

(1-Alken)(trimethylphosphan)zirconocen-Komplexe: Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität

Paul Binger*, Patrik Müller, Reinhard Benn, Anna Ruffínska, Barbara Gabor, Carl Krüger und Peter Betz

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

Eingegangen am 12. Dezember 1988

Key Words: Zirconocene(1-alkene) complexes

Die Reaktion des Zirconocendichlorids mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und Trimethylphosphan liefert (1-Buten)(trimethylphosphan)zirconocen (**1**) in 83proz. Ausbeute. Komplex **1** ist ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial zur Darstellung weiterer (Alken)- oder (Alkin)zirconocen-Komplexe; so erhält man durch Verdrängung des 1-Butens mit Ethylen, Styrol oder Tolan die Zirconocen-Komplexe **2**, **3** oder **7** in hohen Ausbeuten. Eine weitere Darstellungsmethode für (1-Alken)(trimethylphosphan)zirconocen-Komplexe ist die Umsetzung von Zirconocendichlorid mit 1-Alkylmagnesiumhalogeniden in Gegenwart von Trimethylphosphan bei Raumtemperatur; z. B. sind so der 1-Propen-Komplex **9** und der 1-Penten-Komplex **10** gut zugänglich. Spektroskopische Untersuchungen (¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR) zeigen, daß alle dargestellten (1-Alken)(trimethylphosphan)zirconocen-Komplexe in Lösung bei 0°C als getrennt beobachtbare Rotamerenpaare **1a**, **b**, **3a**, **b**, **9a**, **b** und **10a**, **b** im Verhältnis ca. 4:1 vorliegen. Die Strukturen des Ethylen-Komplexes **2** und des Styrol-Komplexes **3a** wurden zusätzlich durch Kristallstrukturanalysen ermittelt.

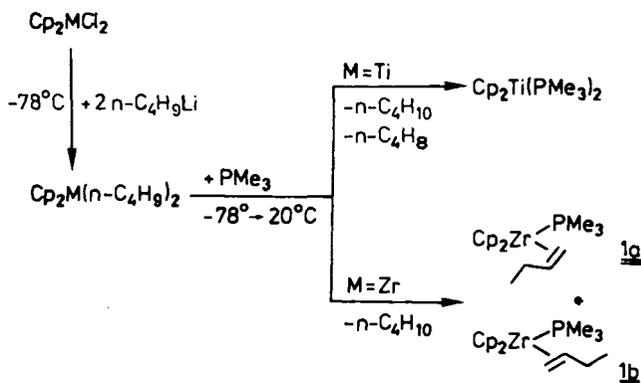
(1-Alkene)(trimethylphosphine)zirconocenes: Preparation, Characterization, and Reactivity

(1-Butene)(trimethylphosphine)zirconocene (**1**) is prepared in 83% yield by subsequent reaction of zirconocene dichloride with two equivalents of *n*-butyllithium and trimethylphosphine. Reaction of complex **1** with other alkenes or alkynes, e.g. ethylene, styrene, or tolane indicates that this compound is an ideal starting material for synthesizing other (alkene)- or (alkyne)zirconocene complexes, e.g. **2**, **3**, or **7**. Another route to (1-alkene)(trimethylphosphine)zirconocenes, e.g. the 1-propene complex **9** or the 1-pentene complex **10**, is the reaction of zirconocene dichloride with 1-alkylmagnesium halide in the presence of trimethylphosphine at room temperature. Spectroscopic investigations (¹H-, ¹³C-, and ³¹P-NMR spectroscopy) confirm that in solution, complex **1** as well as the other 1-alkene complexes **3**, **9**, and **10** exist as a mixture of two rotamers **1a**, **b**, **3a**, **b**, **9a**, **b**, and **10a**, **b** in a ca. 4:1 ratio. The structures of the ethylene complex **2** and the styrene complex **3a** are also determined by X-ray analyses.

In jüngster Zeit sind im großen Umfang mit „in situ“ hergestelltem Metallocen (Metall = Ti, Zr) inter- und intramolekulare Cyclisierungsreaktionen mit ungesättigten organischen Verbindungen (Alkenen, Alkinen, Nitrilen, Dienen oder Eninen) durchgeführt worden, die neue Wege zum Aufbau vor allem cyclischer, organischer Moleküle eröffnen¹⁻³. Als Ausgangsmaterialien zur Gewinnung der Metallocene dienen deren Dichloride, von denen vor allem das Zirconocendichlorid mit Magnesium/HgCl₂⁴ oder besser mit *n*-Butyllithium⁵ reduziert wird. Über das Produkt der letztgenannten Reduktion in Anwesenheit von Trimethylphosphan besteht in der Literatur Unklarheit. Einerseits wird Bis(trimethylphosphan)zirconocen als Produkt beschrieben⁶, andererseits (1-Buten)(trimethylphosphan)zirconocen (**1**) angegeben⁷. Im Zusammenhang mit unserem Interesse an Cyclisierungsreaktionen von λ³-Phosphaalkinen in der Koordinationssphäre von Metallen⁸ haben wir auch die Reduktion von Zirconocendichlorid mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von überschüssigem Trimethylphosphan durchgeführt und dabei den (1-Buten)zirconocen-Komplex **1** als bei Raumtemperatur stabiles Rotamerenpaar **1a** und **1b** erhalten. Da derartige (Olefin)zirconocen-Verbindungen sowohl von strukturchemischem wie auch von präparativem Interesse sind, haben wir einige weitere (1-Alken)(trimethylphosphan)zirconocen-Komplexe, teils durch Verdrängung des 1-Butens aus **1**, teils durch Reaktion von Zirconocendichlorid mit Alkylmagnesiumhalogenid in An-

wesenheit von Trimethylphosphan synthetisiert und deren Eigenschaften überprüft. Im folgenden wird über unsere ersten Ergebnisse berichtet.

Umsetzung von Zirconocendichlorid mit *n*-Butyllithium liefert bei -78°C Di(*n*-butyl)zirconocen⁵, das sich in Gegenwart von einem Äquivalent Trimethylphosphan beim Erwärmen auf Raumtemperatur unter Abspaltung von Butan in den 1-Buten-Komplex **1** umwandelt. Die Synthese von **1** gelingt auch in Anwesenheit von überschüssigem Trimethylphosphan; Bis(trimethylphosphan)zirconocen⁶ wird hierbei nicht gebildet. Unter den gleichen Bedingungen erhält man aus Titanocendichlorid, *n*-Butyllithium und Trimethylphosphan ausschließlich Bis(trimethylphosphan)titanocen⁹.



Der 1-Buten-Komplex **1** liegt bei Raumtemperatur als Gemisch der beiden Rotameren **1a** und **1b** im Verhältnis 82:18 vor (s. o.) und kann in 83proz. Ausbeute isoliert werden.

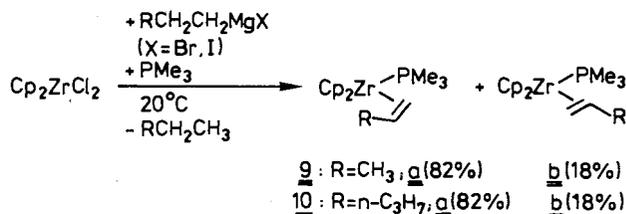
Das Rotamerenpaar **1a/1b** wird nach Umkristallisieren aus Diethylether in Form gelb-brauner Kristalle erhalten, die unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur praktisch unbegrenzt haltbar sind. In Lösung ist **1a/1b** dagegen weniger stabil. Unter Abspaltung von Butan bildet sich bei Raumtemperatur langsam der bekannte Zweikernkomplex **8**¹⁰. Bei 50°C erhält man **8** nach 7 Tagen in 80proz. Ausbeute (Schema 1).

