

Titan-, Zirconium- und Hafniumkomplexe mit 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-Liganden[☆]

Helmut Sitzmann*, Pu Zhou und Gotthelf Wolmershäuser

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 8. Dezember 1992 (auf Wunsch der Autoren bis jetzt zurückgestellt)

Key Words: 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl complexes / Group IV metallocene derivatives / Titanocene dichloride, alkylated / Zirconocene dichloride, alkylated / (Cyclopentadienyl)hafnium trichloride

Titanium-, Zirconium- and Hafnium Complexes with 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl Ligands

Lithium salts of easily available 1,3,5-tri-*tert*-butylcyclopentadiene and 1,2,3,4,5-pentaethylcyclopentadiene are used to synthesize the trichlorides $[\text{Cp}^{\text{M}}\text{MCl}_3]$ [$\text{Cp}^{\text{M}} = \text{C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4}$; $\text{M} = \text{Zr}$ (1), Hf (2), Ti (3)] and $[(\text{Et}_5\text{C}_5)\text{ZrCl}_3]$ (4). Complex 1 is converted into the mixed zirconocene dichlorides $[\text{Cp}^{\text{M}}\text{Cp}^{\text{Zr}}\text{ZrCl}_2]$ (5), $[\text{Cp}^{\text{M}}\text{Cp}^{\text{Hf}}\text{ZrCl}_2]$ (6), $[\text{Cp}^{\text{M}}\text{Cp}^{\text{Ti}}\text{ZrCl}_2]$ (7), $[\text{Cp}^{\text{M}}\text{Cp}^{\text{Zr}}\text{ZrCl}_2]$ (9) ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{Cp}^{\text{M}} = \text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}_{2-1,3}$, $\text{Cp}^{\text{H}} =$

$\text{C}_5\text{iPr}_4\text{H}$) and into the benzyl complexes $[\text{Cp}^{\text{M}}\text{Zr}(\text{PhCH}_2)_2\text{Cl}]$ (10) and $[\text{Cp}^{\text{M}}\text{Zr}(\text{PhCH}_2)_3]$ (11). Variable-temperature $^1\text{H-NMR}$ spectra of 6–9 (8 is the Ti analogue of 7) indicated hindered oscillation of the Cp^{M} ligand with ΔG^\ddagger values between ≤ 8 kcal/mol (7, 9) and 13.2 kcal/mol (6). X-ray structural analyses of complexes 7 and 9 reveal strong distortions owing to extreme steric congestion.

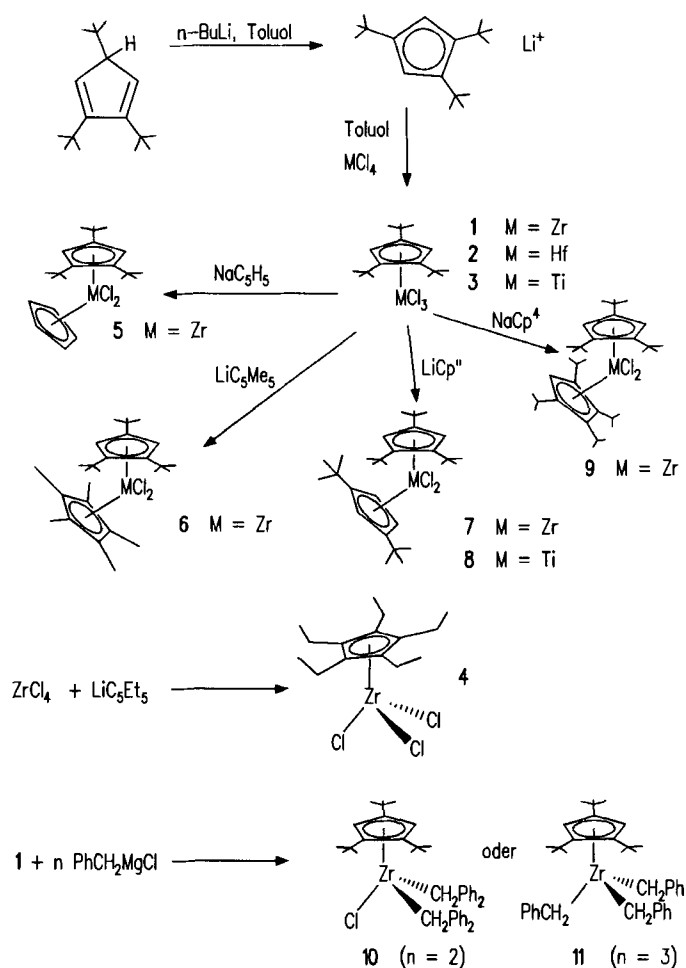
Metallocenderivate der Gruppe 4 sind als Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen^[1] von aktuellem Interesse. Im Zuge einer Studie der Ligandeneigenschaften mehrfach alkylierter Cyclopentadienyle wie z.B. Tetra-^[2] und Pentaäthyl-^[3], Pentaäthyl-^[4] und Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl^[3] berichten wir über ein einfaches und ergiebiges Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-1,3-cyclopentadien^[5] sowie die ersten Zirconium-, Hafnium- und Titankomplexe mit Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-Liganden.

Ergebnisse und Diskussion

In Analogie zur Herstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ZrCl}_3]$ ^[6] bilden sich aus äquimolaren Mengen 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyllithium und MCl_4 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ti}$) oder aus Pentaethylcyclopentadienyllithium und ZrCl_4 in siedendem Toluol die Trichlorocyclopentadienyl-Komplexe $[\text{Cp}^{\text{M}}\text{MCl}_3]$ ($\text{Cp}^{\text{M}} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4}$) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Et}_5)\text{ZrCl}_3]$ als farblose ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) bzw. dunkelrote ($\text{M} = \text{Ti}$) kristalline Verbindungen, die z.B. in Pentan, Diethylether, Toluol und Dichlormethan leicht löslich sind (Schema 1).

Versuche zur Koordination zweier Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-Liganden unter Bildung der Dichlorobis(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)-Komplexe von Titan, Zirconium und Hafnium sind bislang nicht gelungen. Die vergleichbaren Hexakis(trimethylsilyl)-Derivate $[\{\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_{3-1,2,4}\}_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) wurden hingegen kürzlich beschrieben^[7]. Eine Parallele dazu wurde bei Versuchen zur Herstellung sterisch aufwendig substituierter Ferrocene beobachtet: Während Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen^[8a] bekannt ist, konnte 1,1',2,2',4,4'-Hexa-*tert*-butylferrocen bislang nicht hergestellt werden [anstelle von 1,1',2,2',4,4'-Hexa-*tert*-butylferrocen entstand aus Eisen(II)-chlorid und

Schema 1. Übersicht zur Herstellung der Komplexe 1–11



1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyllithium lediglich ein Hexa-*tert*-butyl-Derivat von Dihydrofulvalen^[9].

