(34B)-C(35B)	1.389(14)
C(32A)-C(33A)	1.409(13)	C(35B)-C(36B)	1.308(11)
C(33A)-F(33A)	1.348(12)	C(35B)-F(35B)	1.356(10)
C(33A)-C(34A)	1.363(15)	C(36B)-F(36B)	1.356(9)
C(34A)-C(35A)	1.301(16)	C(101)-C(102)	1.287(15)
C(34A)-F(34A)	1.359(11)	C(101)-C(106)	1.343(16)
C(35A)-F(35A)	1.359(10)	C(102)-C(103)	1.398(19)
C(35A)-C(36A)	1.422(12)	C(103)-C(104)	1.43(2)
C(36A)-F(36A)	1.338(9)	C(104)-C(105)	1.41(2)
C(1B)-C(2B)	1.369(10)	C(105)-C(106)	1.316(18)
C(1B)-C(3B)	1.406(11)	C(111)-C(116)	1.291(19)
C(1B)-B(1B)	1.610(10)	C(111)-C(112)	1.391(17)
C(2B)-C(3B)	1.381(11)	C(112)-C(113)	1.436(16)
C(2B)-C(6B)	1.475(12)	C(113)-C(114)	1.55(2)

C(114)-C(115)	1.44(2)	C(23A)-C(24A)-F(24A)	119.6(10)
C(115)-C(116)	1.35(2)	C(23A)-C(24A)-C(25A)	119.0(7)
		F(24A)-C(24A)-C(25A)	121.3(9)
C(2A)-C(1A)-C(3A)	60.0(5)	C(26A)-C(25A)-F(25A)	120.0(8)
C(2A)-C(1A)-B(1A)	147.0(8)	C(26A)-C(25A)-C(24A)	122.2(8)
C(3A)-C(1A)-B(1A)	153.0(8)	F(25A)-C(25A)-C(24A)	117.5(7)
C(1A)-C(2A)-C(3A)	62.8(6)	C(25A)-C(26A)-F(26A)	118.2(7)
C(1A)-C(2A)-C(6A)	146.5(8)	C(25A)-C(26A)-C(21A)	123.4(8)
C(3A)-C(2A)-C(6A)	150.1(7)	F(26A)-C(26A)-C(21A)	118.3(8)
C(2A)-C(3A)-C(1A)	57.2(5)	C(32A)-C(31A)-C(36A)	113.9(7)
C(2A)-C(3A)-C(4A)	159.8(7)	C(32A)-C(31A)-B(1A)	128.5(7)
C(1A)-C(3A)-C(4A)	142.9(7)	C(36A)-C(31A)-B(1A)	117.5(6)
C(7A)-C(4A)-C(3A)	123.8(7)	F(32A)-C(32A)-C(31A)	121.9(8)
C(7A)-C(4A)-C(5A)	118.2(7)	F(32A)-C(32A)-C(33A)	114.0(7)
C(3A)-C(4A)-C(5A)	117.8(7)	C(31A)-C(32A)-C(33A)	124.0(8)
N(1A)-C(7A)-C(4A)	118.0(8)	F(33A)-C(33A)-C(34A)	121.6(8)
N(1A)-C(7A)-C(8A)	115.5(8)	F(33A)-C(33A)-C(32A)	120.0(8)
C(4A)-C(7A)-C(8A)	126.4(8)	C(34A)-C(33A)-C(32A)	118.3(9)
C(7A)-C(8A)-C(9AA)	113.4(7)	C(35A)-C(34A)-F(34A)	119.4(11)
C(7A)-C(8A)-C(9AC)	109.0(7)	C(35A)-C(34A)-C(33A)	121.2(9)
C(9AA)-C(8A)-C(9AC)	110.8(9)	F(34A)-C(34A)-C(33A)	119.4(10)
C(7A)-C(8A)-C(9AB)	115.4(9)	C(34A)-C(35A)-F(35A)	121.3(9)
C(9AA)-C(8A)-C(9AB)	106.1(8)	C(34A)-C(35A)-C(36A)	121.1(9)
C(9AC)-C(8A)-C(9AB)	101.4(8)	F(35A)-C(35A)-C(36A)	117.6(9)
C(21A)-B(1A)-C(1A)	114.7(8)	F(36A)-C(36A)-C(31A)	119.2(6)
C(21A)-B(1A)-C(11A)	111.1(7)	F(36A)-C(36A)-C(35A)	119.6(7)
C(1A)-B(1A)-C(11A)	112.9(6)	C(31A)-C(36A)-C(35A)	121.1(7)
C(21A)-B(1A)-C(31A)	113.0(6)	C(2B)-C(1B)-C(3B)	59.7(5)
C(1A)-B(1A)-C(31A)	95.3(7)	C(2B)-C(1B)-B(1B)	146.9(7)
C(11A)-B(1A)-C(31A)	108.8(8)	C(3B)-C(1B)-B(1B)	153.0(7)
C(12A)-C(11A)-C(16A)	112.0(7)	C(1B)-C(2B)-C(3B)	61.5(5)
C(12A)-C(11A)-B(1A)	125.5(6)	C(1B)-C(2B)-C(6B)	148.0(8)
C(16A)-C(11A)-B(1A)	121.0(7)	C(3B)-C(2B)-C(6B)	150.5(7)
F(12A)-C(12A)-C(11A)	120.4(6)	C(2B)-C(3B)-C(1B)	58.9(5)
F(12A)-C(12A)-C(13A)	115.3(7)	C(2B)-C(3B)-C(4B)	159.2(7)
C(11A)-C(12A)-C(13A)	124.3(7)	C(1B)-C(3B)-C(4B)	141.9(7)
F(13A)-C(13A)-C(14A)	119.0(8)	C(7B)-C(4B)-C(3B)	122.9(7)
F(13A)-C(13A)-C(12A)	121.8(7)	C(7B)-C(4B)-C(5B)	120.7(8)
C(14A)-C(13A)-C(12A)	119.1(8)	C(3B)-C(4B)-C(5B)	116.4(7)
F(14A)-C(14A)-C(13A)	119.9(9)	C(4B)-C(7B)-N(1B)	116.6(8)
F(14A)-C(14A)-C(15A)	120.3(8)	C(4B)-C(7B)-C(8B)	128.9(7)
C(13A)-C(14A)-C(15A)	119.7(7)	N(1B)-C(7B)-C(8B)	114.5(7)
F(15A)-C(15A)-C(16A)	124.6(9)	C(9BC)-C(8B)-C(7B)	111.8(7)
F(15A)-C(15A)-C(14A)	117.6(8)	C(9BC)-C(8B)-C(9BB)	107.9(7)
C(16A)-C(15A)-C(14A)	117.7(7)	C(7B)-C(8B)-C(9BB)	112.7(7)
C(15A)-C(16A)-F(16A)	116.5(7)	C(9BC)-C(8B)-C(9BA)	110.4(7)
C(15A)-C(16A)-C(11A)	127.0(8)	C(7B)-C(8B)-C(9BA)	107.1(6)
F(16A)-C(16A)-C(11A)	116.2(7)	C(9BB)-C(8B)-C(9BA)	106.9(6)
C(22A)-C(21A)-C(26A)	112.4(8)	C(11B)-B(1B)-C(1B)	111.7(5)
C(22A)-C(21A)-B(1A)	117.2(7)	C(11B)-B(1B)-C(21B)	106.7(5)
C(26A)-C(21A)-B(1A)	130.0(8)	C(1B)-B(1B)-C(21B)	111.3(6)
F(22A)-C(22A)-C(21A)	119.2(7)	C(11B)-B(1B)-C(31B)	115.0(6)
F(22A)-C(22A)-C(23A)	114.6(8)	C(1B)-B(1B)-C(31B)	98.8(5)
C(21A)-C(22A)-C(23A)	126.2(8)	C(21B)-B(1B)-C(31B)	113.4(5)
F(23A)-C(23A)-C(24A)	121.7(8)	C(12B)-C(11B)-C(16B)	112.5(6)
F(23A)-C(23A)-C(22A)	121.8(9)	C(12B)-C(11B)-B(1B)	120.5(5)
C(24A)-C(23A)-C(22A)	116.5(8)	C(16B)-C(11B)-B(1B)	126.9(6)

C(13B)-C(12B)-F(12B)	116.4(6)	C(36B)-C(31B)-B(1B)	120.1(6)
C(13B)-C(12B)-C(11B)	124.3(7)	C(32B)-C(31B)-B(1B)	124.8(7)
F(12B)-C(12B)-C(11B)	119.1(5)	F(32B)-C(32B)-C(33B)	116.4(7)
C(14B)-C(13B)-C(12B)	121.6(8)	F(32B)-C(32B)-C(31B)	122.9(6)
C(14B)-C(13B)-F(13B)	118.7(8)	C(33B)-C(32B)-C(31B)	120.1(7)
C(12B)-C(13B)-F(13B)	119.6(8)	F(33B)-C(33B)-C(34B)	120.5(7)
C(15B)-C(14B)-F(14B)	122.0(11)	F(33B)-C(33B)-C(32B)	118.3(8)
C(15B)-C(14B)-C(13B)	117.9(8)	C(34B)-C(33B)-C(32B)	121.0(8)
F(14B)-C(14B)-C(13B)	120.1(10)	F(34B)-C(34B)-C(33B)	120.1(9)
C(14B)-C(15B)-F(15B)	122.3(8)	F(34B)-C(34B)-C(35B)	121.4(9)
C(14B)-C(15B)-C(16B)	121.5(8)	C(33B)-C(34B)-C(35B)	118.5(8)
F(15B)-C(15B)-C(16B)	116.2(7)	C(36B)-C(35B)-F(35B)	124.6(8)
F(16B)-C(16B)-C(11B)	120.6(7)	C(36B)-C(35B)-C(34B)	119.1(8)
F(16B)-C(16B)-C(15B)	117.2(7)	F(35B)-C(35B)-C(34B)	116.0(8)
C(11B)-C(16B)-C(15B)	122.0(7)	C(35B)-C(36B)-F(36B)	115.4(7)
C(26B)-C(21B)-C(22B)	114.3(7)	C(35B)-C(36B)-C(31B)	126.4(8)
C(26B)-C(21B)-B(1B)	120.1(7)	F(36B)-C(36B)-C(31B)	118.1(7)
C(22B)-C(21B)-B(1B)	125.1(6)	C(102)-C(101)-C(106)	125.1(12)
F(22B)-C(22B)-C(23B)	116.8(7)	C(101)-C(102)-C(103)	119.3(11)
F(22B)-C(22B)-C(21B)	119.8(7)	C(102)-C(103)-C(104)	117.7(12)
C(23B)-C(22B)-C(21B)	123.3(7)	C(105)-C(104)-C(103)	117.3(11)
C(22B)-C(23B)-F(23B)	121.4(8)	C(106)-C(105)-C(104)	121.0(13)
C(22B)-C(23B)-C(24B)	121.3(8)	C(105)-C(106)-C(101)	119.3(12)
F(23B)-C(23B)-C(24B)	117.1(8)	C(116)-C(111)-C(112)	123.9(14)
F(24B)-C(24B)-C(25B)	120.1(8)	C(111)-C(112)-C(113)	122.7(14)
F(24B)-C(24B)-C(23B)	121.7(9)	C(112)-C(113)-C(114)	110.1(14)
C(25B)-C(24B)-C(23B)	118.2(7)	C(115)-C(114)-C(113)	122.2(11)
F(25B)-C(25B)-C(24B)	119.9(7)	C(116)-C(115)-C(114)	117.5(14)
F(25B)-C(25B)-C(26B)	121.9(9)	C(111)-C(116)-C(115)	123.5(16)
C(24B)-C(25B)-C(26B)	118.2(7)		
F(26B)-C(26B)-C(21B)	120.9(7)		
F(26B)-C(26B)-C(25B)	114.4(7)		
C(21B)-C(26B)-C(25B)	124.6(8)		
C(36B)-C(31B)-C(32B)	114.5(6)		

