

CH-Aktivierungsreaktionen an unverbrückten und verbrückten Zirconocenkomplexen zur Darstellung von Metallacyclen und deren Verwendung in der katalytischen Ethylenpolymerisation

Andrea I. Licht, Katharina J. Schneider, Helmut G. Alt*

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth, Deutschland

Received 28 April 2003; accepted 20 August 2003

Abstract

The reaction of phenylalkyl substituted zirconocenedichloride complexes with two equivalents of *n*-butyllithium gives metallacyclic zirconocene complexes. In this reaction aromatic CH bonds can be activated in unbridged and bridged metallocenedichloride complexes even if the corresponding phenyl rings contain halogen substituents such as fluorine or chlorine. After the activation with methylalumoxane (MAO), all the metallocene complexes prove as attractive catalysts for ethylene polymerization reactions. Because of their Lewis basicity the halogen substituents fluorine or chlorine have a strong influence on the molecular weights of the produced polyethylenes. Metallocene complexes with chloro substituents in the *ortho* positions of the phenyl rings produce bimodal polyethylenes.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von phenylalkylsubstituierten Zirconocendichloridkomplexen mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium führt zu metallacyclischen Zirconocenkomplexen. Dabei gelingt die Aktivierung von aromatischen CH-Bindungen sowohl bei unverbrückten als auch bei verbrückten Metallocendichloridkomplexen, selbst wenn an den jeweiligen Phenylringen Halogensubstituenten wie Fluor oder Chlor gebunden sind. Die Metallocenkomplexe erweisen sich nach der Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO) als attraktive Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation. Die Halogensubstituenten Fluor oder Chlor haben wegen ihres Lewis-basischen Charakters einen starken Einfluss auf das Molekulargewicht des erzeugten Polyethylens. Metallocenkomplexe, die Chlor in *ortho*-Position des Phenylringes besitzen, erzeugen sogar bimodale Polyethylene.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Metallacycles; Zirconocene complexes; Catalysis; Ethylene polymerization; Bimodal polyethylene

1. Einführung

Das enorme Potential der Metallocenkomplexe in der katalytischen Olefinpolymerisation beruht einerseits auf dem Einsatz des Cokatalysators Methylaluminoxan (MAO) [1], andererseits auf der Variierbarkeit der Ligandsphäre, die ein "Maßschneidern" des Katalysatorsystems ermöglicht. Von den Metallen der vierten

Gruppe hat sich besonders Zirconium als Zentralmetall der Metallocenkatalysatoren bewährt, die unverbrückt oder verbrückt zur homogenen Polymerisation eingesetzt werden [2–19].

Durch Umwandlung von Zirconocendichloridkomplexen in metallacyclische Zirconocenkomplexe lässt sich das Polymerisationsverhalten zusätzlich beeinflussen. Dies wurde in unserer Arbeitsgruppe in unterschiedlicher Art und Weise bereits erfolgreich durchgeführt [20–26]. Neben der Steigerung der Polymerisationsaktivität der Metallocenkomplexe [25] bieten solche Metallacyclen auch den Vorteil der Selbstimmobilisierung [20–22].

* Corresponding author. Tel.: +49-921-552-555; fax: + 49-921-552-157.

E-mail address: helmut.alt@uni-bayreuth.de (H.G. Alt).

Im Rahmen dieser Untersuchung sollte nun geklärt werden, inwieweit Halogensubstituenten eine Cyclometallierungsreaktion beeinflussen und wie sich der elektronegative Charakter der Halogene auf das Polymerisationsverhalten der aktivierten Zirconocenkomplexe auswirkt.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese der substituierten Cyclopentadienderivate **1a,b–9a,b**

Substituierte Cyclopentadienderivate lassen sich in flüssigem Ammoniak bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch Umsetzung von Cyclopentadienylnatrium [27] mit Alkenyl-, Alkyl- und Phenylalkylhalogenderivaten darstellen. Aufgrund der tiefen Reaktionstemperatur entsteht ausschließlich das monosubstituierte Produkt in sehr guten Ausbeuten [28].

Bei der Reaktion entstehen zwei Isomere a und b, die sich in der Lage der Doppelbindungen im Cyclopentadienring unterscheiden (Fig. 1).

Mit Hilfe von Phenylalkylbromiden wurden folgende Cyclopentadienderivate hergestellt (Fig. 2).