Der Zirconiumkomplex **1** reagiert jedoch mit NaC₅H₅, NaC₅Me₅, NaC₅H₃tBu₂-1,3 und NaC₅iPr₄H in siedendem Toluol zu den gemischtsubstituierten Metallocendichloriden **5–7**, **9**. Diese Zirconocendichloride sind zitronengelb, das Titanderivat [Cp''Cp''TiCl₂] (**8**) (Cp'' = η⁵-C₅H₃tBu₂-1,3),

hergestellt aus **3** und NaC₅H₃tBu₂-1,3, ist dunkelrot. Die Verbindungen **5–9** sind kristallin und sehr leicht löslich. Besonders das Tetraisopropylcyclopentadienyl-Derivat **9** läßt sich wegen seiner extremen Löslichkeit auch aus Pentan bei -78 °C nicht leicht kristallisieren. **5** kann im Ölpumpenvakuum bei 140 °C sublimiert werden. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-Kom-

Tab. 1. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten zu den Komplexen **1–11**. Die Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, in C₆D₆ bei Raumtemp. aufgenommen. Die δ-Werte beziehen sich auf Lösungsmittelsignale und wurden auf TMS umgerechnet, Kopplungskonstanten *J* in Hz. Bei den Komplexen **1**, **2** und **5** wurden keine C,H-Kopplungen bestimmt. ¹H-NMR: Bruker AM 200 und AMX 400. ¹³C-NMR: Bruker AMX 400

Nr.	Ring-H	Alkyl-H	Ring-C	Alkyl-C
1	6.69	1.34 [18H, CH ₃]	148.2 [C-4]	33.7 [1C, CMe ₃]
		1.18 [9H, CH ₃]	144.7 [C-1,-2]	35.3 [2C, CMe ₃]
			117.4 [CH]	32.9 [6C, CH ₃]
2	6.58	1.34 [18H, CH ₃]	145.3 [C-4]	30.7 [3C, CH ₃]
		1.19 [9H, CH ₃]	142.2 [C-1,-2]	33.5 [1C, CMe ₃]
			115.9 [CH]	35.3 [2C, CMe ₃]
3	6.96	1.34 [18H, CH ₃]	155.5 [C-4]	33.3 [6C, CH ₃]
		1.18 [9H, CH ₃]	151.8 [C-1,-2]	31.2 [3C, CH ₃]
			123.1 [d, J = 173, CH]	36.5 [1C, CMe ₃]
4		2.57 [q, J = 7.5, CH ₂]	135.1	35.0 [2C, CMe ₃]
		0.91 [t, J = 7.5, CH ₃]		32.7 [q, J = 127, 6C, CH ₃]
				30.5 [q, J = 127, 3C, CH ₃]
5	6.44 [2H] 6.22 [5H]	1.43 [18H, CH ₃]	140.7 [C-1, -2]	21.4 [t, J = 129, CH ₂]
		1.08 [9H, CH ₃]	136.0 [C-4]	16.0 [q, J = 127, CH ₃]
			118.6 [2 CH]	35.8 [2C, CMe ₃]
6	6.40 [br] [D8]Toluol 345 K	1.56 [18H, CH ₃]	116.3 [5 CH]	34.0 [1C, CMe ₃]
		1.25 [9H, CH ₃]	134.4 [C-4, Cp''']	33.7 [6C, CH ₃]
		2.02 [15H, CH ₃]	124.9 [C ₅ Me ₅]	32.0 [3C, CH ₃]
			C-1,-2,-3 und -5 von Cp''' nicht beobachtet	34.1 [2C, CMe ₃]
				33.1 [1C, CMe ₃]
				33.2 [q, J = 126, 6CH ₃]
7	6.15 [2H, Cp'''] 6.44 [1H, t, J=2.6] 6.10 [2H, d, J=2.6]	1.56 [18H, CH ₃ , Cp''']	143.4 [C-4, Cp''']	31.7 [q, J = 128, 3CH ₃]
		1.16 [9H, CH ₃ , Cp''']	139.0 [C-1,-2, Cp''']	13.2 [q, J = 127, 5CH ₃]
		1.32 [18H, CH ₃ , Cp''']	154.1 [C-1,-3, Cp'']	35.7
			112.0 [d, J=171, CH, Cp''']	35.0
			113.5 [d, J=170, 1CH, Cp'']	34.7
			101.1 [d, J = 169, 2CH, Cp'']	33.1 [q, J = 126, CH ₃]
8	5.95 [s, Cp'''] 6.33 [t, 1H, J = 2.4] 6.16 [d, 2H] [CDCl ₃ /CD ₂ Cl ₂ (1 : 2)]	1.36 [18H, CH ₃ , Cp''']	143.6 [C-4, Cp''']	30.9 [q, J = 126, CH ₃]
		1.28 [9H, CH ₃ , Cp''']	150.3 [C-1,-2, Cp''']	36.8 [s]
		1.11 [18H, CH ₃ , Cp']	162.0 [C-1,-3, Cp'']	36.0 [s]
			113.8 [d J = 170, CH, Cp''',]	33.2 [Überlagerung]
			118.2 [d, J = 174, 1CH, Cp'']	30.9 [Überlagerung]
			102.3 [d, J = 162, 2CH, Cp'']	
9	6.54 [2H, Cp'''] 5.93 [1H, Cp ⁴]	1.54 [18H, CH ₃ , Cp''']	143.4 [s]	34.8 [2 CMe ₃]
		1.23 [9H, CH ₃ , Cp''']	139.5 [s]	32.6 [1 CMe ₃]
		1.46 [d, J = 7.1, 6H, CH ₃]	138.1 [s]	32.0 [q, J = 126, 2 C(CH ₃) ₃]
		1.31 [d, J = 6.8, 6H, CH ₃]	131.5 [s]	30.8 [q, J = 126, 1 C(CH ₃) ₃]
		1.30 [d, J = 7.1, 6H, CH ₃]	113.1 [dd, J = 167, 7.4, Cp''']	27.7 [d, CHMe ₂] [Überlagerung]
		3.42 [sept, 2H, CH(CH ₃) ₂]		23.4 [q, J = 126, CH(CH ₃) ₂]
		3.21 [sept, 2H, CH(CH ₃) ₂]		22.7 [q, J = 126, CH(CH ₃) ₂]
				35.7 [2CMe ₃]
				35.0 [1CMe ₃]
10	6.35 6.94 [m, Phenyl] 7.16 [m, Phenyl]	1.24 [18H, CH ₃]	143.6 [C-1,-2]	33.8 [q, J = 126, 6C, CH ₃]
		1.18 [9H, CH ₃]	140.1 [C-4]	31.9 [q, J = 126, 3C, CH ₃]
		2.62 [d, CH ₂ , J = 11.5 Hz]	112.5 [dd, J = 168, 7.6, CH]	74.2 [t, J = 125, CH ₂]
		2.24 [d, CH ₂ , J = 11.5 Hz]	129.7 [dd, J = 156, 7.0, ortho,] 124.2 [d, J = 157 para,]	33.8 [3C, CH ₃]
11	6.05 6.93 [m, 9H, Phenyl] 7.17 [m, 6H, Phenyl]	1.24 [18H, CH ₃]	144.9 [C4]	34.0 [6C, CH ₃]
		1.08 [9H, CH ₃]	138.7 [C1,2]	35.2 [2CMe ₃]
		2.50 [s, 6 H, ZrCH ₂]	110.0 [CH]	33.8 [1 CMe ₃]
			127.3 [m, meta-CH]	77.3 [t, J = 119, CH ₂ Ph]
			123.0 [d, J = 159, para-CH,]	
			130.1 [dd, J = 136, 7.5, ortho-CH] 147.3 [ipso-C]	

