

- [1] C. Krempner, H. Oehme, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 464, C7.
 [2] G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 225, 1.
 [3] Kristallstruktur von **4**: Raumgruppe $P1$, $a = 1027.5(2)$, $b = 1093.4(2)$, $c = 2007.2(4)$ pm, $\alpha = 97.84(3)^\circ$, $\beta = 98.66(3)^\circ$, $\gamma = 114.36(3)^\circ$, $V = 1.9809$ nm³, $Z = 2$, $\mu = 0.23$ mm⁻¹ (MoK α). 7683 gemessene Intensitäten, $2\theta_{\max} = 52^\circ$. Direkte Methoden [13], 7650 symmetrieunabhängige Reflexe zur Verfeinerung gegen F^2 [14] verwendet. Si- und C-Atome anisotrop, H-Atome aus Elektronendichtedifferenzen berechnet und nach dem „riding“-Modell verfeinert, 361 Parameter, $R1$ für 6670 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ 0.0444, 0.0509 für alle Daten, $wR2$ für alle Daten 0.1325, GoF = 1.061; siehe [11 b].
 [4] A. G. Brook, J. W. Harris, J. Lennon, M. ElSheikh, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 83; A. G. Brook, K. M. Baines, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 25, 26.
 [5] J. Ohshita, Y. Masaoka, M. Ishikawa, *Organometallics* **1991**, 10, 3775.
 [6] G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 1100.
 [7] A. G. Brook, H.-J. Wessely, *Organometallics* **1985**, 4, 1487.
 [8] D. B. Puranik, M. P. Johnson, M. J. Fink, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 706.
 [9] A. G. Brook, S. C. Nyburg, W. F. Reynolds, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, J.-S. Lee, J. P. Picard, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6750; D. Bravo-Zhivotovskii, V. Braude, A. Stanger, M. Kapon, Y. Apeloig, *Organometallics* **1992**, 11, 2326.
 [10] K. M. Baines, A. G. Brook, *Organometallics* **1987**, 6, 692.
 [11] a) Kristallstruktur von **8**: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1026.6(2)$, $b = 2055.7(4)$, $c = 1836.7(4)$, $\beta = 97.14(3)^\circ$, $V = 3.8461$ nm³, $Z = 4$, $\mu = 0.24$ mm⁻¹ (MoK α). 7558 gemessene Intensitäten, $2\theta_{\max} = 52^\circ$, Direkte Methoden [13], 7450 Reflexe zur Verfeinerung gegen F^2 [14] verwendet. Si- und C-Atome anisotrop, H-Atome aus Elektronendichtedifferenzen berechnet und nach dem „riding“-Modell verfeinert. 343 Parameter, R^1 für 4246 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ 0.0672, 0.1347 für alle Daten, $wR2$ für alle Daten 0.1903, GoF = 1.040. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58237 angefordert werden.
 [12] N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 273, 141.
 [13] G. M. Sheldrick, SHELXS 86, Universität Göttingen, **1986**.
 [14] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**.

