

Isomerisierungswege bei *tert*-ButylCp-substituierten (Dien)zirconocen- und -hafnocen-Komplexen

Gerhard Erker ^{*1}*, Thomas Mühlenbernd, Anna Ruffńska und Reinhard Benn*

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 23. September 1986

η^4 -Dienkomplexe der *tert*-ButylCp-substituierten gewinkelten Metallocen-Einheiten $(\text{CpCMe}_3)_2\text{Zr}$, $(\text{CpCMe}_3)_2\text{Hf}$ und $(\text{CpCMe}_3)\text{CpZr}$ wurden durch Umsetzung der entsprechenden Metallocen-dichloride **9**, **10** und **13** mit Dien-Magnesium-Reagenzien des Butadiens, Isoprens und 2,3-Dimethylbutadiens erhalten. Die (*s-cis*-/*s-trans*- η^4 -Dien)metallocen-Gleichgewichtslage wird durch Einführung der *tert*-Butylgruppen am Cp-Liganden z. T. erheblich zugunsten des (*s-cis*-Dien)-Isomeren beeinflusst [z. B. (*s-cis*-/*s-trans*- η^4 -Butadien)Zr(η -C₅H₄R)₂: für R = H: **21c**/**21t** = 55:45; für R = CMe₃: **14c**/**14t** = 94:6]. Die Aktivierungsbarriere der (*s-trans*-Dien) \rightarrow (*s-cis*-Dien)metallocen-Isomerisierung erniedrigt sich durch die sperrigen *tert*-ButylCp-Substituenten [vgl. **21t** \rightarrow **21c**: $\Delta G_{\text{TC}}^\ddagger$ (+10.5°C) = 22.7 kcal/mol; **14t** \rightarrow **14c**: $\Delta G_{\text{TC}}^\ddagger$ (-10°C) = 19.5 kcal/mol]. Anhand der dynamischen NMR-Spektren läßt sich beim (*s-cis*-Butadien) $(\text{CpCMe}_3)_2\text{Zr}$ -Komplex **14c** außer der Dien-Metallocen-Topomerisierung ($\Delta G_{\text{T}}^\ddagger$ (-10°C) = 13.5 kcal/mol) die gehinderte Cp-M-Rotation des *tert*-Butyl-substituierten Cyclopentadienylliganden nachweisen ($\Delta G_{\text{R}}^\ddagger$ (-80°C) = 9.8 kcal/mol). Gehinderte Rotation um den M-Cp-Vektor wurde auch für die (*s-cis*- η^4 -Dien)M($(\text{CpCMe}_3)_2$ -Komplexe **15c** (Butadien, M = Hf), **18c** bzw. **19c** (2,3-Dimethylbutadien, M = Zr bzw. Hf) sowie (*s-trans*- η^4 -2,3-Dimethylbutadien)Hf($(\text{CpCMe}_3)_2$ (**19t**) festgestellt. Nach den ¹H-NMR-NOE-Differenzspektren öffnet sich im Hauptisomeren **20c** des (*s-cis*- η^4 -Butadien)ZrCp((CpCMe_3) -Gemisches (**20c**/**20c'** = 88:12) der Dienligand in Richtung auf die unsubstituierte Cp-Gruppierung. Für die gehinderte Zr-(η -CpCMe₃)-Rotation in **20c** ($\Delta G_{\text{R}}^\ddagger$ (-75°C) = 9.4 kcal/mol) ist vermutlich die Wechselwirkung des Cp-Substituenten mit den Methingruppierungen des komplexierten Diensystems verantwortlich.

Dienkomplexe der Übergangsmetalle zeichnen sich durch eine bemerkenswerte Strukturvielfalt aus. Die Verknüpfung des konjugierten Diens mit einem elektronenreichen Übergangsmetall der rechten Seite des Periodensystems kann in bestimmten Fällen zu einem Metallacyclopenten (**1**) führen¹⁾. Häufig werden jedoch (η^4 -Dien)metall-Komplexe unter weitgehendem Ausgleich der CC-Bindungsabstände^{2,3)} und Begünstigung der sonst weniger stabilen *s-cis*-Konformation des konjugierten Dienliganden⁴⁾ gebildet. Konjugierte Diene können jedoch durchaus auch in einer dem freien Ligandensystem ähnlichen transoiden Anordnung an einzelne Übergangsmetallzentren η^4 -koordiniert werden. Typische Beispiele dafür sind die (Dien)metallocen-Komplexe der Gruppe-4-Metalle Zirconium und Hafnium⁵⁻⁷⁾.

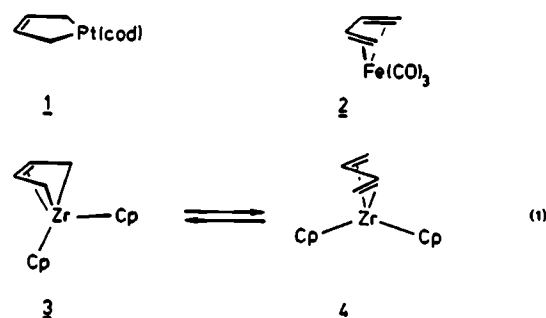
Für das (Butadien)zirconocen-System konnte die Existenz zweier bei Normalbedingungen stabiler Isomere nachgewiesen werden⁸⁾. Das (*s-trans*- η^4 -Butadien)zirconocen (**4**) zeigt die typischen Eigen-

Isomerization Pathways of *tert*-ButylCp-Substituted (Diene)zirconocene and -hafnocene Complexes

η^4 -Diene complexes of the *tert*-butylCp-substituted bent metallocene units $(\text{CpCMe}_3)_2\text{Zr}$, $(\text{CpCMe}_3)_2\text{Hf}$, and $(\text{CpCMe}_3)\text{CpZr}$ have been prepared by treatment of the corresponding metallocene dichlorides **9**, **10**, and **13** with diene-magnesium reagents of butadiene, isoprene, and 2,3-dimethylbutadiene. Upon introduction of *tert*-butyl groups at the Cp-ligand the (*s-cis*-/*s-trans*- η^4 -diene)metallocene equilibrium is markedly shifted in favour of the *s-cis*-diene isomer [e.g. (*s-cis*-/*s-trans*- η^4 -butadiene)Zr(η -C₅H₄R)₂, for R = H: **21c**/**21t** = 55:45; for R = CMe₃: **14c**/**14t** = 94:6]. The activation barrier of the (*s-trans*-diene) \rightarrow (*s-cis*-diene)metallocene isomerization is lowered by the bulky *tert*-butylCp-substituents [e.g. **21t** \rightarrow **21c**: $\Delta G_{\text{TC}}^\ddagger$ (+10.5°C) = 22.7 kcal/mol; **14t** \rightarrow **14c**: $\Delta G_{\text{TC}}^\ddagger$ (-10°C) = 19.5 kcal/mol]. For the (*s-cis*-butadiene) $(\text{CpCMe}_3)_2\text{Zr}$ complex **14c** in addition to the diene-metallocene topomerization process ($\Delta G_{\text{T}}^\ddagger$ (-10°C) = 13.5 kcal/mol) hindered Cp-M rotation of the *tert*-butyl-substituted cyclopentadienyl ligands ($\Delta G_{\text{R}}^\ddagger$ (-80°C) = 9.8 kcal/mol) can be monitored by dynamic ¹H NMR spectroscopy. Substantially hindered rotation along the Cp-M vector was also shown for the (*s-cis*- η^4 -diene)M($(\text{CpCMe}_3)_2$ complexes **15c** (butadiene, M = Hf), **18c** and **19c** (2,3-dimethylbutadiene, M = Zr or Hf, respectively) as well as (*s-trans*- η^4 -2,3-dimethylbutadiene)Hf($(\text{CpCMe}_3)_2$ (**19t**). According to the ¹H NMR NOE difference spectra the terminal diene protons of the diene ligand of the major isomer **20c** of the (*s-cis*- η^4 -butadiene)ZrCp((CpCMe_3) mixture (**20c**/**20c'** = 88:12) point to the unsubstituted Cp moiety. Presumably a steric interaction between the Cp substituent with the conjugated diene methine groups is responsible for causing hindered Zr-(η -CpCMe₃) rotation in **20c** ($\Delta G_{\text{R}}^\ddagger$ (-75°C) = 9.4 kcal/mol).

schaften eines Metall/Olefin- π -Komplexes. Es steht bei Raumtemperatur in Gleichgewicht mit dem isomeren (*s-cis*- η^4 -Butadien)ZrCp₂ (**3**), einer Verbindung mit ausgeprägtem Metallalkyl-Charakter (σ^2, π -Komplex) [Gl. (1)].

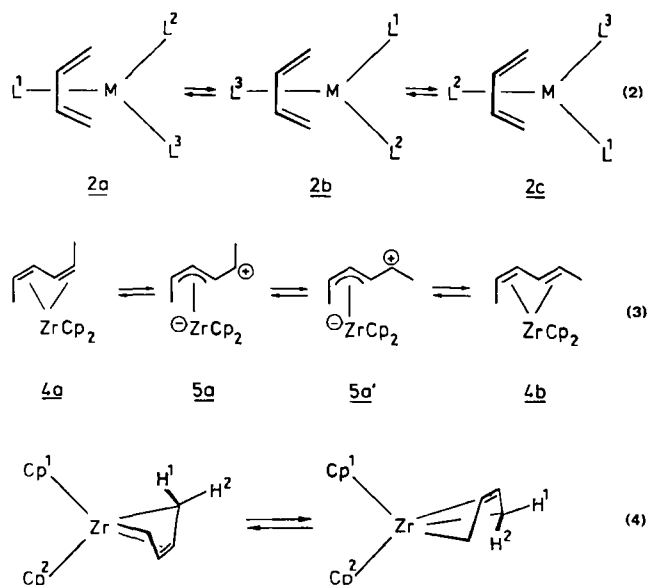
Schema 1



*¹ Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg.

Die Dienkomplexe der „frühen“ und „späten“ Übergangsmetalle variieren auch ganz erheblich in ihrem dynamischen Verhalten. Dienkomplexe der Metalle der rechten Seite des Periodensystems gehen typischerweise Umlagerungsreaktionen ein, die unter Erhalt der Stereochemie an den terminalen Kohlenstoffatomen des Dienliganden verlaufen [siehe z. B. Gl. (2)]⁹. Neben der geometrischen Isomerisierung $3 \rightleftharpoons 4$ gehen die (Dien)metalloccen-Verbindungen z. B. des Zirconocens dagegen ganz bevorzugt thermisch induzierte intramolekular verlaufende Umlagerungen unter Inversion der Stereochemie an den Dien-Termini ein. In der (*s-trans*-Dien)metalloccen-Serie konnten Hinweise für Umlagerungen vom (η^4 -Dien) \rightleftharpoons (η^3 -Allyl)-Typ [Gl. (3)] gefunden werden, die zu schrittweisem Verlust der stereochemischen Information an C-1 bzw. C-4 des Dienliganden führen¹⁰. Dagegen hat die bei den (*s-cis*-Dien)metalloccen-Isomeren bevorzugt beobachtete sehr rasche Topomerisierung des Metall/Dien-Gerüsts die gleichzeitige Inversion der Konfiguration an den Dien-Termini zur Folge [Gl. (4)]^{5,11}.

Schema 2



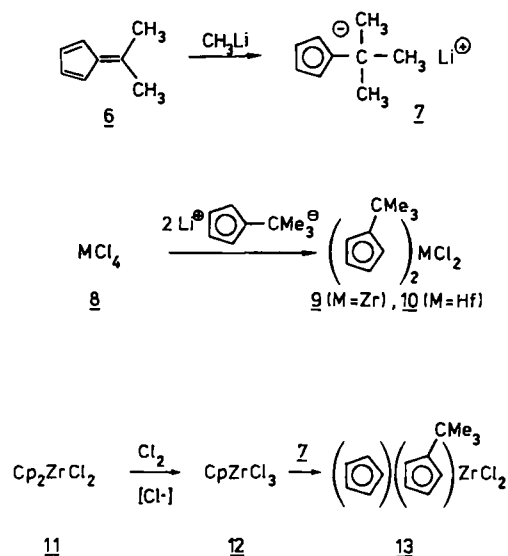
Es zeigte sich nun, daß die Einführung gerade sperriger Cp-Substituenten weitgehende Auswirkungen auf die Struktur und das chemische Verhalten von (Dien)metalloccen-Komplexen hat. Wir haben daher eine Reihe verschiedener *tert*-ButylCp-substituierter (Dien)zirconocen- und -hafnocen-Komplexe hergestellt. Beim Vergleich mit den bekannten einfachen (Dien)MCp₂-Systemen lassen diese Verbindungen einige bemerkenswerte neue Eigenschaften erkennen.

Synthese der (*tert*-Butylcyclopentadienyl)metall-Komplexe

Die Synthese der (η -C₅H₄CMe₃)M-Einheit erfolgte nach dem von Nesmeyanov eingeführten Verfahren^{12,13}. Dabei wird der organische Substituent erst bei der Synthese des Cp-Anion-Reagenzes aufgebaut. So liefert die Reaktion von 6,6-Dimethylfulven (**6**) mit einer äquimolaren Menge an Methylolithium bei 0°C in Ether das (*tert*-Butylcyclopentadienyl)lithium (**7**) in 95proz. Ausbeute. Daraus erfolgt die

Bildung der Metallocen-dihalogenide durch Umsetzung mit ZrCl₄ bzw. HfCl₄ in einem Toluol/Tetrahydrofuran-Gemisch. Die reinen Metallocen-dichloride Bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium- (**9**) bzw. -hafnium-dichlorid (**10**) wurden nach Umkristallisieren aus dem Reaktionsgemisch in 65–86proz. Ausbeute gewonnen.