Aus dem **1a/1b**-Gemisch lassen sich durch Verdrängung des 1-Butens eine Vielzahl weiterer (Alken)- bzw. (Alkin)- (trimethylphosphan)zirconocen-Komplexe leicht und in meist hohen Ausbeuten gewinnen (siehe Schema 1). So erhält man durch Einleiten von Ethylen bei Raumtemperatur den leuchtend gelben, kristallinen Ethylen-Komplex **2**¹¹. Unter den gleichen Bedingungen liefert Styrol den gelben, kristallinen Styrol-Komplex **3**, der wiederum als Gemisch zweier Rotamere (**3a/3b**) im Verhältnis 81:19 vorliegt. Eine Ausnahme bildet das reaktive Methylencyclopropan, das in der Lage ist, auch das Trimethylphosphan zu verdrängen. Deshalb erhält man bei der Umsetzung von **1a/1b** mit Methylencyclopropan bei 20°C ein Gemisch dreier Verbindungen, in dem neben 13% des Olefin-Komplexes **4** auch die beiden Zirconacyclopentan-Derivate **5** (50%) und **6** (37%) nachzuweisen sind, deren Bildung durch unterschiedliche Regio-selektivität bei der oxidativen Kupplung zu erklären ist.

Die Verdrängung des 1-Butens durch ein Alkin wurde bisher nur an einem Beispiel überprüft. So erhält man aus **1a/1b** und Tolan glatt den bereits bekannten Tolan-Komplex **7**^{5,6,12}, der u. a. unerkant auch schon auf diesem Weg dargestellt wurde⁶.

Ein zusätzlicher Zugang zur Darstellung von Olefin-Komplexen des Typs **1**, der vor allem zur Gewinnung von (1-Alken)zirconium-Verbindungen vorteilhaft ist, eröffnet

sich in der Umsetzung von Zirconocendichloriden mit Alkylmagnesiumbromiden bzw. -iodiden in Gegenwart von Trimethylphosphan. So erhält man z. B. aus Zirconocendichlorid, Äthylmagnesiumiodid und Trimethylphosphan im Verhältnis 1:2:1 den (Ethylen)zirconium-Komplex **2** in 60proz. isolierter Ausbeute. Die analogen Reaktionen mit 1-Propyl- oder 1-Pentylbromid liefern die neuen (1-Alken)zirconium-Komplexe **9** und **10**, die ebenfalls als bei Raumtemperatur getrennt beobachtbare Rotamerenpaare **9a, b** bzw. **10a, b** isoliert werden.

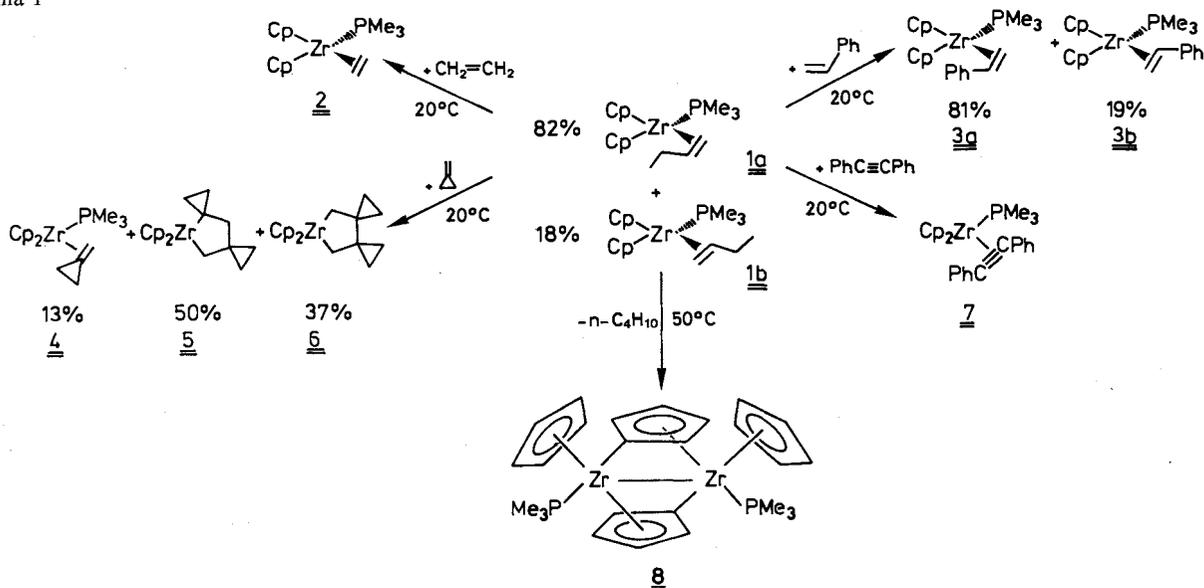


Interessant ist, daß der Propen-Komplex **9** deutlich instabiler als der vergleichbare 1-Buten-Komplex **1** ist. So zersetzt sich **9** auch in fester Form bei Raumtemperatur und muß deshalb bei -78°C aufbewahrt werden.

Die nach Gl. 1, 2 oder Schema 1 erstmals dargestellten neuen (Olefin)zirconium-Komplexe **1a, b, 2, 3a, b, 9a, b** und **10a, b** besitzen die berechnete Bruttozusammensetzung; von **1a, b** und **2** konnte auch die Molmasse massenspektrometrisch ermittelt werden; **3a, b, 9a, b** und **10a, b** zersetzen sich dagegen bei den erforderlichen Verdampfungstemperaturen im Massenspektrometer vollständig.

Die Strukturen und das dynamische Verhalten der gelösten Komplexe **1–3** und **9** konnten mittels der temperaturabhängigen ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren eindeutig festgelegt werden, z. B. findet man im ³¹P-NMR-Spektrum von **1** bei T = 300 K zwei Singulets bei δ = 7.9 (**1a**) und 5.4 (**1b**) im Intensitätsverhältnis 82:18. Ein doppelter Signalsatz im ähnlichen Intensitätsverhältnis ist auch in den ¹H- und

Schema 1



Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der (1-Alken)(trimethylphosphan)zirconocen-Komplexe **1a**, **b**, **2**, **3a**, **b**, **9a**, **b** (Numerierung der Protonen s. Abb. 1 und 2)