2.2. Synthese der unverbrückten, symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Metallocendichloridkomplexe **10–24**

Die Synthese von unverbrückten, symmetrisch substituierten Metallocendichloridkomplexen erfolgt durch Umsetzung von zwei Äquivalenten des entsprechend substituierten Cyclopentadienylanions mit einem Äquivalent Zirconiumtetrachlorid in Diethylether [29–33]. Durch Reaktion eines Äquivalents des monolithierten Liganden mit einem Äquivalent Indenylzirconiumtrichlorid anstelle von Zirconiumtetrachlorid können die entsprechenden unsymmetrischen Metallocendichloridkomplexe dargestellt werden [34] (Fig. 3).

Folgende unverbrückte Metallocendichloridkomplexe wurden auf diese Weise synthetisiert (Fig. 4).

2.3. Synthese der substituierten, Si-verbrückten Ligandvorstufen **29a,b–32a,b**

Fluorenyldialkylchlorsilan [35], bzw. das Indenylanalogon dienen als Ausgangsverbindungen zur Synthese

von substituierten, Si-verbrückten Ligandvorstufen. Ihre Synthese gelingt durch die Umsetzung von Fluorenyllithium bzw. Indenyllithium mit einem Überschuss an Dichlordimethylsilan. Die Edukte werden zuerst in Pentan suspendiert und dann wird bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam Ether zugegeben. Dadurch wird die Löslichkeit des Lithiumsalzes erhöht und die Reaktion induziert. Eine doppelte Substitution wird durch die relative Schwerlöslichkeit des Lithiumsalzes und den Überschuss an Dialkyldichlorsilan verhindert (Fig. 5).

Die Umsetzung dieser fluorenylsubstituierten Dialkylchlorsilanderivate mit substituierten Cyclopentadienylanionen oder mit substituierten Indenylanionen in Tetrahydrofuran ergeben die entsprechenden Si-verbrückten Ligandvorstufen (Fig. 6).

Folgende Si-verbrückte Ligandvorstufen wurden auf diese Weise hergestellt (Fig. 7).

2.4. Synthese der Si-verbrückten Metallocendichloridkomplexe **33–36**

Die Synthese der Si-verbrückten Metallocendichloridkomplexe erfolgte nach bekannter Vorschrift [36]. Die verbrückte Ligandvorstufe wird in Diethylether mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium umgesetzt und dann das gebildete Dianion mit einem Äquivalent Zirconiumtetrachlorid zur Reaktion gebracht (Figs. 8 and 9).

2.5. Synthese der metallacyclischen Zirconocenkomplexe

Die Synthese von Metallacyclen, die am aromatischen Liganden einen Substituenten mit einer σ -Bindung zum Zentralmetall haben, wurde von unserer Arbeitsgruppe bereits mehrfach beschrieben [20–26]. Die Umsetzung von substituierten Zirconocendichloridkomplexen mit *n*-Butyllithium führt zu solchen metallacyclischen Zirconocenkomplexen. Neben ω -alkenyl- wurden auch phenylalkylsubstituierte Zirconocendichloridkomplexe erfolgreich zu Metallacyclen umgewandelt [24–26,37]. Die bisher beschriebenen Metallacyclen besitzen bis auf eine Ausnahme keine halogenfunktionalisierten Substituenten, und ansa Metallacyclen fehlen völlig. Da diese strukturellen Unterschiede des Ligandensystems jedoch einen wichtigen Einfluss auf die Cyclometallierbarkeit und die Eigenschaften der entstehenden Metallacyclen bei der katalytischen Ethylenpolymerisation ausüben (siehe Section 2.7.1), lohnt es sich diese Metallocenkom-

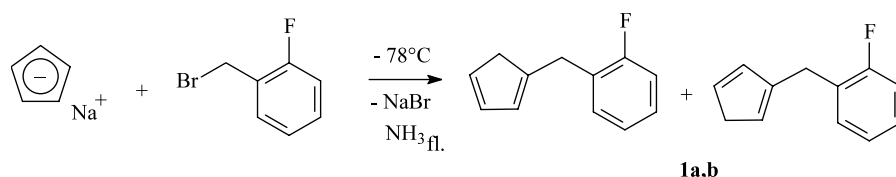


Fig. 1. Synthese von (2-Fluor-benzyl)-cyclopentadien; Isomere **1a,b**.