Schema 3

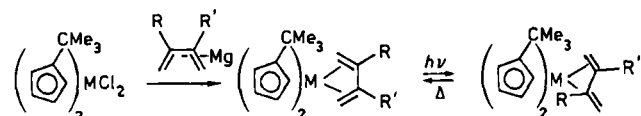


Als schwieriger erwies sich die Darstellung des „gemischten“ Metallocen-Komplexes (η -C₅H₅)(η -C₅H₄CMe₃)ZrCl₂ (**13**). Es hat sich gezeigt, daß eine schrittweise Einführung verschieden substituierter Cp-Liganden durch nucleophile Substitutionsreaktionen im allgemeinen nicht zur bevorzugten Bildung des gewünschten Produktes führt. Im günstigsten Fall fällt **13** im Gemisch mit erheblichen Mengen der symmetrisch substituierten Metallocen-halogenide an¹⁴. Eine zufriedenstellende Trennung dieser Gemische konnte nicht erreicht werden. Wesentlich günstiger zur Synthese von **13** hat sich ein Umweg über CpZrCl₃ (**12**) erwiesen¹⁵. Wir konnten vor einiger Zeit zeigen, daß **12** in guter Ausbeute durch Cl-Radikal-induzierte Chlorierung von Zirconocendichlorid (**11**) in CCl₄ erhalten werden kann¹⁶. Das bei dieser Reaktion entstehende Pentachlorcyclopentan läßt sich sehr leicht vom oligomeren CpZrCl₃ abtrennen. **12** wird so auch bei größeren Ansätzen sehr rein erhalten. Zwar erwies sich die Umsetzung von **12** mit dem Reagenz **7** zunächst als schwierig. Wir konnten aber Reaktionsbedingungen entwickeln, die die glatte Herstellung von **13** mit Ausbeuten > 80% zuließen.

Ausgehend von den Metallocen-dihalogeniden **9**, **10** und **13** erwies sich die Herstellung der (η^4 -Dien)metalloccen-Komplexe als problemlos. Die Dienliganden wurden durch die Umsetzung mit den Diendianion-Äquivalenten Butadien-, Isopren- und 2,3-Dimethylbutadien-Magnesium eingeführt. Diese Reagenzien wiederum sind nach gut ausgearbeiteten Verfahren direkt durch die Umsetzung der konjugierten Diene mit geeignet aktiviertem Magnesium erhältlich^{6,17}. Auf diese Weise haben wir die Cp-substitu-

ierten Zirconocen- und Hafnocen(dien)-Komplexe **14–20** hergestellt. Für jedes dieser Systeme wurden beide geometrischen Isomeren [d. h. *s-cis*- (**c**) und *s-trans*-Komplexe (**t**)] generiert und charakterisiert (siehe unten). Die spektroskopischen und physikalischen Daten der Cp-substituierten (Dien)metallocen-Komplexe **14c, t–20c, t** haben wir zu Vergleichszwecken denen der bekannten Stammsysteme (Butadien)ZrCp₂ (**21c, t**), (Butadien)HfCp₂ (**22c, t**), (Isopren)ZrCp₂ (**23c, t**), (Isopren)HfCp₂ (**24c, t**), (2,3-Dimethylbutadien)-ZrCp₂ (**25c, t**) und (2,3-Dimethylbutadien)HfCp₂ (**26c, t**) gegenübergestellt.

Schema 4



(Cp-CMe ₃) ₂ M	Zr	Hf	Zr	Hf	Zr	Hf	Cp(Cp-CMe ₃) ₂ Zr
R	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H
R'	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
<i>s-cis</i>	14c	15c	16c	17c	18c	19c	20c, 20c'
<i>s-trans</i>	14t	15t	16t	17t	18t	19t, 19t'	20t

„Klassische“ Isomerisierungsreaktionen

(*s-cis*-) und (*s-trans*-Butadien)zirconocen (**21c, t**) stehen miteinander im Gleichgewicht. Die Aktivierungsbarriere der thermisch induzierten Umlagerung **21t** → **21c** beträgt $\Delta G_{t/c}^\ddagger$ (10.5 °C) = 22.7 kcal/mol. Bei Raumtemperatur wurde im Gleichgewicht **21c/21t** = 55:45 erhalten. Diese Werte ändern sich bei Anbringen von *tert*-Butyl-Substituenten an den Cp-Ringen der (Dien)metallocen-Systeme. Die CMe₃-Gruppen führen zu einer Erniedrigung der (*s-cis*-) → (*s-trans*-Butadien)metallocen-Umlagerungsbarriere. Gegenüber dem Stammsystem wird für die Umlagerung des (*s-trans*-) in das (*s-cis*-Butadien)ZrCp(CpCMe₃) eine um 1.6 kcal/mol niedrigere Gibbs-Aktivierungsenergie gefunden [**20t** → **20c**:

$\Delta G_{t/c}^\ddagger$ (10 °C) = 21.1 kcal/mol]. Bei Einführung eines weiteren *tert*-ButylCp-Substituenten resultiert eine zusätzliche Erniedrigung der Aktivierungsenergie in der gleichen Größenordnung: für die Umlagerung **14t** → **14c** haben wir einen Wert von $\Delta G_{t/c}^\ddagger$ (-10 °C) = 19.5 kcal/mol erhalten.

Auch die Lage des (*s-cis*-/*s-trans*-Butadien)metallocen-Gleichgewichtes erweist sich als deutlich abhängig von der Anzahl an *tert*-Butylgruppen an den Cp-Ringsystemen. Mit wachsender Substitution wird unter thermodynamischer Kontrolle das (*s-cis*-Dien)metallocen-Isomere zunehmend begünstigt. Das Verhältnis der geometrischen (*s-cis*-/*s-trans*-Dien)-Isomeren beträgt beim (Butadien)ZrCp(CpCMe₃)-System bereits **20c**:**20t** = 85:15. Dieser Wert erhöht sich sogar noch beim Übergang zum (Butadien)Zr(CpCMe₃)₂ auf **14c**:**14t** = 94:6.

Die Identifizierung der geometrischen (Dien)metallocen-Isomeren erfolgte anhand der charakteristischen NMR-Spektren (vgl. Tab. 2 und 3). Die (*s-cis*-Dien)-Komplexe zeichnen sich durch sehr unterschiedliche Signallagen der *meso*-, *syn*- und *anti*-ständigen Wasserstoffe des konjugierten Diolefin-Liganden aus^{5,18,19}. Demgegenüber absorbieren die Butadienprotonen des *s-trans*-Isomeren in einem viel engeren Bereich. Ganz Entsprechendes gilt für die ¹³C-NMR-Signale. Diese typischen Merkmale ändern sich auch bei Einführung der *tert*-ButylCp-Substituenten nicht (siehe Tab. 2 und 3). Allerdings ist die sichere Identifizierung und direkte spektroskopische Charakterisierung der im Gleichgewicht nur zu geringen Anteilen vorkommenden (*s-trans*-Dien)M(CpCMe₃)₂-Komplexe bei Raumtemperatur schwierig. Hier hilft uns eine sehr leicht und sauber durchführbare Isomerisierungsreaktion, die es zulässt, größere Konzentrationen der thermodynamisch weniger günstigen (*s-trans*-Dien)metallocen-Isomeren zu generieren. Die Photolyse (Philips HPK 125 W, Pyrex-Filter) z. B. der **14c/14t**-Gleichgewichtsmischung (94:6) bei -40 °C in Toluol liefert nach ca. 30 min durch (*s-cis*-) → (*s-trans*-Dien)metallocen-Isomerisierung eine Anreicherung des (*s-trans*-η⁴-Butadien)-Zr(η-CpCMe₃)₂-Komplexes auf über 90%. Entsprechend wird ausgehend vom Gleichgewichtsgemisch **20c/20t** das (*s-*

Tab. 1. NMR-Spektroskopisch ermittelte Energiebarrieren für die Topomerisierung (ΔG^\ddagger) in (*s-cis*-Dien)metallocen-Komplexen (T_c = Koaleszenztemperaturen) und die Umlagerung ($\Delta G_{t/c}^\ddagger$) von den (*s-trans*-Dien)- in die (*s-cis*-Dien)metallocen-Komplexe sowie die Gleichgewichtslagen in [D₈]Toluol bei 27 °C

Verb.	M	R''	R	R'	T_c (Flip) [°C]	ΔG^\ddagger [kcal/mol]	T (Uml.) [°C]	$\Delta G_{t/c}^\ddagger$ [kcal/mol]	<i>c/t</i> (%)
14c	Zr	tBu	H	H	-10	13.5	-10	19.5	94/6
15c	Hf	tBu	H	H	-62	10.1	+10	21.4	>99/1
16c	Zr	tBu	Me	H	-23	12.9	-50	16.2	>99/1
17c	Hf	tBu	Me	H	-73	9.7	-30	18.1	>99/1
18c	Zr	tBu	Me	Me	-50	10.8	-70	15.1	>99/1
19c	Hf	tBu	Me	Me	-80	8.6	-30	19.1	>99/1
20c	Zr	tBu	H	H	-	-	+10	21.1	85/15
21c	Zr	H	H	H	-19.5	12.6	+10.5	22.7	55/45
22c	Hf	H	H	H	-108	8.1	+60	24.7	>99/1
23c	Zr	H	Me	H	-29	12.2	-14	19.6	>99/1
24c	Hf	H	Me	H	-	-	-	-	>99/1
25c	Zr	H	Me	Me	-42	11.5	-25	18.2	>99/1
26c	Hf	H	Me	Me	-105	8.3	-	-	>99/1

trans- η^4 -Butadien)ZrCp(CpCMe₃) zu >95% angereichert im photostationären Gleichgewicht erhalten.

Tab. 2. NMR-Daten von (*s-cis*-Butadien)metallocen-Komplexen. Lösungsmittel: [D₈]Toluol außer ^{a)} CHFC₂ (Frigen R 21) und ^{b)} [D₆]Benzol

Verb.	<i>T</i> [°C]	δ H _{anti} [ppm]	δ H _{syn} [ppm]	δ H _{meso} [ppm]	δ tBu/Cp [ppm]
14c	-90	-0.72	3.38	4.95	1.07
		-0.39	3.15	4.68	1.30
15c	-95	-0.87	3.14	5.20	1.12
		-0.54	2.92	4.95	1.30
20c	-90	-0.74	3.44	4.91	1.04
		-0.55	3.44	4.71	5.36
20c'	-40	-0.60	3.30	4.72	1.24/4.90
21c	-70	-0.69	3.45	4.74	4.84
22c	-120 ^{a)}	-0.73	2.74	5.00	4.66
					5.17

Verb.	<i>T</i> [°C]	δ C-1/C-4 [ppm]	δ C-2/C-3 [ppm]	δ tBu/Cp [ppm]
14c	-85	50.8	112.3	32.5(s) 32.2(q)
		49.6	112.2	31.5(s) 31.9(q)
15c	-85	46.4	114.7	36.2(s) 31.8(q)
		45.7	114.2	31.6(s) 31.8(q)
20c	-80	49.5	111.1	31.3(s) 31.8(q)
		51.6	111.6	103.7(d)
21c	+30 ^{b)}	49.0	112.0	102.0(d)
22c	+30 ^{b)}	45.0	114.5	102.0(d)

Tab. 3. NMR-Daten einiger (*s-trans*-Butadien)metallocen-Komplexe. Lösungsmittel: [D₈]Toluol außer ^{a)} [D₆]Benzol

Verb.	<i>T</i> [°C]	δ H _{anti} [ppm]	δ H _{syn} [ppm]	δ H _{meso} [ppm]	δ tBu/Cp [ppm]
14t	-90	1.56	3.17	2.91	1.26
15t	-80	1.52	3.09	2.94	1.27
20t	-90	1.48	2.16	2.98	1.20
		1.33	3.31	2.92	4.82
21t	-53	1.20	3.20	2.90	4.80
22t	+27 ^{a)}	1.13	3.13	2.83	4.85

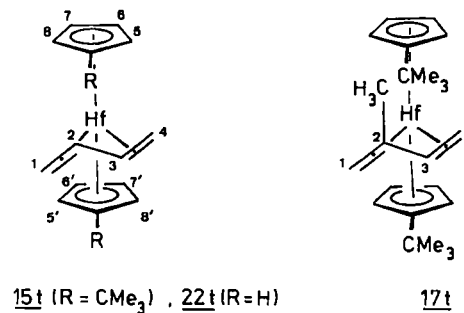
Verb.	<i>T</i> [°C]	δ C-1/C-4 [ppm]	δ C-2/C-3 [ppm]	δ tBu/Cp [ppm]
14t	-50	61.1	97.2	31.2(s)/32.3(q)
15t	-60	60.1	94.4	32.3(s)/32.2(q)
21t	+30 ^{a)}	59.0	95.8	99.3(d)
22t	+30 ^{a)}	57.8	92.8	98.6(d)

Diese Methode der photochemischen Isomerisierung ermöglicht es, auch (*s-trans*-Dien)metallocen-Komplexe herzustellen und Untersuchungen zugänglich zu machen, die unter Gleichgewichtsbedingungen nicht beobachtet werden können. So kann bei Raumtemperatur mit der Routine-NMR-Analytik nur das (*s-cis*-Butadien)Hf(CpCMe₃)₂ (**15c**)

identifiziert werden. Bestrahlung von **15c** bei tiefer Temperatur liefert rasch durch intramolekulare Umlagerung das (*s-trans*- η^4 -Butadien)Hf(CpCMe₃)₂ (**15t**) (>95%).

