

Journal of Organometallic Chemistry, 364 (1989) 119–132
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09478

Gehinderte (RCp)–M Rotation bei t-Alkyl Cp-substituierten (η^4 -s-cis-Butadien)zirconocen-Komplexen

Gerhard Erker *, Rainer Nolte

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

Carl Krüger, Rüger Schlund, Reinhard Benn, Hiltrud Grondey und Richard Mynott

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

(Eingegangen den 26. August 1988)

Abstract

Complex $(\text{CpCMe}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{ZrCl}_2$ (**7b**) was prepared from ZrCl_4 (0.5 equiv.) and $[\text{CpCMe}_2\text{C}_4\text{H}_9]\text{Li}$, which in turn was obtained by adding methyllithium to 6-n-butyl-6-methyl fulvene. Compounds $(\text{CpCMe}_2\text{-n-C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{ZrCl}_2$ (**7c**) and $(\text{CpC}(\text{C}_5\text{H}_{10})\text{Me})_2\text{ZrCl}_2$ (**7d**), respectively, were synthesized analogously. The t-alkyl-Cp-substituted complex **7d** was characterized by X-ray diffraction. The metallocene dihalide **7d** crystallizes in space group $C2/c$, with cell parameters a 23.886(4), b 6.7129(9), c 14.128(1) Å, β 93.076(8)°, $Z = 4$. Complex **7d** is chiral in the crystal. Its bulky 1-methyl-cyclohexyl substituents are arranged *trans* to each other in the lateral sectors of the bent metallocene unit. Treatment of the $(\text{RCp})_2\text{ZrCl}_2$ complexes **7b–d** with “butadiene magnesium” yielded (*s-cis*- η^4 -butadiene) $(\text{RCp})_2\text{Zr}$ compounds (**9b–d**). For **9b** a chiral molecular geometry adopted in the solid state was revealed by its ^{13}C CP/MAS NMR spectrum. Analogous chiral molecular structures are favoured for **9b–d** in solution according to their dynamic NMR spectra. Gibbs activation energies of topomerisation of the butadiene metallocene framework of complexes **9b–d** uniformly amount to 13.3 ± 0.3 kcal/mol. Activation barriers of the hindered $(\text{RCp})\text{–M}$ rotation for these complexes are estimated to be $\Delta G_{\text{rot}}^\ddagger \approx 10 \pm 0.5$ kcal/mol.

Zusammenfassung

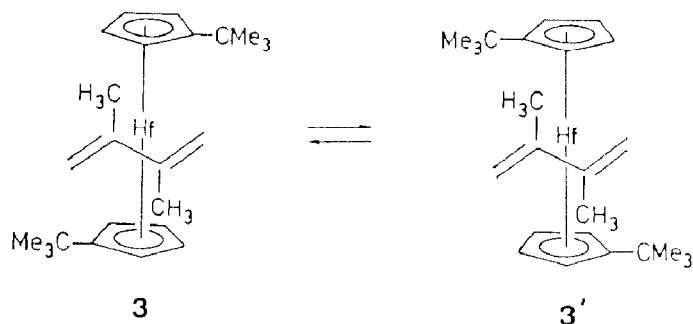
$(\text{CpCMe}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{ZrCl}_2$ (**7b**) wurde aus $[(\text{Cp-CMe}_2\text{C}_4\text{H}_9)]\text{Li}$, hergestellt durch Addition von Methyllithium an 6-n-Butyl-6-methylfulven, und ZrCl_4 (0.5 Äquiv.) erhalten. Analog wurden die Verbindungen $(\text{Cp-CMe}_2\text{-n-C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{ZrCl}_2$ (**7c**) und $(\text{Cp-C}(\text{C}_5\text{H}_{10})\text{Me})_2\text{ZrCl}_2$ (**7d**) synthetisiert. Die t-Alkyl Cp-substituierte Verbindung **7d** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. **7d** kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit a 23.886(4), b 6.7129(9), c 14.128(1) Å, β 93.076(8)°, $Z = 4$. Im Kristall ist **7d** chiral. Die sperrigen 1-Methylcyclohexyl-Substituenten

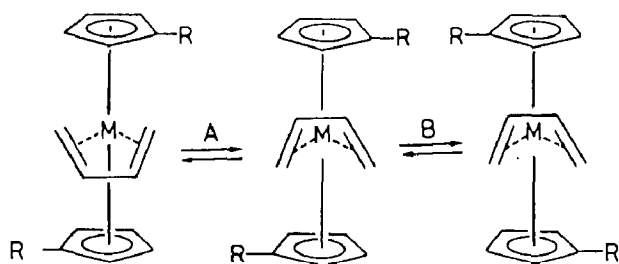
sind *trans*-ständig in den lateralen Sektoren des gewinkelten Metallocens angeordnet. Umsetzung der $(\text{RCp})_2\text{ZrCl}_2$ -Komplexe **7b–d** mit "Butadien-Magnesium" lieferte die (*s-cis*- η^4 -Butadien) $(\text{RCp})_2\text{Zr}$ Verbindungen (**9b–d**). Eine chirale Molekülstruktur im Festkörper wurde für **9b** durch das ^{13}C CP/MAS NMR Spektrum nachgewiesen. Dynamische NMR Spektroskopie legt analoge chirale Molekülgeometrien der Verbindungen **9b–d** in Lösung nahe. Die Gibbs-Aktivierungsenergien der Topomerisierung des (Butadien)-Metallocen-Gerüsts der Komplexe **9b–d** beträgt einheitlich 13.3 ± 0.3 kcal/mol. Für die gehinderte Cp–M Rotation wurden Aktivierungsbarrieren $\Delta G_{\text{rot}}^\ddagger \approx 10 \pm 0.5$ kcal/mol abgeschätzt.

Einleitung

Die meisten Metallocenverbindungen zeichnen sich durch sehr kleine Aktivierungsenergien für die M–Cp Rotation aus. Durch geschickt gewählte Substitutionsmuster wurde dies für Derivate des Ferrocens schon sehr früh gezeigt [1]. Aktivierungsenergien $\Delta G_{\text{rot}}^\ddagger(\text{Cp–M})$ wurden für viele Cp_2M bzw. Cp_2ML_n Komplexe mittlerweile genauer bestimmt. Für ungehinderte Metallocene sind Gibbs-Aktivierungsenergien von ca. 1–4 kcal/mol für die Rotation um den η -Cyclopentadienyl-Metall Vektor typisch [2]. Eine erhebliche Erhöhung der Cp–M Rotationsbarriere kann durch das Anbringen von sehr sperrigen Substituenten (z.B. *t*-Butylgruppen) am cyclischen Polyenliganden erreicht werden. Für 1,1',3,3'-Tetra-*t*-butylferrocen wurde $\Delta G_{\text{rot}}^\ddagger(\text{Cp–M})$ zu ca. 13 kcal/mol, für 1,1',3,3'-Tetra-*t*-butyluranocen zu ca. 8 kcal/mol bestimmt. Ungünstige Wechselwirkungen der an verschiedenen Ringen am Metallocen angebrachten *t*-Butylgruppen haben hier die drastische Erhöhung des Torsionspotentials zur Folge [3].