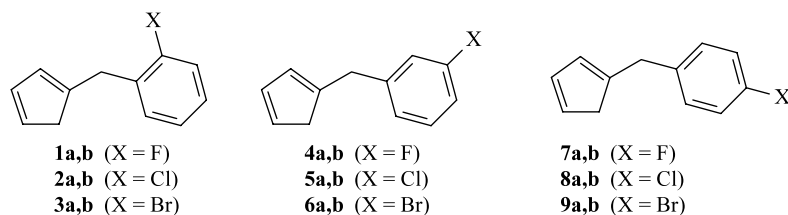


Fig. 2. Übersicht über die Cyclopentadienderivate **1a,b–9a,b** (abgebildet ist jeweils nur ein Isomer; NMR-Daten in Table 2).

plexe näher auf ihre Cyclometallierbarkeit zu untersuchen.

Bei der Umsetzung der halogenfunktionalisierten bzw. verbrückten, phenylalkylsubstituierten Zirconocendichloridkomplexe mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium wird bei einem Teil dieser Verbindungen durch eine aromatische CH-Aktivierung und eine intramolekulare Wasserstoffübertragung der jeweilige metallacyclische Zirconocenkomplex gebildet (Fig. 10). Aufgrund der ausführlichen Diskussion des Reaktionsverlaufes in früheren Publikationen [25,37] wird hier nur kurz auf die wichtigsten Zwischenschritte der Reaktion eingegangen.

Intermediär entsteht bei dieser Reaktion ein Zirconocendibutylkomplex, der in Lösung bei tiefen Temperaturen ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) einige Minuten stabil ist und dessen unsubstituierte Stammverbindung spektroskopisch charakterisiert wurde [38,39]. Der Dibutylkomplex eliminiert infolge einer β -H-Verschiebung *n*-Butan [40,41] und es kommt zur Bildung eines reaktiven (η^2 -Buten)komplexes, welcher aufgrund einer aromatischen CH-Aktivierungsreaktion zum Metallacyclus weiterreagiert.

Werden halogenfunktionalisierte, phenylmethylsubstituierte Zirconocendichloridkomplexe in dieser Weise umgesetzt, so reagieren nur die Metallocenkomplexe mit Fluor- und Chlorsubstituenten zu den entsprechenden Metallacyclen. Bei Metallocenkomplexen mit Bromsub-

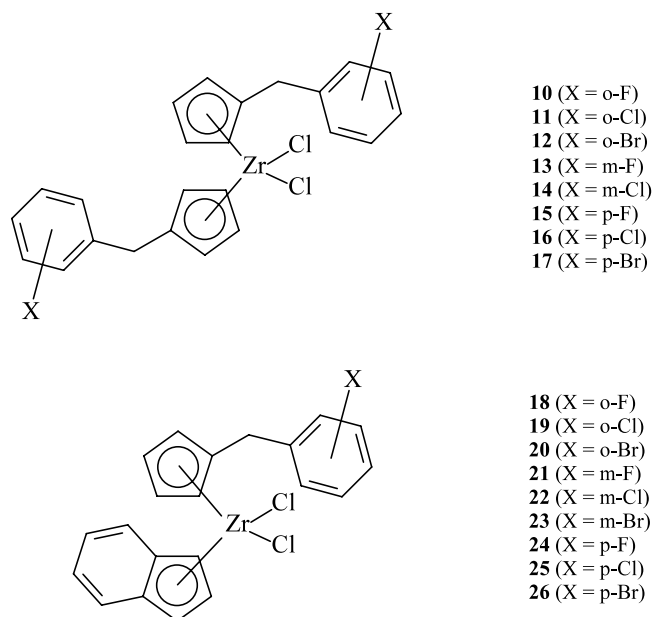


Fig. 4. Übersicht über die Metallocendichloridkomplexe **10–26** (NMR-Daten in Table 3).

stituenten kommt es partiell zur Substitution des Broms durch Butyl und es entstehen aufgrund dieser Nebenreaktion bisher nicht identifizierte Stoffgemische (Bindungsenthalpien in kJ mol^{-1} [42]: C–F: 489; C–Cl: 339;