plexe zeigen erwartungsgemäß Signalsätze im Intensitätsverhältnis 2:1 für die drei C-*t*Bu-Einheiten, dazu die Absorption zweier äquivalenter Ring-CH-Gruppen. Die übrigen Signale der Bis-Ring-Komplexe 5–9 zeigen keine auffälligen Besonderheiten, ihre Zuordnung geht aus Tab. 1 hervor.

Das bei Raumtemperatur verbreiterte $^1\text{H-NMR}$ -Signal der beiden *t*Bu-Gruppen in 1- und 2-Position veranlaßte uns zu einer Untersuchung des dynamischen Verhaltens von 6–9. Während der C_5Me_5 -Ligand von 6 im untersuchten Bereich (345–225 K) keine verlangsamte Rotation zeigt, verbreitern sich die Signale der Ring-H-Atome und der beiden vicinalen *t*Bu-Gruppen und spalten unterhalb der Koaleszenztemperatur auf. Das bei 225 K in Toluol aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 6 entspricht der in Schema 1 gezeichneten Konformation, bei der ein Ring-H-Atom dem C_5Me_5 -Liganden zugekehrt wird. In dieser Anordnung wird das Zentralatom chiral, die vicinalen *t*Bu-Gruppen und die beiden Ring-H-Atome besetzen diastereotope Positionen. Die oberhalb der Koaleszenztemperatur (296 K für die Ring-H-Atome, 270 K für die *t*Bu-Gruppen) beobachteten NMR-Spektren lassen sich durch eine oszillierende Bewegung des 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-Ringes erklären, wobei nur die einzelne (4-ständige) *t*Bu-Gruppe den Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden überstreicht. Da zwei benachbarte *t*Bu-Gruppen von der Überwindung der durch den C_5Me_5 -Liganden gegebenen sterischen Hinderung vermutlich durch eine noch höhere Energiebarriere abgehalten werden, sollte die freie Aktivierungsenthalpie (Erläuterung dazu im experimentellen Teil) von 13.2(3) kcal/mol dieser Schaukelbewegung entsprechen. Dieser Wert liegt deutlich über den Rotationsbarrieren, die an 1,1',2,2',3,3'-Hexakis(trimethylsilyl)zirconocen- und -hafnocendichlorid gemessen wurden [11.0(2) und 11.3(2) kcal/mol^[7]]. Auch bei mehrfach alkylierten Ferrocenen wie 1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butylferrocen^[8d,e] und Octaisopropylferrocen^[2] wurden höhere Rotationsbarrieren gefunden (13.1 bzw. 13.6 kcal/mol) als bei 1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)ferrocen [11.0(5) kcal/mol^[8c]] und 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen [11.1(3) kcal/mol^[8a]]. Geht man von planaren und parallelen Cyclopentadienylringen aus, so sollten die Silylgruppen aufgrund ihres um ca. 0.4 Å größeren Radius^[10] erheblich höhere Ring-Rotationsbarrieren bewirken als *tert*-Butylgruppen. Die experimentellen Befunde widerlegen diese Annahme und lassen darauf schließen, daß Silylgruppen sich leichter aus der Ringebene auslenken lassen, während *tert*-Butylgruppen verhältnismäßig starr an den Cyclopentadienylring gebunden sind^[8f]. Die leichter verformbaren Silylcyclopentadienyle gestatten deshalb die Herstellung von Komplexen, deren Alkylanaloga vermutlich wegen der relativ starren Alkylcyclopentadienyle bislang nicht synthetisiert werden konnten, z.B. 1,1',2,2',4,4'-Hexa-*tert*-butylferrocen^[9] sowie 1,1',2,2',4,4'-Hexa-*tert*-butylzirconocen- und -hafnocendichlorid. Die Grenzen der Verformbarkeit von Silylcyclopentadienylen sind offenbar erst beim Versuch der Synthese von 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)titanocendichlorid überschritten worden^[8b]. Die von uns beobachtete hohe Rotationsbarriere von 13.2(3) kcal/mol für

6 läßt sich ebenfalls als Ausdruck der relativ starren Ring-C-Alkyl-C-Bindung deuten.

Ersetzt man nun den Pentamethylcyclopentadienyl durch einen 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl-Liganden, so beobachtet man für 7 eine starke Erniedrigung der Rotationsbarriere. Das Signal der beiden vicinalen CMe_3 -Gruppen des Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-Liganden zeigt erst unterhalb 193 K Verbreiterung, bei 176 K ist in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ (2:1) der Koaleszenzpunkt noch nicht erreicht (Abb. 1).