Bandpolymere und -oligomere auf Hemiporphyrizinbasis**

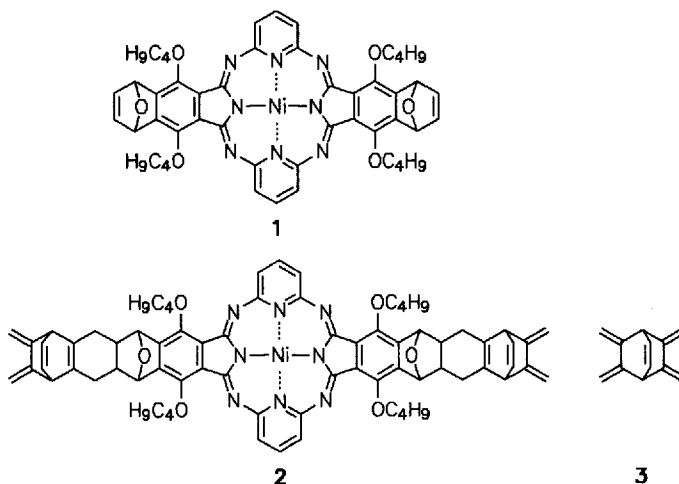
Michael Rack und Michael Hanack*

Konjugierte Polymere mit Bandstruktur haben in den letzten Jahren zunehmendes Interesse sowohl in organisch-präparativer als auch in theoretischer Hinsicht erlangt^[1]. Diese Strukturen lassen interessante elektronische, optische und magnetische Eigenschaften erwarten. Für den Aufbau derartiger Polymere sowie ihrer Vorstufen hat sich besonders die repetitive Diels-Alder-Reaktion als geeignet erwiesen^[2]. Bisher eingesetzte dienophile und enophile Monomere enthalten keine Metallomakrocyclen als Strukturfragmente^[3].

Bandpolymere, die zur Erhöhung ihrer Stabilität Phthalocyanineinheiten enthalten, sind nur schwer zugänglich, da zu ihrer Synthese lösliche, unsymmetrisch substituierte Phthalocyanine benötigt werden^[4]. Leichter herzustellen sind Hemiporphyrzinatometall(II)-Verbindungen^[5], die D_{2h} -Symmetrie

aufweisen. Durch geeignete periphere Substitution können Monomerbausteine guter Löslichkeit erhalten werden, aus denen Bandpolymere zugänglich sind.

Wir berichten über die Synthese der Oligomere **5–9** durch repetitive Diels-Alder-Reaktion unter Normaldruck, basierend auf den Hemiporphyrzinatometall(II)-Verbindungen **1** und **2**^[6] sowie dem Pentaen **3**^[7] ($C_4H_9 = n$ -Butyl).



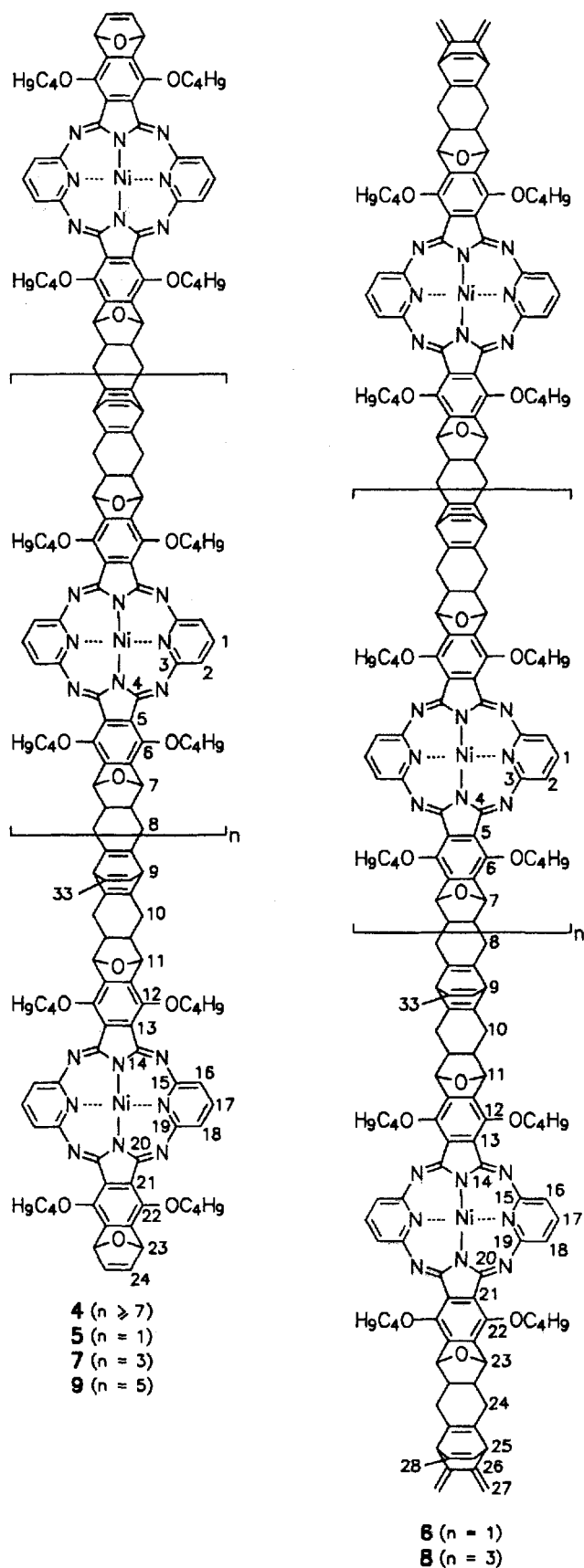
Zunächst setzten wir das dienophile Hemiporphyrzin **1** (*syn, anti*) mit dem enophilen Hemiporphyrzin **2** (*syn, anti*)^[6] im Molverhältnis 1:1 in siedendem Toluol über sieben Tage um. (Mit *syn* und *anti* bezeichnen wir die Stellung der Sauerstoffbrücken in **1** und **2**.) Dabei erhielten wir einen Festkörper, der in gängigen organischen Solventien praktisch unlöslich war. Das ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektrum (Abb. 1) zeigt charakteristische Signale, die dem Polymer **4** zugeordnet wurden.