Durch dynamische NMR-Spektroskopie haben wir bei den Verbindungen $(\text{Me}_3\text{C-Cp})_2\text{Zr}(\mu\text{-Te})_2\text{Zr}(\text{Cp-CMe}_3)_2$ (**1**) und $(\text{Me}_3\text{C-Cp})_2\text{Zr}(\mu\text{-Te})(\mu\text{-O})\text{Zr}(\text{Cp-CMe}_3)_2$ (**2**) Aktivierungsbarrieren von $\Delta G_{\text{rot}}^\ddagger = 9.6 \pm 0.4$ (bei -67°C) bzw. 11.0 ± 0.4 kcal/mol (bei -51°C) für die gehinderte (RCp)–Zr Rotation festgestellt. Laterale Wechselwirkungen der Substituenten am Cp über das Vierringgerüst hinweg sind als Ursache der hohen Metallocen-Rotationsbarrieren dieser Verbindungen anzunehmen [4]. Die gegenseitige Beeinflussung von Me_3C -Substituenten an Cp-Ringen gewinkelter Metallocene mit konjugierten Dienliganden führt zu erhöhten (RCp)–M Rotationsbarrieren bei vielen (η^4 -Dien)zirconocen und -hafnocen-Komplexen. Im (*s-trans*- η^4 -2,3-Dimethylbutadien)bis(η -*t*-butylcyclopentadienyl)hafnium (**3**) können bei hinreichend tiefer Temperatur NMR-spektroskopisch zwei Diastereomere festgestellt werden. Bei Temperaturerhöhung findet deren wechselseitige Umwandlung durch $(\text{Me}_3\text{C-Cp})$ –Hf Rotation statt [$\Delta G_{\text{rot}}^\ddagger(-100^\circ\text{C}) = 8.6 \pm 1$ kcal/mol] [5].





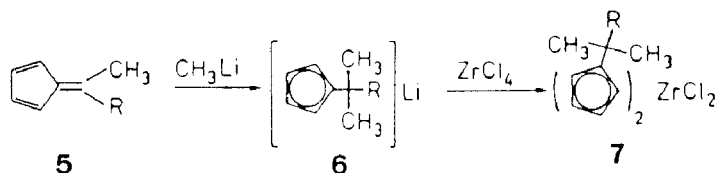
4 [R=CMe₃, M=Zr(a), Hf(b)]

Schema 1

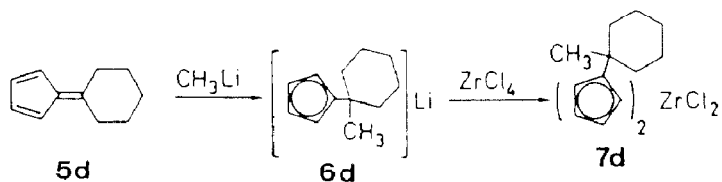
(*s*-Cis- η^4 -Dien)metallocene (4) des Zirconiums und Hafniums zeigen zwei unterschiedliche Automerisierungsreaktionen. Die M-Dien Einheit geht entsprechend ihrem ausgeprägten metallacyclischen σ^2, π -Charakter rasche Topomerisierung ("Ringflip", Schema 1, Reaktion A) ein [6]. Im allgemeinen ist diese intramolekulare Umlagerung, durch die die Differenzierung der RCp-Ringsysteme aufgehoben wird, langsamer als die bei sehr tiefen Temperaturen durch dynamische NMR-Spektroskopie nachgewiesene gehinderte (RCp)-M Rotation [5b]. Erst bei Einfrieren dieses Prozesses (B, Schema 1) kann spektroskopisch zwischen den diastereotopen Vinylgruppierungen des konjugierten Dienliganden vor dem chiralen gewinkelten Metallocen unterschieden werden. Bei hinreichend langsam verlaufenden Reaktionen A und B (Schema 1) werden sechs ¹H- und vier ¹³C-NMR Signale des η^4 -Butadien-Liganden registriert. Typische Werte für die Aktivierungsbarrieren für Topomerisierung und (RCp)-M Rotation $\Delta G_{inv}^\ddagger / \Delta G_{rot}^\ddagger$ (T , °C) [kcal/mol] sind für die Butadienkomplexe **4a** (M = Zr, R = CMe₃) 13.5 (-10 °C)/9.8 (-80 °C); **4b** (M = Hf, R = CMe₃): 10.1 (-62 °C)/9.2 (-77 °C). Substituentenvariation (Methylgruppen am Dien, einer oder zwei Me₃C-Cp-Liganden) legte es nahe, bei diesen Systemen die repulsive Wechselwirkung zwischen dem -CMe₃ Rest am Cp und den Substituenten an C(2)/C(3) des cisoid konfigurierten Dienliganden als maßgebend für die Größe der (RCp)-M Rotationsbarriere anzunehmen. Allerdings wurden bisher nur Systeme mit dem *t*-Butylsubstituenten am η -Cyclopentadienylliganden experimentell untersucht [5]. Wir haben jetzt einige (RCp)₂Zr(butadien)-Komplexe hergestellt, die größere *t*-Alkyl Cp-Substituenten tragen. Die Auswirkungen dieser sperrigen Gruppierungen auf das dynamische Verhalten der (*s*-cis-Dien)metallocene haben wir untersucht. Die an vier repräsentativen Systemen erhaltenen Resultate werden im folgenden beschrieben.

Synthese der (RCp)₂Zr(butadien)-Komplexe

Bis(η -*t*-butylcyclopentadienyl)zirconium-Verbindungen stellt man heute am günstigsten ausgehend von 6,6-Dimethylfulven her [7]. Addition von Methyllithium in Ether liefert glatt [C₅H₄-CMe₃]₂Li (**6a**). Nachfolgende Umsetzung mit 0.5 Moläquiv. ZrCl₄ führt zu (η -CpCMe₃)₂ZrCl₂ (**7a**) in guter Ausbeute. Die *t*-Alkyl-Cp substituierten Metallocendichloride **7b-d** haben wir ganz analog hergestellt. Aus Cyclopentadienylanion und den Ketonen Hexan-2-on, Dodecan-2-on bzw. Cyclohexanon wurden nach Thiele et al. die Fulvene **5b-d** erhalten [8]. Die Addition von



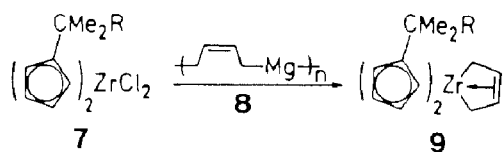
(R = *n*-C₄H₉, **b**; *n*-C₁₀H₂₁, **c**)



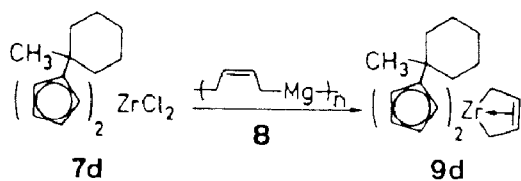
Methylolithium wandelte diese in die substituierten Cyclopentadienyllithium-Verbindungen um. Die $[\text{CpR}]\text{Li}$ -Reagenzien **6b–d** wurden jeweils in ca. 70–80 proz. Ausbeute isoliert. Die nachfolgende Umsetzung mit ZrCl_4 lieferte die $(\text{Cp-R})_2\text{ZrCl}_2$ Komplexe **7b–d**.