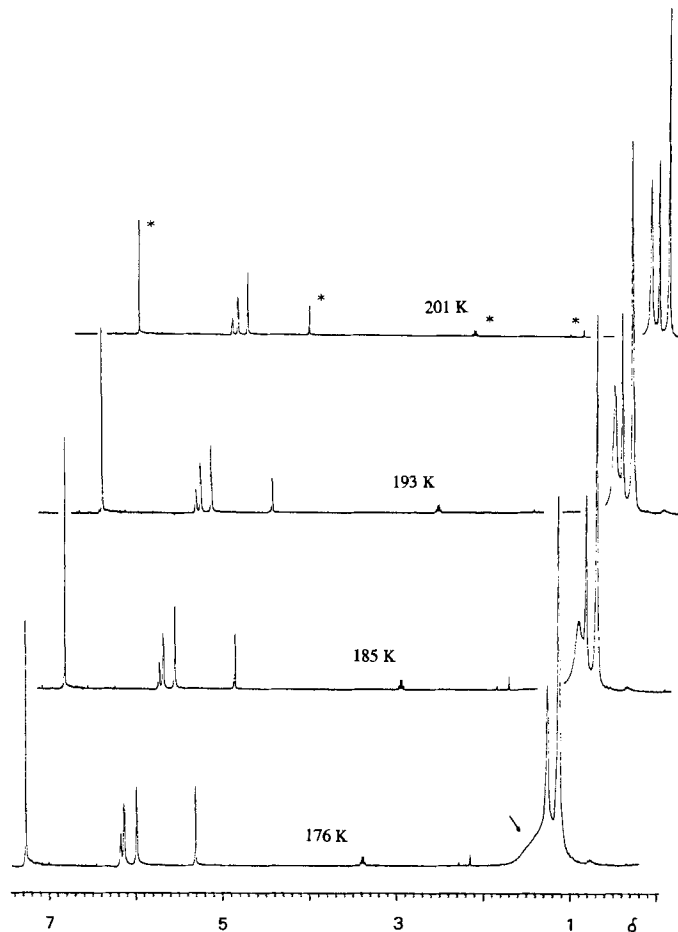


Abb. 1. Tieftemperatur-NMR-Spektren von 7, aufgenommen in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:2), δ -Skala. Lösungsmittelsignale und Verunreinigungen sind mit * gekennzeichnet. Man erkennt die starke Verbreiterung des Signals für die beiden benachbarten *t*Bu-Gruppen des 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-Liganden bei 176 K (mit Pfeil gekennzeichnet). Die Signale der Ring-H-Atome (im Bereich von $\delta = 6$) zeigen bei 176 K nur geringfügige Verbreiterung

Verglichen mit 6 bedeutet dies, daß 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl in diesem Fall sterisch wesentlich weniger aufwendig ist als Pentamethylcyclopentadienyl. Da im Komplex 7 den insgesamt fünf *tert*-Butylgruppen an beiden Fünfringen auch fünf CH-Einheiten in passender Anordnung gegenüberstehen (Abb. 2), liegt der Gedanke an ein „molekulares Getriebe“ nahe. Den leicht beweglichen, doch sicher verzahnten 9-Triptycylderivaten Tp_2X von Iwamura und Mislow^[11] vergleichbar, könnte im Dichlorid 7 eine gekoppelte Rotation beider Ringe derart stattfinden, daß die

beiden vicinalen *tert*-Butylgruppen des Cp^{'''}-Liganden beim Passieren der von den Chloroliganden abgewandten Seite des Moleküls in der Substitutionslücke Raum finden, welche durch die benachbarten CH-Gruppen des Cp^{''}-Ringes gegeben ist. Auch für die dritte *tert*-Butylgruppe des Cp^{'''}- und für beide Substituenten des Cp^{''}-Liganden stehen entsprechend kleinere, durch je eine CH-Einheit repräsentierte „Lücken“ am jeweils anderen Ring zur Verfügung (Abb. 2).

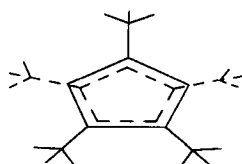


Abb. 2. Denkbare Ligandenkonformation im Komplex 7 (Diskussion siehe Text)

Aufgrund von Betrachtungen an Molekülmodellen halten wir diese „getriebeähnliche“ Moleküldynamik jedoch für ausgeschlossen. Nach unserer Auffassung muß die 4-ständige *tert*-Butylgruppe des 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-Liganden auf der von den Chloroliganden abgewandten Seite des Moleküls den beiden benachbarten CH-Einheiten des Cp^{''}-Ringes gegenüberstehen. In dieser Konformation bleibt beiden Fünfringen Raum für eine relativ wenig gehinderte Oszillation, welche auf der NMR-Zeitskala eine C_s-Symmetrie vortäuscht. Mit einer maximalen Koaleszenztemperatur von 170 K und einer angenommenen Untergrenze der Signalaufspaltung von 80 Hz (vgl. 86 Hz für **6**) beträgt die freie Aktivierungsenthalpie dieser Oszillation für **7** maximal 8 kcal/mol, für Dichloro(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)titan (**8**) ergibt die Abschätzung einen Maximalwert von 8.5 kcal/mol.

Das sterisch aufwendigste Derivat unter den neu hergestellten Zirconiumkomplexen ist Dichloro(tetraisopropylcyclopentadienyl)(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium (**9**). Eine freie Rotation beider Fünfringe ist aufgrund der Messungen an den Zirconocendichloriden **6** und **7** nicht zu erwarten. Dennoch zeigen ¹H-NMR-Spektren erst bei sehr tiefen Temperaturen in CD₂Cl₂/CDCl₃ (2:1) eine Verbreiterung der Signale des 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-Liganden, der Koaleszenzpunkt für das Signal der beiden Ring-H-Atome liegt etwas unterhalb von 170 K, der tiefsten Meßtemperatur. Für die beiden äquivalenten CMe₃-Gruppen, deren Signal sich erst unterhalb von 190 K deutlich zu verbreitern beginnt, liegt die Koaleszenztemperatur noch tiefer. Auch hier muß man von einer Schaukelbewegung der Fünfringe ausgehen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die 4-ständige CMe₃-Gruppe des Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-Liganden in der einzigen Substitutionslücke des Tetraisopropylcyclopentadienyl-Liganden Raum für eine nach beiden Seiten durch die 1- und 2-ständigen CMe₃-Gruppen begrenzte Schaukelbewegung findet. Diese Oszillation täuscht im Zeitmittel eine Spiegelebene vor, wie sie in den NMR-Spektren beobachtet wird. Bei tiefer Temperatur werden die beiden Fünfringe auf der NMR-Zeitskala

in einer Konformation eingefroren, bei der die CH-Gruppe des Tetraisopropylcyclopentadienyl-Ringes und damit auch die 4-ständige *tert*-Butylgruppe des Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-Ringes im von den Chloroliganden abgewandten Teil des Moleküls, jedoch nicht auf der winkelhalbierenden Spiegelebene durch die ZrCl₂-Einheit, liegen. Nimmt man für die Ring-H-Atome eine Koaleszenztemperatur von 170 K als Obergrenze an und setzt eine Signalaufspaltung von 250 Hz als Untergrenze ein (280.5 Hz wurden bei **6** gemessen), so ergibt sich ein Wert von 7.6 kcal/mol als Obergrenze der freien Aktivierungsenthalpie für diese Oszillation bei 170 K.