52:

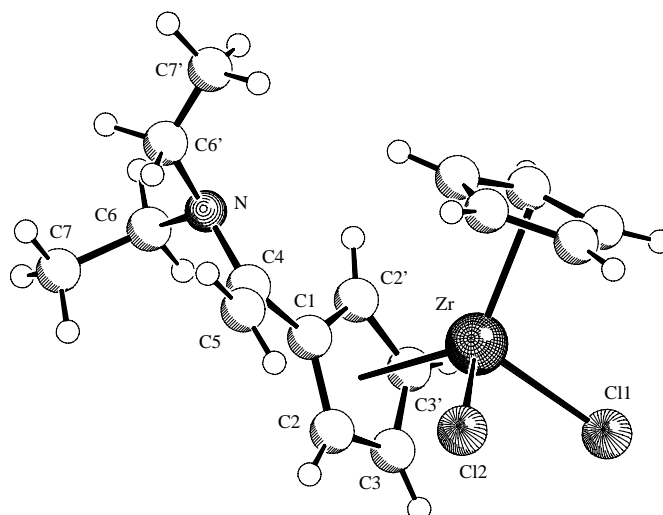
**Crystal data and structure refinement for ERK1560.**

Identification code	ERK1560
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ N Zr
Formula weight	361.41
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 ₁ /n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 9.657(1) Å b = 12.872(1) Å β = 95.42(1)° c = 12.053(1) Å
Volume	1491.5(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.609 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.077 mm ⁻¹
F(000)	728
Crystal size	0.50 x 0.08 x 0.03 mm
Theta range for data collection	2.32 to 27.12°.
Limiting indices	-9 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 14
Reflections collected / unique	8845 / 3270 [R(int) = 0.0484]
Completeness to theta = 27.12	98.8 %
Max. and min. transmission	0.9684 and 0.6149
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3270 / 0 / 165
Goodness-of-fit on F ²	1.025
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0602, wR ² = 0.1486
R indices (all data)	R1 = 0.0815, wR ² = 0.1605
Largest diff. peak and hole	1.655 and -1.068 eÅ ⁻³

Table: Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1560.

Zr-C(14)	2.473(6)	C(4)-Zr-C(11)	134.9(2)	C(11)-Zr-Cl(2)	82.88(17)
Zr-C(15)	2.485(6)	C(1)-Zr-C(11)	98.8(2)	C(12)-Zr-Cl(2)	83.53(18)
Zr-C(4)	2.496(6)	Cl(1)-Zr-C(11)	125.24(17)	C(2)-Zr-Cl(2)	80.08(14)
Zr-C(1)	2.505(6)	C(5)-Zr-C(11)	104.7(2)	C(3)-Zr-Cl(2)	98.43(15)
Zr-Cl(1)	2.5048(15)	C(14)-Zr-C(12)	53.6(2)	C(13)-Zr-Cl(2)	113.05(17)
Zr-C(5)	2.504(6)	C(15)-Zr-C(12)	53.7(2)	C(5)-C(1)-C(2)	106.4(5)
Zr-C(11)	2.511(6)	C(4)-Zr-C(12)	145.9(2)	C(5)-C(1)-C(6)	127.3(5)
Zr-C(12)	2.520(6)	C(1)-Zr-C(12)	131.0(2)	C(2)-C(1)-C(6)	126.3(5)
Zr-C(2)	2.527(6)	Cl(1)-Zr-C(12)	92.88(18)	C(5)-C(1)-Zr	73.5(3)
Zr-C(3)	2.525(6)	C(5)-Zr-C(12)	128.6(2)	C(2)-C(1)-Zr	74.5(3)
Zr-C(13)	2.527(6)	C(11)-Zr-C(12)	32.4(2)	C(6)-C(1)-Zr	117.0(4)
Zr-Cl(2)	2.5578(16)	C(14)-Zr-C(2)	132.2(2)	C(3)-C(2)-C(1)	109.1(5)
C(1)-C(5)	1.417(8)	C(15)-Zr-C(2)	114.9(2)	C(3)-C(2)-Zr	73.9(4)
C(1)-C(2)	1.422(8)	C(4)-Zr-C(2)	53.6(2)	C(1)-C(2)-Zr	72.7(3)
C(1)-C(6)	1.491(8)	C(1)-Zr-C(2)	32.82(19)	C(2)-C(3)-C(4)	107.8(5)
C(2)-C(3)	1.391(9)	Cl(1)-Zr-C(2)	109.34(14)	C(2)-C(3)-Zr	74.1(3)
C(3)-C(4)	1.414(9)	C(5)-Zr-C(2)	53.70(19)	C(4)-C(3)-Zr	72.5(3)
C(4)-C(5)	1.402(9)	C(11)-Zr-C(2)	124.0(2)	C(5)-C(4)-C(3)	108.0(5)
C(6)-C(7)	1.328(9)	C(12)-Zr-C(2)	153.5(2)	C(5)-C(4)-Zr	74.0(3)
C(6)-N	1.401(8)	C(14)-Zr-C(3)	125.6(2)	C(3)-C(4)-Zr	74.8(3)
N-C(9)	1.449(8)	C(15)-Zr-C(3)	129.4(2)	C(4)-C(5)-C(1)	108.7(6)
N-C(8)	1.473(8)	C(4)-Zr-C(3)	32.7(2)	C(4)-C(5)-Zr	73.4(3)
C(11)-C(15)	1.399(10)	C(1)-Zr-C(3)	54.2(2)	C(1)-C(5)-Zr	73.6(3)
C(11)-C(12)	1.404(10)	Cl(1)-Zr-C(3)	81.63(15)	C(7)-C(6)-N	124.8(6)
C(12)-C(13)	1.394(10)	C(5)-Zr-C(3)	53.9(2)	C(7)-C(6)-C(1)	121.3(6)
C(13)-C(14)	1.408(10)	C(11)-Zr-C(3)	153.0(2)	N-C(6)-C(1)	113.8(5)
C(14)-C(15)	1.393(10)	C(12)-Zr-C(3)	174.3(2)	C(6)-N-C(9)	116.7(5)
C(14)-Zr-C(15)	32.6(2)	C(2)-Zr-C(3)	32.0(2)	C(6)-N-C(8)	117.2(5)
C(14)-Zr-C(4)	92.9(2)	C(14)-Zr-C(13)	32.7(2)	C(9)-N-C(8)	111.5(5)
C(15)-Zr-C(4)	102.9(2)	C(15)-Zr-C(13)	53.9(2)	C(15)-C(11)-C(12)	107.5(6)
C(14)-Zr-C(1)	101.5(2)	C(4)-Zr-C(13)	115.5(2)	C(15)-C(11)-Zr	72.7(4)
C(15)-Zr-C(1)	82.4(2)	C(1)-Zr-C(13)	133.5(2)	C(12)-C(11)-Zr	74.1(4)
C(4)-Zr-C(1)	54.5(2)	Cl(1)-Zr-C(13)	78.02(17)	C(13)-C(12)-C(11)	108.8(6)
C(14)-Zr-Cl(1)	99.23(18)	C(5)-Zr-C(13)	111.2(2)	C(13)-C(12)-Zr	74.2(4)
C(15)-Zr-Cl(1)	130.36(17)	C(11)-Zr-C(13)	53.7(2)	C(11)-C(12)-Zr	73.5(4)
C(4)-Zr-Cl(1)	85.50(15)	C(12)-Zr-C(13)	32.1(2)	C(12)-C(13)-C(14)	107.1(6)
C(1)-Zr-Cl(1)	135.36(14)	C(2)-Zr-C(13)	164.7(2)	C(12)-C(13)-Zr	73.7(4)
C(14)-Zr-C(5)	79.5(2)	C(3)-Zr-C(13)	143.8(2)	C(14)-C(13)-Zr	71.5(4)
C(15)-Zr-C(5)	75.7(2)	C(14)-Zr-Cl(2)	134.94(16)	C(15)-C(14)-C(13)	108.6(6)
C(4)-Zr-C(5)	32.6(2)	C(15)-Zr-Cl(2)	112.58(18)	C(15)-C(14)-Zr	74.2(4)
C(1)-Zr-C(5)	32.86(19)	C(4)-Zr-Cl(2)	130.58(16)	C(13)-C(14)-Zr	75.8(4)
Cl(1)-Zr-C(5)	116.77(15)	C(1)-Zr-Cl(2)	96.69(13)	C(14)-C(15)-C(11)	108.1(6)
C(14)-Zr-C(11)	53.9(2)	Cl(1)-Zr-Cl(2)	95.88(5)	C(14)-C(15)-Zr	73.2(4)
C(15)-Zr-C(11)	32.5(2)	C(5)-Zr-Cl(2)	129.22(14)	C(11)-C(15)-Zr	74.8(4)

53:

**Crystal data and structure refinement for ERK1328.**

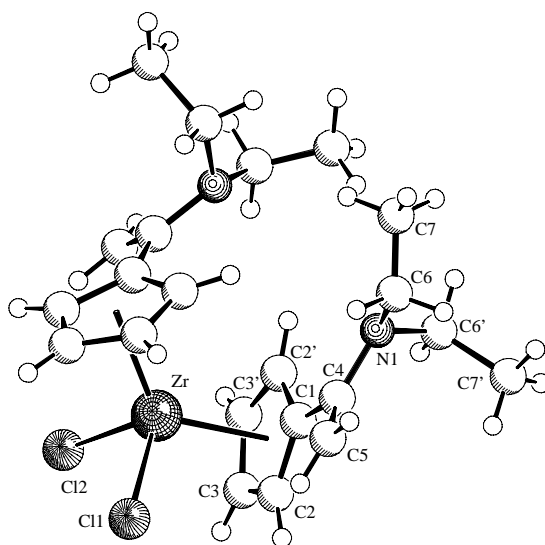
Identification code	ERK1328
Empirical formula	$C_{16} H_{21} Cl_2 N Zr$
Formula weight	389.46
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic , P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 11.387(1) Å b = 13.210(1) Å β = 107.04(1)° c = 11.802(1) Å
Volume	1697.3(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.524 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.953 mm ⁻¹
F(000)	792
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.05 mm
Theta range for data collection	2.37 to 27.59°.
Limiting indices	-13<=h<=14, -17<=k<=15, -15<=l<=15
Reflections collected / unique	11580 / 3899 [R(int) = 0.0556]
Completeness to theta = 27.59	99.4 %
Max. and min. transmission	0.9539 and 0.9107
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3899 / 0 / 183
Goodness-of-fit on F ²	0.994
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0456, wR ² = 0.0836
R indices (all data)	R1 = 0.0787, wR ² = 0.0946
Largest diff. peak and hole	0.470 and -0.488 eÅ ⁻³

Table: Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1328.

C(1)-C(5)	1.405(5)	C(3)-C(4)-Zr	75.0(2)	C(13)-Zr-C(12)	32.26(15)
C(1)-C(2)	1.413(5)	C(4)-C(5)-C(1)	108.4(3)	C(14)-Zr-C(12)	53.60(15)
C(1)-C(6)	1.487(5)	C(4)-C(5)-Zr	73.4(2)	C(4)-Zr-C(12)	134.49(16)
C(1)-Zr	2.497(3)	C(1)-C(5)-Zr	74.1(2)	C(5)-Zr-C(12)	104.46(16)
C(2)-C(3)	1.386(5)	C(7)-C(6)-N	125.3(4)	Cl(1)-Zr-C(16)	92.57(14)
C(2)-Zr	2.526(4)	C(7)-C(6)-C(1)	121.0(4)	Cl(2)-Zr-C(16)	84.09(12)
C(3)-C(4)	1.405(5)	N-C(6)-C(1)	113.5(4)	C(13)-Zr-C(16)	53.39(15)
C(3)-Zr	2.513(3)	C(9)-C(8)-N	120.0(5)	C(14)-Zr-C(16)	53.18(15)
C(4)-C(5)	1.399(5)	N-C(10)-C(11)	113.5(5)	C(4)-Zr-C(16)	145.07(15)
C(4)-Zr	2.477(3)	C(13)-C(12)-C(16)	107.4(4)	C(5)-Zr-C(16)	128.39(14)
C(5)-Zr	2.483(3)	C(13)-C(12)-Zr	73.3(2)	C(12)-Zr-C(16)	32.48(16)
C(6)-C(7)	1.315(6)	C(16)-C(12)-Zr	74.2(2)	Cl(1)-Zr-C(1)	135.05(8)
C(6)-N	1.387(5)	C(12)-C(13)-C(14)	108.3(4)	Cl(2)-Zr-C(1)	96.68(9)
C(8)-C(9)	1.297(7)	C(12)-C(13)-Zr	74.4(2)	C(13)-Zr-C(1)	83.50(13)
C(8)-N	1.468(6)	C(14)-C(13)-Zr	74.0(2)	C(14)-Zr-C(1)	102.45(14)
C(10)-N	1.483(7)	C(15)-C(14)-C(13)	107.9(4)	C(4)-Zr-C(1)	54.43(11)
C(10)-C(11)	1.492(7)	C(15)-C(14)-Zr	75.2(2)	C(5)-Zr-C(1)	32.78(11)
C(12)-C(13)	1.377(6)	C(13)-C(14)-Zr	73.5(2)	C(12)-Zr-C(1)	99.57(16)
C(12)-C(16)	1.393(7)	C(16)-C(15)-C(14)	108.1(4)	C(16)-Zr-C(1)	131.92(16)
C(12)-Zr	2.485(4)	C(16)-C(15)-Zr	73.6(2)	Cl(1)-Zr-C(15)	78.99(11)
C(13)-C(14)	1.384(6)	C(14)-C(15)-Zr	72.7(2)	Cl(2)-Zr-C(15)	113.36(13)
C(13)-Zr	2.471(4)	C(15)-C(16)-C(12)	108.3(4)	C(13)-Zr-C(15)	53.32(14)
C(14)-C(15)	1.379(6)	C(15)-C(16)-Zr	74.6(2)	C(14)-Zr-C(15)	32.12(14)
C(14)-Zr	2.476(4)	C(12)-C(16)-Zr	73.3(2)	C(4)-Zr-C(15)	114.85(16)
C(15)-C(16)	1.370(7)	C(6)-N-C(8)	117.2(5)	C(5)-Zr-C(15)	110.96(15)
C(15)-Zr	2.509(4)	C(6)-N-C(10)	116.2(4)	C(12)-Zr-C(15)	53.30(16)
C(16)-Zr	2.497(4)	C(8)-N-C(10)	113.6(5)	C(16)-Zr-C(15)	31.77(15)
Cl(1)-Zr	2.4303(9)	Cl(1)-Zr-Cl(2)	93.65(4)	C(1)-Zr-C(15)	133.93(14)
Cl(2)-Zr	2.4412(10)	Cl(1)-Zr-C(13)	131.09(11)	Cl(1)-Zr-C(3)	81.29(9)
		Cl(2)-Zr-C(13)	113.19(12)	Cl(2)-Zr-C(3)	98.68(9)
C(5)-C(1)-C(2)	107.0(3)	Cl(1)-Zr-C(14)	100.33(11)	C(13)-Zr-C(3)	129.70(14)
C(5)-C(1)-C(6)	126.1(3)	Cl(2)-Zr-C(14)	135.19(10)	C(14)-Zr-C(3)	125.33(14)
C(2)-C(1)-C(6)	126.9(3)	C(13)-Zr-C(14)	32.48(14)	C(4)-Zr-C(3)	32.71(12)
C(5)-C(1)-Zr	73.08(19)	Cl(1)-Zr-C(4)	86.45(9)	C(5)-Zr-C(3)	53.93(12)
C(2)-C(1)-Zr	74.8(2)	Cl(2)-Zr-C(4)	130.84(9)	C(12)-Zr-C(3)	153.52(17)
C(6)-C(1)-Zr	117.6(2)	C(13)-Zr-C(4)	102.77(15)	C(16)-Zr-C(3)	173.39(17)
C(3)-C(2)-C(1)	108.6(3)	C(14)-Zr-C(4)	92.62(14)	C(1)-Zr-C(3)	53.95(11)
C(3)-C(2)-Zr	73.5(2)	Cl(1)-Zr-C(5)	118.26(8)	C(15)-Zr-C(3)	143.11(16)
C(1)-C(2)-Zr	72.5(2)	Cl(2)-Zr-C(5)	129.21(8)	Cl(1)-Zr-C(2)	108.22(9)
C(2)-C(3)-C(4)	108.2(3)	C(13)-Zr-C(5)	75.81(14)	Cl(2)-Zr-C(2)	80.18(9)
C(2)-C(3)-Zr	74.6(2)	C(14)-Zr-C(5)	79.77(13)	C(13)-Zr-C(2)	115.88(14)
C(4)-C(3)-Zr	72.26(19)	C(4)-Zr-C(5)	32.76(11)	C(14)-Zr-C(2)	132.78(14)
C(5)-C(4)-C(3)	107.8(3)	Cl(1)-Zr-C(12)	125.05(14)	C(4)-Zr-C(2)	53.72(13)
C(5)-C(4)-Zr	73.9(2)	Cl(2)-Zr-C(12)	83.62(12)	C(5)-Zr-C(2)	53.77(12)

C(12)-Zr-C(2)	125.01(16)
C(16)-Zr-C(2)	154.55(17)
C(1)-Zr-C(2)	32.66(11)
C(15)-Zr-C(2)	164.70(16)
C(3)-Zr-C(2)	31.93(12)

55:

**Crystal data and structure refinement for ERK1330.**

Identification code	ERK1330
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₂ Cl ₂ N ₂ Zr
Formula weight	486.62
Temperature	223(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic , P2(1)/c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 13.987(2) Å b = 20.351(4) Å β = 103.46(1)° c = 16.981(3) Å
Volume	4700.9(14) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.375 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.704 mm ⁻¹
F(000)	2016
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.05 mm
Theta range for data collection	2.37 to 26.28°.
Limiting indices	-17<=h<=0, 0<=k<=25, -20<=l<=21
Reflections collected / unique	9906 / 9511 [R(int) = 0.0584]
Completeness to theta = 26.28	99.9 %
Max. and min. transmission	0.9656 and 0.7659
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9511 / 0 / 495
Goodness-of-fit on F ²	0.967
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0506, wR ² = 0.0944
R indices (all data)	R1 = 0.1987, wR ² = 0.1260
Largest diff. peak and hole	0.443 and -0.580 eÅ ⁻³

Table: Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1330.