$(\eta^4\text{-Butadien})(\eta\text{-Cp-CMe}_3)_2\text{Zr}$ ist durch die Umsetzung von $(\text{Cp-CMe}_3)_2\text{ZrCl}_2$ (**7a**) mit dem oligomeren Butadien-Dianionäquivalent **8** gut zugänglich. Das Produkt wird bei Raumtemperatur als Gleichgewichtsgemisch (95/5) der Isomeren (*s-cis*- η^4 -Butadien) $(\text{Cp-CMe}_3)_2\text{Zr}$ (**9a**) und (*s-trans*- η^4 -Butadien) $(\text{Cp-CMe}_3)_2\text{Zr}$ (**9a'**) erhalten [5]. Die Reaktion von $(\text{Cp-CMe}_2\text{-}n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{ZrCl}_2$ (**7b**) mit "Butadien-Magnesium" liefert $(\text{Cp-CMe}_2\text{-}n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Zr}(\text{butadien})$ (**9b**) in 56% Ausbeute als orangefarbene Kristalle. Anders als beim *t*-Butyl-Cp substituierten System (**9a**) kann hier der (*s-trans*- η^4 -Butadien) $(\text{Cp-CMe}_2\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Zr}$ Komplex (**9b'**) nicht sicher identifiziert werden. (*s-cis*- η^4 -Butadien) $(\text{Cp-CMe}_2\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Zr}$ (**9b**) liegt nach der NMR-Analyse zu $\geq 98\%$ vor.

Die Umsetzung der Metallocendichloride **7c** und **7d** führt entsprechend glatt zur Bildung der Butadienkomplexe **9c** und **9d**. Auch bei diesen Verbindungen konnten im Gegensatz zu **9a/a'** die mit den (*s-cis*-Dien)metallocenen im Gleichgewicht



(R = *n*-C₄H₉, **b**; *n*-C₁₀H₂₁, **c**)



stehenden (*s-trans*-Butadien)zirconocen-Komplexe bisher noch nicht sicher identifiziert werden.

Röntgenstrukturanalyse

Das Metallocendichlorid **7d** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Das Zirconiumatom in **7d** ist pseudo-tetraedrisch durch je zwei substituierte η -Cyclopentadienyl- und Chloro-Liganden umgeben [9]. Herausragendes Merkmal ist die chirale Molekülgeometrie von **7d**. Die substituierten η -Cyclopentadienylliganden nehmen eine gestaffelte Konformation ein. Die sperrigen 1-Methylcyclohexyl-Substituenten sind zueinander *trans*-ständig in den lateralen Sektoren der gewinkelten Metalloceneinheit orientiert.

Damit ist die Molekülstruktur von **7d** sehr ähnlich der anderer Metallocenderivate mit sehr sperrigen Substituenten am Cp. Im Gegensatz zur achiralen Molekülgeometrie von z.B. Komplexen mit dem $(\text{Cp-CH}_3)_2\text{Zr}$ -Baustein, bei dem die kleinen Methylgruppen im Kristall ekliptisch an der Vorderseite des gewinkelten Metallocens günstig angeordnet sind [10], sind $(\text{Cp-CMe}_3)_2\text{ZrCl}_2$, $(\text{Cp-CMe}_3)_2\text{TiCl}_2$ [11] oder $(\text{Cp-CMe}_3)_2(\textit{s-cis}\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Zr}$ chirale Verbindungen mit *trans*-ständigen t-Alkylsubstituenten [12].

Die Verbindung **7d** ist den t-Butyl-Cp Metallocenkomplexen strukturell sehr ähnlich. Die Einbeziehung von zwei Kohlenstoffatomen des t-Alkylsubstituenten in den in der Sesselkonformation vorliegenden Cyclohexylrest hat nahezu keinen Einfluß auf die relative Orientierung von $-\text{CR}_3$ Substituenten am Cp-Ringsystem. Wie im $(\text{Cp-CMe}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Zr}$ (**9a**) [5b] findet sich eine Methylgruppe des Substituenten nahezu koplanar mit dem Cp-Ring in Richtung auf die "offene" Seite des gewinkelten Metallocens angeordnet [Diederwinkel C(2), C(1), C(6), C(12): 12.7°]. Der Cyclohexylrest [C(6)–C(11), über C(6) mit der Methylgruppe C(12) verbunden]

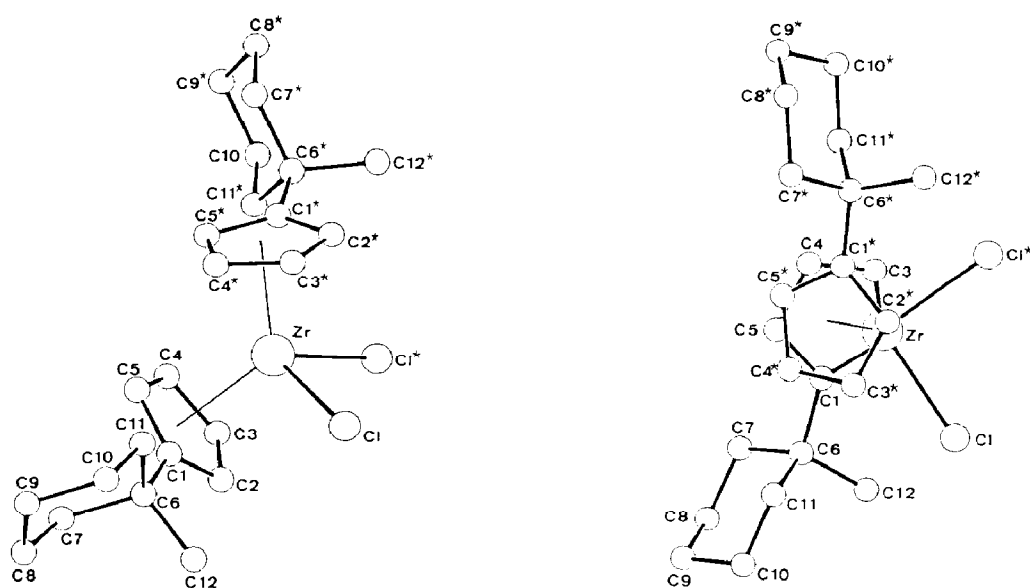


Fig. 1. Projektionen der Molekülgeometrie von **7d**.