Die Röntgenstrukturanalyse von **7** und **9** (Abb. 3 und 4) zeigt in beiden Fällen eine nahezu ekliptische Anordnung der Fünfringe in den gewinkelten Zirconocendichloriden. Beide Moleküle zeigen ausgeprägte sterische Effekte der mehrfach alkylierten Cyclopentadienyl-Liganden. Der mittlere Zr–C-Abstand zu den mehrfach alkylierten Fünfringen von **7** und **9** beträgt 2.58(1) Å (Zr–Cp^{'''} in **7**), 2.58(1) Å (Zr–Cp^{'''} in **9**), 2.58(2) Å (Zr–Cp⁴ in **9**), 2.57(1) Å (Zr–Cp^{''} in **7**) und liegt damit deutlich über den Vergleichswerten von 2.49 Å (Cp in Cp₂ZrCl₂^[12]) und 2.53 Å (Cp* in CpCp*ZrCl₂^[13]). Mit 131.7° (**7**) und 138.8° (**9**) sind die Winkel (Ringmitte)Zr–(Ringmitte) gegenüber dem Grundkörper [Cp₂ZrCl₂] (127° Mittelwert für zwei unabhängige Moleküle^[12]) aufgeweitet. Dennoch treten auf der von den Chloroliganden abgewandten Seite des Moleküls starke sterische Spannungen auf, die zur Auslenkung der α-C-Atome ringständiger Alkylgruppen aus der Ringebene führen. So beobachtet man bei **9** Auslenkungen um 0.52 Å (C11) und 0.51 Å (C91) (Abb. 1), bei **7** um 0.60 Å (C41) aus der Ringebene. Der von Lappert et al. untersuchte Komplex [(C₅H₄tBu)₂Zr{CH(SiMe₃)₂}Cl]^[14] verdeutlicht die drangvolle Enge, die im Bereich der transannularen Ring-Ring-Wechselwirkung herrscht: Die Nachbarschaft einer *tert*-Butylgruppe zum sehr sperrigen Bis(trimethylsilyl)methyl-Liganden, verbunden mit einer Auslenkung um 0.45 Å aus der Ringebene, wird einer Position auf der von dem Chloroliganden abgewandten Seite des Moleküls vorgezogen. Um den Verlust an bindender Metall-Ligand-Wechselwirkung zu den infolge sterischer Spannung auseinanderstrebenden Fünfringen gering zu halten, wird bei **7** und **9** das Zentralatom aus dem Schnittpunkt der Ringnormalen heraus nach innen gezogen, wodurch sich der Abstand zu den beiden Ringebenen etwas verkürzt. [Die Winkel zwischen den Ringnormalen sind für **7** und **9** etwas kleiner als die Winkel (Ringmitte)Zr(Ringmitte).] Umgekehrte Effekte findet man bei [(CH₃)₂C(η⁵-C₅H₄)₂Ti(CH₃)₂], wo das α-C-Atom der CMe₂-Brücke zum Metallatom hin aus der Ringebene ausgelenkt und das Zentralatom aus dem Schnittpunkt der Ringnormalen nach außen verschoben wird^[15]. Außerdem äußert sich die geschwächte Ring-Metall-Wechselwirkung vor allem im Komplex **9** in einem verkürzten Zr–Cl-Abstand von 2.421 Å [Mittelwert aus 2.413(4) und 2.428(4) Å], wie er selten angetroffen wird^[16]. Weitere Strukturdaten sind den Legenden zu den Abbildungen 3 und 4 zu entnehmen.

Aus **1** und Benzylmagnesiumchlorid entstehen in Abhängigkeit von der gewählten Stöchiometrie die Komplexe

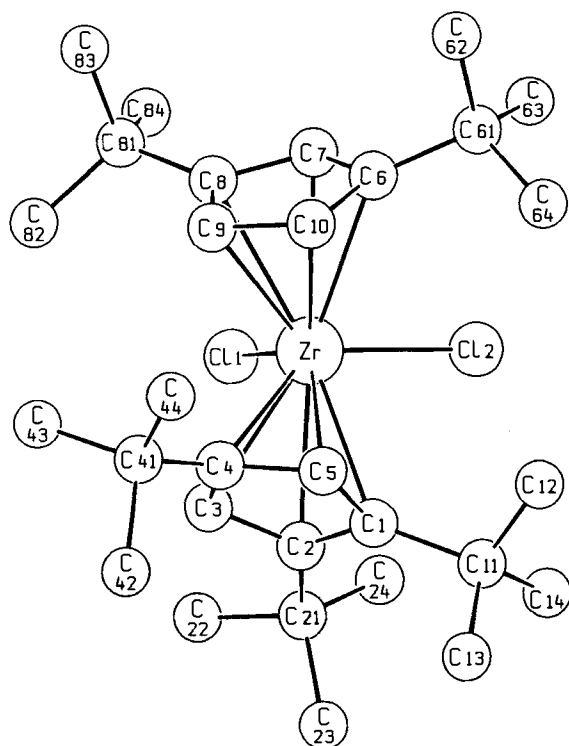


Abb. 3. Struktur von **7** im Kristall, Schakal-Darstellung; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cl(1)–Zr 2.434(3), Cl(2)–Zr 2.435(3), Zr–C von 2.49(1) bis 2.62(1), C–C im Fünfring von 1.41(2) bis 1.44(2); Cl(2)–Zr–Cl(1) 91.8(1), Cp_{zent}–Zr–Cp_{zent} 131.7, Winkel zwischen den Ringnormalen 125.3