Eine analoge Situation liegt auch bei den (CpCMe₃)₂Zr- und -Hf-Komplexen **16–19** der substituierten Diene Isopren und 2,3-Dimethylbutadien vor. Bei Normalbedingungen lassen sich im Gleichgewicht NMR-spektroskopisch die (*s-trans*-Dien)metallocen-Isomeren nicht nachweisen⁹. Erst die Photolyse bei hinreichend tiefen Temperaturen (vgl. Tab. 1) macht diese Dienkomplexe einfach zugänglich. Dies ermöglichte uns die Bestimmung der Aktivierungsbarriere der (*s-trans*-) → (*s-cis*-Dien)metallocen-Isomerisierung auch für diese methylsubstituierten konjugierten Dienkomplexe. Wie bei den Butadienkomplexen hat auch hier die *tert*-Butyl-Substitution am Cp-Gerüst eine merkliche Erniedrigung der Aktivierungsbarriere der *trans-cis*-Isomerisierung zur Folge.

Schema 5

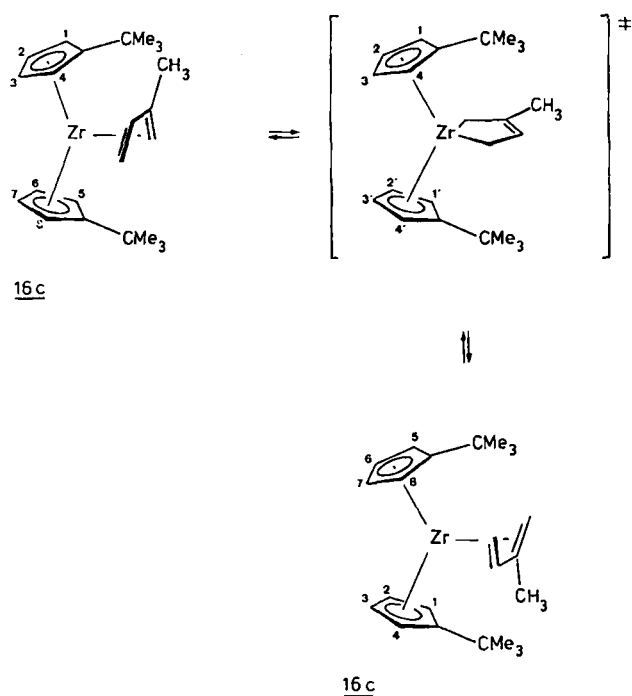


(*s-trans*- η^4 -Dien)metallocen-Komplexe sind chirale Verbindungen. Mit Einführung des Cp-Substituenten in das System erhält man eine in vielen Fällen sehr brauchbare Chiralitätssonde. Dies soll am Beispiel der NMR-Spektren der Hafniumverbindungen demonstriert werden. Für (*s-trans*-Butadien)HfCp₂ (**22t**) werden unterschiedliche Signallagen für *syn*- und *anti*-ständige Wasserstoffe an C-1 des Butadienliganden neben der Resonanz des *meso*-Protons (an C-3) beobachtet. Zusätzlich tritt ein Singulett der 10 Cp-Wasserstoffe auf. Die Verbindung (*s-trans*- η^4 -Butadien)Hf(CpCMe₃)₂ (**15t**) zeigt bei -60°C ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, die mit einer Struktur mit C₂-Symmetrie (wie bei **22t**) vereinbar sind, denn man beobachtet einen Satz von drei Absorptionen für die Protonen des *transoid* koordinierten Butadienliganden. Die Molekülchiralität wird jetzt durch die Stereodifferenzierung der „rechten“ und „linken“ Seite des substituierten Cp-Liganden erkennbar. Die beiden CpCMe₃-Gruppierungen sind zwar enantiotop, es werden jedoch insgesamt vier unterschiedliche Signale für die inäquivalenten Protonen an C-5–C-8 beobachtet ([D₈]Toluol, -80°C: δ = 4.94, 4.67, 4.33, 4.30). Aufhebung der C₂-Symmetrie durch die Einführung eines Substituenten am Dien führt beim (*s-trans*- η^4 -Isopren)Hf(CpCMe₃)₂ (**17t**) schließlich zur nahezu vollständigen Differenzierung der CH-Methinsignale der substituierten Cp-Einheiten ([D₈]Toluol, -40°C: δ = 5.15, 5.11, 4.94, 4.63, 4.56, 4.52, 4.47).

Die Cp-substituierten (*s-cis*-Dien)metallocene **14c–19c** zeigen wie die Stammsysteme **21c–26c** dynamische NMR-

Spektren²⁰⁾, hervorgerufen durch eine rasche Topomerisierung des Dien/Metalloccen-Gerüsts („Ring-Flip“). Im Zuge dieses intramolekularen Automerisierungsprozesses kommt es zur Äquilibrierung der terminalen Dienprotonen sowie der Cp-Reste. Die Einführung der *tert*-ButylCp-Substituenten liefert keine neue stereochemische Information über den Ablauf dieses Prozesses, macht aber in einigen Fällen dessen Verfolgung durch die dynamische NMR-Spektroskopie anschaulicher und einfacher. Als Beispiel dafür mag die Automerisierung des (*s-cis*- η^4 -Isopren)Zr(CpCMe₃)₂ (**16c**) dienen. Bei Normalbedingungen spiegelt der auf der NMR-Zeitskala rasche Ringinversions-Prozeß C_s-Molekülsymmetrie vor. Dementsprechend beobachtet man wie für ein entsprechend substituiertes achirales Metalloccen nur vier verschiedene Signale für die CpCMe₃-Methinprotonen. Bei tiefer Temperatur spalten diese nach Einfrieren der Dien/Metalloccen-Topomerisierung wie für ein chirales Molekül zu insgesamt acht Linien (entsprechend den H-Atomen an C-1–C-8) auf ([D₈]Toluol, –80°C: δ = 5.77, 5.53, 5.46, 5.30, 4.94, 4.89, 4.71, 4.13).

Schema 6

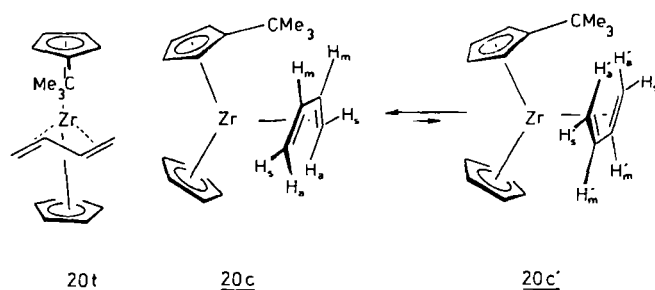


Im Gegensatz zur (*s-trans*-) → (*s-cis*-Dien)metalloccen-Isomerisierung hat die Substitution der Cp-Liganden durch die sperrigen *tert*-Butyl-Gruppierungen keinen nennenswerten Einfluß auf die Aktivierungsbarriere der (*s-cis*-Dien)metalloccen-Automerisierung (vgl. Tab. 1).

Eine besondere Stellung nimmt das „gemischte“ System (Butadien)ZrCp(CpCMe₃) (**20**) ein. Auf dem in Schema 3 skizzierten Weg wird aus CpZrCl₃ und (CpCMe₃)Li sowie nachfolgende Umsetzung mit „Butadien-Magnesium“ ein Gleichgewichtsgemisch aus (*s-cis*-) und (*s-trans*-Butadien)-ZrCp(CpCMe₃)-Komplexen erhalten (vgl. Tab. 1). Photolyse bei –40°C lieferte **20t** (*s-trans*-Anteil: ca. 97%).

Der Ersatz eines „normalen“ Cp-Liganden im Stammsystem **21t** durch die CpCMe₃-Gruppierung überführt die chirale C₂-symmetrische Metalloccen-Verbindung in einen Metallkomplex mit einem Metallchiralitätszentrum. In den NMR-Spektren gibt sich diese Situation durch die Beobachtung von Signalen für vier verschiedene C-Atome des Butadienliganden zu erkennen. Alle sechs Dienwasserstoffe in **20t** zeigen unterschiedliche Resonanzlagen im ¹H-NMR-Spektrum. Für die chemisch verschiedenen Methinprotonen des (CpCMe₃)-Restes werden in den NMR-Spektren vier Signale registriert (siehe Tab. 2).

Schema 7



Bei Raumtemperatur steht **20t** mit dem (*s-cis*-Butadien)-ZrCp(CpCMe₃) im Gleichgewicht. Dieses unterliegt, wie für diese Substanzklasse üblich, einer raschen (Dien)metalloccen-Isomerisierung. Durch Abkühlen kann dieser „Ring-Flip“-Prozeß auf der NMR-Zeitskala eingefroren werden. Dies äußert sich in einer Erniedrigung der scheinbaren Molekülsymmetrie von C_{2v} zu C_s. Bei –40°C lassen sich zwei verschiedene scheinbar C_s-symmetrische (*s-cis*-Butadien)metalloccen-Komplexe in Lösung (400 MHz) nachweisen. Es handelt sich dabei offensichtlich um die beiden möglichen (*s-cis*-Dien)metalloccen-Isomeren **20c** und **20c'**, die sich in der Stellung des cisoid koordinierten Diens zum η -CpCMe₃-Liganden unterscheiden. Die Isomeren treten hier in einem Verhältnis von **20c**:**20c'** = 88:12 auf. Bei der Hauptkomponente (**20c**) konnte mit Hilfe von NOE-¹H-NMR-Differenzspektren^{20b)} (siehe Abb. 1) nachgewiesen werden, daß sich der (*s-cis*- η^4 -Dien)-Ligand zum unsubstituierten Cp hin „öffnet“. Insbesondere konnte mit dieser Methode die räumliche Nachbarschaft der Protonen H_a an den Dien-Termini mit den Wasserstoffen des unsubstituierten η -C₅H₅-Restes festgestellt werden (Spur c) in Abb. 1).

Die bei Erhöhung der Meßtemperatur im NMR-Spektrum zu beobachtende wechselseitige Umlagerung der (*s-cis*-Butadien)metalloccen-Isomeren **20c** und **20c'** führt zur Äquilibrierung der beiden unterschiedlich intensiven Cp-Signale sowie der entsprechenden Multipletts der CpCMe₃-Methinprotonen. Bei der Hauptkomponente **20c** kann dieser Prozeß an einer temperaturabhängigen Änderung der Linienbreite der entsprechenden Signale festgestellt werden; die chemische Verschiebung der Signale von **20c** verändert sich im Hochtemperaturspektrum nur geringfügig, da die Nebenkomponente **20c'** nur gering populiert ist.

Die thermisch induzierte Umlagerung **20c** ⇌ **20c'** erfolgt nach dem üblichen „Ringinversions-Mechanismus“, ist also

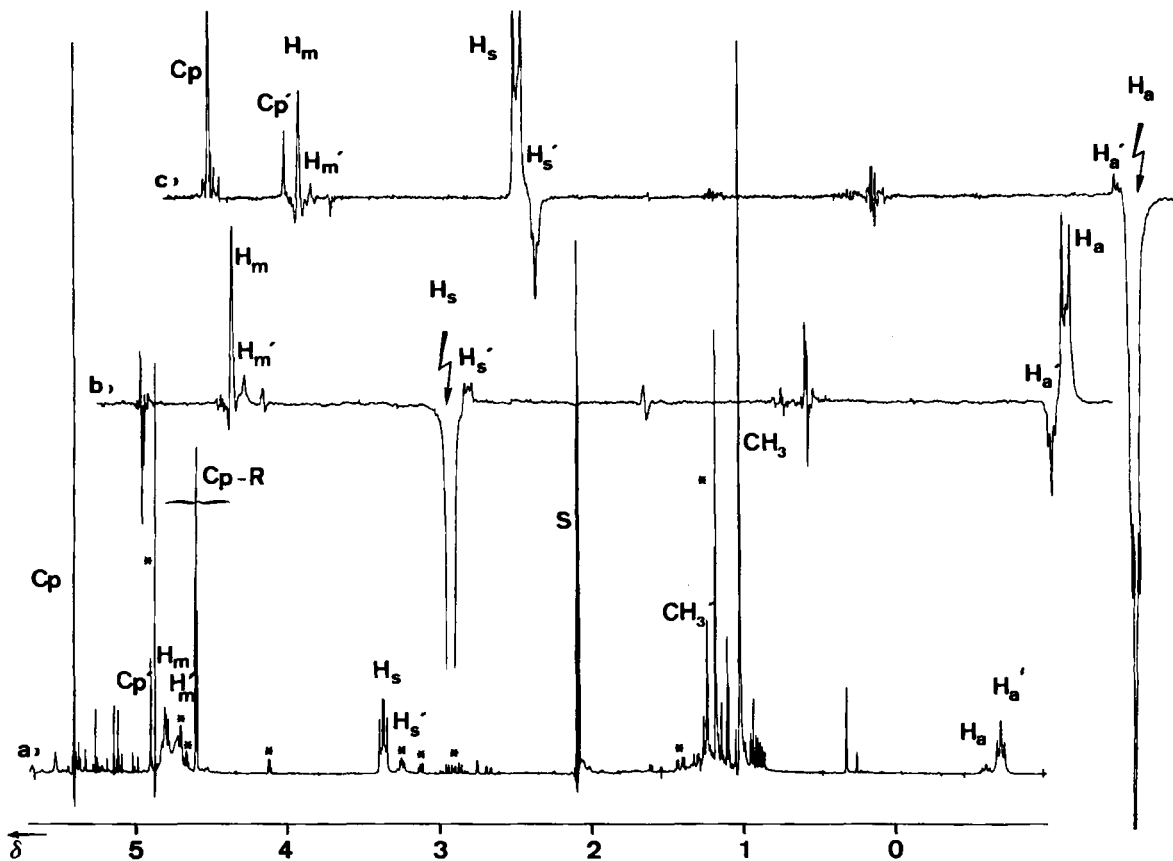


Abb. 1. 400-MHz- ^1H -NMR-Spektren von $20\text{c}/20\text{c}'$ bei $T = 233\text{ K}$.

a) Normales Spektrum, b) und c) Kern-Overhauser-Spektren bzw. Magnetisierungstransfer-Differenzspektren. Die gesättigten Signale sind durch Pfeile markiert. In den Differenzspektren zeigen die positiven Signale räumliche Nachbarschaft und die negativen Signale chemischen Austausch entsprechender Protonen an. Bezüglich der Zuordnung der Protonen vgl. Schema 7

als ein Beispiel für eine echte Topomerisierung aufzufassen. Dabei werden die Positionen H_a (in 20c) und H'_a (in $20\text{c}'$) bzw. H_s (in 20c) und H'_s (in $20\text{c}'$) ineinander übergeführt. Dies konnte durch entsprechende Magnetisierungstransfer-Experimente nachgewiesen werden (vgl. Abb. 1, Spuren b) und c)). Im Temperaturbereich zwischen -40 und $+100^\circ\text{C}$ konnten keine Hinweise für eine Dien-Rotation gefunden werden²¹⁾.