Da eine Bestimmung der Molmassenverteilung in **4** aufgrund der Unlöslichkeit nicht möglich ist und spektroskopische Vergleichsdaten fehlen, wurden durch systematischen Aufbau von Oligomeren Modellverbindungen hergestellt, anhand derer eine spektroskopische Charakterisierung von **4** möglich wird. Weiterhin sollte schrittweise die Löslichkeitsgrenze der Oligomere erreicht werden, um Informationen über die Anzahl der Reptiereinheiten in **4** zu erhalten. Mit dieser Zielstellung synthetisierten wir in zwei Reaktionsschritten ausgehend von **1**, **2** und **3** die Trimere **5** und **6**, die Pentamere **7** und **8** sowie das Heptamer **9** (Schema 1). Alle Oligomere wurden durch spektroskopische Methoden vollständig charakterisiert^[8].

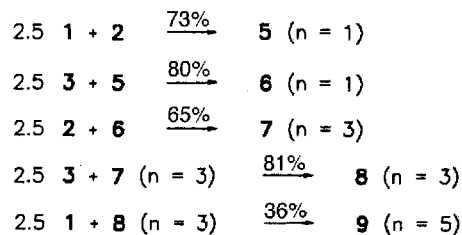
Das Trimer **5** wurde durch Umsetzung von **1** (*syn, anti*) und **2** (*syn, anti*) im Molverhältnis 2.5:1 in siedendem Toluol über sieben Tage erhalten. Die Aufarbeitung gelang durch Umfällen und anschließende chromatographische Reinigung an neutralem Aluminiumoxid/5% H₂O (CH₂Cl₂/MeOH 20:1), Ausbeute 73% (siehe auch Schema 1)^[9]. Das Trimer **6** erhält man durch Reaktion von **5** mit dem Pentaen **3** (Molverhältnis 1:2.5) in siedendem Toluol über 48 h. Wie bei **5** wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet. Der Aufbau der höheren Oligomere **7**, **8** und **9** wurde analog zu dem von **5** und **6** durchgeführt (siehe Schema 1)^[10]. Alle Oligomere sind gut in CH₂Cl₂ und CHCl₃ löslich und zeigen praktisch übereinstimmende ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren. Die ¹³C-NMR-Spektren von **5**, **7** und **9** sind in Abbildung 1 dargestellt (Numerierung der C-Atome siehe Formeln): Für die Endgruppen werden Signale bei $\delta = 80.7$ (C-23) und 142.5 (C-24), weitere für den Makrocyclen erwartete Signale bei $\delta = 158.5$ (C-4, 20), 155.7 (C-3, 19), 120.1 (C-2, 16, 18)

* Prof. Dr. M. Hanack, Dipl.-Chem. M. Rack
 Institut für Organische Chemie
 Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität
 Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen
 Telefax: Int. + 7071/29-5244

** Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt Nr. 03M4045-8) und von der BASF AG gefördert. Wir danken Frau Dr. C. Maichle-Mössmer und Herrn Dr. R. Schhchenmaier, Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, für die Durchführung der Kristallstrukturanalyse, Herrn Dipl.-Chem. K. Schmeer, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, für die Anfertigung der Ionenspray-Massenspektren und Herrn Dr. D. Waidelich, GSG Meß- und Analysengeräte Vertriebsgesellschaft mbH, Karlsruhe, für die Aufnahme der Laserdesorptions-Massenspektren.



und 139.7 (C-1, 17) gefunden. Die Signale für die bandartigen Strukturfragmente liegen bei $\delta = 31$ (C-8, 10), 42 (C-7a, 10a), 56.2 (C-9) und 82.7–83.8 (C-7, 11). Die Vinylenbrückenatome (C-33) liefern ein Signal bei $\delta = 139.8$.