	1	2	3	4A	4B	5	6	7	8	9	
1a^{a)}	$\delta(^1\text{H})$	1.06	0.43	-0.22	2.05	1.50	1.56	-	0.83	5.00	5.01
	$J(\text{P,H})[\text{Hz}]$	1.8	9.4	6.1	-	-	-	5.4	1.8	1.7	
	$J(\text{H}_i, \text{H}_j)[\text{Hz}]$	11.2	11.2	11.2	n.b.	n.b.	n.b.	-	-	-	-
	C_6D_6 300K	11.2	6.0	6.0							
	NOE-Verst. ^{b)}	1;3;8	1;2;9	1;3;4B;5;9	1;3;9			2;3;8;9			
1b^{a)}	$\delta(^1\text{H})$	0.85	0.97	0.43	2.12	0.88	1.56	-	0.98	5.03	4.97
	$J(\text{P,H})^{\text{c)}$							-	5.4	1.8	1.7
	$J(\text{H}_i, \text{H}_j)^{\text{c)}$										
$\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ 310K											
2^{a)}	$\delta(^1\text{H})$	0.10	-0.15	-	-	-	-	1.35	5.15	5.15	
	$J(\text{P,H})$	1.0	6.9					5.8	1.8	1.8	
	$J(\text{H}_i, \text{H}_j)$	1,1'≈1 1,2≈10	1,2'≈12 2,2'≈1								
$\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ 193K											
3a^{a)}	$\delta(^1\text{H})$	2.43	0.54	0.64	6.78(br)		6.94	6.50	1.39	5.34	4.91
	$J(\text{P,H})$	≈0	8.5	6.5	n.b.		-	-	5.8	1.8	1.8
	$J(\text{H}_i, \text{H}_j)$	10.5	10.5	12.0							
	$\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ 300K	12.0	7.2	7.2							
	NOE-Verst. ^{b)}	1;2;4;5;8	1;5;7;8		1;3;9						3;7;8
193K	$\delta(^1\text{H})$	2.36	0.50	0.59	7.10 6.37		6.96 6.93	6.48	1.40	5.40	4.94
3b^{a)}	$\delta(^1\text{H})$	1.81	1.15	1.08	6.64		6.81	6.42	1.15	5.29	5.20
	$J(\text{P,H})$	5.0	1.2	<0.5	-		-	-	6.0	1.7	1.8
	$J(\text{H}_i, \text{H}_j)$	11.1	11.1	11.7							
	$\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ 300K	11.7	6.9	6.9							
	NOE-Verst. ^{b)}	3;4;8					1;3;7;9		1;4;8;9		3;4;7
193K	$\delta(^1\text{H})$	1.76	n.b.	n.b.	6.94 6.28		6.85 6.80	6.41	breit	5.34	5.21
9a^{a)}	$\delta(^1\text{H})$	0.72	0.17	-0.49	1.43				1.33	5.15	5.15
	$J(\text{P,H})$	-1.0	8.8	6.4	-				5.7	1.7	1.7
	$J(\text{H}_i, \text{H}_j)$	11.0	11.0	10.6	6.7						
	$\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ 193K	10.6 6.7	5.8	5.8							
9b^{a)}	$\delta(^1\text{H})$	0.45	0.31	-0.02	1.43				1.43	5.15	5.11
	$J(\text{P,H})$	-6	1.4	0					5.2	1.7	1.7
	$J(\text{H}_i, \text{H}_j)$	11.2	11.2	10.3	6.7						
	$\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ 193K	10.3 6.7	4.8	4.8							

^{a)} Referenzsignal: Rest-Protonen des Lösungsmittels [$\delta(^1\text{H}) = 7.15$ (C_6D_6); 3.58 ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$)]. — ^{b)} NOE-Verstärkung bei H_j wenn H_i eingestrahlt wurde. — ^{c)} Wegen Überlagerung mit Hauptkomponente nicht bestimmt; die $\delta(^1\text{H})$ -Angaben stammen aus 2-D- $(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -korrelierten Spektren.

¹³C-NMR-Spektren vorhanden. Neben den Signalen für den komplexierten PMe_3 -Liganden und jeweils unterschiedlichen Signalen für die beiden Cyclopentadienyl-Gruppen treten im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum Signale auf, die für eine komplexierte Doppelbindung charakteristisch sind¹³⁾. Die Koordinationsverschiebungen $\delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{freies Olefin})$ betragen ca. -5 (¹H) bzw. ca. -100 ppm (¹³C). Gegenüber dem freien Olefin sind die ³J(H,H)- und ¹J(C,H)-Kopplungen erheblich reduziert. Diese Befunde deuten darauf hin, daß bei der Koordination des Olefins an Zirconium Metallacyclopropan-Strukturtypen besonderes Gewicht zukommt. Ähnliche Verhältnisse findet man auch in den NMR-Spektren der Komplexe **3a**, **b** und **9a**, **b**.

Aufgrund der gefundenen zwei Signale im ¹³C-Spektrum und des {AA'XX'}-Aufspaltungsmusters für das komplexierte Ethen in Komplex **2** kann bei einem quasi-tetraedrischen Aufbau direkt geschlossen werden, daß das Olefin mit der Doppelbindung in der Ebene liegt, die durch die Zr-PMe₃-Bindung und die Olefin- π -Koordinationsachse bestimmt wird. Über die Anordnung des Substituenten am Olefin in den Komplexen **1a**, **1b**, **3a** und **3b** geben insbesondere die Kern-Overhauser-Differenzspektren¹⁴⁾ Auskunft (vgl. Tab. 1 und Abb. 1). So wird z.B. in **3a** durch Sättigung des terminalen olefinischen Protons 2-H [vgl. Abb. 1, d] die räumliche Nachbarschaft zu der PMe_3 -Gruppe nachgewiesen. Hieraus folgt unmittelbar, daß im Hauptisomer die Phe-

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten^{a)} der (1-Alken)(trimethylphosphan)zirconocen-Komplexe **1a**, **2**, **3a**, **b**, **9a**, **b** (Numerierung der C-Atome vgl. Abb. 1 und 2)

		1	2	4	5	6	7	8	9	10 ^{b)}
1a ^{a)c)}	$\delta(^{13}\text{C})$	39.5	21.2	35.3	21.3		17.3	99.9	99.7	
	J(P,C)	3.3	14.6	1.6			16.1			
	C,H-Mult.	d	t	t	q		q	d	d	
	$^1\text{J}(\text{C,H})$	137	144 ^{d)}	125	124		128	170	170	
1b ^{a)c)}	$\delta(^{13}\text{C})$	39.3	23.1	34.7	23.0		18.2	99.9	100.8	
	J(P,C)	12.7	3.9	2.2	2.4		14.6			
	C,H-Mult.	d	t	t	q		q	d	d	
	$^1\text{J}(\text{C,H})$	140	145 ^{d)}	125	124		124	170	170	
2 ^{a)}	$\delta(^{13}\text{C})$	16.2	14.3				17.3	99.9	99.9	
	J(P,C)	3.5	12.3				16.8			
	C,H-Mult.	t	t				q	d	d	
	$^1\text{J}(\text{C,H})$	n.b.	144				128	170	170	
3a ^{a)}	$\delta(^{13}\text{C})$	40.5	19.7	123.9(br)	127.9	119.2	17.3	102.5	101.5	157.8
	J(P,C)	2.5	13.5	n.b.			17.3			
	C,H-Mult.	d	dd	d	d	d	q	d	d	s
	$^1\text{J}(\text{C,H})$	143	140	n.b.	155	158	129	170	170	
			145							
	$\delta(^{13}\text{C})$ T=193K	38.9	19.2	118.3	127.6	118.5	16.5	102.5	101.4	158.2
			128.2	128.1						
3b ^{a)}	$\delta(^{13}\text{C})$	40.3	26.7	123.3	127.8	118.5	16.7	102.6	103.1	157.9
	J(P,C)	8.6	4.8				16.2			2.9
	C,H-Mult.	d	dd	d	d	d	q	d	d	s
	$^1\text{J}(\text{C,H})$	141	141	153	155	158	129	170	170	
			146							
	$\delta(^{13}\text{C})$ T=193K	38.7	26.0	119.4	127.2	118.0	18.0(br)	102.6	103.3	158.1
			126.5	127.6		15.8(br)				
						13.8(br)				
9a ^{a)}	$\delta(^{13}\text{C})$	25.5	21.9	27.4			16.7	100.3	100.1	
	J(P,C)	3.4	12.8				17.0			
	C,H-Mult.	d	t	q			q	d	d	
	$^1\text{J}(\text{C,H})$	überl.	142 ^{d)}	122			128	170	170	
9b ^{a)}	$\delta(^{13}\text{C})$	26.3	23.5	27.5			17.6	100.6	101.2	
	J(P,C)	~13	3.6				15.5			
	C,H-Mult.	d	t	q			q	d	d	
	$^1\text{J}(\text{C,H})$	überl.	142 ^{d)}	überl.			128	170	170	