C(1)-C(5)	1.405(7)	C(103)-Zr(2)	2.514(6)
C(1)-C(2)	1.408(8)	C(104)-C(105)	1.402(8)
C(1)-C(6)	1.471(8)	C(104)-Zr(2)	2.500(5)
C(1)-Zr(1)	2.514(5)	C(105)-Zr(2)	2.478(5)
C(2)-C(3)	1.383(8)	C(106)-C(107)	1.338(8)
C(2)-Zr(1)	2.528(6)	C(106)-N(101)	1.399(7)
C(3)-C(4)	1.399(9)	C(108)-N(101)	1.456(7)
C(3)-Zr(1)	2.506(6)	C(108)-C(109)	1.512(8)
C(4)-C(5)	1.392(7)	C(110)-N(101)	1.471(7)
C(4)-Zr(1)	2.482(6)	C(110)-C(111)	1.478(9)
C(5)-Zr(1)	2.476(5)	C(112)-C(116)	1.414(7)
C(6)-C(7)	1.327(9)	C(112)-C(113)	1.421(7)
C(6)-N(1)	1.395(8)	C(112)-C(117)	1.492(7)
C(8)-C(9)	1.377(10)	C(112)-Zr(2)	2.511(5)
C(8)-N(1)	1.455(8)	C(113)-C(114)	1.390(8)
C(10)-N(1)	1.446(7)	C(113)-Zr(2)	2.547(6)
C(10)-C(11)	1.520(8)	C(114)-C(115)	1.405(8)
C(12)-C(13)	1.429(7)	C(114)-Zr(2)	2.532(6)
C(12)-C(16)	1.433(8)	C(115)-C(116)	1.391(7)
C(12)-C(17)	1.477(8)	C(115)-Zr(2)	2.472(5)
C(12)-Zr(1)	2.522(5)	C(116)-Zr(2)	2.469(5)
C(13)-C(14)	1.402(8)	C(117)-C(118)	1.322(7)
C(13)-Zr(1)	2.493(5)	C(117)-N(102)	1.396(7)
C(14)-C(15)	1.385(9)	C(119)-N(102)	1.478(7)
C(14)-Zr(1)	2.485(6)	C(119)-C(120)	1.498(7)
C(15)-C(16)	1.379(9)	C(121)-N(102)	1.461(7)
C(15)-Zr(1)	2.513(6)	C(121)-C(122)	1.508(8)
C(16)-Zr(1)	2.535(6)	Cl(3)-Zr(2)	2.4389(17)
C(17)-C(18)	1.315(7)	Cl(4)-Zr(2)	2.4274(18)
C(17)-N(2)	1.384(7)		
C(19)-C(20)	1.411(10)	C(5)-C(1)-C(2)	105.3(5)
C(19)-N(2)	1.482(8)	C(5)-C(1)-C(6)	126.7(6)
C(21)-N(2)	1.473(7)	C(2)-C(1)-C(6)	127.9(6)
C(21)-C(22)	1.519(9)	C(5)-C(1)-Zr(1)	72.2(3)
Cl(1)-Zr(1)	2.4263(17)	C(2)-C(1)-Zr(1)	74.3(3)
Cl(2)-Zr(1)	2.4359(16)	C(6)-C(1)-Zr(1)	120.2(4)
C(101)-C(105)	1.414(7)	C(3)-C(2)-C(1)	109.5(6)
C(101)-C(102)	1.429(8)	C(3)-C(2)-Zr(1)	73.2(3)
C(101)-C(106)	1.469(8)	C(1)-C(2)-Zr(1)	73.2(3)
C(101)-Zr(2)	2.508(5)	C(2)-C(3)-C(4)	108.2(6)
C(102)-C(103)	1.380(8)	C(2)-C(3)-Zr(1)	74.9(3)
C(102)-Zr(2)	2.547(6)	C(4)-C(3)-Zr(1)	72.8(3)
C(103)-C(104)	1.408(8)	C(5)-C(4)-C(3)	106.9(6)

C(5)-C(4)-Zr(1)	73.4(3)	Cl(2)-Zr(1)-C(14)	127.99(19)
C(3)-C(4)-Zr(1)	74.7(4)	C(5)-Zr(1)-C(14)	104.2(2)
C(4)-C(5)-C(1)	110.0(5)	C(4)-Zr(1)-C(14)	135.4(2)
C(4)-C(5)-Zr(1)	74.0(3)	Cl(1)-Zr(1)-C(13)	114.82(14)
C(1)-C(5)-Zr(1)	75.1(3)	Cl(2)-Zr(1)-C(13)	129.56(15)
C(7)-C(6)-N(1)	125.1(7)	C(5)-Zr(1)-C(13)	75.90(18)
C(7)-C(6)-C(1)	120.0(7)	C(4)-Zr(1)-C(13)	103.9(2)
N(1)-C(6)-C(1)	114.7(5)	C(14)-Zr(1)-C(13)	32.72(18)
C(9)-C(8)-N(1)	116.1(7)	Cl(1)-Zr(1)-C(3)	95.78(19)
N(1)-C(10)-C(11)	116.2(6)	Cl(2)-Zr(1)-C(3)	82.15(17)
C(13)-C(12)-C(16)	105.3(6)	C(5)-Zr(1)-C(3)	53.5(2)
C(13)-C(12)-C(17)	127.2(6)	C(4)-Zr(1)-C(3)	32.6(2)
C(16)-C(12)-C(17)	127.5(6)	C(14)-Zr(1)-C(3)	149.8(2)
C(13)-C(12)-Zr(1)	72.4(3)	C(13)-Zr(1)-C(3)	129.0(2)
C(16)-C(12)-Zr(1)	74.1(3)	Cl(1)-Zr(1)-C(15)	82.47(18)
C(17)-C(12)-Zr(1)	116.7(4)	Cl(2)-Zr(1)-C(15)	96.1(2)
C(14)-C(13)-C(12)	108.5(6)	C(5)-Zr(1)-C(15)	129.1(2)
C(14)-C(13)-Zr(1)	73.3(3)	C(4)-Zr(1)-C(15)	149.3(2)
C(12)-C(13)-Zr(1)	74.5(3)	C(14)-Zr(1)-C(15)	32.2(2)
C(15)-C(14)-C(13)	108.1(6)	C(13)-Zr(1)-C(15)	53.6(2)
C(15)-C(14)-Zr(1)	75.0(4)	C(3)-Zr(1)-C(15)	177.4(2)
C(13)-C(14)-Zr(1)	74.0(3)	Cl(1)-Zr(1)-C(1)	98.06(14)
C(16)-C(15)-C(14)	109.2(6)	Cl(2)-Zr(1)-C(1)	134.87(14)
C(16)-C(15)-Zr(1)	75.0(4)	C(5)-Zr(1)-C(1)	32.70(17)
C(14)-C(15)-Zr(1)	72.8(4)	C(4)-Zr(1)-C(1)	54.58(19)
C(15)-C(16)-C(12)	108.9(6)	C(14)-Zr(1)-C(1)	96.0(2)
C(15)-C(16)-Zr(1)	73.3(4)	C(13)-Zr(1)-C(1)	80.95(19)
C(12)-C(16)-Zr(1)	73.0(3)	C(3)-Zr(1)-C(1)	54.0(2)
C(18)-C(17)-N(2)	124.8(6)	C(15)-Zr(1)-C(1)	128.1(2)
C(18)-C(17)-C(12)	121.1(6)	Cl(1)-Zr(1)-C(12)	135.50(15)
N(2)-C(17)-C(12)	113.9(5)	Cl(2)-Zr(1)-C(12)	97.21(14)
C(20)-C(19)-N(2)	115.7(7)	C(5)-Zr(1)-C(12)	81.13(19)
N(2)-C(21)-C(22)	114.4(5)	C(4)-Zr(1)-C(12)	95.5(2)
C(6)-N(1)-C(10)	114.5(5)	C(14)-Zr(1)-C(12)	54.6(2)
C(6)-N(1)-C(8)	115.6(6)	C(13)-Zr(1)-C(12)	33.10(17)
C(10)-N(1)-C(8)	115.1(6)	C(3)-Zr(1)-C(12)	128.0(2)
C(17)-N(2)-C(21)	115.5(5)	C(15)-Zr(1)-C(12)	54.0(2)
C(17)-N(2)-C(19)	114.8(5)	C(1)-Zr(1)-C(12)	101.73(19)
C(21)-N(2)-C(19)	116.1(6)	Cl(1)-Zr(1)-C(2)	79.61(16)
Cl(1)-Zr(1)-Cl(2)	96.28(6)	Cl(2)-Zr(1)-C(2)	111.04(18)
Cl(1)-Zr(1)-C(5)	129.89(14)	C(5)-Zr(1)-C(2)	53.10(19)
Cl(2)-Zr(1)-C(5)	114.00(13)	C(4)-Zr(1)-C(2)	53.4(2)
Cl(1)-Zr(1)-C(4)	128.16(16)	C(14)-Zr(1)-C(2)	120.0(3)
Cl(2)-Zr(1)-C(4)	83.29(14)	C(13)-Zr(1)-C(2)	112.9(2)
C(5)-Zr(1)-C(4)	32.61(17)	C(3)-Zr(1)-C(2)	31.88(19)
Cl(1)-Zr(1)-C(14)	84.08(16)	C(15)-Zr(1)-C(2)	148.8(3)