Schema 1. Syntheschema für die Oligomere 5–9.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von 6 und 8 zeigen charakteristische Signale bei $\delta = 41.9$ – 42.5 (C-23a), 53.3–53.5 (C-25), 101.4 (C-27) und 137.2 (C-24a) für die Dien-Endgruppe. Die Signallagen für die Kohlenstoffatome des Makrocyclus sowie der bandartigen Strukturfragmente entsprechen denen in den Oligomeren 5, 7 und 9. Die ^1H -NMR-Spektren der Oligomere 5–9 zeigen die erwarteten Signale^[6].

Die Molekulargewichte der Oligomere 5–9 wurden durch Ionenspray- und Laserdesorptions-Massenspektrometrie (LD-MS) bestimmt. Für die Oligomere 5 und 6 wurden die Molmassen 3064.7 (berechnet 3065.3) bzw. 3378.0 (berechnet 3377.8) mit der Ionenspraymethode^[11] ermittelt. Die Molekulargewichtsbestimmung (LD-MS)^[12] für die Oligomere 7–9 ergab folgende Werte: Pentamer 7 5208.1 (berechnet 5213.1), Pentamer 8 5526 (berechnet 5526) und Heptamer 9 7393 (berechnet 7361).

Die Oligomere 5–9 unterscheiden sich in ihren IR-Spektren nur im Fingerprintbereich zwischen 600 und 900 cm^{-1} . Bei den Oligomeren 6 und 8 mit Dien-Endgruppen tritt eine Bande bei $\tilde{\nu} = 655 \text{ cm}^{-1}$ auf, während die Oligomere 5, 7 und 9 in diesem Bereich nicht absorbieren. Das IR-Spektrum von 4 zeigt analog zu dem der Oligomere 5, 7 und 9 keine Absorption bei 655 cm^{-1} und läßt daher die Zuordnung des Epoxynaphthalinfragments als Endgruppe für 4 zu.

Das ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum des Polymers 4 stimmt mit den hochaufgelösten ^{13}C -NMR-Spektren der Oligomere 5, 7 und 9 (Abb. 1) weitgehend überein, wodurch zusätzlich die Epoxynaphthalin-Endgruppe für 4 bestätigt wird.

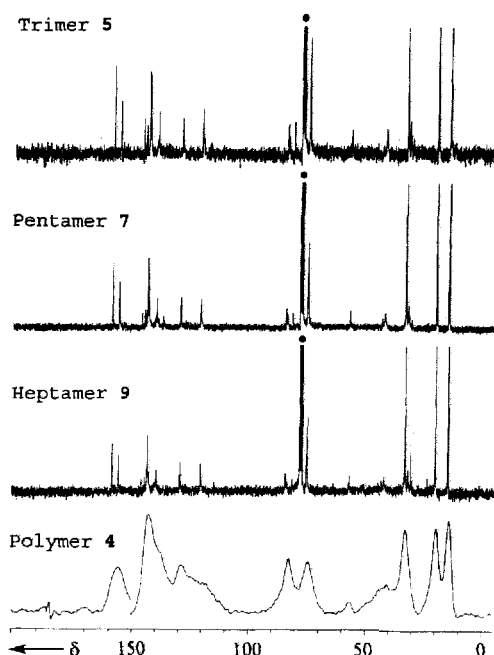


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren von 5, 7 und 9, 62.9 MHz, CDCl_3 ; • Signal von CDCl_3 ; ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum von Polymer 4.