Tabelle 1

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **7d**

Zr–Cl	2.457(1)
Zr–C(1)	2.599(2)
Zr–C(2)	2.557(2)
Zr–C(3)	2.509(2)
Zr–C(4)	2.455(2)
Zr–C(5)	2.507(2)
Zr–D ^a	2.224(1)
C(1)–C(2)	1.426(3)
C(1)–C(5)	1.406(3)
C(1)–C(6)	1.533(3)
C(2)–C(3)	1.405(3)
C(3)–C(4)	1.391(3)
C(4)–C(5)	1.420(3)
C(6)–C(7)	1.544(3)
C(6)–C(11)	1.542(3)
C(6)–C(12)	1.534(3)
C(7)–C(8)	1.543(4)
C(8)–C(9)	1.507(4)
C(9)–C(10)	1.511(4)
C(10)–C(11)	1.529(3)
Cl*–Zr–Cl	93.5(1)
C(5)–Zr–C(4)	33.2(1)
C(5)–Zr–C(3)	53.8(1)
C(5)–Zr–C(2)	53.2(1)
C(5)–Zr–C(1)	31.9(1)
C(5)–Zr–Cl	115.0(1)
C(4)–Zr–C(3)	32.5(1)
C(4)–Zr–C(2)	53.8(1)
C(4)–Zr–C(1)	54.0(1)
C(4)–Zr–Cl	137.0(1)
C(3)–Zr–C(2)	32.2(1)
C(3)–Zr–C(1)	53.4(1)
C(3)–Zr–Cl	113.4(1)
C(2)–Zr–C(1)	32.1(1)
C(2)–Zr–Cl	84.5(1)
C(1)–Zr–Cl	85.5(1)
C(6)–C(1)–C(5)	125.5(2)
C(6)–C(1)–C(2)	127.4(2)
C(5)–C(1)–C(2)	106.3(2)
C(3)–C(2)–C(1)	108.5(2)
C(4)–C(3)–C(2)	108.5(2)
C(5)–C(4)–C(3)	107.6(2)
C(4)–C(5)–C(1)	109.0(2)
C(12)–C(6)–C(11)	110.5(2)
C(12)–C(6)–C(7)	110.1(2)
C(12)–C(6)–C(1)	109.9(2)
C(11)–C(6)–C(7)	107.8(2)
C(11)–C(6)–C(1)	112.0(2)
C(7)–C(6)–C(1)	106.5(2)
C(8)–C(7)–C(6)	113.3(2)
C(9)–C(8)–C(7)	111.8(2)
C(10)–C(9)–C(8)	111.6(2)
C(11)–C(10)–C(9)	111.2(2)
C(10)–C(11)–C(6)	113.1(2)

^a D = Schwerpunkt des Cp-Rings C(1)–C(5).

Tabelle 2

Atomkoordinaten von **7d**

Atom	x	y	z
Zr	0.0000	0.0974(1)	0.2500
Cl	0.0318(1)	-0.1535(1)	0.1382(1)
C(1)	0.1010(1)	0.2401(3)	0.2469(1)
C(2)	0.1014(1)	0.0885(4)	0.3175(2)
C(3)	0.0674(1)	0.1503(4)	0.3901(1)
C(4)	0.0435(1)	0.3329(4)	0.3647(1)
C(5)	0.0645(1)	0.3891(3)	0.2764(1)
C(6)	0.1397(1)	0.2576(3)	0.1642(1)
C(7)	0.1810(1)	0.4287(4)	0.1896(2)
C(8)	0.2192(1)	0.4816(5)	0.1085(2)
C(9)	0.1857(1)	0.5270(5)	0.0177(2)
C(10)	0.1455(1)	0.3603(4)	-0.0095(2)
C(11)	0.1072(1)	0.3131(3)	0.0708(1)
C(12)	0.1719(1)	0.0622(4)	0.1529(2)

findet sich in sterisch günstiger Position zur Außenseite der $(\text{CpR})_2\text{M}$ -Einheit hin orientiert.

Festkörper NMR Spektrum

Auch der $(s\text{-cis-}\eta^4\text{-Butadien})(\text{Cp-CMe}_2\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Zr}$ Komplex **9b** besitzt im Festkörper eine chirale Struktur. Dies konnte durch ein CP/MAS ^{13}C NMR Spektrum nachgewiesen werden.

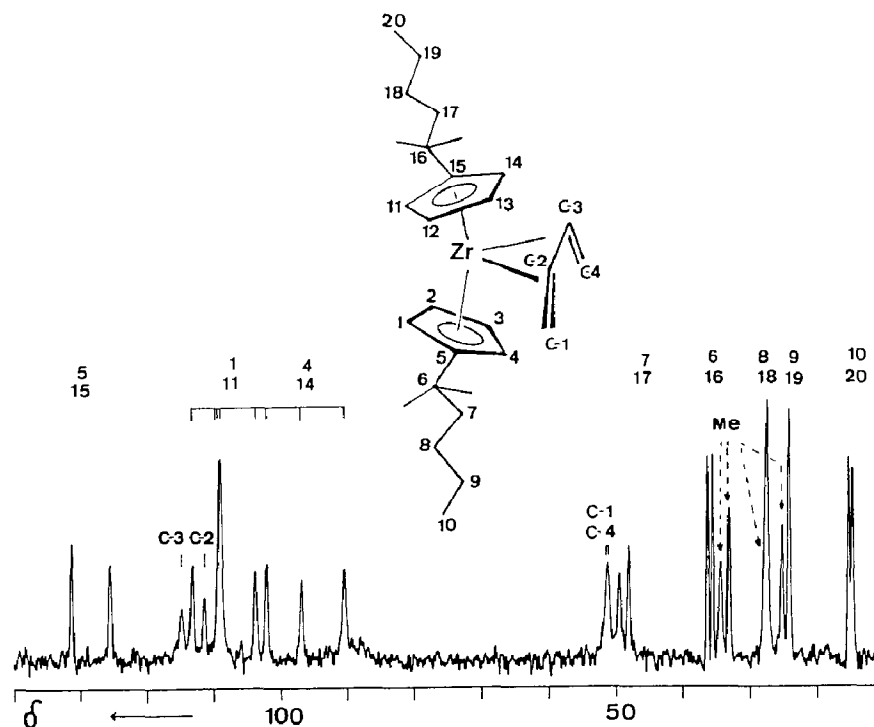


Fig. 2. ^{13}C CP/MAS NMR Spektrum des $(s\text{-cis-}\eta^4\text{-Butadien})(\text{Cp-CMe}_2\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Zr}$ -Komplexes **9b**.