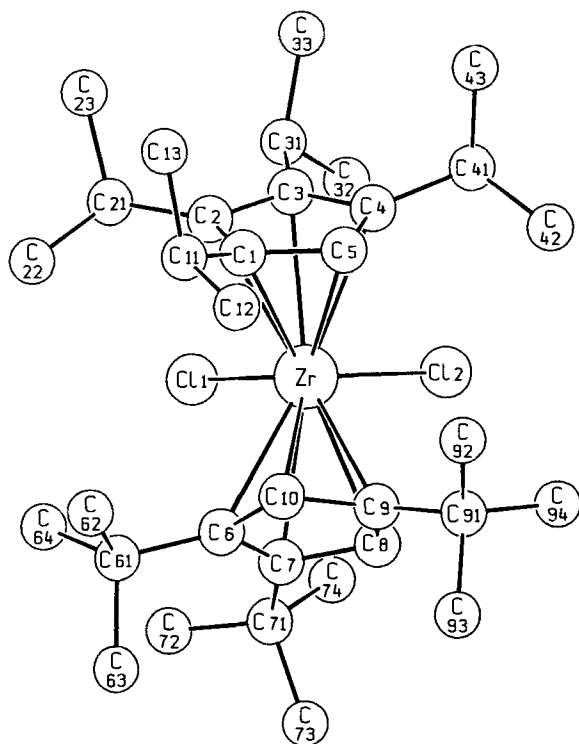


Abb. 4. Struktur von **9** im Kristall, Schakal-Darstellung; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cl(1)–Zr 2.413(4), Cl(2)–Zr 2.428(4), Zr–C von 2.51(2) bis 2.64(2), C–C im Fünfring von 1.40(2) bis 1.45(2); Cl(2)–Zr–Cl(1) 96.3(1), Cp_{zent}–Zr–Cp_{zent} 138.8, Winkel zwischen den Ringnormalen 134.2

[Cp^{'''}Zr(CH₂Ph)₂Cl] (**10**) und [Cp^{'''}Zr(CH₂Ph)₃] (**11**). Der Tribenzylkomplex **11** ist intensiv gelb, löst sich sehr leicht z. B. in Pentan, Toluol und Diethylether und erstarrt aus der Schmelze (Schmp. 116–117 °C) unverändert. Der Dibenzylchloro-Komplex **10** ist intensiv orange, ebenfalls sehr leicht löslich und zeigt im ¹H-NMR-Spektrum die erwartete Aufspaltung der Signale der diastereotopen Benzyl-CH₂-Protonen (siehe Tab. 1).

Wir danken Herrn Professor *O. J. Scherer* für seine großzügige Unterstützung unserer Arbeiten, Frau Dipl.-Chem. *H. Slodzyk* für die Aufnahme von Massenspektren und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für einen Sachkostenzuschuß.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoff in ausgeheizten Glasgeräten unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. – Schmelzpunkte: Büchi-510-Schmelzpunktbestimmungsapparatur; abgeschmolzene Probenröhrchen; Meßwerte nicht korrigiert. – NMR: Bruker AMX 400: ¹H (400.13 MHz), ¹³C (100.62 MHz). – MS: MAT 90 (Finnigan MAT GmbH). – Elementaranalysen: Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Perkin Elmer Elemental Analyzer 240. – Die Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger) der Ligandbewegung bei den Komplexen **6–9** erfolgte durch Bestimmung der Koaleszenztemperatur und der Signalaufspaltung anhand der Eyring-Gleichung^[17].

1,3,5-Tri-*tert*-butyl-1,3-cyclopentadien: Zu einer Suspension von 28 g (1.15 mol) Magnesiumspänen in 100 ml Diethylether tropft man eine Lösung von 126 g (1.16 mol) Ethylbromid in 300 ml Diethylether und rührt die entstandene Lösung von Ethylmagnesiumbromid noch 1 h unter Rückfluß. Danach destilliert man die Hauptmenge des Lösungsmittels ab und trocknet i. Vak. Der graue Rückstand wird in 400 ml Toluol aufgenommen und tropfenweise mit 185 g (1.03 mol) Di-*tert*-butylcyclopentadien versetzt. Die langsam einsetzende Gasentwicklung wird beim Erwärmen auf 60 °C lebhafter. Man rührt 12 h bei 60 °C, kühlt die entstandene Suspension im Eisbad und tropft 95.4 g (1.03 mol) *tert*-Butylchlorid unter Rühren zu. Nach beendeter Zugabe läßt man über Nacht unter Rühren auftauen und versetzt die Reaktionslösung im Scheidetrichter mit ca. 200 g Eis und 300 ml konzentrierter, wäßriger Ammoniumchloridlösung. Die wäßrige Phase extrahiert man zweimal mit je 150 ml Diethylether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit 300 ml Wasser und trocknet mit Natriumsulfat. Abdestillieren der Lösungsmittel unter vermindertem Druck und Destillation des verbleibenden Öls über eine 30 cm lange Vigreuxkolonne ergeben 75 g (41%) Di-*tert*-butylcyclopentadien, Sdp. 41–44 °C/0.005 Torr, und nach einer gemischten Zwischenfraktion 90 g (37%) 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-1,3-cyclopentadien, Sdp. 49–53 °C/0.005 Torr als gelbe, ölige Flüssigkeit, die im Tiefkühlschrank (–30 °C) erstarrt.

Trichloro(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium (1), -hafnium (2) und -titan (3) und Trichloro(pentaethylcyclopentadienyl)zirconium (4): Eine Lösung von 11.7 g (50 mmol) 1,3,5-Tri-*tert*-butylcyclopentadien in 150 ml Toluol wird auf einmal mit 31.3 ml (50 mmol) *n*-Butyllithium in Hexan versetzt und 2 h unter Rückfluß metalliert. Zu der abgekühlten Lösung gibt man 12.1 g (52 mmol) Zirconiumtetrachlorid und rührt weitere 2 d unter Rückfluß. Die braune Suspension wird zentrifugiert, die Lösung i. Vak. auf ca. 30 ml eingengt und auf –78 °C abgekühlt. Dabei bilden sich farblose Kristalle, die aus Toluol oder Petrolether umkristallisiert werden. Ausb. 11.9 g (27.6 mmol, 55%) **1**, Schmp. 124 °C. – MS (70 eV), *m/z* (%): 430.0 (17) [M]⁺, 414.9 (Basispeak) [M – CH₃]⁺. – C₁₇H₂₉Cl₃Zr (431.0): ber. C 47.37, H 6.78; gef. C 47.60, H 6.70.

Analog erhält man aus 2.82 g (8.80 mmol) HfCl_4 mit 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyllithium [aus 1.95 g (8.32 mmol) 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-1,3-cyclopentadien und 5.2 ml (8.32 mmol) *n*-Butyllithium/Hexan in 40 ml Toluol in situ hergestellt] 1.63 g (38%) farblose Kristalle von **2**. — MS (70 eV), m/z (%): 518.2 (10) $[\text{M}]^+$, 503.0 (Basispeak) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$. — $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{Hf}$ (518.3); ber. C 39.40, H 5.64; gef. C 40.60, H 5.80.