Gehinderte Cp-Rotation

Das ^1H -NMR-Spektrum von $(s\text{-cis-}\eta^4\text{-Butadien})\text{Zr}(\text{CpCMe}_3)_2$ (14c) bei -30°C (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) täuscht C_s -Symmetrie für diesen Komplex vor. Bei weiterer Erniedrigung der Meßtemperatur wird jedoch eine Verbreiterung der Signale der Dien-Wasserstoffe sowie der CpCMe_3 -Methinprotonen registriert. Bei -90°C werden acht Cyclopentadienyl-CH-Resonanzen ($\delta = 5.72, 5.58, 5.46, 5.28, 4.75, 4.50, 4.42, 3.84$) und sechs Butadien-Signale (siehe Tab. 2 und Abb. 2) neben den beiden *tert*-Butyl-Singulets ($\delta = 1.07, 1.30$) beobachtet.

Diese ^1H -NMR-Spektren weisen auf eine chirale Grundzustandsstruktur für 14c hin. Da der Butadien-Ligand nach wie vor η^4 -koordiniert bleibt (vgl. Tab. 2 und 3), ist anzunehmen, daß Molekülchiralität in 14c durch „Einfrieren“ der üblicherweise mit geringen Aktivierungsbarrieren ver-

laufenden $\text{M}-\text{Cp}$ -Rotation^{22,23)} verursacht wird. Vermutlich ist in Lösung für den $(s\text{-cis-Butadien})(\text{CpCMe}_3)_2$ -Metallkomplex ein chirales Torsionsisomeres ganz ähnlicher Struktur, wie im Festkörper für 14c durch eine Röntgenstrukturanalyse gefunden, begünstigt²⁴⁾. Es handelt sich dabei um ein Rotamer, das durch die Anordnung der sperrigen CMe_3 -Substituenten *trans*-ständig zueinander in den lateralen Sektoren des gewinkelten Metallocens gekennzeichnet ist^{25,26)}. Epimerisierung in einem solchen System kann intramolekular nur durch Rotation des CpCMe_3 -Liganden um den $\text{M}-\text{Cp}$ -Vektor erfolgen²⁷⁾. Für 14c erhalten wir aus den dynamischen NMR-Spektren für diesen Prozeß eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G_R^\ddagger(-80^\circ\text{C}) = 9.8\text{ kcal/mol}$ (vgl. Tab. 4).

Dieser Prozeß der gehinderten $\text{M}-\text{Cp}$ -Rotation kann auch für andere $(\text{Dien})\text{M}(\text{CpCMe}_3)_2$ -Systeme durch die Analyse der dynamischen NMR-Spektren nachgewiesen werden. Der Übergang von scheinbarer C_s -Symmetrie zu einem mit Molekülchiralität vereinbaren Aufspaltungsmuster wurde auch für $(s\text{-cis-}\eta^4\text{-Butadien})\text{Hf}(\text{CpCMe}_3)_2$ (15c) sowie die $(s\text{-cis-}\eta^4\text{-2,3-Dimethylbutadien})$ -Komplexe 18c und 19c der gewinkelten Metallocene $\text{Zr}(\text{CpCMe}_3)_2$ und $\text{Hf}(\text{CpCMe}_3)_2$ beobachtet.

Interessanterweise zeigt auch $(s\text{-cis-}\eta^4\text{-Butadien})\text{ZrCp}(\text{CpCMe}_3)$ diesen dynamischen Effekt. Die NMR-Spektren des $20\text{c}/20\text{c}'$ -Gemisches zeigen bei abnehmender Meßtem-

peratur eine Aufspaltung der Diensignale ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR vgl. Tab. 2 und 3) sowie Resonanzen des substituierten η -Cyclopentadienyl-Ringsystems, wie für den Übergang von scheinbarer C_s - zu einer chiralen Molekülsymmetrie zu erwarten ist. Dies wurde allerdings nur für die Hauptkomponente **20c** nachgewiesen.

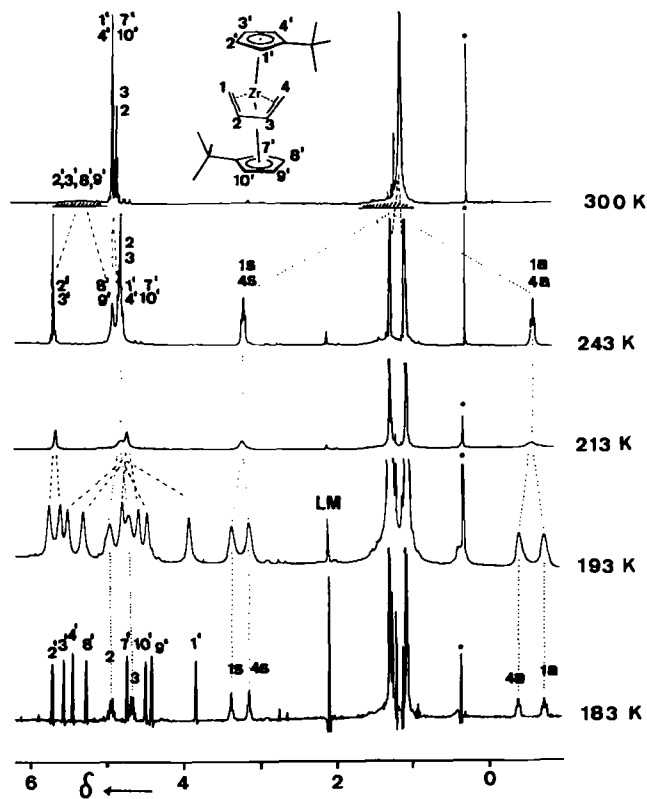


Abb. 2. Temperaturabhängige 400-MHz- ^1H -NMR-Spektren von **14c**

Tab. 4. NMR-Spektroskopisch ermittelte Energiebarrieren für die Rotation von $(\text{tBuC}_5\text{H}_4)$ in $(\eta^5\text{-tBuC}_5\text{H}_4)(\eta^4\text{-Dien})\text{M}$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$). Die T_c -Werte für einzelne koaleszierende Signale können um $\pm 10^\circ\text{C}$ von dem angegebenen Mittelwert abweichen. Der Fehler für ΔG_R^\ddagger beträgt ± 1 kcal/mol

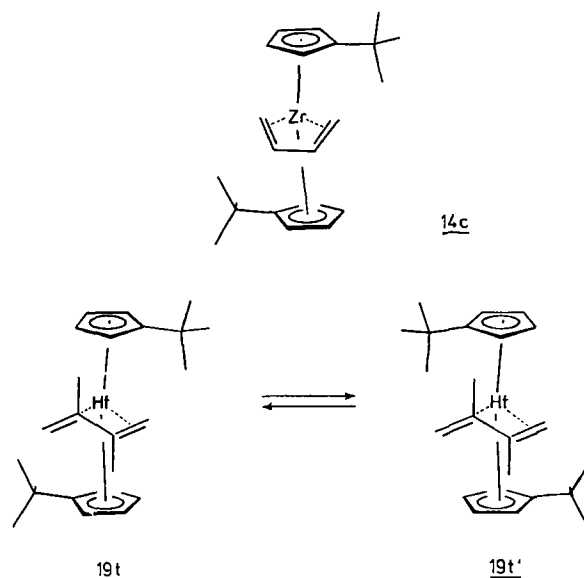
Verb.	T_c [$^\circ\text{C}$ bei 400 MHz]	ΔG_R^\ddagger [kcal/ mol]	Verb.	T_c [$^\circ\text{C}$ bei 400 MHz]	ΔG_R^\ddagger [kcal/ mol]
20c	-75	9.4	18c	-95	8.6
14c	-80	9.8	19c	-100	8.1
15c	-77	9.2	19t	-100	8.6

Es finden sich auch Hinweise für ein entsprechendes dynamisches Verhalten bei den $(s\text{-trans-}\eta^4\text{-Dien})\text{M}(\text{CpCMe}_3)_2$ -Verbindungen. So beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum von $(s\text{-trans-}\eta^4\text{-Butadien})\text{Zr}(\text{CpCMe}_3)_2$ (**14t**) bei Meßtemperaturen unterhalb -80°C (400 MHz) eine deutliche Linienverbreiterung aller Signale, die nicht viskositätsbedingt ist. In diesem Fall konnte jedoch ein hochaufgelöstes Spektrum bei Temperaturen um -100°C nicht erhalten werden.

Dies gelang uns jedoch im Fall des $(s\text{-trans-}\eta^4\text{-2,3-Dimethylbutadien})\text{Hf}(\text{CpCMe}_3)_2$ -Komplexes (**19t**). Prinzipiell

sollte die Kombination eines C_2 -symmetrischen gewinkelten Metallocenfragmentes $\text{Hf}(\text{CpCMe}_3)_2$ mit einer C_2 -symmetrischen koordinierten $(s\text{-trans-}\eta^4\text{-Dien})$ -Einheit diastereomere $(s\text{-trans-}\eta^4\text{-Dien})\text{Hf}(\text{CpCMe}_3)_2$ -Komplexe liefern. Jede dieser Verbindungen selbst besitzt wieder C_2 -Symmetrie, ist also durch das Auftreten von jeweils nur vier chemisch verschiedenen (CpCMe_3) -Methin-Einheiten sowie paarweise identischen *tert*-Butyl-Substituenten gekennzeichnet. Im Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum von $(s\text{-trans-}\eta^4\text{-2,3-Dimethylbutadien})\text{Hf}(\text{CpCMe}_3)_2$ konnte ein „doppelter“ Satz (ca. 1:1) von Resonanzsignalen dieser Gruppierungen beobachtet und die Aktivierungsbarriere für die $\text{M}-(\text{CpCMe}_3)$ -Rotation zu $\Delta G_R^\ddagger (-100^\circ\text{C}) = 8.6$ kcal/mol aus der Koaleszenz der CMe_3 -Signale abgeschätzt werden.

Schema 8



Der Nachweis des entsprechenden Prozesses ist bei den (Isopren)metallocen-Komplexen ungleich schwieriger, denn die $(s\text{-trans-}\eta^4\text{-Isopren})\text{M}(\text{CpCMe}_3)_2$ -Komplexe **16t** und **17t** zeigen bereits bei rascher $\text{M}-\text{Cp}$ -Rotation C_1 -Symmetrie. In Übereinstimmung hiermit haben bei den $(s\text{-cis-}\eta^4\text{-Isopren})\text{M}(\text{CpCMe}_3)_2$ -Isomeren **16c**, **17c** bei „Einfrieren“ der Dien-Metallocen-Topomerisierung sämtliche Protonen unterschiedliche chemische Verschiebungen. Die Tieftemperaturspektren ergaben keine Hinweise auf die Existenz mehrerer asymmetrischer Torsionsisomere infolge „Einfrieren“ der $\text{M}-(\text{CpCMe}_3)$ -Rotation.

Schlussfolgerungen

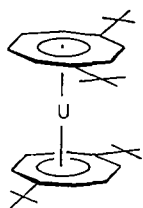
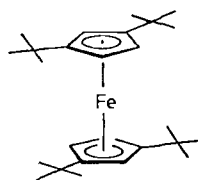
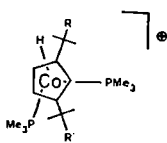
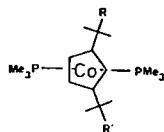
Die Einführung von *tert*-ButylCp-Gruppierungen hat recht unterschiedlichen Einfluß auf eine Reihe von Eigenschaften der (Dien)metallocen-Verbindungen des Zirkoniums und Hafniums. Zunächst fällt auf, daß sich die $(s\text{-cis-}/s\text{-trans-Dien})\text{metallocen}$ -Gleichgewichtslage durch das Anbringen von *tert*-Butyl-Substituenten am Cp deutlich zugunsten des $(s\text{-cis-Dien})$ -Isomeren verlagert. Dieser Substituenteneffekt ist angenähert additiv. Dies zeigt sich beim

Übergang von **21c** über **20c** zu **14c**. Es handelt sich dabei wohl um einen sterischen Effekt. Methylsubstituenten am Cp zeigen diesen Einfluß nicht. Die (*s-cis*-/*s-trans*)-Gleichgewichtslage ist beim (η -Butadien)bis(η -methylcyclopentadienyl)Zr-System²⁸⁾ mit 57:43 nahezu gleich dem Wert des Stammsystems (**21c/t** = 55:45)^{5,8)}.