Ein (*s-cis*- η^4 -Butadien)-Ligand hat sich als molekulare Sonde zur NMR-spektroskopischen Identifizierung von chiralen Konformationen Cp-substituierter gewinkelter Metallocensysteme bewährt [5,13]. Hinreichend persistente C_2 -symmetrische (RCp)₂Zr-Konformere bewirken eine leicht meßbare Differenzierung der Vinyeinheiten des gebundenen *s-cis*-H₂C=CHCH=CH₂ Systems, wenn durch "Einfrieren" der Dienmetallocen-Topomerisierung die getrennte Registrierung der diastereotopen (RCp)-Systeme erreicht wird.

Diese Situation liegt bei Aufnahme des ¹³C-NMR Spektrums von **9b** im Festkörper vor (siehe Fig. 2). Man beobachtet zwei Sätze von Signalen der (Cp-CMe₂CH₂CH₂CH₂CH₃)-Liganden mit gleichen Intensitäten [Cp(1)-Cp(4), Cp(11)-Cp(14): δ 113.1, 109.0 (rel. Intensität 3), 103.7, 102.1, 96.7, 90.3; Cp(5), Cp(15): 131.2, 125.4; C(6), C(16): 35.9, 35.5; CH₃ an C(6), C(16): 34.4, 33.1, 29.1, 25.2; C(7), C(17): 49.4, 48.0; C(8), C(18): 27.4, 27.5; C(9), C(19): 24.2 (rel. Intensität 2); C(10), C(20): 15.2, 14.6]. Zwar kann die erwartete Aufspaltung des Signals für die Kohlenstoffzentren C(1) und C(4) des Butadienliganden nicht registriert werden (das Signal bei δ 51.8, rel. Intensität 2, ist lediglich verbreitert), jedoch zeigen die deutlich getrennten Signale der Butadien-Kohlenstoffe C(2), C(3) bei δ 113.3 und 111.1 klar die chirale Molekülgeometrie des Komplexes **9b** im Festkörper an.

Dynamisches Verhalten der (*s-cis*- η^4 -Butadien)(CpR)₂Zr-Komplexe in Lösung

Die NMR Spektren von (*s-cis*- η^4 -Butadien)(Cp-CMe₂-C₄H₉)₂Zr (**9b**) in Lösung bei Raumtemperatur sind mit einer scheinbar höheren Molekülsymmetrie als im Festkörper vereinbar. Das Vorliegen einer anscheinend C_{2v} -symmetrischen Metallocenverbindung wird allerdings nur durch zwei bei Raumtemperatur auf der NMR Zeitskala schnelle dynamische Prozesse vorgetäuscht. Wie bei (*s-cis*-Dien)metallocen-Komplexen oftmals beobachtet, kann bei Erniedrigung der Meßtemperatur zunächst die Dien-Metallocen Topomerisierung ("Ringflip") "ausgefroren" werden. Aus der Koaleszenz der Methyl-Singulettts des Cp-Substituenten kann eine Gibbs-Aktivierungsenergie von $\Delta G_{(\text{Flip})}^\ddagger$ (10 °C) = 13.2 ± 0.3 kcal/mol für diesen Prozess bei **9b** abgeschätzt werden. Für (*s-cis*- η^4 -Butadien)(Cp-CMe₃)₂Zr (**9a**) wurde ein sehr ähnlicher Wert für die Aktivierungsbarriere dieses Ringinversionsprozesses

Tabelle 3

Ausgewählte Daten der ¹H-NMR-Spektren der (*s-cis*- η^4 -Butadien)(t-alkyl-Cp)₂Zr-Komplexe **9a-d** bei tiefer Temperatur ^a

Verb.	T (°C)	H _{anti}	H _{syn}	H _{meso}	CH ₃	H _{Cp}			
9a	-90	-0.72	3.38	4.95	1.07	5.72	5.46	4.75	4.42
		-0.39	3.15	4.68	1.30	5.58	5.28	4.50	3.84
9b	-80	-0.71	3.40	4.97	1.23	5.81	5.48	4.78	4.46
		-0.37	3.19	4.73		5.65	5.35	4.51	3.86
9c	-80	-0.72	3.40	4.97	0.95	5.84	5.55	4.84	4.53
		-0.38	3.18	4.75		5.70	5.38	4.53	3.92
9d	-85	-0.67	3.40	4.99	1.04	5.75	5.59	4.86	4.44
		-0.34	3.17	4.71	1.27	5.67	5.37	4.58	3.90

^a Chem. Verschiebung rel. TMS, δ -Skala (ppm); Werte für **9a** aus Ref. 5.

Tabelle 4

Ausgewählte Daten der Tieftemperatur ^{13}C -NMR-Spektren der (Butadien)metallocen-Komplexe **9a-d**

Verb.	T ($^{\circ}\text{C}$)	C(1)/C(4)	C(2)/C(3)	C(Cp)			CH_3	
9a	-85	50.8	112.3	109.8	105.1	99.9	96.5	32.2
		49.6	112.2	106.1	104.5	99.5	91.3	31.9
9b	-80	51.2	112.6	109.8	106.3	101.5	96.7	32.3
		50.0	112.3	106.7	104.6	99.7	91.2	
9c	-55	49.0	112.3	109.6	106.1	101.4	96.5	32.6
		47.3		106.1	104.3	99.5	91.1	
9d	-70	50.8	112.1	109.8	104.6	99.4	96.1	33.9
		49.9		105.9	104.2	99.1	91.1	

^a Chem. Verschiebung rel. TMS, δ -Skala (ppm); Werte für **9a** aus Ref. 5.

Tabelle 5

Gibbs-Aktivierungsenergien für die Dien-Metallocen Topomerisierung und die gehinderte (RCp)-M Rotation bei den (*s-cis*- η^4 -Butadien)(*t*-alkyl-Cp)₂Zr-Komplexen **9a-d**^a

Verb.	T_c (flip) ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta G^{\ddagger b}$ (kcal/mol)	T_c (rot) ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta G^{\ddagger c}$ (kcal/mol)
9a	-10	13.5	-80	9.8
9b	10	13.2	-64	10.1
9c	10	13.2	-63	10.1
9d	12	13.3	-62	10.2

^a Werte für **9a** aus Ref. 5. ^b ± 0.3 kcal/mol. ^c ± 0.5 kcal/mol.

bestimmt (siehe Tab. 5). Nach Einfrieren der (Dien)MCp₂-Topomerisierung werden NMR Spektren erhalten, die mit C_s-Molekülsymmetrie von **9b** vereinbar wären. Bei weiterer Temperaturniedrigung treten jedoch weitere Signalaufspaltungen der dem Butadienliganden zuzuordnenden Resonanzen auf. Bei hinreichend tiefer Temperatur werden ^1H und ^{13}C NMR Spektren erhalten, die eine den Festkörperstrukturen dieses Verbindungstyps analoge chirale Molekülgeometrie anzeigen (siehe Tab. 3 und 4).