Die Oligomere **5–9** fallen einerseits wegen der eingesetzten *syn*, *anti*-Isomerengemische von **1** und **2**, andererseits wegen der stereochemischen Möglichkeiten bei Diels-Alder-Reaktionen als Isomerengemische an. Bei den NMR-Spektren von **5–9** kommt es deshalb zu einer Signalhäufung, die eine Zuordnung der Isomere erschwert. Um isomerenärmere Produkte zu erhalten, wurden **1** durch Dünnschichtchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Eluent CH₂Cl₂/MeOH 250:1) und **2** durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Eluent Ethylacetat/Hexan 1:3) je in ihre *syn*- und *anti*-Isomere getrennt. *anti*-**1** wurde dann mit *anti*-**2** zu einem Trimer **5** (im folgenden als *anti*-**5** bezeichnet) umgesetzt^[13].

Die beiden Konfigurationsisomere von **1** lassen sich NMR-spektroskopisch nicht eindeutig zuordnen. Vom *anti*-**1**-Bispyridinkomplex wurde deshalb eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (Abb. 2)^[14]. In Abbildung 2^[15] ist die mittlere Elektronendichteverteilung der Pyridinringe dargestellt, da die Ringe rotieren.

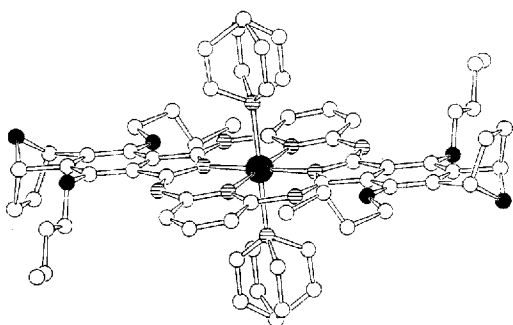
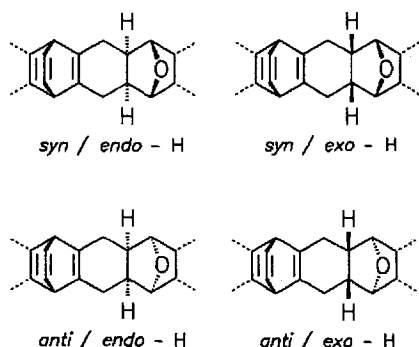


Abb. 2. Struktur des Bispyridinkomplexes von *anti*-**1** im Kristall [15].

Die beiden Konfigurationsisomere von **2** konnten NMR-spektroskopisch eindeutig zugeordnet werden^[16]. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des Trimers *anti*-**5** sind erwartungsgemäß besser aufgelöst. Trotz der Verwendung der isomerenreinen Edukte *anti*-**1** und *anti*-**2** sind für *anti*-**5** eine Vielzahl von Stereoisomeren zu erwarten, die nicht nur auf den *exo/endo*-Angriff bei Diels-Alder-Reaktionen zurückzuführen sind. Im vorliegenden Fall sind die Edukte selbst Bicyclen, wodurch in *anti*-**5** die in Schema 2 angegebenen Isomere möglich werden (mit *syn* und *anti* wird hier die Stellung der Sauerstoff- und Vinylenbrücken zueinander bezeichnet).

Bei vergleichbaren Cycloadditionen werden bevorzugt nur die *syn/endo*-H-Isomere erhalten^[17]. In unserem Falle sollte da-



Schema 2. Mögliche Stereoisomere bei der Diels-Alder-Reaktion von bicyclischem Enophil **2** und Dienophil **1**.

her nur ein Isomer von *anti*-**5** entstehen. Die NMR-Spektren von *anti*-**5** zeigen jedoch mehr Signale als für ein einziges Isomer zu erwarten wären. Aus Signalverdopplungen im ¹³C-NMR-Spektrum von *anti*-**5** schließen wir, daß mindestens zwei Isomere entstanden sind, deren genaue Struktur nur durch Trennung und Kristallisation und anschließende Röntgenstrukturanalyse zu bestimmen wäre. Zur genauen Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale von *anti*-**5** wurden C/H-COSY- sowie C/H-korrelierte ferngekoppelte NMR-Spektren^[18] aufgenommen.

Zur Zeit arbeiten wir an Aromatisierungssequenzen für die hier vorgestellten Oligomere.