C(1)-Zr(1)-C(2)	32.43(18)	C(113)-C(114)-Zr(2)	74.7(3)
C(12)-Zr(1)-C(2)	132.6(2)	C(115)-C(114)-Zr(2)	71.4(3)
Cl(1)-Zr(1)-C(16)	110.69(19)	C(116)-C(115)-C(114)	108.7(5)
Cl(2)-Zr(1)-C(16)	79.03(16)	C(116)-C(115)-Zr(2)	73.5(3)
C(5)-Zr(1)-C(16)	113.5(2)	C(114)-C(115)-Zr(2)	76.0(3)
C(4)-Zr(1)-C(16)	119.9(2)	C(115)-C(116)-C(112)	108.4(5)
C(14)-Zr(1)-C(16)	53.3(2)	C(115)-C(116)-Zr(2)	73.8(3)
C(13)-Zr(1)-C(16)	53.8(2)	C(112)-C(116)-Zr(2)	75.1(3)
C(3)-Zr(1)-C(16)	148.9(3)	C(118)-C(117)-N(102)	124.5(6)
C(15)-Zr(1)-C(16)	31.7(2)	C(118)-C(117)-C(112)	120.1(6)
C(1)-Zr(1)-C(16)	133.1(2)	N(102)-C(117)-C(112)	115.3(5)
C(12)-Zr(1)-C(16)	32.91(18)	N(102)-C(119)-C(120)	115.2(5)
C(2)-Zr(1)-C(16)	165.3(2)	N(102)-C(121)-C(122)	113.0(5)
C(105)-C(101)-C(102)	106.6(6)	C(106)-N(101)-C(108)	115.4(5)
C(105)-C(101)-C(106)	127.1(5)	C(106)-N(101)-C(110)	115.6(5)
C(102)-C(101)-C(106)	126.3(6)	C(108)-N(101)-C(110)	116.0(5)
C(105)-C(101)-Zr(2)	72.3(3)	C(117)-N(102)-C(121)	116.1(5)
C(102)-C(101)-Zr(2)	75.1(3)	C(117)-N(102)-C(119)	115.2(4)
C(106)-C(101)-Zr(2)	118.2(4)	C(121)-N(102)-C(119)	114.1(4)
C(103)-C(102)-C(101)	108.7(6)	Cl(4)-Zr(2)-Cl(3)	98.78(7)
C(103)-C(102)-Zr(2)	72.9(4)	Cl(4)-Zr(2)-C(116)	128.18(14)
C(101)-C(102)-Zr(2)	72.1(3)	Cl(3)-Zr(2)-C(116)	115.00(13)
C(102)-C(103)-C(104)	108.3(6)	Cl(4)-Zr(2)-C(115)	129.02(16)
C(102)-C(103)-Zr(2)	75.5(4)	Cl(3)-Zr(2)-C(115)	84.10(15)
C(104)-C(103)-Zr(2)	73.1(3)	C(116)-Zr(2)-C(115)	32.71(17)
C(105)-C(104)-C(103)	108.2(6)	Cl(4)-Zr(2)-C(105)	111.76(14)
C(105)-C(104)-Zr(2)	72.8(3)	Cl(3)-Zr(2)-C(105)	130.26(15)
C(103)-C(104)-Zr(2)	74.3(3)	C(116)-Zr(2)-C(105)	75.48(18)
C(104)-C(105)-C(101)	108.1(5)	C(115)-Zr(2)-C(105)	103.62(19)
C(104)-C(105)-Zr(2)	74.5(3)	Cl(4)-Zr(2)-C(104)	82.36(16)
C(101)-C(105)-Zr(2)	74.7(3)	Cl(3)-Zr(2)-C(104)	125.95(17)
C(107)-C(106)-N(101)	123.8(6)	C(116)-Zr(2)-C(104)	104.9(2)
C(107)-C(106)-C(101)	120.4(6)	C(115)-Zr(2)-C(104)	135.7(2)
N(101)-C(106)-C(101)	115.3(5)	C(105)-Zr(2)-C(104)	32.71(18)
N(101)-C(108)-C(109)	114.6(5)	Cl(4)-Zr(2)-C(101)	135.07(14)
N(101)-C(110)-C(111)	114.4(6)	Cl(3)-Zr(2)-C(101)	98.51(14)
C(116)-C(112)-C(113)	106.3(5)	C(116)-Zr(2)-C(101)	79.18(18)
C(116)-C(112)-C(117)	126.2(5)	C(115)-Zr(2)-C(101)	93.8(2)
C(113)-C(112)-C(117)	127.5(5)	C(105)-Zr(2)-C(101)	32.94(17)
C(116)-C(112)-Zr(2)	71.9(3)	C(104)-Zr(2)-C(101)	54.2(2)
C(113)-C(112)-Zr(2)	75.1(3)	Cl(4)-Zr(2)-C(112)	95.55(13)
C(117)-C(112)-Zr(2)	118.1(3)	Cl(3)-Zr(2)-C(112)	134.84(13)
C(114)-C(113)-C(112)	109.0(6)	C(116)-Zr(2)-C(112)	32.98(16)
C(114)-C(113)-Zr(2)	73.5(3)	C(115)-Zr(2)-C(112)	54.34(19)
C(112)-C(113)-Zr(2)	72.3(3)	C(105)-Zr(2)-C(112)	81.45(18)
C(113)-C(114)-C(115)	107.5(5)	C(104)-Zr(2)-C(112)	98.2(2)

C(101)-Zr(2)-C(112)	100.85(18)
Cl(4)-Zr(2)-C(103)	83.77(18)
Cl(3)-Zr(2)-C(103)	93.44(18)
C(116)-Zr(2)-C(103)	128.8(2)
C(115)-Zr(2)-C(103)	147.2(2)
C(105)-Zr(2)-C(103)	54.2(2)
C(104)-Zr(2)-C(103)	32.60(19)
C(101)-Zr(2)-C(103)	54.1(2)
C(112)-Zr(2)-C(103)	130.7(2)
Cl(4)-Zr(2)-C(114)	97.02(17)
Cl(3)-Zr(2)-C(114)	81.78(15)
C(116)-Zr(2)-C(114)	54.03(19)
C(115)-Zr(2)-C(114)	32.58(19)
C(105)-Zr(2)-C(114)	129.21(19)
C(104)-Zr(2)-C(114)	152.2(2)
C(101)-Zr(2)-C(114)	126.4(2)
C(112)-Zr(2)-C(114)	53.99(18)
C(103)-Zr(2)-C(114)	175.2(2)
Cl(4)-Zr(2)-C(113)	78.84(16)
Cl(3)-Zr(2)-C(113)	110.09(15)
C(116)-Zr(2)-C(113)	53.76(19)
C(115)-Zr(2)-C(113)	53.3(2)
C(105)-Zr(2)-C(113)	113.59(19)
C(104)-Zr(2)-C(113)	122.8(2)
C(101)-Zr(2)-C(113)	131.65(19)
C(112)-Zr(2)-C(113)	32.62(16)
C(103)-Zr(2)-C(113)	152.5(2)
C(114)-Zr(2)-C(113)	31.77(18)
Cl(4)-Zr(2)-C(102)	113.39(17)
Cl(3)-Zr(2)-C(102)	78.45(15)
C(116)-Zr(2)-C(102)	111.1(2)
C(115)-Zr(2)-C(102)	117.0(2)
C(105)-Zr(2)-C(102)	54.0(2)
C(104)-Zr(2)-C(102)	53.2(2)
C(101)-Zr(2)-C(102)	32.83(18)
C(112)-Zr(2)-C(102)	132.81(19)
C(103)-Zr(2)-C(102)	31.64(19)
C(114)-Zr(2)-C(102)	145.7(2)
C(113)-Zr(2)-C(102)	164.5(2)

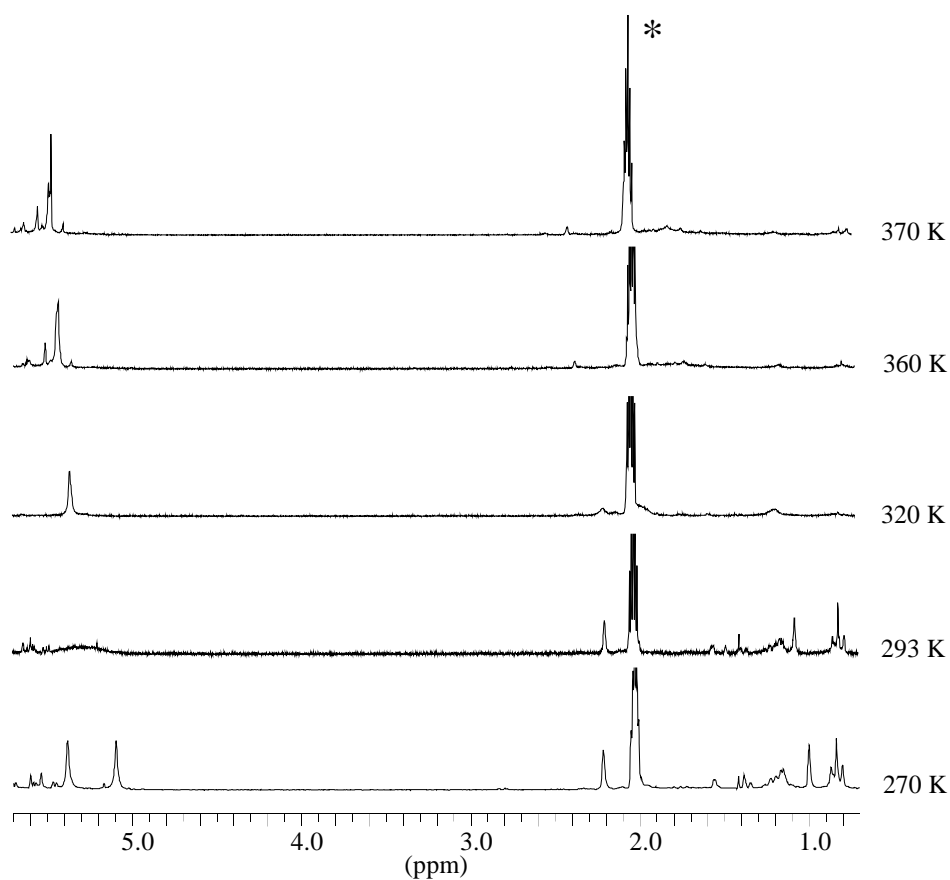
C Temperaturabhängige ^1H -NMR und ^{19}F -NMR-Spektren

Abb. I: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von Verbindung 26 ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 200.1 MHz, * kennzeichnet das Lösungsmittel)

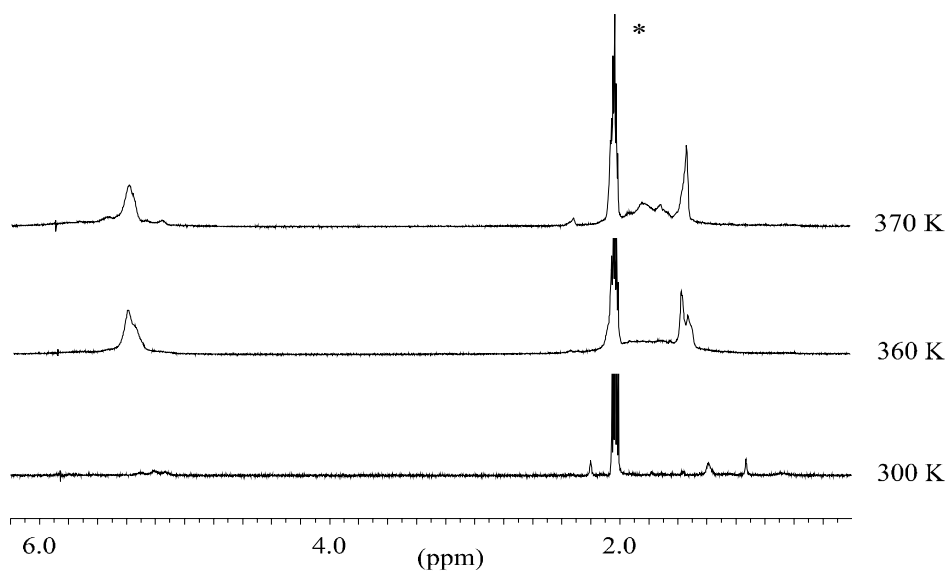


Abb. II: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von Verbindung 27 ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 200.1 MHz, * kennzeichnet das Lösungsmittel)