^{a)} 75.5-MHz- ^{13}C -Daten: Referenzsignal: C-Atom des Lösungsmittels [$\delta(^{13}\text{C}) = 128.0 (\text{C}_6\text{D}_6)$; 67.40 ($\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$)]. — ^{b)} Position 10 für *ipso*-C-Atom. — ^{c)} 100.61-MHz- ^{13}C -Daten; ermittelt aus 2-D- $(^{13}\text{C}$ - $^1\text{H})$ -korrelierten Spektren. — ^{d)} $1/2 \sum ^1\text{J}(\text{C,H})$.

nyl-Gruppe des Styrols nach „außen“ zeigt. Gleichzeitig können aufgrund dieses Spektrums die Wasserstoff-Atome 8-H und 9-H Cp-Liganden zugeordnet werden. Spektrum b) in Abb. 1 liefert eine unabhängige Bestätigung dieser Signalzuordnung. Die Differenzspektren b) und f) (Abb. 1) zeigen, daß das Nebenisomer **3b** das Rotamer von **3a** ist. In **3b** ist der Phenyl-Rest in räumlicher Nachbarschaft zu dem PMe_3 -Liganden angeordnet. Dies wird insbesondere durch die Kern-Overhauser-Effekte zwischen den Protonen 1'-H und 7'-H angezeigt. In Übereinstimmung mit dieser Zuordnung findet man die Beträge in **1a**, **2**, **3a** und **9a** für $^2\text{J}(\text{P},\text{C}_1)$ klein und für $^2\text{J}(\text{P},\text{C}_2)$ groß, während in den Rotameren **1b**, **3b** und **9b** umgekehrte Verhältnisse vorliegen.

Die Tieftemperatur-NMR-Spektren stützen ebenfalls die oben getroffene Zuordnung. So beobachtet man bei $T = 193 \text{ K}$ im ^{13}C -NMR-Spektrum des Styrol-Komplexes ledig-

lich für das Nebenrotamer **3b** eine Aufspaltung von PMe_3 in drei Signale. Dies ist als räumlicher Kontakt zwischen der Phenyl-Gruppe und der PMe_3 -Gruppe zu interpretieren, wodurch die Rotation um die Zr-P-Achse behindert wird. Überdies zeigen sowohl die ^1H - als auch die ^{13}C -NMR-Spektren deutliche Verbreiterungen für die Signale der *ortho*-Protonen bzw. -Kohlenstoff-Atome des Phenyl-Rings. In den Tieftemperaturspektren findet man fünf (^1H) bzw. sechs (^{13}C) scharfe Signale für die Phenyl-Gruppe. Dies deutet auf eine eingeschränkte Rotation dieser Gruppe um die Einfachbindung hin.

Bei $T = 300 \text{ K}$ erfolgt ein langsamer Austausch der beiden Rotamere **1a** mit **1b** und **3a** mit **3b**. Dies belegen insbesondere die zweidimensionalen ^{13}C -Austauschspektren¹⁵⁾ (vgl. Abb. 2). Besonders gut läßt sich dieser Prozeß an den Cp-Signalen verfolgen. Bei einer Rotation des Olefins in **1a**

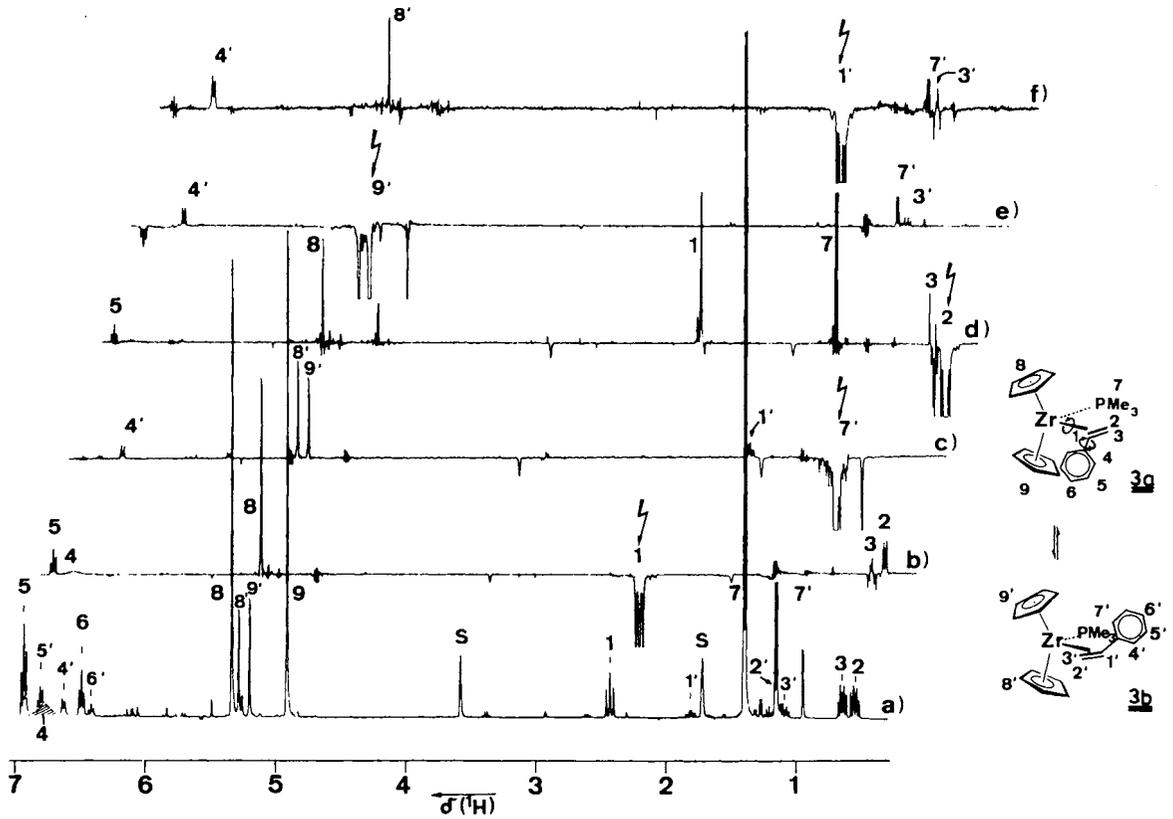


Abb. 1. Kern-Overhauser-Differenzspektren der (Styrol)zirconium-Komplexe **3a** und **3b**