Für den Übergang der scheinbar C_s-symmetrischen zur chiralen Struktur wurde aus der Koaleszenz der Signale diastereotoper Wasserstoffe H(1/4)*syn* bzw. H(1/4)*anti* an C(1), C(4) des Dienliganden die Aktivierungsbarriere der gehinderten (RCp)-Zr Rotation in **9b** zu $\Delta G_{\text{rot}}^{\ddagger}$ (10 $^{\circ}\text{C}$) = 10.1 \pm 0.5 kcal/mol abgeschätzt.

Aus den dynamischen NMR Spektren der Verbindungen **9c** und **9d** ergaben sich sehr ähnliche Werte sowohl für die Topomerisierung des Dien-Metallocen Gerüsts als auch für die gehinderte (RCp)-M Rotation bei diesen unterschiedlich Cp-substituierten Metallocenkomplexen.

Schlußfolgerungen

Ersatz von Cp-gebundenen Methylgruppen an gewinkelten Metallocenen durch *t*-Butylsubstituenten bewirkt erhebliche strukturelle Veränderungen. Erhöhte sterische Hinderung hat die Bevorzugung chiraler (RCp)₂M Konformationen zur Folge. Werden je zwei der drei Methylgruppen der -CMe₃ Gruppierungen in ein

Cyclohexangerüst eingebunden, so werden (wie die Röntgenstrukturanalyse des Beispiels **7d** zeigt) nahezu identische Strukturparameter erhalten. Das Anbringen größerer Seitenketten am t-Alkylsubstituenten hat offenbar keine drastische Veränderung der Struktur des $(\text{RCp})_2\text{M}$ -Systems zur Folge, solange mindestens eine Methylgruppe erhalten bleibt.

Bringt man einen (*s-cis*- η^4 -Dien)liganden am $(\text{Cp-CMe}_3)_2\text{M}$ -System an, resultiert daraus eine experimentell durch dynamische NMR Spektroskopie leicht feststellbare gehinderte $(\text{RCp})\text{-M}$ Rotation. An der $(\text{Cp-CMe}_3)_2\text{Zr}$ oder -Hf Einheit wurden mit Butadien, Isopren oder 2,3-Dimethylbutadien Gibbs-Aktivierungsenergien für die $(\text{Cp-CMe}_3)\text{-M}$ Rotation im typischen Bereich von ca. 8.5 bis 10 kcal/mol (Temp. -100 bis -75°C) festgestellt [5]. Die Einführung langer Alkylketten ($-\text{C}_4\text{H}_9$, **9b** oder $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, **9c**) oder Einbeziehung des t-Alkylsubstituenten in den Cyclohexyl-Sechsring bewirkt allenfalls eine äußerst geringe Erhöhung von $\Delta G_{(\text{rot})}^*$. Die geringen Abweichungen der $\Delta G_{(\text{rot})}^*$ -Werte beim Übergang von **9a** über **9b** und **9c** zu **9d** zeigt eine hohe konformative Beweglichkeit der t-Alkyl Cp-Substituenten während des RCp-Rotationsprozesses an. Es ist zu erwarten, daß erst beim Ersatz der noch vorhandenen Methylgruppen an den hier verwendeten t-Alkyl-Cp Substituenten erhöhte Aktivierungsbarrieren der gehinderten $(\text{RCp})\text{-M}$ Rotation beobachtet werden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: Die Darstellung und Handhabung metallorganischer Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argon-Atmosphäre (Schlenk-Technik). Vor Gebrauch wurden die verwendeten Lösungsmittel absolutiert und mit dem Schutzgas gesättigt. Verwendete Geräte: Bruker WP80, WP200SY, AC200, WM300, WH400-FT-NMR-Spektrometer, Varian MAT CH5 Massenspektrometer, Perkin-Elmer IR-Gitterspektrometer 681, Nicolet 7199 FT-IR-Spektrometer. Schmelzpunkte (Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparat, Büchi) sind nicht korrigiert. Elementaranalysen wurden von der Firma Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/Ruhr, durchgeführt. "Magnesium-Butadien" und Methyllithium wurden nach Literaturvorschriften hergestellt [14], die Darstellung von 6-Butyl-6-methylfulven, 6-Decyl-6-methylfulven und Cyclohexylidencyclopentadien erfolgte nach der Methode von Thiele [8].

Bis[η^5 -(1,1-dimethylpentyl)cyclopentadienyl]zirconiumdichlorid (**7b**)

Zu einer Lösung von 17.0 g (114.9 mmol) 6-Butyl-6-methylfulven (**5b**) werden bei 0°C langsam 85 ml (118.0 mmol) einer etherischen Methyllithium-Lösung getropft. Die orangefarbene Lösung entfärbt sich, ein weißer Niederschlag fällt aus. Nach 2–3 h Rühren bei Raumtemperatur filtriert man, wäscht die Li-Verbindung mit Ether und Pentan und trocknet den Rückstand im Vakuum, Ausb. 15.1 g (77%). Zu einer Suspension von 10.2 g (43.7 mmol) Zirconiumtetrachlorid in 50 ml Toluol wird bei 0°C eine Lösung der Li-Verbindung **6b** in 200 ml THF getropft. Die klare, gelbliche Lösung wird noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend entfernt man die Lösungsmittel i. Vak. Der gelbe, schmierige Rückstand wird in 300 ml Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Aus der klaren Lösung fallen bei -80°C weiße Kristalle aus, Ausb. 15.4 g (69%), Schmp. 93°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6 , 80 MHz, 25°C): δ 6.13 (t, 4H, Cp), 5.81 (t, 4H, Cp), 1.39 (s, 12H, $4\times\text{CH}_3$), 0.9–1.2

(m, 12H, 6xCH₂), 0.80 (t, 6H, 2xCH₃). ¹³C-NMR (Chloroform-*d*₁, 40 °C): Cp: δ 143.6 (s), 116.1 (d), 112.3 (d), 46.7 (t, -CH₂), 36.4 (s, t-Alkyl-C), 27.0 (q, CH₃), 26.6 (t), 23.1 (t), 14.0 (q, CH₃). IR (KBr): 3093, 2965, 2928, 1482, 1366, 1042, 829, 816 cm⁻¹. MS: *m/z* 486 (4%, M⁺), 451 (30), 431 (40), 393 (100), 325 (35), 269 (40), 229 (30).

Gef.: C, 59.10; H, 7.78. C₂₄H₃₈Cl₂Zr (488.74) ber.: C, 58.99; H, 7.84%.