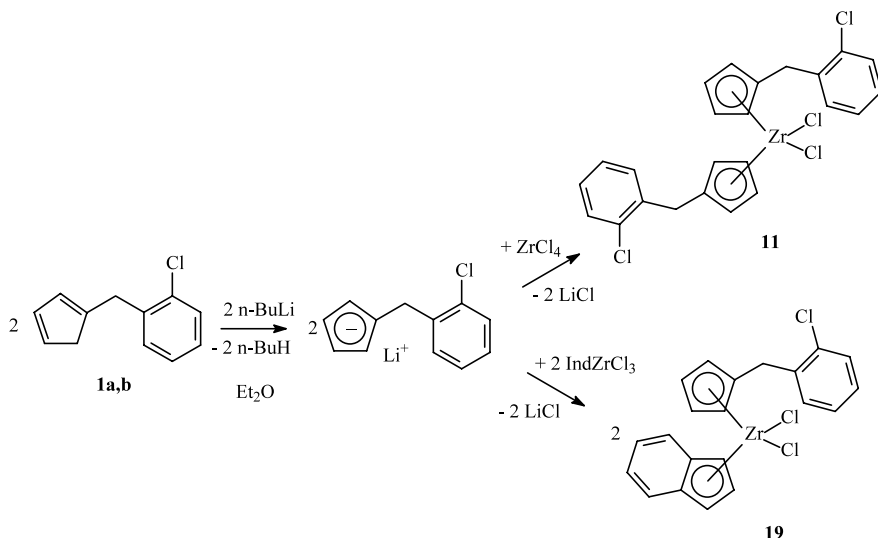


Fig. 3. Synthese von symmetrisch bzw. unsymmetrisch substituierten Zirconocendichlorid-komplexen.

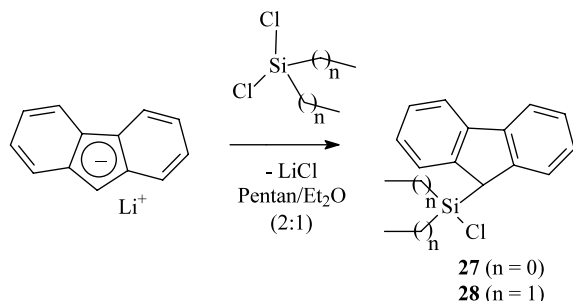


Fig. 5. Darstellung der fluorenylsubstituierten Dimethyl- und Diethylchlorosilanderivate **27** und **28**.

C–Br: 285). Während von den gemischt substituierten Metallocendichloridkomplexen mit Fluor- und Chlor-substituenten alle in die entsprechenden Metallacyklen überführbar sind, gelingt dies bei symmetrischen Komplexen nur für den 2-chlorfunktionalisierten Metallocendichloridkomplex **11**. Dass nur ein Teil der doppelt halogenfunktionalisierten Metallocendichloridkomplexe cyclisierbar ist, könnte auf eine direkte elektronische Wechselwirkung der beiden elektronegativen Halogene mit dem Zentralmetall oder auf eine indirekte Wechselwirkung dieser Halogenatome, über eine Veränderung der Elektronendichteverteilung der Phenylringe, zurückzuführen sein (Fig. 11).

Nicht elektronische Wechselwirkungen von Halogen-substituenten, sondern die starre Fixierung des verbrückten Liganden an das Zirconium ist wahrscheinlich der Grund für das Ausbleiben der CH-Aktivierungsreaktion bei einem Teil der verbrückten Metallocenkomplexe. Phenylalkylsubstituenten mit bestimmten Spacerkettenlängen können offenbar keine Wechselwirkung mit den unbesetzten d-Orbitalen des Zirconiums eingehen. So gelingt die Synthese der entsprechenden Metallacyklen nur bei Si-verbrückten Zirconocendichloridkomplexen mit einem C₁ bzw. C₂-Spacer nicht aber mit einem C₃-Spacer (Fig. 12).

2.6. Spektroskopische Charakterisierung des Metallacyclus **37**

Im Folgenden werden die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des Metallacyclus **37** beispielhaft diskutiert. Die

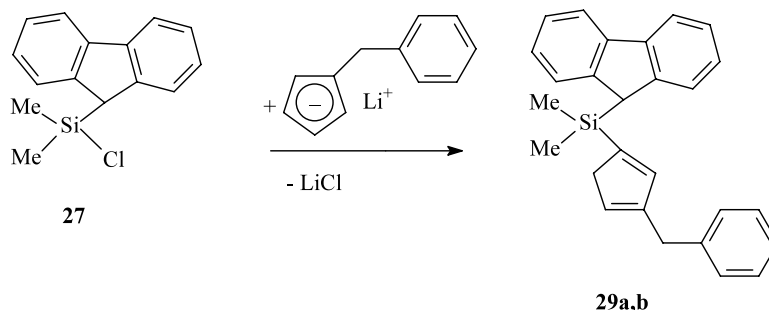


Fig. 6. Synthese der Si-verbrückten Ligandvorstufe **29a,b** (abgebildet ist nur ein Isomer).