Auch die Höhe der Aktivierungsbarriere der (*s-trans*-) \rightarrow (*s-cis*-Dien)metallocen-Umlagerung wird durch den *tert*-ButylCp-Substituenten beeinflusst. Die hier untersuchten Beispiele der Bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)(η^4 -dien)zirconium- und -hafnium-Komplexe zeigen sämtlich gegenüber den unsubstituierten Cp-Stammsystemen um ca. 3 kcal/mol erniedrigte ΔG^\ddagger -Werte für diese Umlagerung. Im Fall des (Butadien)Zr(CpCMe₃)₂-Systems **14** kann sicherlich nur ein Teil dieser Erniedrigung der Umlagerungsbarriere auf die Anhebung des (*s-trans*- η^4 -Butadien)metallocen-Grundzustands (**14t** vs. **14c**: $\Delta\Delta G^\circ \approx 1.6$ kcal/mol) zurückgeführt werden.

Einen weitaus größeren Einfluß hat die Einführung von *tert*-ButylCp-Substituenten auf die M–Cp-Rotationsbarriere. In Metallocenen Cp₂M ist die Aktivierungsbarriere der Cp–M-Rotation im allgemeinen extrem niedrig²²⁾. Dies gilt auch für die gewinkelten Metallocen-Verbindungen Cp₂ML₂²⁹⁾. Es gibt bisher einige wenige Beispiele, die zeigen, daß durch die Einführung gerade des sperrigen *tert*-ButylCp-Substituenten diese Rotationsbarriere so erheblich erhöht werden kann, daß gehinderte M–(CpCMe₃)-Rotation in Lösung nachweisbar wird.

Schema 9

**27****28****29****30**

Dabei sind zwei Ursachen für eine erhöhte Rotationsbarriere zu unterscheiden. Zunächst kann für diesen Effekt eine Wechselwirkung von *tert*-Butylgruppen miteinander (über das Metall hinweg) verantwortlich sein. Dies ist als Ursache für die von Streitwieser beobachtete Barriere der Rotation der disubstituierten Liganden im 1,1',4,4'-Tetra-*tert*-butyluranocen (**27**) (8.3 kcal/mol) und im 1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butylferrocen (**28**) (13.1 kcal/mol) anzunehmen²³⁾. Anderer-

seits kann eine erhebliche M–(CpCMe₃)-Rotationsbarriere auch durch die Wechselwirkung sperriger *tert*-ButylCp-Substituenten mit anderen Liganden in der Koordinationssphäre des Metalls entstehen. Beispiele dafür sind die von Werner beschriebenen Halbsandwichkomplexe **29** und **30**³⁰⁾.

Es spricht vieles dafür, daß die zur Erzeugung des beobachteten Effektes – neben der Cp–H/Cp–CMe₃-Abstoßung an der „Rückseite“ des gewinkelten Metallocens – notwendige zusätzliche repulsive Wechselwirkung von der Interaktion einer Cp-gebundenen *tert*-Butylgruppe mit dem Dienliganden herrührt. Dies schließen wir aus der Tatsache, daß die Einführung nur einer *tert*-Butylgruppe (in **20c**) ausreicht, um die gehinderte M–(CpCMe₃)-Rotation experimentell zu beobachten, andererseits aber bisher der Nachweis der gehinderten M–(CpCMe₃)-Rotation durch dynamische NMR-Spektroskopie bei tiefer Temperatur bei den Bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)metall-dichloriden **9** (M = Zr) und **10** (M = Hf) nicht gelungen ist^{24,31)}.

Es ist nach unseren Experimenten nicht völlig klar, welche CpCMe₃/Dienligand-Wechselwirkung für die Erzeugung der M–(CpCMe₃)-Rotationsbarriere in erster Linie verantwortlich ist. Die Beobachtung, daß nur für die Verbindung (*s-cis*- η^4 -Butadien)ZrCp(CpCMe₃) (**20c**) gehinderte M–(CpCMe₃)-Rotation nachgewiesen werden konnte, für das (*s-cis*-Dien)metallocen-Isomere **20c'** jedoch nicht, deutet auf die Wechselwirkung des Cp-Substituenten mit den Zentren C-2 und C-3 des konjugierten Dienliganden als eine wichtige Ursache hin. Dies scheint auch für die (*s-trans*-Dien)metallocen-Systeme zu gelten. Erst die Einführung von Methylgruppen an den internen Dienkohlenstoffen erlaubte es, Hinweise für eine gehinderte M–(CpCMe₃)-Rotation in **19t**/**19t'** zu erhalten.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. T. M. dankt der Fritz Thyssen Stiftung für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: Darstellung und Handhabung organometallischer Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argon-Atmosphäre (Schlenk-Technik). Vor Gebrauch wurden die verwendeten Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren absolutiert und mit dem Schutzgas gesättigt. – Verwendete Geräte: NMR-Spektrometer Varian NV 14, Bruker WP 80, AM 200, WM 300 und WH 400 [δ -Skala bez. TMS intern oder bez. der Lösungsmittelsignale bei allen Temperaturen: $\delta(\text{C}_6\text{D}_5\text{CHD}_2) = 2.08$ (¹H) bzw. $\delta(\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3) = 20.40$ (¹³C)], IR-Spektrometer Nicolet 7199 FT, Massenspektrometer Finnigan 311 A (70 eV, die angegebenen *m/z*-Werte beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit). Schmelzpunkte wurden in einer Apparatur nach Dr. Tottoli (Büchi) in abgeschmolzenen Röhrchen gemessen und sind unkorrigiert. Elementaranalysen wurden von der Fa. Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/Ruhr, durchgeführt. – 6,6-Dimethylfulven (**6**)³²⁾, (*tert*-Butylcyclopentadienyl)lithium (**7**), Bis(*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium-dichlorid (**9**) und -hafnium-dichlorid (**10**) wurden nach Literaturangaben hergestellt und charakterisiert^{13,14)}. Die Darstellung von CpZrCl₃ (**12**) durch Chlorierung von Cp₂ZrCl₂ (**11**) wurde kürzlich von uns beschrieben^{16,33)}. Cp(CpCMe₃)ZrCl₂

(13)¹⁴⁾ sowie Butadien-, Isopren- und 2,3-Dimethylbutadien-Magnesium wurden nach modifizierten Literaturvorschriften hergestellt^{17,34)}.

(η^4 -1,3-Butadien)bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium (14): Eine lösungsmittelfreie Mischung aus 10.1 g (25.0 mmol) Bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium-dichlorid (9) und 5.9 g (26.5 mmol) (2-Buten-1,4-diyl)magnesium-bis(tetrahydrofuran) [„Butadien-Magnesium“] wird auf -78°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur gibt man 80 ml vorgekühlten Diethylether zu. Unter gutem Rühren wird im Verlauf von 6 h auf Raumtemp. erwärmt. Man engt die rote Lösung i. Vak. zur Trockene ein und nimmt den verbleibenden orangeroten Rückstand in 100 ml Pentan auf. Die Suspension wird filtriert. Das Produkt fällt beim Einengen der roten Lösung i. Ölpumpenvak. als orangeroter, mikrokristalliner Feststoff in 92% Ausb. (8.9 g) an. Umkristallisieren aus 50 ml *n*-Hexan bei -50°C liefert 8.5 g (88%) dunkelorange Kristalle des (*s-cis*-Dien)-metallocen-Komplexes 14c. Schmp. 93°C . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, -90°C): Butadien: $\delta = -0.72$ (t, 1H, 1a-H), -0.39 (t, 1H, 4a-H), 3.38 (t, 1H, 1s-H), 3.15 (t, 1H, 4s-H), 4.95 (q, 1H, 2-H), 4.68 (q, 1H, 3-H), RCp (H an Cp): 5.46, 5.58, 5.72, 3.84, 4.75, 5.28, 4.42, 4.50, *tert*-Butyl: $\delta = 1.07$, 1.30 (s, 9H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, -85°C , $^1\text{J}(\text{CH})$ in Hz): Butadien: $\delta = 50.8$ (dd, 130, 153, C-1), 112.3 (d, 157, C-2), 112.2 (d, 156, C-3), 49.6 (dd, 131, 155, C-4), RCp: 104.5 (d, 167), 96.5 (d, 168), 109.8 (d, 171), 99.9 (d, 167), 132.8 (s), 125.9 (s), 99.5 (d, 168), 106.1 (d, 166), 91.3 (d, 170), 105.1 (d, 171), *tert*-Butyl: 32.5 (s), 32.2 (q, 125), 31.5 (s), 31.9 (q, 125). — IR (KBr): 3040 cm^{-1} , 2960, 1515, 1470, 1360, 920, 795. — MS: $m/z = 386$ (M^+), 332 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$), 317, 302.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Zr}$ (387.7) Ber. C 68.15 H 8.32
Gef. C 68.19 H 8.08

Bestimmung der Aktivierungsbarrieren ΔG^\ddagger der Dien-Metallocen-Topomerisierung und der (*tert*-Butyl)Cp-Rotation: Der thermisch induzierte Automerisierungsprozess führt zu einer Äquilibrierung der beiden (*tert*-Butyl)Cp-Liganden sowie der *syn*- und *anti*-Wasserstoffatome der Dien-Methylengruppen. Die Koaleszenztemperatur der *tert*-Butylgruppen wurde durch temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Die *tert*-Butylsignale, die im limitierenden Tieftemperaturspektrum eine Differenz von 14.5 Hz (-60°C) in der chemischen Verschiebung aufweisen, zeigen bei $T_c = -10^\circ\text{C}$ Koaleszenz. Nach der Gutowsky-Holm-Näherung³⁵⁾ wird mit Hilfe der Eyring-Gleichung die Aktivierungsbarriere der Dien-Metallocen-Topomerisierung zu ΔG^\ddagger (263 K) = 13.5 ± 0.2 kcal/mol abgeschätzt. Dieser Wert wird durch den Vergleich mit den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bestätigt. Man erhält für den primären Kohlenstoff der *tert*-Butylgruppen: $\Delta\nu = 28.5$ Hz (-85°C), Koaleszenztemperatur $T_c \approx -8^\circ\text{C}$, ΔG^\ddagger (265 K) = 13.3 ± 0.2 kcal/mol. Das „Einfrieren“ der (*tert*-Butyl)Cp-Rotation auf der NMR-Zeitskala hebt auch die zentrale Symmetrieebene des Moleküls auf (C_2), so daß beide Molekülseiten unterschiedlich werden. Aus der Koaleszenz einander entsprechender Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum kann der Wert der Energiebarriere der Cp-Rotation abgeschätzt werden: Dien-Termini C-1/C-4: $T_c = 210$ K, $\Delta\nu(188\text{ K}) = 115$ Hz; RCp-Kohlenstoffe: $T_c = 233$ K, $\Delta\nu(188\text{ K}) = 1496$ Hz bzw. 1338 Hz, ΔG^\ddagger (233 K) = 9.8 ± 0.3 kcal/mol. In Lösung ist neben dem (η^4 -*s-cis*-Butadien)bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium (14c) stets 6% (η^4 -*s-trans*-Butadien)bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium (14t) nachweisbar.

Generierung von (η^4 -*s-trans*-Butadien)bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium (14t): Eine Lösung von 0.25 g (0.64 mmol) 14c in $[\text{D}_8]$ -Toluol (3.5 ml) wird 30 min bei -40°C bestrahlt (Philips HPK 125 W, Pyrex-Filter). Die anfangs hellorange Lösung färbt sich während der Belichtung tiefdunkelrot. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopisch

wird das Verhältnis der Isomeren nach 30 min Belichtungszeit zu 14t/14c $> 90:10$ bestimmt. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, -90°C): Butadien: $\delta = 1.56$ (d, 2H, 1a-H), 3.17 (s, 2H, 1s-H), 2.91 (m, 2H, 2-H), RCp: 4.85, 5.00, 4.24, 4.29 (bs, je 2H, Cp), *tert*-Butyl: 1.26 (s, 18H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, -50°C , $^1\text{J}(\text{CH})$ in Hz): Butadien: $\delta = 61.1$ (dd, 145, 155, C-1, -4), 97.17 (d, 146, C-2, -3), RCp: 97.13 (d, 170), 98.0 (d, 168), 98.2 (d, 170), 103.1 (d, 167), 127.7 (s), *tert*-Butyl: 31.2 (s), 32.3 (q, 125).

Bestimmung der Aktivierungsbarriere der *trans-cis*-Isomerisierung (14t \rightarrow 14c): Eine $^1\text{H-NMR}$ -Probe (0.04 g, 0.1 mmol) des *s-cis*-Komplexes 14c in $[\text{D}_8]$ -Toluol (0.5 ml) wurde zunächst 30 min bei -45°C belichtet. Die thermisch induzierte Isomerisierung wurde dann als zeitabhängige Konzentrationsänderung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verfolgt (Bruker AM-200, $T = 263$ K). Aus den Integralen der terminalen Dien-Protonen (1-, 4-H) wurden die Konzentrationsverhältnisse ermittelt (14t/14c). Der Isomerisierungsprozess läßt sich durch ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung beschreiben: $k = 3.76 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Mit Hilfe der Eyring-Gleichung wurde daraus die Aktivierungsbarriere der *trans-cis*-Umlagerung zu ΔG^\ddagger_{tc} (263 K) = 19.5 ± 0.3 kcal/mol berechnet.