Bis[η⁵-(1,1-dimethylundecyl)cyclopentadienyl]zirconiumdichlorid (7c)

Man tropft eine Lösung von 50.0 mmol Methyllithium in 30 ml Diethylether bei 0 °C zu einer etherischen Lösung von 10.0 g (43.1 mmol) 6-Decyl-6-methylfulven und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Die gelbe Lösung trübt sich und die weiße Li-Verbindung fällt aus. Nach der Filtration wird mit Diethylether und Pentan gewaschen, die Ausbeute beträgt 6.9 g (64%). Eine Lösung von 1.7 g (6.7 mmol) der Li-Verbindung in 80 ml THF wird bei 0 °C zu einer Suspension von 0.8 g (3.3 mmol) Zirconiumtetrachlorid in 10 ml Toluol getropft. Man rührt 3 d bei Raumtemperatur und entfernt die Lösungsmittel anschließend im Vakuum. Aufnehmen des Rückstandes in 20 ml Toluol, Filtration und Kristallisation bei -30 °C ergibt 1.9 g (89%) des Dichlorides **7c**, Schmp. 63 °C. ¹H NMR (Chloroform-*d*₁, 80 MHz, 25 °C): δ 6.36 (t, 4H, Cp), 6.27 (t, 4H, Cp), 1.32 (s, 12H, 4xCH₃), 1.21 (s, 36H, 18xCH₂), 0.85 (t, 6H, CH₃). ¹³C NMR (Chloroform-*d*₁, 75 MHz, 40 °C): Cp: δ 143.6 (s), 116.1 (d), 112.3 (d), 47.0, 31.9, 30.1, 29.6, 29.5, 29.3, 24.4, 22.6 (t, CH₂), 36.5 (s, quart. Alkyl), 27.0 (q, 4x CH₃), 14.0 (q, CH₃)

Bis[η⁵-(1-methylcyclohexyl)cyclopentadienyl]zirconiumdichlorid (7d)

Eine Lösung von 50.0 mmol Methyllithium in 25 ml Ether wird bei 0 °C zu einer etherischen Lösung von 6.5 g (44.5 mmol) Cyclohexylidencyclopentadien getropft. Die gelbe Farbe der Lösung verschwindet und ein weißer Niederschlag von (1-Methylcyclohexyl)cyclopentadienyllithium fällt aus. Die Suspension wird 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt, Filtration und Waschen mit Ether und Pentan ergibt 5.1 g (68%) der Li-Verbindung.

Das Li-Salz **6d** wird in 60 ml THF gelöst und bei 0 °C langsam zu einer Suspension von 3.4 g (14.9 mmol) Zirconiumtetrachlorid in 20 ml Toluol getropft. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel abgezogen, der Niederschlag in Dichlormethan gelöst und filtriert. Kristallisation bei -30 °C ergibt 4.0 g (56%), Schmp. 206 °C, ¹H NMR (Chloroform-*d*₁, 200 MHz, 25 °C): δ 6.43, 6.28 (t, je 4H, Cp), 1.4–1.7 (m, 20H, 10xCH₂), 1.32 (s, 6H, 2xCH₃); ¹³C NMR (Chloroform-*d*₁, 50 MHz, 25 °C): Cp: δ 145.4 (s), 115.9, 112.1 (d), 38.8, 26.0, 22.2 (t, CH₂), 36.5 (s, quart. C), 29.7 (q, CH₃).

Gef.: C, 58.70; H, 7.18. C₂₄H₃₄Cl₂Zr (484.66) ber.: C, 59.48; H, 7.07%.

Bis[η⁵-(1,1-dimethylpentyl)cyclopentadienyl](η⁴-butadien)zirconium (9b)

Festes **7b**, 3.2 g (6.5 mmol), und 1.9 g (8.5 mmol) "Butadien-Magnesium" werden gemischt und auf -78 °C gekühlt. Nun gibt man langsam 50 ml auf -78 °C vorgekühlten Ether dazu und läßt unter Rühren auftauen. Bei -20 °C setzt unter Rotfärbung die Reaktion ein. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 100 ml Pentan aufgenommen und filtriert. Kristallisation bei -80 °C liefert orangefarbene Kristalle, Ausb. 1.7 g (56%), Schmp. 78 °C. ¹H NMR (Toluol-*d*₈, 200 MHz, 25 °C): δ 5.35 (s_{br}, 4H,

Tabelle 6

Daten zur Kristallstrukturanalyse von **7d**^a

Formel	C ₂₄ H ₃₄ Cl ₂ Zr
Molmasse	484.7
Kristallgröße, mm	0.13 × 0.36 × 0.47
Raumgruppe	C2/c
a, Å	23.886(4)
b, Å	6.7129(9)
c, Å	14.128(1)
α	90.0°
β	93.076(8)°
γ	90.0°
V, Å ³	2262.0
Z	4
d _{ber.} , g cm ⁻³	1.42
μ, cm ⁻¹	7.23
Meßtemperatur, °C	20
Strahlung (Mo-K _α) (Å)	0.71069
Meßmethode	θ-2θ
sin θ/λ _{max}	0.65
gemessene Reflexe	5090 [± h ± k + l]
unabhängige Reflexe	2548
beobachtete Reflexe	2176
verfeinerte Parameter	123
Strukturlösung	Schweratommethode
R	0.025
R _w	0.031
Restelektronendichte, eÅ ⁻³	0.43

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53305, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Cp), 4.90 (t, 4H, Cp), 4.85 (m, 2H, Dien), 1.12 (s, 12H, 4xCH₃), 1.0–1.5 (m, 12H, 6xCH₂), 0.85 (t, 6H, 2xCH₃). ¹³C NMR (Toluol-d₈, 50 MHz, 40 °C): δ (*ipso*-C nicht lokalisiert), 113.0 (d, Dien), 103.2 (d, Cp), 101.2 (d, Cp), 51.1 (t, Dien), 47.3 (t, CH₂), 35.3 (s, quart. C), 28.6 (q, 2xCH₃), 27.4 (t, CH₂), 23.8 (t, CH₂), 14.3 (s, CH₃). IR (KBr): 3096, 2955, 2928, 1468, 1361, 1053, 1041, 803, 788 cm⁻¹. MS: *m/z* = 470 (2%, M⁺), 416 (100, M⁺ – C₄H₆), 355 (20), 297 (18).

Gef.: C, 71.45; H, 9.54. C₂₈H₄₄Zr (471.8) ber.: C, 71.27; H, 9.40%.