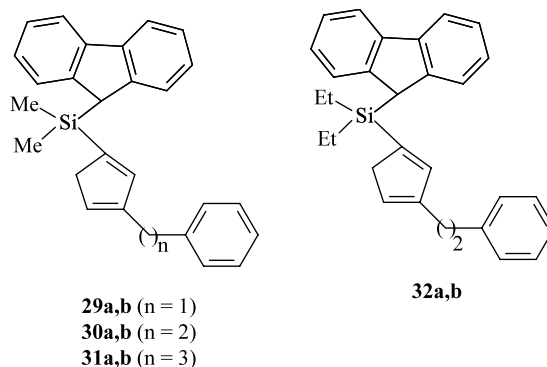


Fig. 7. über die Si-verbrückten Ligandvorstufen **29a,b–32a,b** (abgebildet ist jeweils nur ein Isomer; NMR-Daten in Table 4).

gezeigten Aufspaltungsmuster sind charakteristisch für die Asymmetrie der Metallacyklen, welche aufgrund der Cyclometallierung resultiert.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **37** (Fig. 13) ergeben die Protonen H17 und H20 des Benzorings im aromatischen Bereich des Indenylliganden zwei Dubletts bei $\delta = 7.47$ und 7.44 ppm ($^4J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz). Die weiteren Protonen des Benzorings und die drei Protonen des Phenylrings sind im Bereich von $\delta = 7.07$ – 6.76 ppm zu finden. Die Protonen des Indenylfünfringes liefern Multipletts bei $\delta = 6.05$ (2H) und bei 5.73 ppm, während die vier Cyclopentadienylprotonen Resonanzsignale bei $\delta = 6.20$, 5.60 , 5.03 und 4.82 ppm zeigen.

Die beiden Protonen des Methylenspacers sind diastereotop und erscheinen als zwei Dubletts bei $\delta = 4.10$ und 3.70 ppm mit einer vicinalen Kopplung von 17.4 Hz.

Die aliphatischen Resonanzsignale des Butylliganden sind als Multipletts bei $\delta = 1.27$ und 1.09 und als Tripletts bei 0.85 ppm ($^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz) zu finden. Die zum Zentralmetall gebundene Methylengruppe des Butylliganden ergibt zwei typische, hochfeldverschobene Multipletts bei $\delta = 0.00$ und -0.51 ppm (H22a, H22b).

Im ¹³C-NMR-Spektrum des Metallacyclus **37** (Fig. 14) zeigen die sechs quartären Kohlenstoffatome Resonanzsignale bei $\delta = 185.9$, 160.9 und 137.0 ppm, wobei die beiden tieffeldverschobenen Resonanzsignale typisch für direkt am Zirconium gebundene Phenylringe sind. Die tertiären Kohlenstoffsignale des Indenylliganden

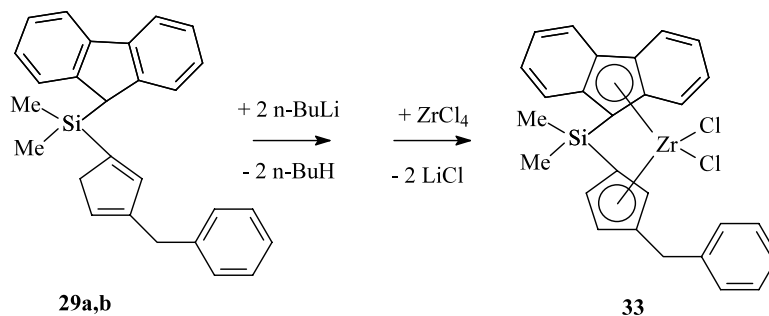


Fig. 8. Synthese des Si-verbrückten Metallocendichloridkomplexes 33.

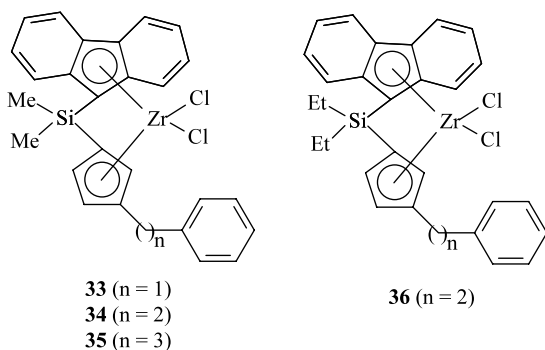


Fig. 9. Übersicht über die dargestellten, Si-verbrückten Metallocendichloridkomplexe 33–36 (NMR-Daten in Table 5)

und des Cyclopentadienylliganden ergeben ebenso wie die zugehörigen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum separate Resonanzsignale im Bereich von $\delta = 134\text{--}97$ ppm.