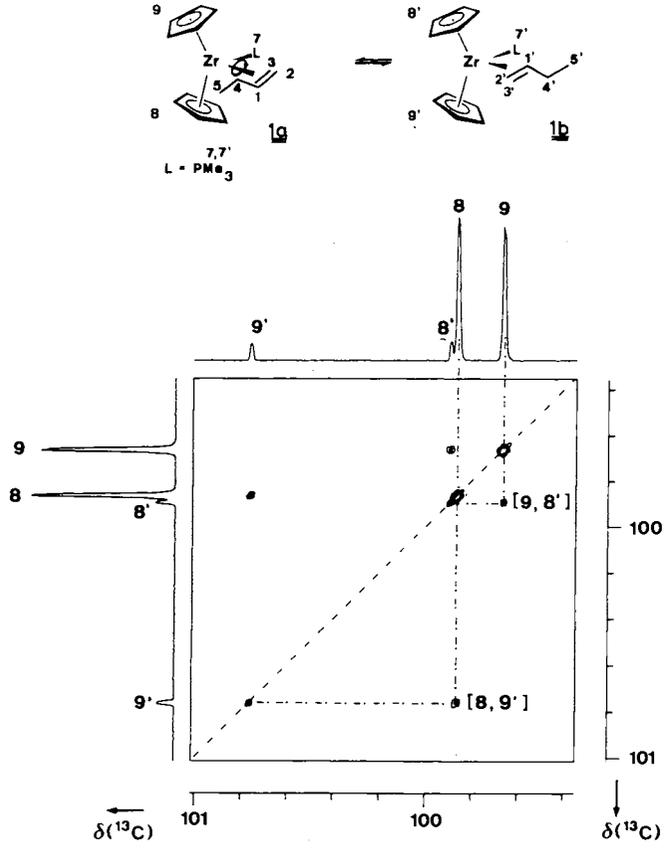


Abb. 2. Zweidimensionales ¹³C-NMR-Austauschspektrum der (1-Buten)zirconium-Komplexe **1a** und **1b**

um 180° wird die Position des Cp-Signals C-8 mit C-9' und entsprechend C-9 mit C-8' ausgetauscht (Kreuzpeaks [8, 9'] und [9, 8'] in Abb. 2). Ein Austausch zwischen C-8 und C-9 bzw. C-8' und C-9' wird nicht beobachtet. Dies belegt, daß dieser Austauschprozeß intramolekular ohne Abspaltung des Olefins erfolgt, was auch aus der Erhaltung der Phosphor-Kopplung mit den olefinischen H- und C-Atomen im Hochtemperaturspektrum ($T = 310$ K) hervorgeht (vgl. auch Tab. 2).

Die Kristallstrukturanalysen des Ethylen-Komplexes **2** (Abb. 3) und des Styrol-Komplexes **3a** (Abb. 4) zeigen, daß die Strukturen dieser Verbindungen im festen Zustand mit den in Lösung ermittelten Strukturen übereinstimmen. Die experimentellen Angaben zu den Strukturbestimmungen sind in Tab. 3 zusammengefaßt; in Tab. 4 und 5 finden sich

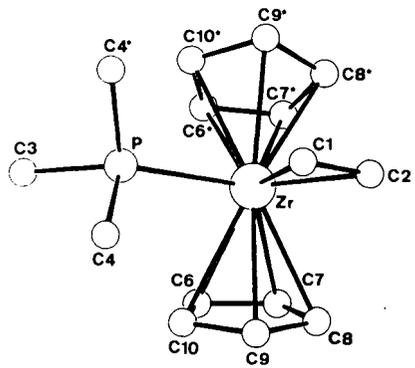


Abb. 3. Molekülstruktur von **2**

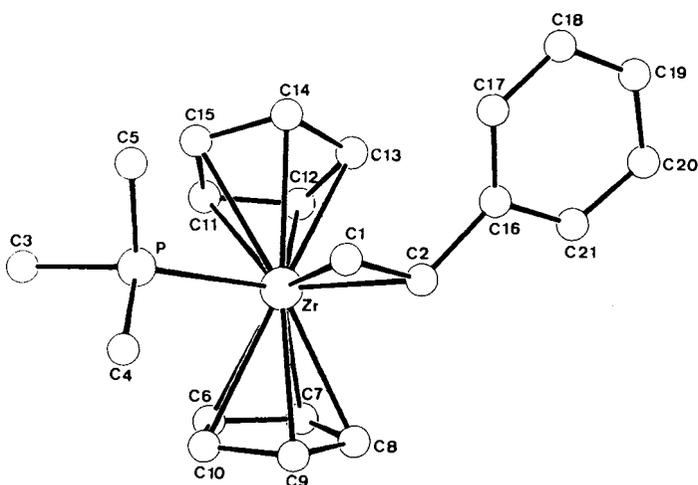


Abb. 4. Molekülstruktur von 3a

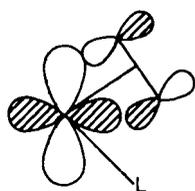


Abb. 5. Metall-Olefin-Orbitalwechselwirkungen in 2 und 3a

Tab. 3. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 2 und 3a^{a)}

Formel C₁₅H₂₃PZr, Molmasse 325.5, Kristallgröße 0.22 × 0.36 × 0.32 mm
 $a = 13.777(2)$, $b = 12.844(1)$, $c = 8.734(1)$ Å
 $V = 1545,5$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.40$ gcm⁻³, $\mu = 7.81$ cm⁻¹, $Z = 4$
 Raumgruppe *Pnma*, $\lambda = 0.71069$ Å
 Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode $\omega/2\theta$, gemessene Reflexe 3631 ($\pm h, +k, +l$), $\sin\theta/\lambda_{\text{max}} = 0.65$, beobachtete Reflexe 1573, verfeinerte Parameter 85, $R = 0.026$, $R_w = 0.033$, max. Restelektronendichte 0.24 eÅ⁻³.

Formel C₂₁H₂₇PZr, Molmasse 401.6, Kristallgröße 0.14 × 0.22 × 0.32 mm
 $a = 8.472(3)$, $b = 9.294(3)$, $c = 24.613(9)$ Å, $\beta = 95.22(1)^\circ$
 $V = 1930.0$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.38$ gcm⁻³, $\mu = 6.39$ cm⁻¹, $Z = 4$
 Raumgruppe *P2₁/n*, $\lambda = 0.71069$ Å
 Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode $\omega/2\theta$, gemessene Reflexe 4735 ($\pm h, +k, +l$), $\sin\theta/\lambda_{\text{max}} = 0.65$, beobachtete Reflexe 2225, verfeinerte Parameter 208, $R = 0.091$, $R_w = 0.085$, max. Restelektronendichte 1.74 eÅ⁻³.
 Schlechte Kristallqualität; teilweise Zersetzung des Kristalls während der Messung.

a) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Hinterlegungsnummer CSD-53628, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Atomkoordinaten der Komplexe 2 und 3a sowie ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel wieder. Verbindung 2 zeichnet sich durch eine kristallographisch bedingte, durch das Metall-Atom, die Kohlenstoff-Atome des Ethylens sowie das Phosphor-Atom und eines der daran gebundenen Kohlenstoff-Atome (C3) verlaufende Spiegelebene aus.