(η^4 -*s-cis*-1,3-Butadien)bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)hafnium (15c): In der gleiche Weise wie für den Zirconiumkomplex 14 beschrieben, werden ausgehend von 6.45 g (13.0 mmol) Bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)hafnium-dichlorid (10) und 3.36 g (15.0 mmol) Butadien-Magnesium 5.4 g (86%) des Butadien-Hafniumkomplexes 15 als hellgelbe Nadeln erhalten. Umkristallisation aus Pentan, Schmp. 96.5°C . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, -95°C): Butadien: $\delta = -0.87$ (t, 1H, 1a-H), -0.54 (t, 1H, 4a-H), 2.92 (t, 1H, 4s-H), 3.14 (t, 1H, 1s-H), 5.20 (q, 1H, 2-H), 4.95 (q, 1H, 3-H), RCp: 4.06, 5.78, 5.44, 5.23, 4.62, 5.28, 4.48, 4.72 (s, je 1H), *tert*-Butyl: 1.12, 1.30 (s, 9H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, -85°C , $^1\text{J}(\text{CH})$ in Hz): Butadien: $\delta = 46.4$ (dd, 140, C-1), 114.7 (d, 152, C-2), 114.2 (d, 152, C-3), 45.7 (dd, 139, C-4), RCp: 100.4 (d, 166), 111.7 (d, 168), 95.2 (d, 168), 102.7 (d, 165), 133.1 (s), 99.7 (d, 168), 106.7 (d, 168), 90.5 (d, 170), 104.1 (d, 170), das Signal für ein Cp-C wird durch Lösungsmittelsignale überlagert, *tert*-Butyl: 31.6 (s), 36.2 (s), 31.8 (q, 126, Me). — IR (KBr): 3020 cm^{-1} , 2950, 1520, 1480, 1460, 1355, 950. — MS: m/z (%) = 476 (M^+), 422 ($\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8^+$), 387 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Hf}$ (475.0) Ber. C 55.63 H 6.79
Gef. C 56.19 H 7.23

Durch Röntgenbeugung wurde festgestellt, daß die Kristalle von (η^4 -*s-cis*-1,3-Butadien)bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)hafnium (15c) mit denen der analogen Zirconiumverbindung 14c isomorph sind³⁶⁾.

Die Aktivierungsbarriere der Dien-Metallocen-Topomerisierung wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Die Koaleszenztemperatur des Austauschs der *tert*-Butylgruppen wurde zu $T_c = 211$ K und die Differenz der chemischen Verschiebungen zu $\Delta\nu(\text{tBu}) = 72$ Hz abgeschätzt. Damit ergibt sich: ΔG^\ddagger (211 K) = 10.1 ± 0.3 kcal/mol.

Die Aktivierungsenergie der (*tert*-Butyl)Cp-Rotation ließ sich aus der Temperaturabhängigkeit des Austauschs der Protonen beider Seiten des Butadienliganden abschätzen. Für die beiden terminalen *syn*-Protonen fand man $T_c = 196$ K. Daraus ergibt sich mit $\Delta\nu(1\text{-H}, 4\text{s-H}) = 88$ Hz ein Wert von ΔG^\ddagger (196 K) = 9.2 ± 0.5 kcal/mol.

Generierung von (η^4 -*s-trans*-Butadien)bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)hafnium (15t): Eine Lösung von 15c in $[\text{D}_8]$ -Toluol wird 40 min bei -40°C photolytisch (Philips HPK 125 W, Pyrex-Filter). Die hellgelbe Lösung färbt sich dabei dunkelrot. Das 15t/15c-Verhältnis wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu $> 95:5$ ermittelt. —

¹H-NMR ([D₈]Toluol, -80°C): Butadien: δ = 1.52 (d, 2H, 1a-H), 3.09 (t, 2H, 1s-H), 2.94 (m, 2H, 2-H), RCp: 4.94, 4.67, 4.33, 4.30 (bs, je 2H), *tert*-Butyl: 1.27 (s, 18H). - ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, -60°C, ¹J(CH) in Hz): Butadien: δ = 60.1 (dd, 155, 144, C-1, -4), 94.4 (dt, 148, ³J(CH) = 6, C-2, -3), RCp: 96.8 (d, 169), 97.2 (d, 170), 102.8 (d, 168), 125.8 (s), *tert*-Butyl: 32.33 (s), 32.20 (q, 125, Me). - Die Aktivierungsbarriere der *trans-cis*-Isomerisierung wurde durch Verfolgung der zeitabhängigen Konzentrationsänderung anhand der *tert*-Butylsignale im ¹H-NMR-Spektrum ermittelt: $k = 1.79 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G_{\text{it}}^{\ddagger}$ (283 K) = $21.4 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$.

(η^4 -*s-cis*-1,3-Butadien)(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)(η -cyclopentadienyl)zirconium (**20c**): Eine Mischung aus 2.4 g (6.9 mmol) (*tert*-Butylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)zirconium-dichlorid (**13**) und 1.7 g (7.6 mmol) Butadien-Magnesium wird bei -78°C mit 250 ml vorgekühltem Tetrahydrofuran versetzt und dann im Verlauf von 2 h auf Raumtemp. erwärmt. Oberhalb von -30°C färbt sich die Suspension rot und klärt sich. Die dunkelrote Lösung wird bei Raumtemp. i. Vak. zur Trockene eingengt und der verbleibende tiefdunkelrote Feststoff in 100 ml *n*-Hexan aufgenommen. Man filtriert und kühlt das Filtrat auf -50°C. Nach 30 h haben sich aus dieser Lösung 1.85 g (81%) **20** als dunkelrote Kristalle ausgeschieden, Schmp. 105°C. - ¹H-NMR ([D₈]Toluol, -90°C): Butadien: δ = -0.74 (t, 1H, 1a-H), -0.55 (t, 1H, 4a-H), 3.44 (t, 2H, 1s-, 4s-H), 4.91 (q, 1H, 2-H), 4.71 (q, 1H, 3-H), RCp: 4.86 (s, 1H), 4.41 (s, 2H), 4.29 (s, 1H), Cp: 5.36 (s, 5H), *tert*-Butyl: 1.04 (s, 9H). - ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, -80°C, ¹J(CH) in Hz): Butadien: δ = 51.6 (dd, 155, 135, C-1), 111.6 (d, 155, C-2), 111.1 (d, 155, C-3), 49.5 (dd, 155, 135, C-4), RCp: 105.4 (d, 170), 92.7 (d, 171), 104.2 (d, 171), 97.9 (d, 170); der quartäre Kohlenstoff des RCp-Liganden ist durch Lösungsmittelsignale überlagert, Cp: 103.7 (d, 171), *tert*-Butyl: 31.34 (s), 31.81 (q, 125, Me). - IR (KBr): 3100 cm⁻¹, 3035, 2960, 2900, 1485, 1460, 1440, 1415, 1360, 1278, 1157, 1045, 1012, 910, 830, 790. - MS: m/z (%) = 330 (M⁺), 276 (M - C₄H₆⁺ = Cp⁺CpZr), 260 (Cp⁺CpZr - CH₄, 100).

C₁₈H₂₄Zr (331.6) Ber. C 65.19 H 7.30
Gef. C 65.18 H 7.36

Aus der Koaleszenz der beiden Typen innerer und äußerer Protonen der Dien-Termini konnte die RCp-Rotationsbarriere abgeschätzt werden. Mit $\Delta\nu(1\text{-H}, 4\text{-H}) = 76 \text{ Hz}$ (-90°C) ergab sich für das Hauptisomere **20c** bei der Koaleszenztemperatur $\Delta G_{\text{it}}^{\ddagger}$ (198 K) = $9.4 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$. Eine genaue Analyse der Hochfeld-¹H-NMR-Spektren (400 MHz) ließ erkennen, daß in der Lösung neben der Hauptkomponente **20c** eine zweite Verbindung in wesentlich geringerer Konzentration vorhanden ist. Aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums ist dieser Nebenkomponente die Struktur des Isomeren **20c'** zuzuschreiben. - ¹H-NMR ([D₈]Toluol, -40°C): Butadien: δ = -0.60 (m, 2H, 1-, 4a-H), 3.30 (m, 2H, 1-, 4s-H), 4.72 (m, 2H, 2-, 3-H), *tert*-Butyl: 1.24 (s, 9H), Cp: 4.90 (s, 5H), RCp: wegen der geringen Konzentration dieser Verbindung ließen sich diese Signale nicht eindeutig zuordnen. Durch Integration der Cp- und *tert*-Butyl-Signale wurde das Konzentrationsverhältnis der beiden Topomeren **20c/20c'** = 88:12 abgeschätzt ($\Delta\Delta G^{\circ} \approx 0.9 \text{ kcal/mol}$).

Generierung von (η^4 -*s-trans*-1,3-Butadien)(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)(η -cyclopentadienyl)zirconium (**20t**): In einem 5-mm-NMR-Röhrchen wird eine Probe von 0.04 g (0.12 mmol) des **20c/20c'**-Gemisches in 0.5 ml [D₈]Toluol bei -40°C 40 min belichtet (Philips HPK 125 W, Pyrex-Filter). ¹H-NMR-Spektroskopisch wird unter diesen Bedingungen fast vollständige Umsetzung zum *s-trans*-Isomeren registriert: **20c/20t** \approx 3:97. Wegen der größeren Schichtdicke und der höheren Konzentration einer 10-mm-¹³C-NMR-Probe verblieben bei der Bestrahlung (-45°C, 1 h) einer Lösung

von 0.35 g (1.06 mmol) **20c/20c'** in 3.5 ml [D₈]Toluol noch etwa 30% der Ausgangsverbindung. - ¹H-NMR ([D₈]Toluol, -80°C, $J(\text{HH})$ in Hz): Butadien: δ = 3.31 (q, 1H, 1s-H), 1.33 (dd, 1H, 1a-H, ²J(1s-H, 1a-H) = 3.5), 2.92 (m, 1H, 2-H, ³J(1s-H, 2-H) = 6.5, ³J(1a-H, 2-H) = 15.5), 2.98 (m, 1H, 3-H, ³J(3-H, 4s-H) = 6.5, ³J(3-H, 4a-H) = 15.5, ³J(2-H, 3-H) = 15.5), 3.16 (q, 1H, 4s-H), 1.48 (dd, 1H, 4a-H, ²J(4a-H, 4s-H) = 3.5), RCp: 4.57 (q, 1H), 4.61 (q, 1H), 4.80 (q, 1H), 3.91 (q, 1H), Cp: 4.82 (s, 5H), *tert*-Butyl: 1.20 (s, 9H). - ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, ¹J(CH) in Hz): Butadien: δ = 61.0 (dd, 147, 156, C-1), 96.83 (d, 150, C-2), 96.21 (d, 150, C-3), 57.8 (dd, 144, 156, C-4), RCp: 99.8 (d, 168), 102.8 (d, 168), 95.1 (d, 170), 98.5 (d, 168); das Signal des quartären RCp-Kohlenstoffatoms wird durch Lösungsmittelsignale überlagert, Cp: 99.1 (d, 173), *tert*-Butyl: 32.0 (s), 32.62 (q, 125, Me).

Bestimmung der Aktivierungsbarriere der *trans-cis*-Isomerisierung **20t** \rightarrow **20c**: Eine ¹H-NMR-Probe von **20c/20c'** (0.064 g, 0.2 mmol) in 0.5 ml [D₈]Toluol wurde bei -40°C 40 min lang belichtet. Für die thermisch induzierte Rückreaktion wurde die zeitabhängige Änderung der Konzentrationen der beiden Isomeren unabhängig durch Integration der Cp- und der *tert*-Butyl-Signale ermittelt: $k = 2.76 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G_{\text{it}}^{\ddagger}$ (283 K) = $21.1 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$.

Bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)(η^4 -*s-cis*-isopren)zirconium (**16c**): 3.54 g (8.8 mmol) **9** werden mit 2.28 g (9.6 mmol) Isopren-Magnesium gemischt. Dann wird auf -78°C abgekühlt und mit 70 ml vorgekühltem Diethylether versetzt. Man läßt während 4 h auf Raumtemp. aufwärmen, wobei die Mischung eine dunkelrote Farbe annimmt. Dann wird sie i. Ölpumpenvak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit 60 ml Pentan versetzt. Die Suspension wird 1 h intensiv bei Raumtemp. gerührt, dann unter Argon filtriert und das tiefdunkelrote Filtrat i. Ölpumpenvak. bei -40°C zur Trockene eingengt. Es verbleiben 2.6 g (74%) **16c** als helloranger mikrokristalliner Feststoff, Schmp. 69.5°C. Wurde die Aufarbeitung in der sonst üblichen Weise bei Raumtemp. vorgenommen, so konnte lediglich ein tiefrotes Öl isoliert werden. - ¹H-NMR ([D₈]Toluol, -70°C, $J(\text{HH})$ in Hz): Isopren: δ = -0.70 (t, 1H, 4a-H), -0.47 (d, 1H, 1a-H), 2.91 (d, 1H, 1s-H, ²J(1a-H, 1s-H) = 9.3), 3.20 (t, 1H, 4s-H, ²J(4a-H, 4s-H) = 10), 4.87 (m, 1H, 3-H, ³J(3-H, 4s-H) = 10, ³J(3-H, 4a-H) = 11.2, ⁴J(1s-H, 3-H) = 1.6), 1.84 (s, 3H, Me), RCp: 5.77, 5.53, 4.94, 4.89 (q, je 1H), 5.46, 5.30, 4.71, 4.13 (bs, je 1H), *tert*-Butyl: 1.28 (s, Me), 1.111, 1.116 (d, Me). - ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, -30°C, ¹J(CH) in Hz): Isopren: δ = 53.2 (dd, 132, 152, C-1), 122.7 (s, C-2), 111.9 (d, 156, C-3), 50.0 (dd, 131, 152, C-4), 28.6 (q, 126, Me), RCp: 104.1 (d, 168), 110.0 (d, 172), 97.4 (d, 170), 102.2 (d, 168), 133.7 (s), 103.9 (d, 170), 105.6 (d, 170), 90.5 (d, 172), 101.2 (d, 168), 1 Signal durch Lösungsmittel verdeckt, *tert*-Butyl: 32.67, 31.8 (s, Me), 32.30, 32.12 (q, 125, Me). Die Aktivierungsbarriere der Dien-Metalloccen-Topomerisierung von **16c** wurde aus den temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren (Bruker WP-80 FT) mit $\Delta\nu = 12.2 \text{ Hz}$ (-60°C) für die *tert*-Butylgruppen zu $\Delta G_{\text{it}}^{\ddagger}$ (250 K) = $12.9 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ abgeschätzt. - IR (KBr): 3020 cm⁻¹, 2960, 2900, 2860, 1518, 1475, 1460, 1360, 1280, 1158, 832, 805, 788. - MS: m/z (%) = 400 (M⁺), 332 (M - C₅H₈⁺, 100), 316 (Cp₂Zr - CH₄⁺), 300 (316 - CH₄⁺).