Bis[η⁵-(1,1-dimethylundecyl)cyclopentadienyl](η⁴-butadien)zirconium (**9c**)

Man mischt 1.3 g (2.0 mmol) festes Metallocendichlorid **7c** und 0.5 g (2.3 mmol) "Butadien-Magnesium", dann gibt man 50 ml auf –78 °C vorgekühlten Ether dazu und läßt auf Raumtemperatur erwärmen, wobei die Lösung sich rot färbt. Nach 2 h Rühren entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 50 ml Toluol auf und filtriert. Kristallisation bei –80 °C ergibt 0.8 g (65%) rote Kristalle, die bei 5 °C schmelzen. ¹H NMR (Toluol-d₈, 200 MHz, 25 °C): δ 5.36 (s_{br}, 4H, Cp), 4.91 (t, 4H, Cp), 4.85 (m, 2H, Dien), 1.25 (s, 36H, 18xCH₂), 1.13 (s, 12H, 4xCH₃), 0.89 (t, 6H, 2xCH₃). ¹³C NMR (Toluol-d₈, 75 MHz, 40 °C): δ 130.0 (s_{br}, *ipso*-Cp), 113.0 (d, Dien), 103.2 (d, Cp), 101.3 (d_{br}, Cp), 51.1 (t, Dien), 47.7,

32.4, 30.9, 30.2, 29.9, 25.1, 23.1 (t, CH₂), 35.3 (s., quart. Alkyl), 28.6 (q, CH₃), 14.3 (q, CH₃).

Gef.: C, 75.80; H, 10.66. C₄₀H₆₈Zr (640.2) ber.: C, 75.04; H, 10.71%.

Bis[η⁵-(1-methylcyclohexyl)cyclopentadienyl](η⁴-butadien)zirconium (9d)

In einem Schlenkgefäß werden 1.9 g (4.5 mmol) des Metallocendichlorides **7d** und 1.3 g (6.0 mmol) "Butadien-Magnesium" trocken gemischt, dann werden 100 ml auf -78°C vorgekühlter Ether zugegeben. Man läßt die graue Suspension langsam auf Raumtemperatur erwärmen, die Farbe ändert sich zu rot. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol gelöst und filtriert. Kristallisation bei -30°C ergibt 1.1 g (58%) rote Kristalle, Schmp. 114°C. ¹H NMR (Toluol-*d*₈, 200 MHz, 25°C): δ 5.38 (s_{br}, 4H, Cp), 4.95 (t, 4H, Cp), 4.86 (m, 2H, Dien), 1.48 (s, 12H, 6xCH₂), 1.20 (s, 6H, 2xCH₃). ¹³C NMR (Toluol-*d*₈, 50 MHz, 25°C): δ (*ipso*-C nicht lokalisiert), 112.8 (d, Dien), 102.2 (d, Cp), 101.1 (d_{br}, Cp), 50.9 (t, Dien), 39.7 (t, CH₂), 35.0 (s, quart. Cyclohexyl), 26.6, 25.1, 22.8 (CH₂).

Gef.: C, 70.38; H, 8.65. C₂₈H₄₀Zr (467.85) ber.: C, 71.88; H, 8.62%.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung und dem Bundesminister für Forschung und Technologie gefördert.

Literatur

- 1 M. Rosenblum und R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5443.
- 2 Siehe z.B. A. Haaland, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 53 (1975) 1, loc. cit. T.A. Albright, P. Hofmann und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7546. K. Schlögl, *Top. Stereochem.*, 1 (1967) 39. C.H. Holm und J.H. Ibers, *J. Chem. Phys.*, 30 (1969) 885. B.E. Mann, C.M. Spencer, B.F. Taylor und P. Yavari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2027, loc. cit. B.E. Mann, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 98. M.K. Makova, E.V. Leonova, J.S. Karimov und N.S. Kochetkova, *J. Organomet. Chem.*, 55 (1973) 185. D.F.R. Gilson, *Can. J. Chem.*, 61 (1983) 737. A. Shaver, A. Eisenberg, K. Yamada, A.J.F. Clark und S. Farrokyzad, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 4154.
- 3 W.D. Luke und A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3241.
- 4 G. Erker, R. Nolte, G. Tainturier und A.L. Rheingold, *Organometallics*, im Druck. Siehe auch: G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Ruffińska, G. Tainturier und G. Gautheron, *Organometallics*, 5 (1986) 1023. G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Nolte, J.L. Petersen, G. Tainturier und B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) C21.
- 5 (a) G. Erker, T. Mühlenbernd, A. Ruffińska und R. Benn, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 507; (b) G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Ruffińska, Y.-H. Tsay und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 336.
- 6 Zusammenfassungen: G. Erker, C. Krüger und G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 1. H. Yasuda, K. Tatsumi und A. Nakamura, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) 120. H. Yasuda und A. Nakamura, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 745.
- 7 K. Ziegler und W. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.*, 511 (1934) 101. K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel und J. Schneider, *ibid.*, 589 (1954) 91. A.N. Nesmeyanov, R.B. Materikova, E.M. Brainina und N.S. Kochetkova, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, (1969) 1220. G. Tainturier, B. Gautheron, P. Renaut und P. Etievant, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 281 (1975) 951. P. Renaut, G. Tainturier und B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 148 (1978) 35.
- 8 B. Thiele und H. Ballhorn, *Liebigs Ann. Chem.*, 348 (1906) 1. W. Freiesleben, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 576.

- 9 P.C. Wailes R.S.P. Coutts und H. Weigold, *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium*, Academic Press, New York, 1974. D.J. Cardin, M.F. Lappert und C.L. Raston, *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*, Wiley, New York, 1986. und dort zitierte Literatur.
- 10 J.L. Petersen und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6422. J. Dugasoy, J. Protas, P. Renaut, B. Gautheron und G. Tainturier, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 167. G. Erker, R. Schlund und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) C4.
- 11 R.A. Howie, G.P. McQuillan und D.W. Thompson, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 149. R.A. Howie, G.P. McQuillan, D.W. Thompson und G.A. Lock, *ibid.*, 303 (1986) 213. G.S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2347. K.-P. Stahl, G. Boche und W. Massa, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 113. A. Antinolo, M.F. Lappert, A. Singh, D.J.W. Winterborn, L.M. Engelhardt, C.L. Raston, A.H. White, A.J. Carty und N.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 1463.
- 12 G. Erker, R. Lecht, F. Sosna, S. Uhl, Y.-H. Tsay, C. Krüger, H. Grondey und R. Benn, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1069.
- 13 G. Erker, W. Frömberg, R. Mynott, B. Gabor und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 456. R. Benn, H. Grondey und G. Erker, *Organometallics*, 7 (1988) 777.
- 14 K. Ziegler, K. Nagel und M. Patheiger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 282 (1955) 345. K. Fujita, J. Ohnuma, H. Yasuda und H. Tani, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) 201. S.S. Wreford und J.F. Whitney, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3918. H. Yasuda, J. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee und A. Nakamura, *Organometallics*, 1 (1982) 388.