Experimentelles

5: 150 mg (0.16 mmol) **1** und 80 mg (0.07 mmol) **2** werden in 20 mL Toluol gelöst und sieben Tage unter Rückfluß gerührt. Nach Erkalten des Reaktionsgemisches wird das Toluol abgezogen. Der grüne Rückstand wird in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen, mit Hexan ausgefällt und abzentrifugiert. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt, um Rückstände von **1** und **2** zu entfernen. Die weitere Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (desaktiviert mit 5% H₂O)/CHCl₃. Nach der chromatographischen Reinigung wird erneut aus CH₂Cl₂/Hexan umgefällt und im Vakuum bei 75 °C getrocknet. Man erhält 145 mg (73%) eines olivgrünen Pulvers.

6: 80 mg (26 µmol) **5** und 12 mg (77 µmol) **3** werden in 10 mL Toluol gelöst und 48 h unter Rückfluß gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie bei **5**. Man erhält 70 mg (87%) eines olivgrünen Pulvers.

7–9: Reaktionsführung und Aufarbeitung siehe **5** und **6**, Ausbeuten 65, 81 bzw. 36%.

4: Reaktionsführung siehe **5**, jedoch mit äquimolaren Mengen von **1** und **2**. Die Reinigung gelingt durch mehrtägige Extraktion mit CH₂Cl₂, nachdem das Reaktionslösungsmittel abgezogen wurde.

Eingegangen am 3. März 1994 [Z 6725]

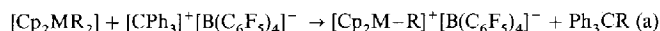
- [1] S. Kivelson, O. L. Chapman, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1983**, *28*, 7263; J. L. Bredas, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1316–1322; A. K. Bakshi, J. Ladik, *Synth. Met.* **1989**, *30*, 115–121; P. Gomez-Romero, Y.-S. Lee, M. Kertesz, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3672–3675; K. Müllen, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65* (1), 89–96.
- [2] J. K. Stille, K. Plummer, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4026–4029; M. Wagner, W. Wohlfahrt, K. Müllen, *Chimia* **1988**, *42*, 377–379; A. D. Schlüter, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, *38*, 8–13; W. Christophel, L. C. Müller, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4160–4175.
- [3] S. Wegener, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2101–2103; *Macromolecules* **1993**, *26*, 3037–3040; T. Horn, K. Müllen, *ibid.* **1993**, *26*, 3472–3475.
- [4] H. Schultz, H. Lehmann, M. Rein, M. Hanack, *Struct. Bonding (Berlin)* **1991**, *74*, 41; C. Feucht, T. Linßen, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 113–117.
- [5] M. Hanack, K. Haberoth, M. Rack, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1201–1204; A. Ferencz, R. Ries, G. Wegner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1251–1253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1184–1187.
- [6] M. Rack, M. Hanack, unveröffentlicht; M. Rack, Dissertation, Universität Tübingen, **1994**.
- [7] R. Gabioud, P. Vogel, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 149–154.
- [8] Die gemessenen UV/VIS-Spektren der Oligomere **5–9** sind denen der Ausgangsmonomere **1** und **2** äquivalent. Aggregation wurde bei **5–9** nicht beobachtet.
- [9] Bei allen Reaktionen wurde nur ein Produkt erhalten. Der Ausbeuteverlust ist durch Bildung von höhermolekularen Oligomeren zu erklären, die bei der chromatographischen Aufarbeitung auf der Säule zurückbleiben.
- [10] Bei keiner Umsetzung wurde die Bildung entsprechender Kreisstrukturen beobachtet. Die direkte Reaktion der *syn*-Isomere von **1** und **2** (äquimolar) bei Normaldruck führte ebenfalls nicht zu Kreisstrukturen.
- [11] Die Bestimmung der Molmassen erfolgt an einem Massenspektrometer API III TAGA 6000E der Firma Sciex. Die Proben wurden in dem Lösungsmittelgemisch MeOH/CH₂Cl₂ 1:1 über eine Spritzenpumpe mit kontinuierlicher Flußrate von 5 µL min⁻¹ injiziert.
- [12] Die Molekulargewichte wurden durch Matrix-unterstützte Laserdesorptions-Massenspektrometrie an einem VESTEC LaserTec focus (BenchTop II) bestimmt. Meßbedingungen: positiver Meßmodus, 26 kV Beschleunigungsspannung; Matrix: Sinapinsäure und 2,5-Dihydroxybenzoesäure.
- [13] Würde man für *anti*-**5** die ideale Stereochemie bei der Diels-Alder-Verknüpfung (*syn-endo*-H) annehmen, hätte das Molekül eine Länge von ca. 6.3 nm.
- [14] E. Agostinelli, D. Attanasio, I. Collamati, V. Fares, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1162–1165.