C₂₃H₃₄Zr (401.7) Ber. C 68.76 H 8.53
Gef. C 68.69 H 8.36

Photochemische Generierung von Bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)(η^4 -*s-trans*-isopren)zirconium (**16t**): Die Bestrahlung von NMR-Proben von **16c** bei -40°C zeigte mit Ausnahme von einer geringen Menge an Zersetzungsprodukten keine nennenswerte Veränderung der Zusammensetzung. Erst ein bei -78°C durchgeführtes Belichtungsexperiment führte zur Bildung des *s-trans*-Isopren-Komplexes **16t**. Trotz 1.5stdg. Bestrahlung lag das Konzen-

trationsverhältnis **16t/16c** nur bei etwa 60:40, neben in geringer Menge gebildeten Zersetzungsprodukten. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, -80°C , $J(\text{HH})$ in Hz): Isopren: $\delta = 3.27$ (m, 1H, 1s-H), 1.47 (m, 1H, 1a-H, $^2J(1\text{s-H}, 1\text{a-H}) = 3.9$), 1.90 (dd, 1H, 4a-H), 3.30 (m, 1H, 4s-H, $^2J(4\text{s-H}, 4\text{a-H}) = 3.7$), 2.39 (dd, 1H, 3-H, $^3J(3\text{-H}, 4\text{s-H}) = 6.5$, $^3J(3\text{-H}, 4\text{a-H}) = 17.2$), 1.50 (s, 3H, Me), RCp: 4.33, 4.41, 4.80, 4.98, *tert*-Butyl: 1.31, 1.27 (s, 9H). Die Aktivierungsenergie der *trans-cis*-Isomerisierung konnte wiederum $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt werden: $k = 6.27 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G_{\text{TC}}^\ddagger$ (233 K) = $16.2 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$.

Bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)(η -*s-cis*-isopren)hafnium (**17c**): 6.4 g (13.0 mmol) **10** und 3.4 g (14.2 mmol) Isopren-Magnesium werden in 120 ml vorgekühltem (-78°C) Diethylether suspendiert und diese Mischung unter gutem Rühren im Verlauf von 6 h auf Raumtemp. aufgewärmt. Anschließend wird bei Raumtemp. das Solvens i. Ölpumpenvak. entfernt und der verbleibende, orange gefärbte Rückstand in 80 ml Pentan aufgenommen. Die Suspension wird filtriert und das gelbe Filtrat bei -40°C im Verlauf von etwa 3 h i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Dabei wird **17c** als hellgelbes Pulver (3.1 g, 48%) erhalten. Schmp. 71°C . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, -100°C): Isopren: $\delta = -0.80$ (bs, 1H, 4a-H), -0.48 (bs, 1H, 1a-H), 2.57 (bm, 1H, 1s-H), 2.94 (bm, 1H, 4s-H), 5.2 (m, 1H, 3-H), 1.99 (s, 3H, Me), RCp: 5.80, 5.38, 5.26, 5.19, 5.09, 4.76 (doppelte Intensität), 4.26, *tert*-Butyl: 1.27, 1.16 (bs, 9H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 37°C , $^1J(\text{CH})$ in Hz): Isopren: $\delta = 49.5$ (dd, $J = 136$, C-1), 123.6 (s, C-2), 114.6 (d, 153, C-3), 46.7 (dd, 138, C-4), 28.9 (q, 125, Me), RCp: 107.5 (d, 171), 102.8 (d, 170), 102.2 (d, 168), 95.8 (d, 172), 132.4 (s), *tert*-Butyl: 32.47 (s), 32.09 (q, 125, Me). Die Aktivierungsbarriere der Dien-Metallocen-Topomerisierung wurde aus den temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Bruker WH-400 FT) mit $\Delta\nu(\text{tBu}) = 44 \text{ Hz}$ (-100°C) zu $\Delta G_{\text{TC}}^\ddagger$ (200 K) = $9.7 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ abgeschätzt. — IR (KBr): 2960 cm^{-1} , 2900, 2860, 1535 (C=C, kompl.), 1482, 1457, 1357, 1276, 1259, 1155, 1040, 1020, 916, 868, 851, 820, 807, 791. — MS: m/z (%) = 490 (M^+), 422 ($\text{M} - \text{C}_5\text{H}_8^+$, $\text{Cp}'_2\text{Hf}^+$), 406 (422 - CH_4), 390 (406 - CH_4 , 100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{Hf}$ (489.0) Ber. C 56.49 H 7.01
Gef. C 55.30 H 7.05

Photochemische Generierung von Bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)(η^4 -*s-trans*-isopren)hafnium (**17t**): Eine 30min. Belichtung einer $[\text{D}_8]$ -Toluol-Lösung des (*s-cis*-Isopren)-Komplexes **17c** bei -40°C liefert eine Mischung der Isomeren **17t/17c** im Verhältnis 40:60. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, -40°C , $J(\text{HH})$ in Hz): Isopren: $\delta = 3.19$ (d, 1H, 1s-H), 1.45 (d, 1H, 1a-H, $^2J(1\text{s-H}, 1\text{a-H}) = 5.0$), 2.50 (dd, 1H, 3-H), 3.24 (t, 1H, 4s-H, $^3J(3\text{-H}, 4\text{s-H}) = 6.4$), 1.90 (dd, 1H, 4a-H, $^2J(4\text{s-H}, 4\text{a-H}) = 4.6$, $^3J(3\text{-H}, 4\text{a-H}) = 17.6$), 1.68 (s, 3H, Me), RCp: 5.15, 5.11, 4.94, 4.63, 4.56, 4.52, 4.47, *tert*-Butyl: 1.26, 1.30 (s, 9H).

Bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)(η^4 -*s-cis*-2,3-dimethylbutadien-)zirconium (**18c**): **18c** wird ausgehend von 4.5 g (11.0 mmol) **9** und 2.9 g (12.0 mmol) 2,3-Dimethylbutadien-Magnesium analog der für **16c** beschriebenen Methode dargestellt. Dazu wird die Mischung der beiden Feststoffe auf -78°C abgekühlt und mit 120 ml vorgekühltem Diethylether versetzt. Im Verlauf von 4 h wird unter gutem Rühren auf Raumtemp. aufgewärmt und die tiefrot gefärbte Suspension i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in 50 ml Pentan suspendiert und unter Argon filtriert. Die erhaltene dunkelrote Lösung wird bei -40°C im Verlauf von 3 h zur Trockene eingengt. Dabei fällt das Produkt als dunkelroter, kristalliner Feststoff an (3.9 g, 84%). Schmp. 104.5°C . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, -100°C): Dimethylbutadien: $\delta = -0.76$ (bm, 1H, 1a-H), -0.29 (bm, 1H, 4a-H), 2.97 (bm, 1H, 4s-H), 3.21 (bm, 1H, 1s-H), 1.95 (bs, 3H, 2-Me), 1.78 (bs, 3H, 3-Me), RCp: 5.31, 5.71, 5.82, 4.91,

5.38, 4.15, 4.37, *tert*-Butyl: 1.20, 1.30 (s, 9H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, -100°C): Dimethylbutadien: $\delta = 56.8$, 118.1, 120.8, 57.4 (C-1 - C-4), 25.29, 25.48 (Me), RCp: 103.3, 98.6, 109.1, 101.5, 130.9, 134.4, 103.6, 94.8, 107.2, 101.2, *tert*-Butyl: 32.2, 32.8 (s, CMe_3), 31.87, 32.86 (q, Me). — Die Aktivierungsenergien der Dien-Metallocen-Topomerisierung und der Cp-Rotation wurde aus NMR-Spektren durch Koaleszenz einander entsprechender Signale abgeschätzt. Aus $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren ergab sich mit $\Delta\nu(\text{tBu}) = 61 \text{ Hz}$ (-100°C) für die Automerisierung $\Delta G_{\text{TC}}^\ddagger$ (233 K) = $10.8 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$. Für die Cp-Rotation wurde ebenfalls aus $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren mit $\Delta\nu(\text{C-1}, \text{C-4}) = 45 \text{ Hz}$ (-100°C) $\Delta G_{\text{R}}^\ddagger$ (178 K) = $8.6 \pm 1 \text{ kcal/mol}$ abgeschätzt. — IR (KBr): 2960 cm^{-1} , 2900, 2860, 1515, 1485, 1460, 1360, 1155, 1045, 863, 800, 790. — MS: m/z (%) = 414 (M^+), 332 ($\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{10}$, $\text{Cp}'_2\text{Zr}$), 316 (332 - CH_4), 300 (316 - CH_4 , 100).

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Zr}$ (415.8) Ber. C 69.33 H 8.73
Gef. C 69.04 H 8.94

Generierung von Bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)(η^4 -*s-trans*-2,3-dimethylbutadien)zirconium (**18t**): Belichtung der Probe von **18c** in $[\text{D}_8]$ -Toluol (-70°C , 1 h) liefert eine Mischung von **18t/18c** = 60:40. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, -80°C): Dimethylbutadien: $\delta = 3.60$ (m, 2H, 1-, 4s-H), 1.46 (m, 2H, 1-, 4a-H), 1.63 (s, 6H, Me), RCp: 3.6, 5.1, 5.4, 4.8, 2.9, 3.8, 4.7 (m, je 2H), *tert*-Butyl: 1.18, 1.30 (s, 9H). Aus der Halbwertszeit der *trans-cis*-Isomerisierung wurde deren Aktivierungsenergie abgeschätzt ($^1\text{H-NMR}$, Bruker WP-80 FT, $T = 203 \text{ K}$, $\tau_{1/2} = 40 \text{ min}$). Dabei ergab sich: $\Delta G_{\text{TC}}^\ddagger$ (203 K) = $15 \pm 1 \text{ kcal/mol}$. Der 2,3-Dimethylbutadien-Komplex **18t** ist auf unabhängigen Wege auch durch Belichtung von *Bis*(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)diphenylzirconium³⁷) in Gegenwart des Diens zugänglich. Dazu wurden 82 mg (0.17 mmol) *Bis*(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)diphenylzirconium in 0.5 ml $[\text{D}_8]$ -Toluol gelöst und mit 20 μl (15 mg, 0.18 mmol) 2,3-Dimethylbutadien 1 h lang bei -50°C belichtet (Philips HPK 125 W, Pyrex-Filter). Eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung zeigte neben dem vollständigen Verbrauch des $(\text{CpCMe}_3)_2\text{ZrPh}_2$ die Bildung von **18t** und Biphenyl. Die grün gefärbte Reaktionsmischung wurde beim Aufwärmen auf Raumtemp. orange. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte das Vorliegen des *s-cis*-Isomeren **18c** an, das durch intramolekulare Isomerisierung aus **18t** gebildet wurde.

Bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)(η^4 -*s-cis*-2,3-dimethylbutadien-)hafnium (**19c**): 2.0 g (4.0 mmol) **10** und 1.1 g (4.3 mmol) 2,3-Dimethylbutadien-Magnesium werden auf -78°C abgekühlt und mit 80 ml kaltem Diethylether versetzt. Diese Mischung wird während 3 h auf Raumtemp. aufgewärmt und noch 1/2 h nachgerührt. Dann wird das Solvens i. Ölpumpenvak. entfernt und der orangegelbe Rückstand in 40 ml Pentan aufgenommen. Nachdem 1 h bei Raumtemp. gerührt worden ist, wird die Suspension filtriert und das gelb gefärbte Filtrat bei -40°C i. Ölpumpenvak. vom Lösungsmittel befreit. Dabei wird das Reaktionsprodukt als hellgelber, mikrokristalliner Feststoff (1.6 g, 77%) erhalten. Schmp. 101°C . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, -24°C): Dimethylbutadien: $\delta = 1.09$ (bs, 4H, 1-, 4-H), 1.95 (s, 6H, Me), RCp: 5.11 (t, 4H), 5.52 (t, 4H), *tert*-Butyl: 1.17 (s, 18H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, -50°C , $^1J(\text{CH})$ in Hz): Dimethylbutadien: $\delta = 53.25$ (dd, 132, C-1, -4), 121.79 (s, C-2, -3), 24.39 (q, 125, Me), RCp: 102.36 (d, 169), 103.30 (d, 170), 133.72 (s), *tert*-Butyl: 32.44 (s, CMe_3), 32.24 (q, 126, Me). Da die Aktivierungsenergie der Dien-Metallocen-Topomerisierung bei diesem Hf-Komplex in der gleichen Größenordnung wie die Cp-Rotationsbarriere liegt, ist die Abschätzung nur sehr ungenau möglich. Aus $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren ergibt sich für die Topomerisierung mit $\Delta\nu(\text{quart. C-Cp}) = 355 \text{ Hz}$ (-100°C) $\Delta G_{\text{TC}}^\ddagger$ (193 K) = $8.6 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$. Für die Cp-Rotation finden wir mit $\Delta\nu(\text{C-2}, \text{C-3}) = 91 \text{ Hz}$ (-105°C) eine Aktivierungsbarriere von $\delta G_{\text{R}}^\ddagger$ (173 K) = $8.1 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$. — IR (KBr): 2960 cm^{-1} , 2900, 1555, 1482, 1458, 1360, 1260,

1155, 1040, 860, 800, 790. — MS: m/z (%) = 504 (M^+), 457, 422 ($M - C_6H_{10}^+$, CP_2H^+), 406 (422 - CH_4), 390 (406 - CH_4 , 100).