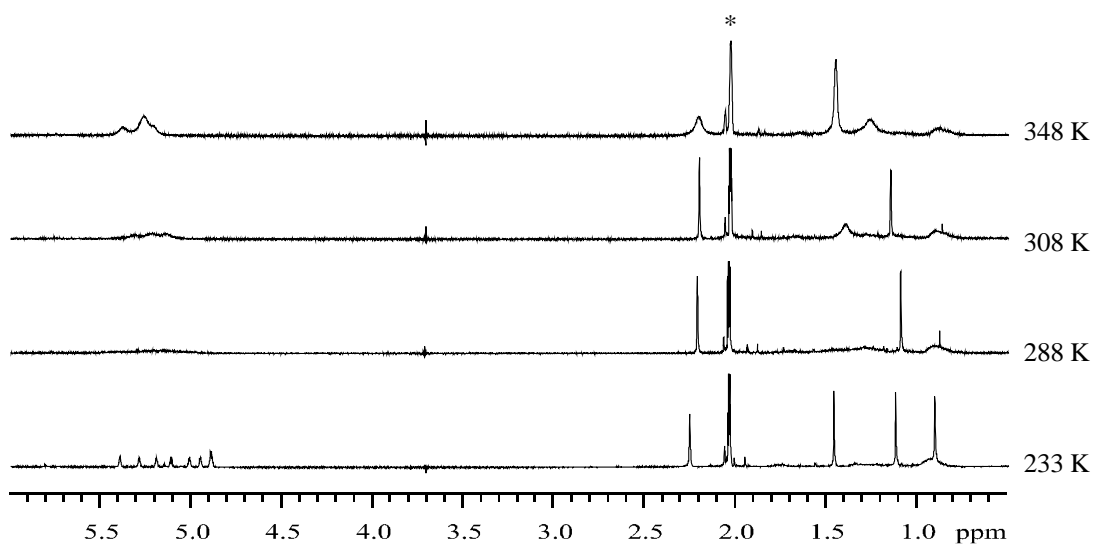


Abb. III: Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren von Verbindung **27**
([D₈]-Toluol, 599.9 MHz, * kennzeichnet das Lösungsmittel)

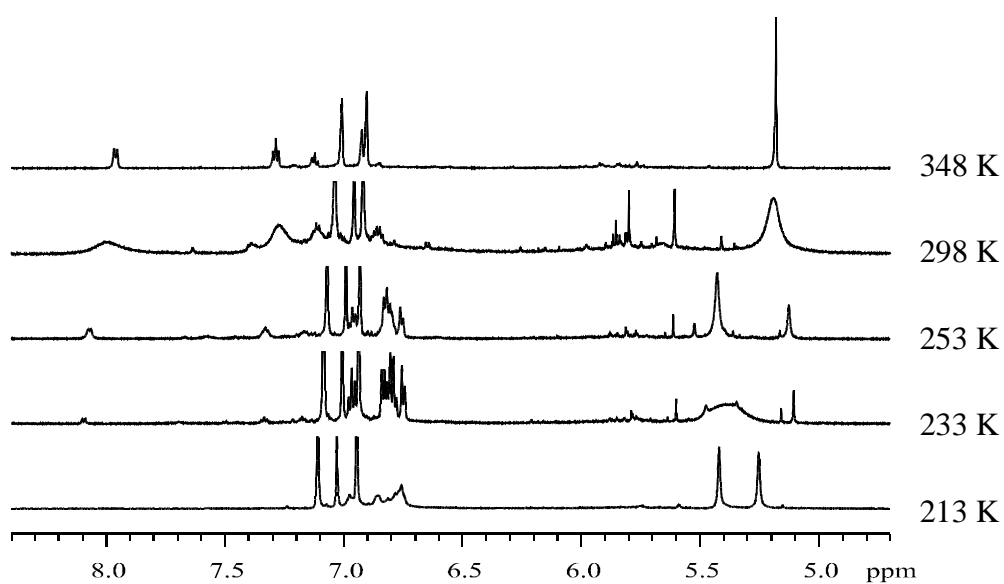


Abb. IV: Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren von Verbindung **28**
([D₈]-Toluol, 200.1 MHz, * kennzeichnet das Lösungsmittel)

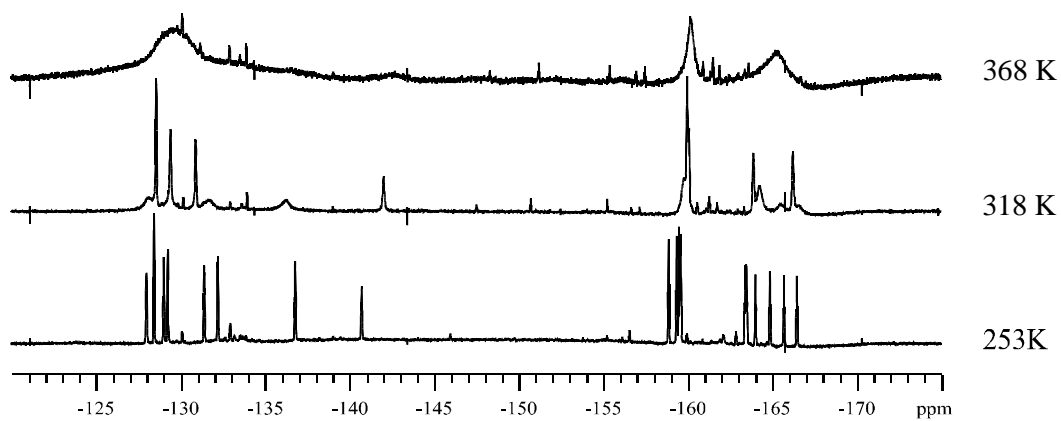


Abb. V: Temperaturabhängige ^{19}F -NMR-Spektren von Verbindung **26** ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 282.4 MHz)

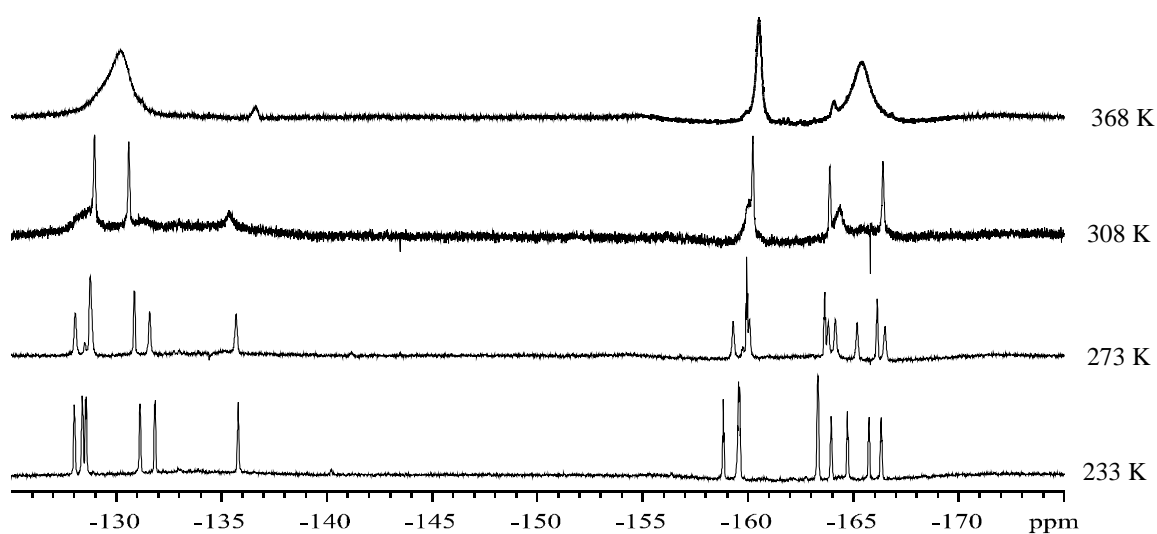


Abb. VI: Temperaturabhängige ^{19}F -NMR-Spektren von Verbindung **27** ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 282.4 MHz)

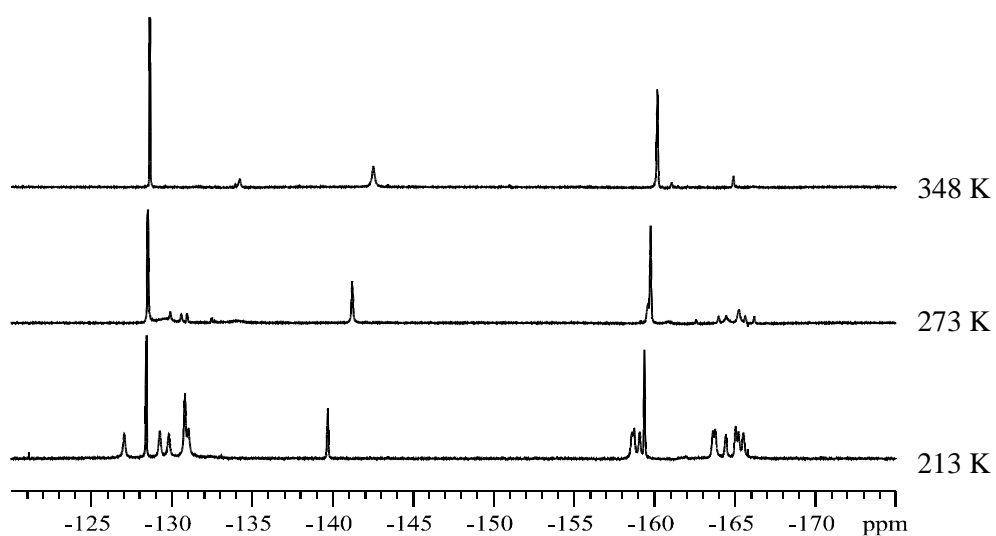


Abb. VII: Temperaturabhängige ^{19}F -NMR-Spektren von Verbindung **28** ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 282.4 MHz)

D Elektronenmikroskopische Bilder von Polyethylenen (Aufgenommen von Frau Christine Putnis aus dem Institut für Mineralogie)