Wie in analog aufgebauten Alkin-Komplexen des Zirconiums^{6,7)} ist das zentrale Metall in 2 wie in 3a pseudotetraedrisch koordiniert. Hierbei besetzen jeweils das Olefin, der Phosphan-Ligand und die beiden Cyclopentadienyl-Gruppen je eine Koordinationsstelle am Metall. Die Cyclopentadienyl-Liganden sind, wie in dieser Verbindungskategorie üblich¹⁶⁾, gestaffelt angeordnet, wobei die Schwerpunkte der Liganden Winkel von jeweils 130° am Metall einschließen. Gleichermäßen charakteristisch sind die jeweiligen Winkel zwischen den Mittelpunkten der komplexierten Olefine sowie den P-Atomen (D-Zr-P) mit 93°¹⁷⁾. Während die Zr-P-Abstände in beiden Verbindungen [2.695(1) (2) und 2.679(4) Å (3a)] den Erfahrungswerten^{6,7)} entsprechen, sind die Doppelbindungsabstände C1-C2 nicht nur gegenüber üblichen Werten in freien Olefinen erhöht, sondern sie sind mit 1.449(6) (2) und 1.46(2) Å (3a) auch für komplex gebundene Olefine ungewöhnlich aufgeweitet. Hieraus ist eine starke Stabilisierung des 1a₁-Orbitals des Zirconiums durch das π*-Orbital des Olefins (Abb. 5) abzuleiten¹⁸⁾.

Tab. 4. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] von 2 und 3a

Bindungsabstände		
	2	3a
Zr - D1	2.228	2.232
Zr - D2	2.218	2.216
Zr - D3		2.242
Zr - P	2.695(1)	2.679(4)
Zr - C1	2.354(3)	2.35(1)
Zr - C2	2.332(4)	2.35(2)
P - C3	1.813(5)	1.81(2)
P - C4	1.812(4)	1.81(1)
P - C5		1.78(2)
C1 - C2	1.449(6)	1.46(2)
C2 - C16		1.56(2)
D1: Mittelpunkt C1-C2 D2: Mittelpunkt C6-C10 D3: Mittelpunkt C11-C15		
Bindungswinkel		
	2	3a
D3 - Zr - D2		130.1
D2* - Zr - D2	129.7	
D2 - Zr - D1	110.2	109.1
D3 - Zr - D1		113.1
D3 - Zr - P		100.7
D2 - Zr - P	103.1	102.8
D1 - Zr - P	93.5	92.5
C2 - Zr - C1	36.0(1)	36.2(5)
C2 - Zr - P	111.6(1)	110.6(4)
C1 - Zr - P	75.5(1)	74.5(4)
C5 - P - C4		97.7(7)
C4* - P - C4	100.5(2)	
C5 - P - C3		99.6(8)
C4 - P - C3	99.6(1)	102.7(8)
C5 - P - Zr		118.4(5)
C4 - P - Zr		117.5(6)
C3 - P - Zr	117.3(1)	117.4(6)
C2 - P - Zr	119.0(2)	117.4(6)
C2 - C1 - Zr	71.2(2)	71.8(8)
C1 - C2 - Zr	72.8(2)	72.0(8)
C16 - C2 - C1		118(1)
C16 - C2 - Zr		121.3(9)

Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Überraschenderweise sind die zugehörigen Zirconium-Kohlenstoff(Olefin)-Bindungen mit 2.354(3) und 2.332(4) Å (2) sowie 2.35(1) und 2.35(2) Å (3a) jeweils äquidistant. Somit

unterliegen die untersuchten Verbindungen keinen besonderen sterischen Beanspruchungen²¹⁾.

Tab. 5. Atomkoordinaten von **2** und **3a**^{a)}

Atom	x	y	z	U _{eq}
2				
Zr	0.6500(1)	0.7500	0.5677(1)	0.029(1)
P	0.6145(1)	0.7500	0.2643(1)	0.057(1)
C1	0.4796(2)	0.7500	0.5489(4)	0.057(2)
C2	0.5065(3)	0.7500	0.7092(5)	0.068(3)
C3	0.7160(4)	0.7500	0.1324(6)	0.137(6)
C4	0.5459(3)	0.6416(3)	0.1876(4)	0.102(3)
C6	0.7875(3)	0.6212(3)	0.5575(5)	0.089(3)
C7	0.7602(2)	0.6262(2)	0.7057(4)	0.064(2)
C8	0.6680(3)	0.5872(2)	0.7232(4)	0.081(2)
C9	0.6370(3)	0.5560(3)	0.5747(6)	0.117(4)
C10	0.7152(5)	0.5777(3)	0.4766(5)	0.110(3)
3a				
Zr	0.4308(1)	0.0313(1)	0.1614(1)	0.031(1)
P	0.5558(4)	0.2511(4)	0.1094(2)	0.039(2)
C1	0.432(2)	-0.043(2)	0.0702(6)	0.06(1)
C2	0.378(2)	-0.163(2)	0.1018(7)	0.06(1)
C3	0.597(2)	0.415(2)	0.1477(7)	0.08(1)
C4	0.739(2)	0.219(2)	0.0791(7)	0.08(1)
C5	0.446(2)	0.324(2)	0.0507(7)	0.07(1)
C6	0.624(2)	0.052(2)	0.2442(7)	0.06(1)
C7	0.548(2)	-0.079(3)	0.2473(8)	0.08(2)
C8	0.593(2)	-0.167(2)	0.207(1)	0.08(2)
C9	0.695(2)	-0.090(3)	0.1775(8)	0.08(2)
C10	0.716(2)	0.043(2)	0.2023(8)	0.06(1)
C11	0.269(2)	0.198(2)	0.2181(8)	0.06(1)
C12	0.208(2)	0.058(2)	0.2216(7)	0.06(1)
C13	0.138(1)	0.014(2)	0.1700(7)	0.05(1)
C14	0.157(2)	0.130(2)	0.1350(6)	0.06(1)
C15	0.237(2)	0.244(2)	0.1644(8)	0.06(1)
C16	0.205(2)	-0.220(2)	0.0879(6)	0.05(1)
C17	0.091(2)	-0.162(2)	0.0502(7)	0.07(1)
C18	-0.058(2)	-0.218(2)	0.0401(7)	0.08(1)
C19	-0.088(2)	-0.342(2)	0.0645(8)	0.09(1)
C20	0.015(2)	-0.408(2)	0.1019(7)	0.07(1)
C21	0.161(2)	-0.345(2)	0.1134(7)	0.06(1)

$$^a) U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j$$

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. — MS¹⁹⁾: Varian CH-5 bei 70 eV. — ¹H-NMR: Bruker AM 200, WH 400; Standard TMS. — ¹³C-NMR: Bruker WH 400, WM 300; Standard TMS. — ³¹P-NMR: Bruker WP 80, WM 300; externer Standard H₃PO₄. — Elementaranalysen: Firma Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr. — Chemikalien: Cp₂ZrCl₂ (Fluka); *n*-Butyllithium als Hexan-Lösung (Metallgesellschaft); Trimethylphosphan wurde nach einer Literaturvorschrift dargestellt²⁰⁾.