$C_{24}H_{36}Hf$ (503.0) Ber. C 57.30 H 7.21
Gef. C 57.34 H 6.98

Generierung von Bis(η -*tert*-butylcyclopentadienyl)(η^4 -*s-trans*-2,3-dimethylbutadien)hafnium (19t, 19t'): 0.05 g (0.1 mmol) des *s-cis*-Isomeren 19c werden in 0.5 ml [D_8]Toluol gelöst und bei $-70^\circ C$ 1 h belichtet (Philips HPK 125 W, Pyrex-Apparatur). NMR-Spektroskopisch wird dabei eine Anreicherung des *s-trans*-Isomeren 19t auf ca. 50% festgestellt. Allerdings werden auch in geringerer Menge photochemisch induziert gebildete Zersetzungsprodukte beobachtet. — 1H -NMR ([D_8]Toluol, $-100^\circ C$): Dimethylbutadien: δ = 3.31, 3.57 (1-, 4s-H), 1.66 (Me), RCp: 4.20, 4.31, 5.20, 4.95, 5.65, 5.47, 4.67, 4.64, *tert*-Butyl: 1.14, 1.46. Die Verdopplung der meisten Signale wird zufriedenstellend mit dem Vorliegen zweier Rotamerer (19t, 19t' \approx 1:1) erklärt. Aus der Differenz der chemischen Verschiebungen der *tert*-Butylsignale, $\Delta\nu(tBu) = 20$ Hz ($-100^\circ C$), ergibt sich eine abgeschätzte Rotationsbarriere von ΔG_R^\ddagger (173 K) = 8.6 ± 0.5 kcal/mol. Bei $T = 243$ K wurde mit $k = 3.7 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ die Aktivierungsbarriere der *trans-cis*-Isomerisierung zu ΔG_{tc}^\ddagger (243 K) = 19.1 ± 0.5 kcal/mol abgeschätzt.

- ¹⁾ R. B. Hitchcock, R. Mason, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 242; R. Jones, *Chem. Rev.* **68**, (1968) 785; G. K. Barker, M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3373; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1839; G. Wilke, W. Gausing, unveröffentlicht; W. Gausing, *Dissertation*, Univ. Bochum, 1979; W. H. Hersh, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6992; S. D. Chappell, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 238; M. F. Lappert, T. R. Martin, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *ibid.* **1980**, 476; M. F. Lappert, T. R. Martin, C. R. C. Milne, J. L. Atwood, W. E. Hunter, R. E. Pentilla, *J. Organomet. Chem.* **192**, (1980) C 35; W. J. Richter, *ibid.* **289** (1985) 45; J. H. B. Chenier, J. A. Howard, J. S. Tse, B. Mile, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7290.
- ²⁾ R. Pettit, G. F. Emerson, *Adv. Organomet. Chem.* **1** (1964) 1; M. R. Churchill, R. Mason, *ibid.* **5** (1967) 93.
- ³⁾ Siehe z. B.: O. S. Mills, G. Robinson, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 758; A. Immirzi, *J. Organomet. Chem.* **76** (1974) 65.
- ⁴⁾ M. E. Squillacote, R. S. Sheridan, O. L. Chapman, F. A. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3657; P. W. Mui, E. Grunwald, *ibid.* **104** (1982) 6562; *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 6340; E. Honegger, Y. Zhong-Zhi, E. Heilbronner, W. v. E. Doering, J. C. Schmidhauser, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 640; M. E. Squillacote, T. C. Semple, P. W. Mui, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6842, und dort zit. Lit.
- ⁵⁾ G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3300; G. Erker, K. Engel, C. Krüger, A.-P. Chiang, *ibid.* **115** (1982) 3311; G. Erker, K. Engel, C. Krüger, G. Müller, *Organometallics* **3** (1984) 128; C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf, K. Engel, *ibid.* **4** (1985) 215; Zusammenfassung: G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 1.
- ⁶⁾ H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* **1** (1982) 388.
- ⁷⁾ A. D. Hunter, P. Legzdins, C. R. Nurse, F. W. B. Einstein, A. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1791; A. D. Hunter, P. Legzdins, F. W. B. Einstein, A. C. Willis, B. E. Bursten, M. G. Gatter, *ibid.* **108** (1986) 3843; Mehrkernige (*s-trans*-Dien)metall-Komplexe: C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 1976; H. E. Sasse, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **335** (1967) 12; **392** (1972) 167; M. Zöller, M. L. Ziegler, *ibid.* **425** (1976) 265; K.-H. Franzreb, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **246** (1963) 189; *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1058.
- ⁸⁾ G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6344.
- ⁹⁾ L. Kruczynski, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 932; *Inorg. Chem.* **15** (1976) 3140; C. G. Kreiter, S. Stüber, L. Wackerle, *J. Organomet. Chem.* **66** (1974) C 49; M. A. Busch, R. J. Clark, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 226; S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, J. P. Jesson, *J. Organomet. Chem.* **168** (1979) C 25; M. Tachikawa, J. R. Shapley, R. C. Haltiwanger, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4651; M. Bottrill, M. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2365; M. Kotzian, C. G. Kreiter, S. Özkar, *J. Organomet. Chem.* **229** (1982) 29; C. G. Kreiter, M. Kotzian, U. Schubert, R. Bau, M. A. Bruck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1553; S. Özkar, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **303** (1986) 367.
- ¹⁰⁾ G. Erker, K. Engel, U. Korek, P. Czisch, H. Berke, P. Caubere, P. Vanderesse, *Organometallics* **4** (1985) 1531.
- ¹¹⁾ W. H. Hersh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5834; B. Eaton, J. A. King jr., K. P. C. Vollhardt, *ibid.* **108** (1986) 1359.
- ¹²⁾ A. N. Nesmeyanov, R. B. Materikova, E. M. Brainina, N. S. Kochetkova, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1969**, 1220.
- ¹³⁾ P. Renaut, G. Tainturier, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **148** (1978) 35; G. Tainturier, B. Gautheron, P. Renaut, P. Etievant, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **281** (1975) 951.
- ¹⁴⁾ G. Tainturier, B. Gautheron, P. Renaut, P. Etievant, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **281** (1975) 1035.
- ¹⁵⁾ N. J. Wells, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Organomet. Chem.* **213** (1981) C 17; J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, C. S. Day, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1844.
- ¹⁶⁾ G. Erker, K. Berg, L. Treschanke, K. Engel, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1277; siehe auch: G. Erker, K. Berg, R. Benn, G. Schroth, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1383.
- ¹⁷⁾ Esso Research and Engineering Co. (H. E. Ramsden, Erf.) U.S. Pat. 33881179 (11. Juni 1968) [*Chem. Abstr.* **69** (1968) P 67563 d]; K. Fujita, J. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* **113** (1976) 201; H. Yasuda, Y. Nakano, K. Natsukawa, H. Tani, *Macromolecules* **11** (1978) 586; S. S. Wreford, J. F. Whitney, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3918.
- ¹⁸⁾ Vgl. G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Ruffińska, *Organometallics* **5** (1986) 402; G. M. Smith, H. Suzuki, D. C. Sonnenberger, V. W. Day, T. J. Marks, *ibid.* **5** (1986) 549.
- ¹⁹⁾ R. Benn, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* **228** (1982) 71.
- ²⁰⁾ ^{20a)} *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, L. M. Jackman, F. A. Cotton (Eds.), Academic Press, N. Y. 1975; G. Binsch, E. L. Eliel, H. Kessler, *Angew. Chem.* **83** (1971) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 570. — ^{20b)} R. Benn, A. Ruffińska, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* **217** (1981) 91.
- ²¹⁾ Das besondere Substitutionsmuster des (*s-cis*- η^4 -Butadien)-ZrCp(CpCMe₃)-Systems würde es sogar prinzipiell erlauben, diesen Prozeß selbst dann zu erkennen, wenn dessen Aktivierungsbarriere höher ist als die der (Dien)metallocen-Topomerisierung. Die Dien-Rotation würde nämlich zunächst zu einem dem Gleichgewichtszustand reziproken Verhältnis der (*s-cis*-Dien)metallocen-Isomeren **20c** und **20c'** führen. Gleichgewichtseinstellung durch rasche nachfolgende Topomerisierung unter Inversion der Stereochemie an den Dien-Termini würde eine Äquilibrierung der Positionen H₃/H₄ in **20c** bzw. H₃'/H₄' in **20c'** zur Folge haben. Dies können wir jedoch für den uns durch die dynamische NMR-Spektroskopie zur Verfügung stehenden Bereich ausschließen. Für ähnliche Beispiele siehe: J. W. Faller, A. M. Rosan, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4858; S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, J. P. Jesson, *ibid.* **101** (1979) 3874.
- ²²⁾ Siehe z. B.: A. Haaland, J. Nilsson, *Chem. Commun.* **1968**, 88; *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 2653; R. Bohn, A. Haaland, *J. Organomet. Chem.* **5** (1966) 470; M. K. Makova, E. V. Leonova, Y. S. Karimov, N. S. Kochetkova, *ibid.* **55** (1973) 185; C. H. Holm, J. A. Ibers, *J. Chem. Phys.* **30** (1969) 885; S. E. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **71** (1974) 263; L. N. Mulya, A. Attalla, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1965) 702; S. Sorriso, G. Cardaci, S. M. Murgia, *J. Organomet. Chem.* **44** (1972) 181; A. Almeningen, A. Haaland, S. Samdal, J. Brunvoll, L. Robbins, J. C. Smart, *ibid.* **173** (1979) 293; B. E. Mann, C. M. Spencer, B. F. Taylor, P. Yavari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2027, und dort zit. Lit.; siehe auch: K. Schögl, *Top. Stereochem.* **1** (1967) 39.
- ²³⁾ W. D. Luke, A. Streitwieser jr., *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3241; vgl. auch: E. M. Campi, B. M. K. Gatehouse, W. R. Jackson, I. D. Rae, M. G. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 175; H. Eierdanz, S. Potthoff, R. Bolze, A. Berndt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 526; R. M. Moore jr., A. Streitwieser jr., H.-K. Wang, *Organometallics* **5** (1986) 1418.
- ²⁴⁾ G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Ruffińska, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **97** (1985) 336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 321.
- ²⁵⁾ R. A. Howie, G. P. McQuillan, D. W. Thompson, *J. Organomet. Chem.* **268** (1984) 149; R. A. Howie, G. P. McQuillan, D. W. Thompson, G. A. Lock, *ibid.* **303** (1986) 213; G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc.*

- Dalton Trans.* **1984**, 2347; G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Nolte, J. L. Petersen, G. Tainturier, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **314** (1986) C 21.
- ²⁶⁾ J. L. Petersen, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6422; Y. Dusausoy, J. Protas, P. Renaut, B. Gautheron, G. Tainturier, *J. Organomet. Chem.* **157** (1978) 167.
- ²⁷⁾ Für Beispiele der Epimerisierung durch Cp-Ablösung siehe: F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **232** (1982) 233.
- ²⁸⁾ G. Erker, W. Frömberg, unveröffentlicht, siehe auch: G. Erker, W. Frömberg, R. Mynott, B. Gabor, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 463.
- ²⁹⁾ D. F. R. Gilson, G. Gomez, *J. Organomet. Chem.* **240** (1982) 41.
- ³⁰⁾ W. Hofmann, W. Buchner, H. Werner, *Angew. Chem.* **89** (1977) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 795; vgl. auch: J. L. Davidson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 113.
- ³¹⁾ Die chirale Struktur dieser Verbindung im Festkörper wurde durch Röntgenbeugung nachgewiesen, vgl. Lit.²⁵⁾.
- ³²⁾ W. Freiesleben, *Angew. Chem.* **75** (1963) 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2** (1963) 396.
- ³³⁾ G. Erker, K. Berg, C. Sarter, *Organometallic Synthesis* (Ed. R. B. King, J. J. Eisch), Vol. 3, Elsevier, Amsterdam 1986.
- ³⁴⁾ U. Dorf, *Dissertation*, Univ. Bochum, 1985.
- ³⁵⁾ H. S. Gutowsky, C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **25** (1956) 1228; H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 239 ff., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- ³⁶⁾ C. Krüger, unveröffentlicht.
- ³⁷⁾ B. Gautheron, G. Tainturier, S. Pouly, F. Theobald, H. Vivier, A. Laarif, *Organometallics* **3** (1984) 1495.

[231/86]