Im aliphatischen Bereich ergibt das Resonanzsignal des Methylenspacers ein Resonanzsignal bei $\delta = 36.2$ ppm. Die direkt am Zentralmetall gebundene Methyl-

gruppe ist bei $\delta = 63.9$ ppm zu finden, während die restlichen aliphatischen Resonanzsignale der beiden Methylengruppen und der Methylgruppe des Butylliganden bei $\delta = 36.2, 30.2$ und 14.2 ppm detektierbar sind.

2.7. Polymerisation von Ethylen

Die dargestellten Metallocenkomplexe sind als Vorstufen für die homogene Polymerisation von Ethylen geeignet. Die Aktivierung erfolgte durch Zugabe eines 3000-fachen, molaren Überschusses an Methylaluminoxan (MAO), wobei die Bildung des aktiven Katalysators an der Farbänderung zu erkennen war.

Die Polymerisationsaktivitäten der aktivierten Metallocenkomplexe, das Zahlenmittel des Molekulargewichtes \bar{M}_n , das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes \bar{M}_w und der Polydispersitätsindex \bar{D} der erhaltenen Polymeren sind in Table 1 wiedergegeben.

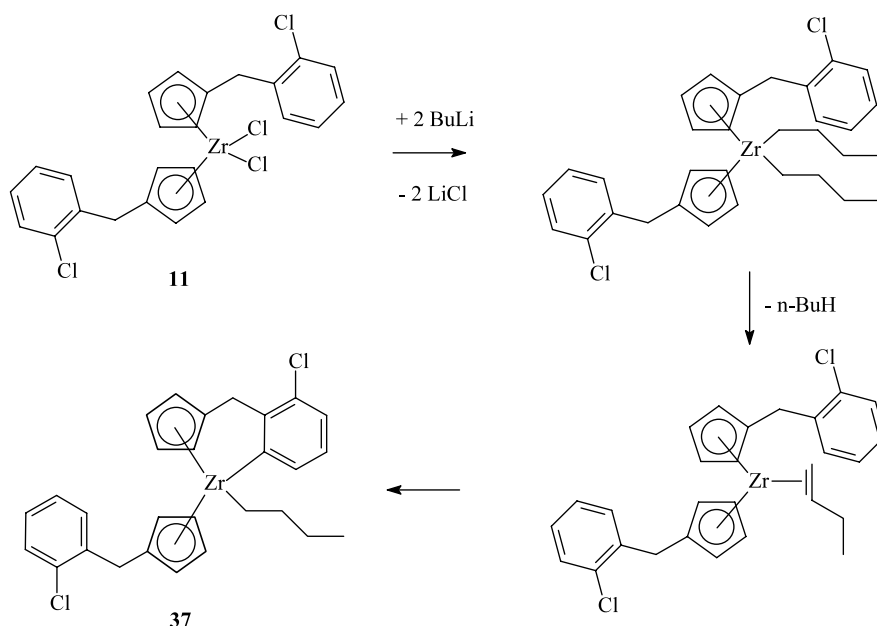


Fig. 10. Reaktionsschema zur Bildung eines Metallacyclus aus einem substituierten Metallocendichloridkomplex