- [15] Röntgenstrukturdaten von *anti*-1: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Raumtemperatur, Cu_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, Lösung der Struktur mit SHELX 86; triklin, Raumgruppe *P*1, $a = 9.324(1)$, $b = 12.381(2)$, $c = 12.720(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 72.90(1)^\circ$, $\beta = 73.92(1)^\circ$, $\gamma = 85.05(1)^\circ$, $V = 1348.66 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.395 \text{ g cm}^{-3}$, 6002 Reflexe, 4878 beobachtet [$I > 3 \sigma(I)$], $R = 0.055$, $R_w = 0.056$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58252 angefordert werden.
- [16] Die Zuordnung der beiden Konfigurationsisomere von **2** könnte durch den Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von *anti*-**2** und dem Produkt der Umsetzung von *anti*-**1** mit **3** abgesichert werden.
- [17] P. R. Ashton, G. R. Brown, N. S. Isaacs, D. Giufrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, A. M. Z. Slawin, D. R. Smith, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6330–6353.
- [18] A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2093–2094.

Monomer-Dimer-Gleichgewichte in homo- und heterodinuclearen kationischen Alkylzirconiumkomplexen: zur Rolle von Alkylaluminiumverbindungen bei der Stabilisierung katalytisch aktiver Zentren**

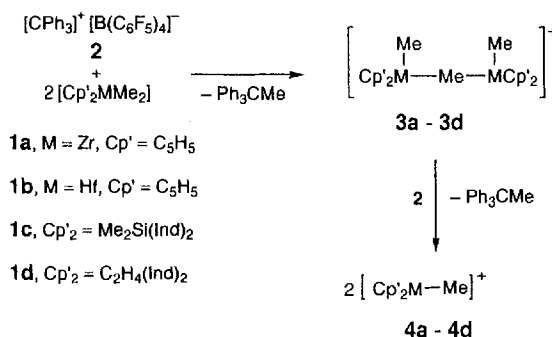
Manfred Bochmann* und Simon J. Lancaster

Basenfreie kationische Metallocene des Typs $[\text{Cp}_2\text{M}-\text{R}]^+$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$, $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) sind hochaktive Katalysatoren für die Olefinpolymerisation^[1–3]. In konventionellen homogenen Ziegler-Katalysatorsystemen werden kationische Spezies durch Reaktion des Metallocens mit Alkylaluminium-Aktivatoren wie Methylaluminoxan gebildet^[1c, 4, 5]. Aluminiumfreie Komplexe sind durch Reaktion von dialkylierten Metallocenen $[\text{Cp}_2\text{MR}_2]$ mit Triphenylcarbeniumsalzen „nicht-koordinierender“ Anionen^[6] wie $[\text{CPh}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**2** ab Schema 1) zugänglich. Dabei sollen monomere kationische 14-Elektronen-Komplexe entstehen [Gl. (a)]^[7]. Diese Reaktion wird vielfach zur Erzeugung kationischer Katalysatorsysteme angewendet^[3, 8–11].