(η^2 -1-Buten)(trimethylphosphan)zirconocen (**1a**, **b**): Zu einer Lösung von 3.49 g (11.94 mmol) Zirconocendichlorid in 50 ml THF werden bei -78°C 15 ml einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung (24 mmol) in Hexan langsam zugegeben. Man rührt eine weitere Stunde bei -78°C und gibt dann 2.74 g (36 mmol) Trimethylphosphan zu. Nach Entfernen des Kühlbads läßt man die Lösung auf Raumtemp. erwärmen, entfernt das Lösungsmittel bei 0.5 Torr und nimmt den Rückstand in ca. 15 ml Toluol auf. Vom unlöslichen LiCl wird abfiltriert und solange mit Toluol gewaschen, bis der Filtrerrückstand farblos erscheint. Das Filtrat wird bei 0.5 Torr erneut zur Trockene eingengt und der Rückstand in ca. 40 ml Diethylether gelöst. Bei -20°C kristallisiert **1a/b** aus; 3.5 g (83%) gelb-braune Kristalle; Zers.-P. 92°C. — MS: *m/z* (%) = 352 (ca. 1) [M⁺ für ⁹⁰Zr], 296 (15) [M⁺ - C₄H₈], 220 (100) [Cp₂Zr], 76 (13)

[PMe₃]. — ³¹P-NMR (C₆D₆, 32.4 MHz): δ = 7.9 (s) u. 5.4 (s) im Verhältnis 82:18. — ¹H-NMR und ¹³C-NMR siehe Tab. 1 und 2.

C₁₇H₂₇PZr (353.6) Ber. C 57.75 H 7.69 P 8.76 Zr 25.80
Gef. C 57.75 H 7.71 P 8.63 Zr 25.78

(η^2 -Ethen)(trimethylphosphan)zirconocen (**2**): a) Aus **1a**, **b** durch Verdrängung des 1-Butens; 1.3 g (3.7 mmol) **1a**, **b** werden in 60 ml Diethylether gelöst, worauf bei 0°C Ethylen eingeleitet wird bis die Farbe der Reaktionslösung von braun-gelb nach hell-gelb umgeschlagen ist. Durch Anlegen eines schwachen Vakuums (ca. 300 Torr) wird die Lösung vorsichtig auf ca. 40 ml eingengt. Beim Kühlen auf -20°C fallen gelbe Kristalle aus, die abfiltriert werden; nach Trocknen bei 0.1 Torr erhält man 0.66 g (55%) **2** mit Zers.-P. 110°C.

b) Aus Zirconocendichlorid und Ethylmagnesiumiodid: Zu einer Lösung von 1.0 g (3.4 mmol) Zirconocendichlorid und 0.52 g (6.8 mmol) Trimethylphosphan in 30 ml THF werden bei Raumtemp. innerhalb ca. 0.5 h 14 ml einer 0.5 M etherischen Lösung von Ethylmagnesiumiodid (7 mmol) getropft. Man rührt weitere 2 h, wobei Magnesiumhalogenide teilweise ausfallen und engt dann bei 0.1 Torr zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 10 ml Toluol aufgenommen, es wird vom Unlöslichen abfiltriert (Celite) und das klare Filtrat wiederum bei 0.1 Torr zur Trockene eingengt. Um kristallisieren aus 10 ml Diethylether liefert bei -20°C gelbe Kristalle, die abfiltriert werden: man erhält 0.67 g (60%) **2**. — MS: *m/z* (%) = 324 (3) [M⁺ für ⁹⁰Zr], 296 (25) [M⁺ - C₂H₄], 220 (100) [Cp₂Zr], 76 (48) [PMe₃]. — ³¹P-NMR (C₆D₆, 32.4 MHz): δ = 10.06 (s). — ¹H-NMR und ¹³C-NMR siehe Tab. 1 u. 2.

C₁₅H₂₃PZr (325.5) Ber. C 55.34 H 7.12 P 9.51 Zr 27.94
Gef. C 55.26 H 7.09 P 9.62 Zr 28.02

(η^2 -Styrol)(trimethylphosphan)zirconocen (**3a**, **b**): Aus 9.8 g (33.5 mmol) Zirconocendichlorid, 41.9 ml 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung (67 mmol) in Hexan und 7.6 g (100 mmol) Trimethylphosphan in 200 ml THF wird nach obiger Vorschrift das **1a/b**-Gemisch „in situ“ dargestellt. Dazu tropft man bei Raumtemp. 3.54 g (34 mmol) Styrol, gelöst in 20 ml THF. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das THF bei 0.5 Torr entfernt und der Rückstand in 100 ml Toluol aufgenommen. Man filtriert vom LiCl ab und wäscht dieses dreimal mit je 10 ml Toluol. Das Filtrat wird bei 0.5 Torr zur Trockene eingengt und der dunkelfarbige Rückstand in 60 ml Diethylether aufgenommen, wobei ein gelbes kristallines Pulver ungelöst bleibt. Man kühlt auf -20°C ab und filtriert bei dieser Temp. vom gebildeten **3a**, **b** ab; 9.1 g (65%) **3a**, **b**; Zers.-P. 160°C. — ³¹P-NMR ([D₈] THF, 32.4 MHz): δ = 8.14 (s) und 4.86 (s) im Verhältnis 81:19. — ¹H-NMR und ¹³C-NMR siehe Tab. 1 u. 2.

C₂₁H₂₇PZr (401.6) Ber. C 62.80 H 6.78 P 7.71 Zr 22.71
Gef. C 62.64 H 6.71 P 7.69 Zr 22.79

Anmerkung: in analoger Weise erhält man (η^2 -Tolan)(trimethylphosphan)zirconocen (**7**) in 75proz. Ausbeute. Zers.-P. und spektroskopische Daten stimmen mit Literaturangaben⁵⁾ überein.

(η^2 -Propen)(trimethylphosphan)zirconocen (**9a**, **b**): 2.13 g (7.3 mmol) Zirconocendichlorid werden zusammen mit 1.1 g (15 mmol) Trimethylphosphan in 25 ml THF gelöst und bei Raumtemp. innerhalb 1.5 h 22 ml einer 0.66 M etherischen 1-Propylmagnesiumbromid-Lösung (14.5 mmol) zugetropft (schwache Erwärmung um 2–4°C). Nach 1stdg. Rühren wird das Gemisch bei 0.1 Torr vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen; die ausgefallenen Magnesiumsalze werden abfiltriert (Celite) und erneut wird bei 0.1 Torr das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml Diethylether aufgenommen, woraus beim Abkühlen auf -78°C **9a**, **b** als gelbes Pulver ausfällt, von dem bei dieser Temp. abfiltriert wird. Man erhält 0.73 g (30%) **9a**, **b**, das

auch in fester Form bei Raumtemp. instabil ist und deshalb bei -78°C aufbewahrt werden muß. — ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]$ THF, 32.4 MHz): $\delta = 12.05$ (s) und 9.36 (s) im Verhältnis 82:18. — ^1H -NMR und ^{13}C -NMR siehe Tab. 1 und 2.