Aus 3.79 g (20.0 mmol) TiCl_4 und 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyllithium [aus 4.69 g (20.0 mmol) 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-1,3-cyclopentadien und 12.5 ml (20.0 mmol) *n*-Butyllithium/Hexan in 100 ml Toluol in situ hergestellt] erhält man bei gleicher Reaktionsführung nach Einengen der Reaktionslösung ein rotes Öl, das bei Raumtemp. kristallisiert und aus Petrolether bei -78°C umkristallisiert wird; Ausb. 4.90 g (63%) rote Kristalle von **3**, Schmp. 112°C . — $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{Ti}$ (387.7); ber. C 52.97, H 7.54; C 52.90, H 7.50.

Aus 1.81 g (8.5 mmol) Pentaethylcyclopentadienyllithium und 2.10 g (9.0 mmol) ZrCl_4 erhält man in 60 ml Toluol unter gleichen Reaktionsbedingungen bei gleicher Aufarbeitung 0.35 g (10%) **4** als gelbes Kristallpulver; Schmp. 171°C (Zers.). — $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{Zr}$ (402.95); ber. C 44.71, H 6.25; gef. C 44.00, H 6.00.

Trichloro(cyclopentadienyl)(1,2,4-tri-tert-butylcyclopentadienyl)zirconium (5): Eine Suspension von 1.72 g (4.00 mmol) **1** und 0.36 g (4.09 mmol) Cyclopentadienylnatrium in 50 ml Toluol wird 2 d unter Rückfluß gerührt. Die zentrifugierte braune Reaktionslösung wird i. Vak. zur Trockne eingengt und der braune Rückstand bei Raumtemp. in ca. 15 ml Diethylether gelöst. Beim Abkühlen auf -78°C fallen gelbe Kristalle aus, Ausb. 0.98 g (53%). **5** läßt sich im Ölpumpenvakuum bei 140°C sublimieren. — $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Cl}_3\text{Zr}$ (459.7); ber. C 57.36, H 7.44; gef. C 57.50, H 7.50.

Dichloro(pentamethylcyclopentadienyl)(1,2,4-tri-tert-butylcyclopentadienyl)zirconium (6): Eine Suspension von 3.00 g (6.96 mmol) **1** und 1.17 g (7.40 mmol) NaC_5Me_5 werden in 100 ml Toluol 2 d unter Rückfluß gerührt, dann zentrifugiert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der braune Rückstand in 40 ml Petrolether aufgenommen und auf die Lösung -78°C abgekühlt. Man erhält 2.12 g (57%) **6** als gelbes Pulver, Schmp. 190°C (Zers.). — MS (70 eV), m/z (%): 530.5 (8) $[\text{M}]^+$, 395.3 (Basispeak) $[\text{M} - \text{C}_5\text{Me}_5]^+$. — $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{Zr}$ (530.8); ber. C 61.07, H 8.36; gef. C 60.20, H 8.40.

Dichloro(1,3-di-tert-butylcyclopentadienyl)(1,2,4-tri-tert-butylcyclopentadienyl)zirconium (7): Eine Lösung von 0.41 g (2.32 mmol) Di-*tert*-butylcyclopentadien in 60 ml Toluol wird mit 1.5 ml (2.4 mmol) *n*-Butyllithium/Hexan 2 h unter Rückfluß metalliert, dann bei Raumtemp. mit einer Lösung von 1.00 g (2.32 mmol) **1** in 10 ml Toluol versetzt und 2 d unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird die zentrifugierte Reaktionslösung i. Vak. auf 20 ml eingengt und auf -78°C abgekühlt. Dabei fallen 0.97 g (73%) gelbe Kristalle von **7** aus; Schmp. 175°C (Zers.). — $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{Zr}$ (571.9); ber. C 62.90, H 8.80; gef. C 63.00, H 8.80.

Dichloro(1,3-di-tert-butylcyclopentadienyl)(1,2,4-tri-tert-butylcyclopentadienyl)titan (8): Eine Lösung von 0.47 g (2.66 mmol) Di-*tert*-butylcyclopentadien in 50 ml Toluol wird mit 1.7 ml (2.66 mmol) *n*-Butyllithium/Hexan 2 h unter Rückfluß metalliert, dann bei Raumtemp. mit einer Lösung von 1.03 g (2.66 mmol) **3** in 20 ml Toluol versetzt und 2 d unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird die zentrifugierte Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingengt und das Produkt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Säulendurchmesser 2 cm, Länge 20 cm) mit Petrolether/Diethylether (50:1) als rote Fraktion isoliert, welche auf ca. 5 ml eingengt und auf -78°C abgekühlt wird. Dabei fallen 0.15 g (11%) dunkelrote Kristalle von **8** aus. — $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{Ti}$ (529.5); ber. C 64.93, H 9.30, gef. C 64.10, H 8.90.

Dichloro(tetraisopropylcyclopentadienyl)(1,2,4-tri-tert-butylcyclopentadienyl)zirconium (9): Eine Suspension von 3.19 g (7.40 mmol) **1** und 2.14 g (8.35 mmol) Tetraisopropylcyclopentadienylnatrium werden in 100 ml Toluol 2 d unter Rückfluß gerührt. Die zentrifugierte Reaktionslösung wird i. Vak. eingengt, wobei ein brauner, schmieriger Rückstand verbleibt. Dieser wird in 20 ml Diethylether aufgenommen und die Lösung auf -78°C abgekühlt, wobei 1.54 g (2.45 mmol, 33%) gelbe Kristalle von **9** ausfallen, Schmp. 141°C (Zers.). — $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{Zr}$ (628.0); ber. C 64.93, H 9.30; gef. C 64.10, H 8.90.

Dibenzylchloro(1,2,4-tri-tert-butylcyclopentadienyl)zirconium (10): Eine Lösung von 2.88 g (6.68 mmol) **1** in 50 ml Diethylether wird bei -78°C mit einer Lösung von Benzylmagnesiumchlorid [aus 1.88 g (14.85 mmol) Benzylchlorid und 0.36 g (14.85 mmol) Magnesium in 20 ml Diethylether frisch hergestellt] versetzt. Das Gemisch wird langsam auf Raumtemp. auftauen gelassen. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende Rückstand wird in 50 ml Toluol aufgenommen. Die zentrifugierte Toluollösung wird auf ca. 10 ml eingengt und auf -78°C abgekühlt. Man erhält 2.34 g (65%) orangefarbene Kristalle von **10**, Schmp. 116°C . — MS (70 eV), m/z (%): 449.3 (9) $[\text{M} - \text{PhCH}_2]^+$, 91 (Basispeak) $[\text{PhCH}_2]^+$. — $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{ClZr}$ (542.8); ber. C 68.65, H 7.99; gef. C 66.60, H 7.60.