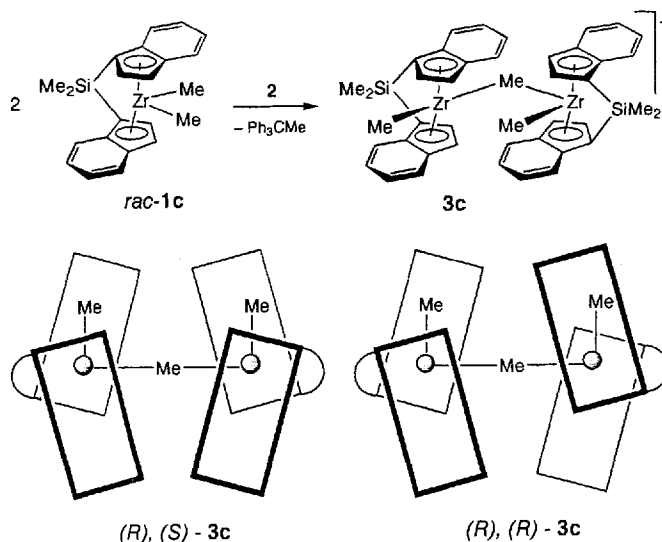
Wir haben kürzlich über die Charakterisierung homogener Polymerisationssysteme auf der Basis kationischer Alkylmetallkomplexe berichtet^[2, 10, 12] und gezeigt, daß im Falle der Benzylverbindungen $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$) auch in Gegenwart von $[\text{Cp}_2\text{ZrR}_2]$ im Überschuß tatsächlich nur monomere Komplexe auftreten, da der Elektronenmangel des Metallzentrums durch die η^2 -Koordination des Benzylliganden gemildert wird^[3, 13]. Bei Methyltitankomplexen treten dagegen recht kurzlebige dimere Zwischenstufen $[(\text{Ind}_2\text{TiMe})_2(\mu\text{-Me})]^+$ ($\text{Ind} = \text{Indenyl}$) auf^[10, 14]. Die Untersuchung der Reaktion von Methylzirconium- und Hafniumkomplexen mit $[\text{CPh}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ **2** bei tiefen Temperaturen zeigt nun, daß eine Formulierung wie in Gleichung (a) den Reaktionsverlauf nicht adäquat beschreibt und daß dimere Komplexe als Hauptprodukte auftreten können.

Bei der Reaktion der Methylkomplexe $[\text{Cp}'_2\text{MMe}_2]$ **1a–1d** mit **2** bei -60°C in CD_2Cl_2 bilden sich zweikernige methylverbrückte Komplexe des Typs **3** (Schema 1). Die Reaktion ist nahezu quantitativ. Offensichtlich stabilisiert ein neutrales Dialkylmetallocen ein 14-Elektronen-Kation $[\text{Cp}'_2\text{MMe}]^+$ besser als ein Lösungsmittelmolekül oder das Anion.



Schema 1. Gegenion: $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.

Die Verbindungen **3a**- $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und **3b**- $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ scheiden sich aus Dichlormethan-Hexan-Gemischen in Form fast farbloser, sehr hydrolyseempfindlicher feiner Kristalle ab, während sich **3c**- $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ beim Abkühlen als rotes Öl niederschlägt, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Zur spektroskopischen Charakterisierung werden die Verbindungen direkt in Lösung (CD_2Cl_2) hergestellt. Da *rac*-**1c** aus einem Gemisch von (*R*)- und (*S*)-Isomeren besteht, führt die Bildung eines kationischen Dimers zu zwei Diastereomeren im Verhältnis 2:1 (Schema 2). Das Kation **3d** bildet ein Paar von Diastereomeren, die im Verhältnis 1.7:1 vorliegen.



Schema 2. Gegenion: $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.

Die Stabilität der Dimere und ihre Reaktionsbereitschaft gegenüber überschüssigem CPh_3^+ hängt von der Natur der Cp-Liganden ab. **3a** reagiert mit **2** bereits beim Erwärmen auf -40°C zum monomeren Kation **4a**^[15]. Im Gegensatz dazu wird **3c** von überschüssigem Triphenylcarbeniumsalz unterhalb von 20°C nicht angegriffen. Zwar setzt es sich bei Raumtemperatur mit **2**

[*] Dr. M. Bochmann, S. J. Lancaster
 School of Chemical Sciences, University of East Anglia
 GB-Norwich NR4 7TJ (Großbritannien)
 Telefax: Int. + 603/295 396

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert. Wir danken Dr. S. Holding (RAPRA Technology Ltd.) für GPC-Molekulargewichtsbestimmungen.