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{PZr}$ (339.6) Ber. C 56.59 H 7.42 P 9.12 Zr 26.86
Gef. C 56.42 H 7.39 P 9.08 Zr 26.84

(η^2 -1-Penten)(trimethylphosphan)zirconocen (**10a, b**): 1.7 g (5.9 mmol) Zirconocendichlorid werden zusammen mit 0.9 g (11.8 mmol) Trimethylphosphan in 25 ml THF gelöst und bei 20°C 5.3 ml einer 2.2 M etherischen Lösung von *n*-Pentylmagnesiumiodid (11 mmol) zugegeben. Nach weiterem 0.5stdg. Rühren entfernt man das Lösungsmittel bei 0°C und 0.1 Torr und nimmt den Rückstand in 20 ml Toluol auf. Nach Abfiltrieren der Magnesiumhalogenide (Celite) wird das Filtrat erneut bei 0°C und 0.1 Torr zur Trockene eingengt und der Rückstand in 10 ml Diethylether gelöst. Beim Abkühlen auf -78°C scheidet sich **10a, b** als gelbes Pulver ab, von dem bei dieser Temp. abfiltriert wird; man erhält 1.43 g (66%) **10a, b** nach Trocknen bei 0.1 Torr. — ^{31}P -NMR (32.4 MHz): $\delta = 9.95$ (s) und 7.07 (s) im Verhältnis 82:18. — ^1H -NMR von **10a** ($[\text{D}_8]$ THF, 400 MHz; Numerierung der H-Atome siehe Abb. 2): $\delta = 0.77$ (m, $J_{1,\text{P}} = 1.7$, $J_{1,2} = J_{1,3} = 11.1$, $J_{1,4\text{A}} = 4.7$, $J_{1,4\text{B}} = 9.3$ Hz, H-1), 0.27 (m, $J_{2,\text{P}} = 9.3$, $J_{2,3} = 6.0$ Hz, H-2), -0.39 (m, $J_{3,\text{P}} = 6.0$ Hz, H-3), 0.95 (t, $J = 7.0$ Hz, H-6), 1.32 (d, $J_{7,\text{P}} = 5.6$ Hz, H-7), 5.13 (d, $J_{8,\text{P}} = 1.8$ Hz, H-8), 5.12 (d, $J_{9,\text{P}} = 1.8$ Hz, H-9). — **10b**: $\delta = 0.48$ (m, $J_{1,2'} = 10.2$, $J_{2,3'} = 5.2$ Hz, H-2'), 0.02 (m, $J_{1,3'} = 10.1$ Hz, H-3'), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, H-6'), 1.39 (d, $J_{7,\text{P}} = 5.6$ Hz, H-7'), 5.13 (d, $J_{8,\text{P}} = 1.8$ Hz, H-8'), 5.10 (d, $J_{9,\text{P}} = 1.8$ Hz, H-9').

$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{PZr}$ (367.6) Ber. C 58.81 H 7.95 P 8.42 Zr 24.81
Gef. C 58.78 H 7.89 P 8.36 Zr 24.83

Bis(trimethylphosphan)titanocen: Bei -78°C werden zu einer Lösung von 1.32 g (5.3 mmol) Titanocendichlorid in 40 ml THF 6.6 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium (11 mmol) in Hexan innerhalb 0.5 h zugegeben und weitere 0.5 h gerührt. Anschließend werden 1.6 g (21 mmol) Trimethylphosphan zugegeben. Man läßt die Reaktionslösung innerhalb ca. 8 h auf Raumtemp. auftauen und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile bei 0.1 Torr. Der Rückstand wird in 15 ml Pentan aufgenommen, vom LiCl abfiltriert (Celite) und das Filtrat auf -20°C abgekühlt. Es kristallisieren 1.6 g (90%) Bis(trimethylphosphan)titanocen als schwarze Nadeln aus, die abfiltriert und bei 0.01 Torr getrocknet werden; Zers.-P. ca. 105°C . — ^{31}P -, ^1H -, ^{13}C -NMR identisch mit Literaturangaben⁹⁾.

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{Ti}$ (330.2) Ber. C 58.19 H 8.55 P 18.76 Ti 14.50
Gef. C 58.04 H 8.49 P 18.71 Ti 14.54

CAS-Registry-Nummern

1a: 119390-11-3 / **1b**: 119477-24-6 / **2**: 119366-91-5 / **3a**: 119390-12-4 / **3b**: 119477-25-7 / **4**: 119390-15-7 / **5**: 119366-93-7 / **6**: 119366-92-6 / **7**: 113177-54-1 / **9a**: 119390-13-5 / **9b**: 119477-26-8 / **10a**:

119390-14-6 / **10b**: 119477-27-9 / Cp_2ZrCl_2 : 1291-32-3 / $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$: 95936-00-8 / Cp_2TiCl_2 : 1271-19-8 / $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2$: 107300-35-6 / Ethylen: 74-85-1 / Styrol: 100-42-5 / Tolan: 501-65-5 / Methylencyclopropan: 6142-73-0

- ¹⁾ ^{1a)} W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6422. — ^{1b)} W. A. Nugent, D. L. Thom, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2788. — ^{1c)} T. V. RajanBabu, W. A. Nugent, D. F. Taber, P. J. Fagan, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7128.
- ²⁾ E. Neghishi, *Acc. Chem. Res.* **20** (1987) 65.
- ³⁾ E. Neghishi, *Synthesis* **1988**, 1.
- ⁴⁾ S. Thandar, M. F. Farona, *J. Organomet. Chem.* **235** (1982) 65.
- ⁵⁾ E. Neghishi, F. E. Cederbaum, T. Takashi, *Tetrahedron Letters* **27** (1986) 2829.
- ⁶⁾ T. Takahashi, D. R. Swanson, E. Neghishi, *Chem. Lett.* **1987**, 623.
- ⁷⁾ S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2544.
- ^{8a)} P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 764. — ^{8b)} P. Binger, B. Biedenbach, R. Mynott, M. Regitz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1455.
- ⁹⁾ L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Wolf, *Angew. Chem.* **97** (1985) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 394.
- ¹⁰⁾ L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Honold, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) 27.
- ¹¹⁾ Komplex **2** wurde in der Zwischenzeit auch aus $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2$ und Ethylen dargestellt und NMR-spektroskopisch wie auch durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert: H. G. Alt, Privatmitteilung; H. G. Alt, C. E. Denner, U. Thewalt, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **356** (1988) C 83.
- ¹²⁾ L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Honold, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **320** (1987) 37.
- ¹³⁾ B. E. Mann, B. F. Taylor, „ ^{13}C -NMR Data for Organometallic Compounds“, Academic Press, New York 1981.
- ¹⁴⁾ ^{14a)} J. K. Sanders, J. D. Mersh, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **15** (1988) 353. — ^{14b)} R. Benn, A. Ruffńska, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* **217** (1981) 91.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} Y. Huang, S. Macura, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5327. — ^{15b)} R. Benn, *Angew. Chem.* **94** (1982) 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31** (1982) 626.
- ¹⁶⁾ S. A. Cohen, P. R. Auburn, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1136.
- ¹⁷⁾ D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, P. I. Riley in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, Ed.), Bd. 3, S. 551, Pergamon Press, Oxford 1982.
- ¹⁸⁾ T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, S. 398, John Wiley and Sons, New York 1985.
- ¹⁹⁾ D. Henneberg, H. Damen, W. Joppek, W. Schmöller, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- ²⁰⁾ W. Wolfsburger, H. Schmidbaur, *Syn. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **4** (1974) 149.
- ²¹⁾ *Anmerkung bei der Korrektur* (10. März 1989): Inzwischen wurde auch die Struktur des 1-Buten-Komplexes **1a** im Kristall bestimmt [R. Goddard, Veröffentlichung in *Acta Cryst.* in Vorbereitung]; sie ist nahezu identisch mit der Struktur des Styrol-Komplexes **3a**.

[343/88]