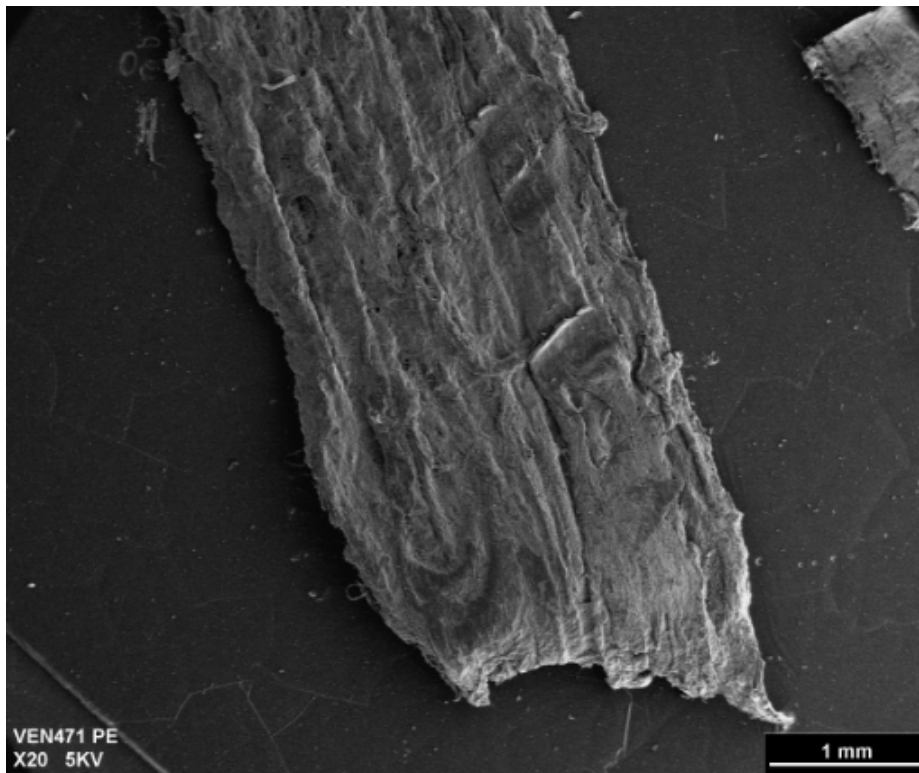


Abb. I: Mikroskopisches Bild von Polyethylen hergestellt mit Katalysator **57** (20fache Vergrößerung)

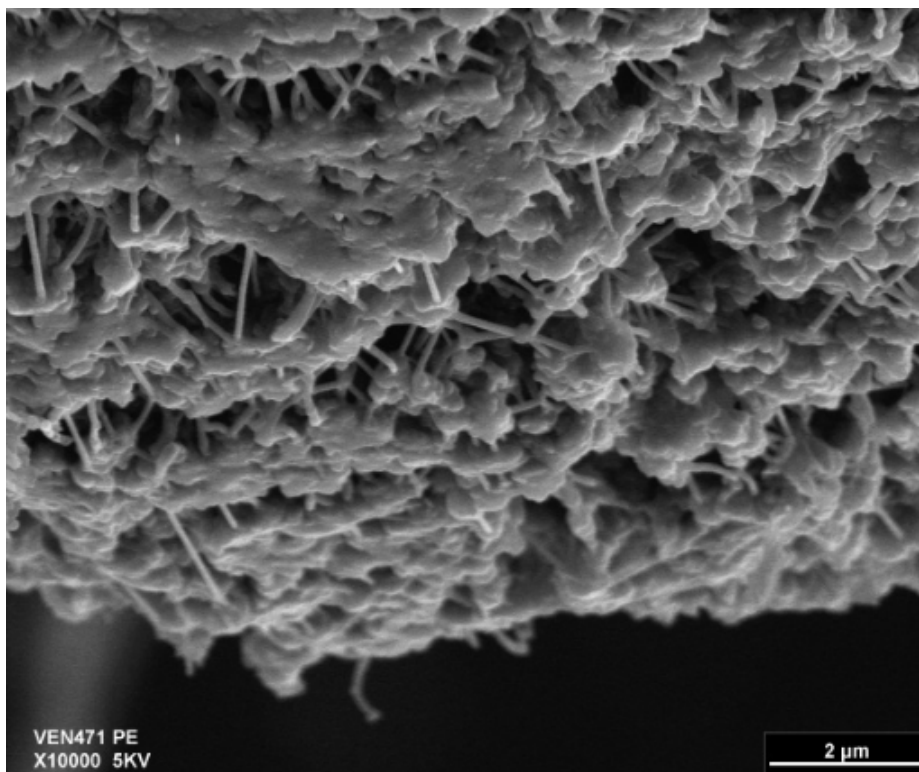


Abb. II: Mikroskopisches Bild von Polyethylen hergestellt mit Katalysator **57** (10000fache Vergrößerung)

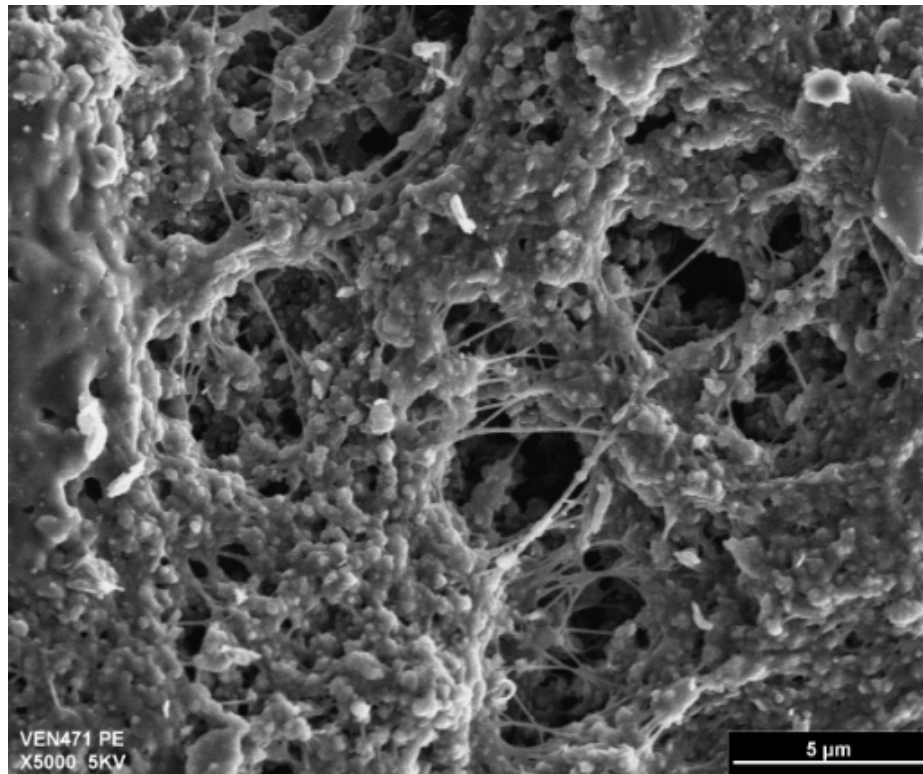


Abb. III: Mikroskopisches Bild von Polyethylen hergestellt mit Katalysator **57** (5000fache Vergrößerung)

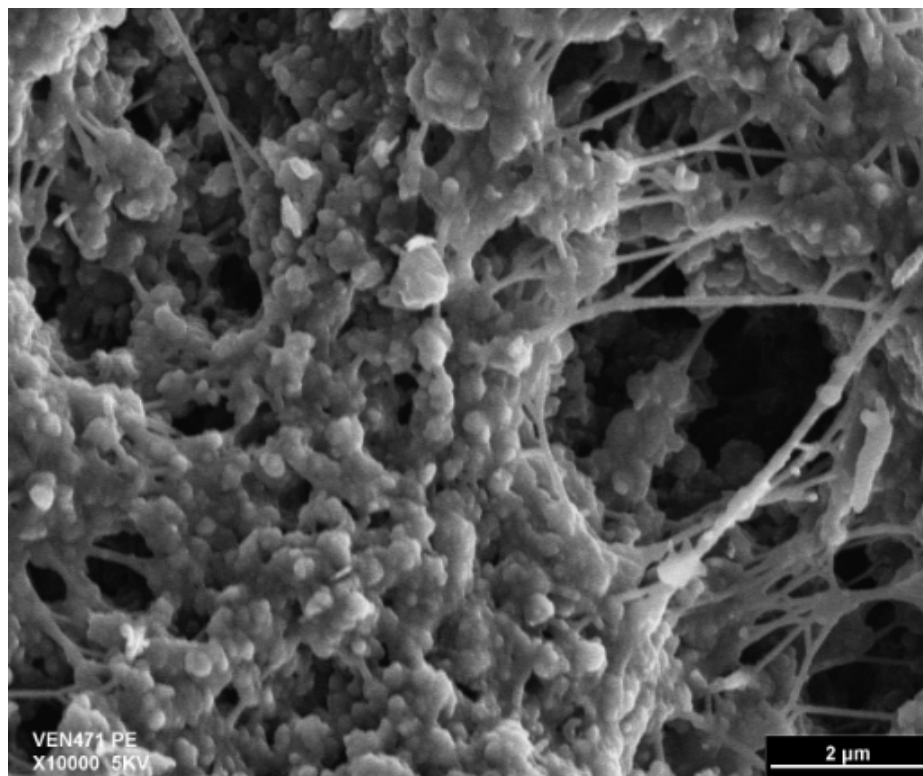


Abb. IV: Mikroskopisches Bild von Polyethylen hergestellt mit Katalysator **57** (10000fache Vergrößerung)

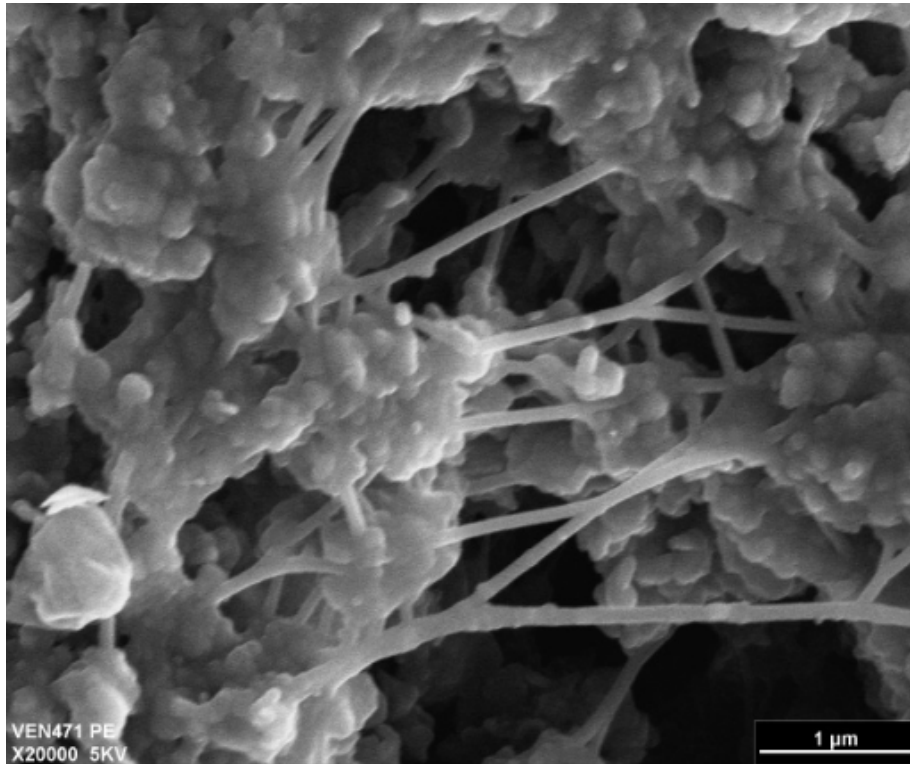


Abb. V: Mikroskopisches Bild von Polyethylen hergestellt mit Katalysator **57** (20000fache Vergrößerung)