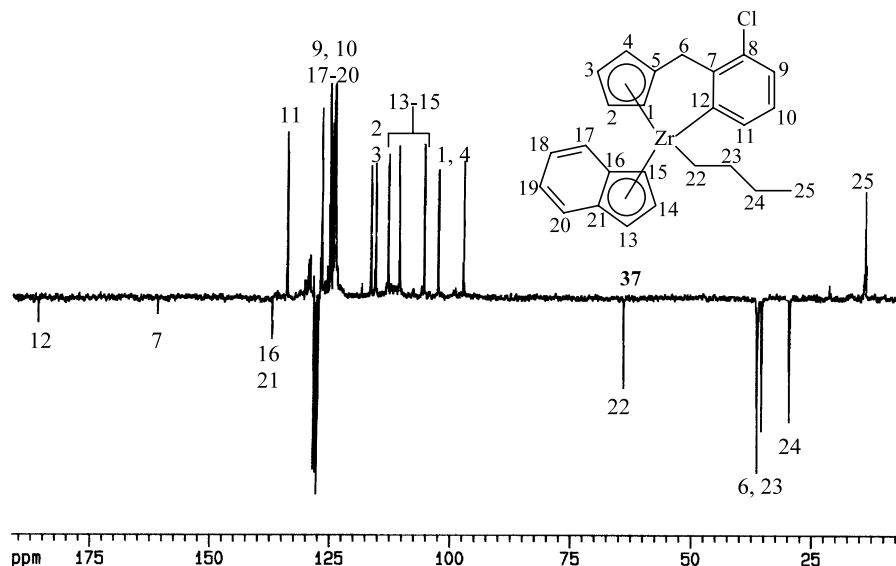


Fig. 14. *J*-mod. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Metallocenkomplexes **37** (in C_6D_6 , 25°C); S = Solvens Benzol- d_6 .

(Bis[(phenylmethyl)cyclopentadienyl]zirconiumdichlorid und dem entsprechenden Metallacyclus: 140 000 und 790 000 [g PE/g Zr h]; (Phenylmethyl)cyclopentadienyl-(indenyl)zirconiumdichlorid und entsprechender Metallacyclus: 2 890 000 und 2 830 000 [g PE/g Zr h] [56]). Dabei sind die Bis(cyclopentadienyl)metallocenkomplexe **10**, **11** und **37** mit zwei Halogensubstituenten inaktiver als die (Cyclopentadienyl)(indenyl)metallocenkomplexe **18**, **19**, **38** und **39** mit nur einem Halogensubstituenten, was auf einen additiven negativen Effekt der Halogene hinweist. Durch die Cyclometallierung wird der aktivitätsmindernde Einfluss der Halogensubstituenten verringert, was vermutlich auf die Fixierung des Substituenten des Metallacyclus an die Polymerkette zurückzuführen ist. Hierdurch wird der Substituent aus der räumlichen Nähe des aktiven Zentrums herausgedreht und der Halogensubstituent kann nicht mehr mit dem Zentralmetall wechselwirken (siehe Fig. 18). Der Effekt ist bei den unsymmetrischen Metallacyclen **38** und **39** wesentlich stärker als beim Metallacyclus **37**, bei dem der Halogensubstituent des zweiten (Chlorphenyl)methylsubstituenten in die räumliche Nähe zum Zirconium gelangen kann.

Auf die Molekulargewichte der Polyethylene, die mit den halogenphenylsubstituierten Metallocenkomplexen **10**, **11**, **18** und **19** bzw. den entsprechenden Metallacyclen **37**–**39** erzeugt wurden, haben die Halogensubstituenten ebenfalls einen zum Teil sehr starken Einfluss.

Die Molekulargewichte \bar{M}_n der Polyethylene, die mit den fluorsubstituierten Metallocenkomplexen **10**, **18** und **38** erzeugt wurden, liegen bei $148\,000\text{ g mol}^{-1}$ für den *ortho*-substituierten Bis(cyclopentadienyl)komplex **10** und bei $210\,000$ bzw. $261\,000\text{ g mol}^{-1}$ für die beiden orthosubstituierten Indenyl(cyclopentadienyl)komplexe **18** bzw. **38**. Sie sind damit niedriger als die bei den *meta*-

und *para*-substituierten Analoga, welche bei etwa $300\,000$ (substituierte Bis(cyclopentadienyl)komplexe **13** und **15**) bzw. $380\,000\text{ g mol}^{-1}$ (substituierte Indenyl(cyclopentadienyl)komplexe **21** und **24**) liegen (siehe Table 1). Die Fluorsubstituenten in Orthoposition des Phenylringes führen aufgrund ihrer Wechselwirkung mit dem Zentralmetall zur Erzeugung von niedermolekularem Polyethylen mit einer monomodalen Molekulargewichtsverteilung.

Die chloresubstituierten Metallocenkomplexe **11**, **19** und **37** erzeugen hingegen Polyethylene mit bimodaler Molekulargewichtsverteilung. Um die Bimodalität der Molekulargewichtsverteilung zu verdeutlichen, sind die HT-Gelpermeations-Chromatogramme der Polyethylene der dichlorfunktionalisierten Metallocenkomplexe **11** und **37** in Fig. 16 und der monochlorfunktionalisierten Metallocenkomplexe **19** und **39** in Fig. 17 wiedergegeben.