Tribenzyl(1,2,4-tri-tert-butylcyclopentadienyl)zirconium (11): Eine Lösung von 1.67 g (3.87 mmol) **1** in 40 ml Diethylether wird bei -78°C mit einer Lösung von Benzylmagnesiumchlorid [aus 2.03 g (16.0 mmol) Benzylchlorid und 0.39 g (16.0 mmol) Magnesium in 25 ml Diethylether frisch hergestellt] versetzt. Das Gemisch wird langsam auf Raumtemp. auftauen gelassen. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende Rückstand wird in 100 ml Pentan aufgenommen, dann die Mischung zentrifugiert. Die so erhaltene Lösung wird auf ca. 30 ml eingengt und auf -30°C abgekühlt. Dabei fallen 1.96 g (84%) **11** als leuchtend gelbes Kristallpulver aus, Schmp. 116°C . — MS (70 eV), m/z (%): 505.2 (3) $[\text{M} - \text{PhCH}_2]^+$, 91 (Basispeak) $[\text{PhCH}_2]^+$. — $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{Zr}$ (598.0); ber. C 76.32, H 8.43; gef. C 73.70, H 8.40.

Röntgenstrukturanalyse von 7^[18]: Von einem Einkristall der Größe $0.6 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$ wurden an einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Mo-K_α -Strahlung und Graphitmonochromator in einem Winkelbereich von $1.5 \leq \Theta \leq 26^\circ$ (*hkl*-Bereich $\pm 14, -18, -22$) insgesamt 4972, davon 4854 unabhängige Reflexe abgetastet ($\omega - 2\Theta$ -scans), von denen 3380 mit $I \leq 3.0\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft wurden. Der lineare Absorptionskoeffizient betrug 4.86 cm^{-1} , eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt ($\text{Transmission}_{\text{max}} = 85.8\%$, $\text{Transmission}_{\text{min}} = 76.5\%$). Die Struktur wurde mit Hilfe des Programms SHELXS-86 mit direkten Methoden gelöst, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert (full matrix), Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt, die Parameterzahl betrug 298, $R = 0.076$, $R_w = 0.090$. Kristallographische Daten: $a = 11.737(3)$, $b = 15.123(2)$, $c = 17.964(4) \text{ \AA}$, $\beta = 107.40(1)^\circ$, $V = 3043(1) \text{ \AA}^3$, $D_{\text{ber.}} = 1.25 \text{ g/cm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$.

Röntgenstrukturanalyse von 9^[18]: Von einem Einkristall der Größe $0.3 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$ wurden an einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Mo-K_α -Strahlung und Graphitmonochromator in einem Winkelbereich von $1.5 \leq \Theta \leq 18^\circ$ (*hkl*-Bereich $\pm 10, -11, \pm 9$) insgesamt 2470, davon 2207 unabhängige Reflexe abgetastet ($\omega - 2\Theta$ -scans), von denen 2031 mit $I \leq 2.0\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft wurden. Der lineare Absorptionskoeffizient betrug 4.40 cm^{-1} , eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Struktur wurde mit Hilfe des Programms SHELXS-86 mit Schweratom-Methoden gelöst, Zirconium-, Chlor- und die Kohlenstoffatome C1–C10 wurden anisotrop, die übrigen Atome

isotrop verfeinert (full matrix), Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt, die Parameterzahl betrug 214, $R = 0.075$, $R_w = 0.095$. Kristallographische Daten: $a = 11.837(2)$, $b = 13.373(5)$, $c = 11.023(3)$ Å, $\alpha = 90.44(3)$, $\beta = 104.26(2)$, $\gamma = 88.56(2)^\circ$, $V = 1690.6(8)$ Å³, $D_{\text{ber.}} = 1.24$ g/cm³, triklin, Raumgruppe $P1$, $Z = 2$.

* Herrn Professor *Otto J. Scherer* zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] Siehe z. B. [1a] G. Erker, B. Temme, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4004. — [1b] K. Mashima, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 49. — [1c] R. L. Halterman, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 965. — [1d] I.-M. Lee, J. Gauthier, J. J. Ball, B. Iyengar, S. Collins, *Organomet.* **1992**, *11*, 2115. — [1e] W. Röhl, H.-H. Brintzinger, B. Rieger, R. Zolk, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 279. — [1f] B. Rieger, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *428*, C33, und dort zitierte Literatur.
- [2] H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 203.
- [3] H. Sitzmann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, *44*, 1293; *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2311.
- [4] [4a] D. Stein, H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, 249. — [4b] D. Stein, H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, C1.
- [5] Das von uns ausgearbeitete und unseres Wissens erstmals im Detail beschriebene Verfahren orientiert sich an einem Tabelleneintrag in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. V/1c, Thieme, Stuttgart, **1970**, S. 664.
- [6] P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Organomet.* **1982**, *1*, 793.
- [7] Ch. H. Winter, D. A. Dobbs, X.-X. Zhou, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 145.

- [8] [8a] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1899, und dort zitierte Literatur. — [8b] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 87. — [8c] J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, C43. — [8d] Z. L. Kaluski, A. I. Gusev, A. E. Kalinin, Yu. T. Struchkov, *Zh. Struct. Chim.* **1972**, *13*, 950. — [8e] W. D. Luke, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3241. — [8f] J. Okuda, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *160*, 99.
- [9] H. Sitzmann, unveröffentlicht.
- [10] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, deutschsprachige Ausgabe, Walter de Gruyter, Berlin, **1988**, S. 278.
- [11] H. Iwamura, K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 175.
- [12] K. Prout, T. S. Cameron, R. A. Forder, S. R. Critchley, B. Denton, G. V. Rees, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1974**, *30*, 2290.
- [13] R. D. Rogers, M. M. Benning, L. K. Kurihara, K. J. Moriharty, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 51.
- [14] M. F. Lappert, P. I. Riley, P. I. W. Yarrow, J. L. Atwood, W. E. Hunter, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 814.
- [15] I. E. Nifant'ev, A. V. Churakov, I. F. Urazowski, Sh. G. Mkoyan, L. O. Atovmyan, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 37.
- [16] I. F. Urazowski, V. I. Ponomaryev, I. E. Nifant'ev, D. A. Le-menowskii, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *368*, 287.
- [17] M. Hessc, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1979**, S. 146.
- [18] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57208, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[444/92]