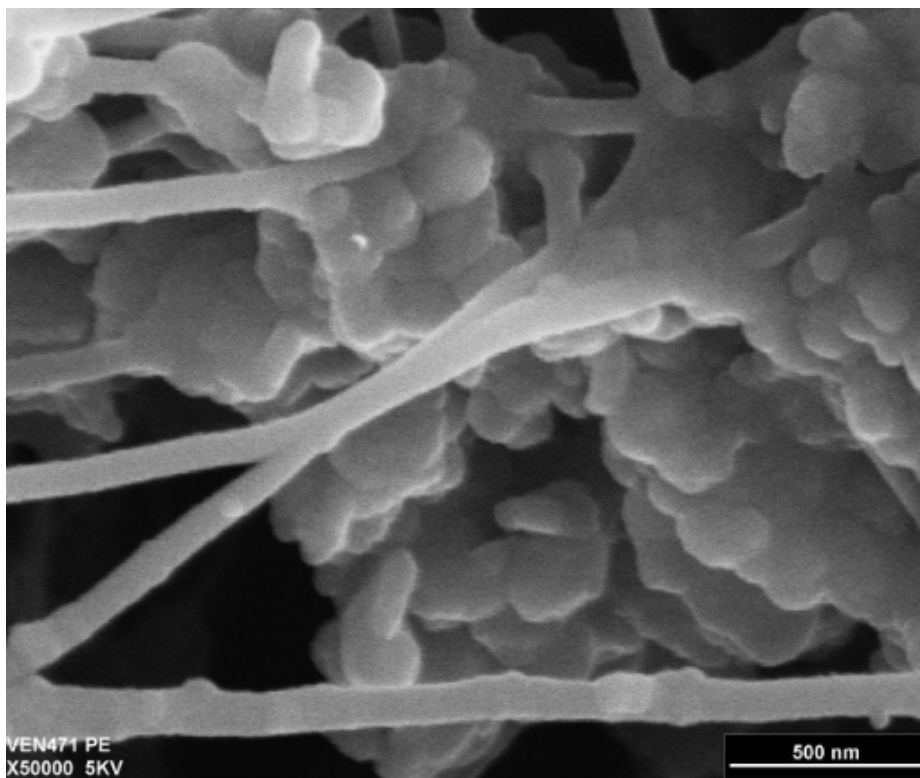


Abb. VI: Mikroskopisches Bild von Polyethylen hergestellt mit Katalysator **57** (50000fache Vergrößerung)

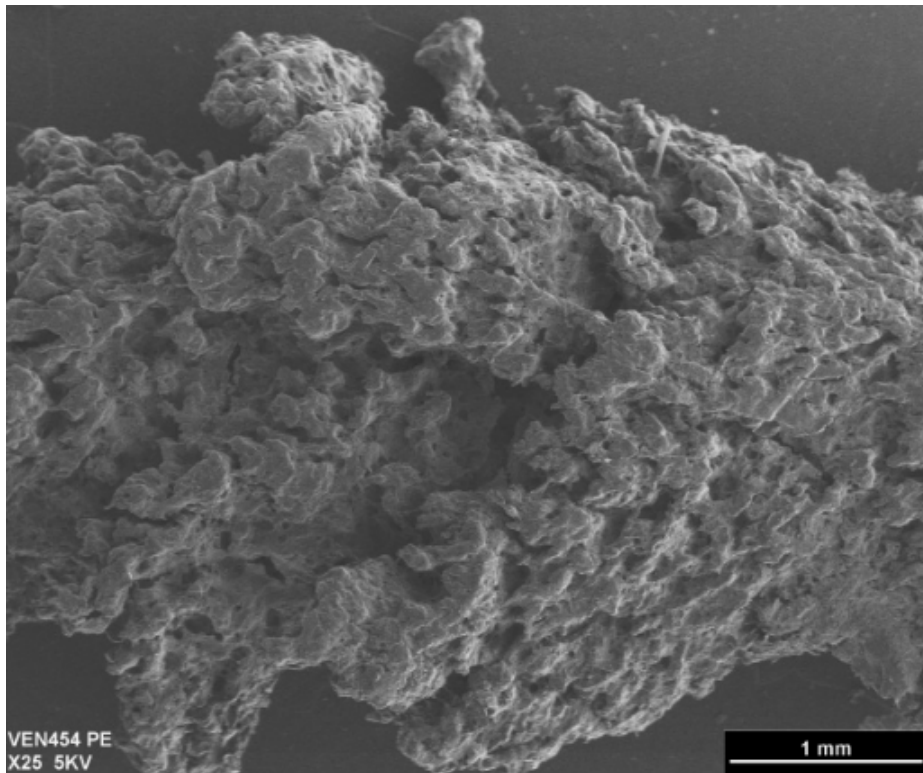


Abb. VII: Mikroskopisches Bild von Polyethylen hergestellt mit Katalysator **60** (25fache Vergrößerung)

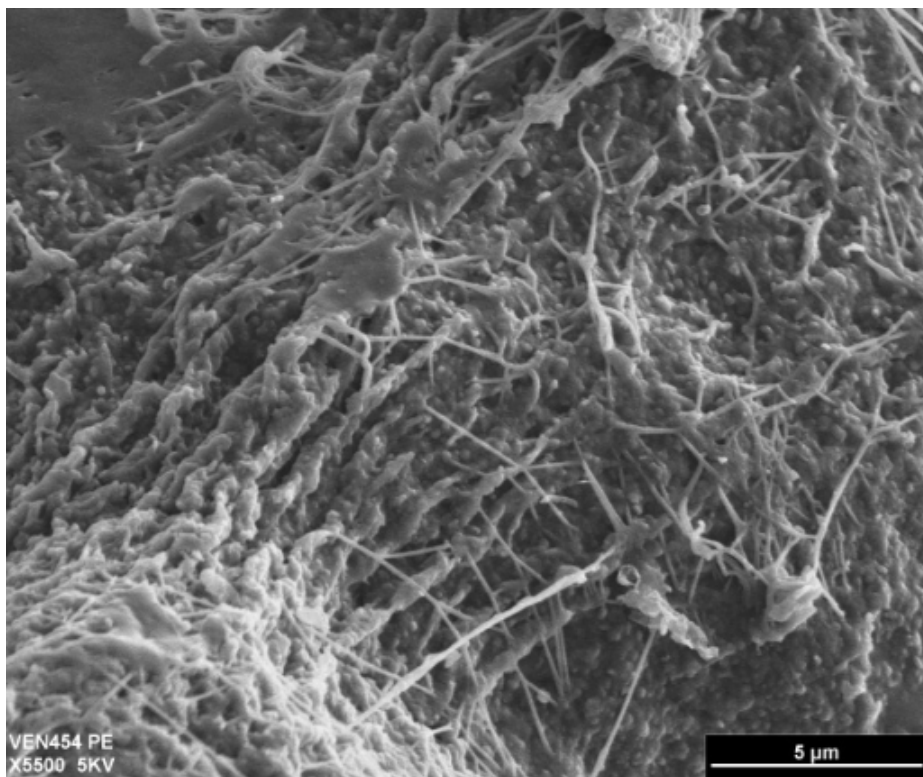


Abb. VIII: Mikroskopisches Bild von Polyethylen hergestellt mit Katalysator **60** (5500fache Vergrößerung)

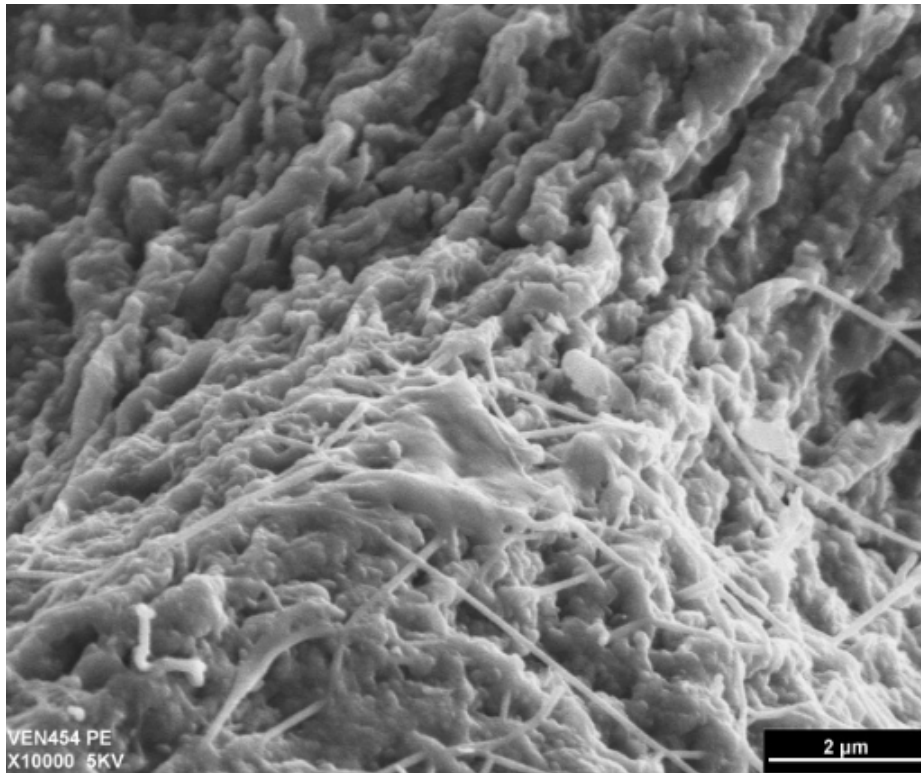


Abb. IX: Mikroskopisches Bild von Polyethylen hergestellt mit Katalysator **60** (10000fache Vergrößerung)