Die dichlorfunktionalisierten Metallocenkomplexe **11** und **37** erzeugen dabei Polyethylene, bei denen die Maxima der beiden Polymerkomponenten deutlich voneinander getrennt sind. Für beide Metallocenkomplexe liegen die Maxima für die niedermolekulare Komponente (ca. $20\,000\text{ g mol}^{-1}$) und für die hochmolekulare Komponente (ca. $1\,000\,000\text{ g mol}^{-1}$) im gleichen Molekulargewichtsbereich, lediglich der prozentuale Anteil der einzelnen Fraktionen ist unterschiedlich. Der Metallocendichloridkomplex **11** erzeugt ein Polyethylen, bei dem die niedermolekulare Komponente die Hauptfraktion bildet, während der Anteil der niedermolekularen und der hochmolekularen Komponente im Polyethylen des Metallacyclus **37** vergleichbar ist (Fig. 16).

Bei den unsymmetrischen, monochlorfunktionalisierten Metallocenkomplexen **19** und **39** erzeugt nur der

Table 1
 Übersicht über die homogenen Ethylenpolymerisationen ^a und die polymeranalytischen Ergebnisse

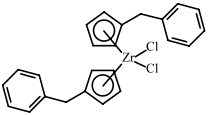
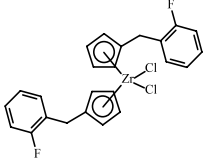
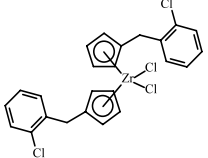
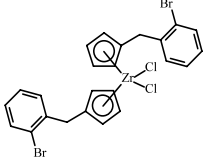
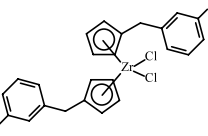
Katalysatorvorstufe	Aktivität ^{b)} $\frac{\text{g PE}}{\text{g Zr} \cdot \text{h}}$	HT-GPC \overline{M}_n [kg/mol] \overline{M}_w [kg/mol] \overline{D} ^{c)}
 Zum Vergleich [22]	140200	340 n.b n.b
 10	11200	148 340 2.3
 11	23700	7 143 20.0
 12	55800	540 1176 2.2
 13	800000	293 1197 4.1

Table 1 (Continued)

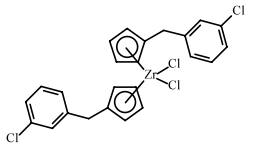
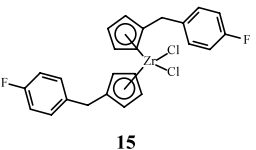
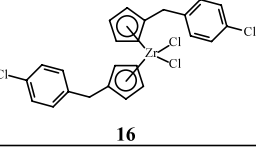
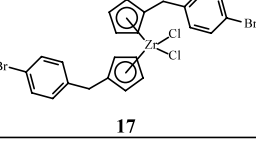
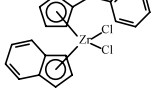
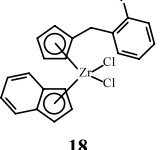
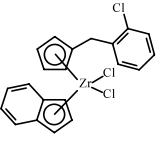
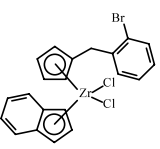
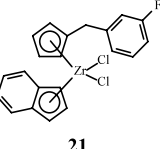
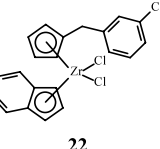
 <p>14</p>	829500	497 1390 2.8
 <p>15</p>	945000	309 986 3.2
 <p>16</p>	1083500	308 763 2.5
 <p>17</p>	694000	344 853 2.5
 <p>Zum Vergleich [22]</p>	2887800	500 n.b n.b
 <p>18</p>	217000	210 496 2.4
 <p>19</p>	73300	164 1354 8.3
 <p>20</p>	233000	564 1340 2.4
 <p>21</p>	718000	398 1249 3.1
 <p>22</p>	1279600	583 1808 3.1

Table 1 (Continued)

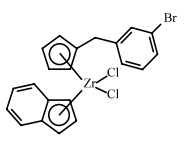
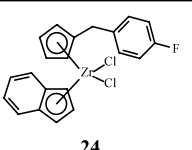
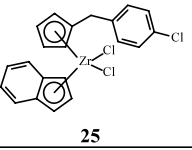
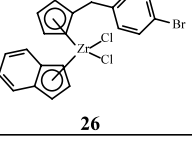
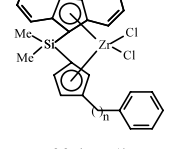
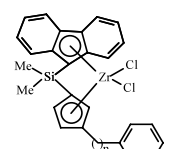
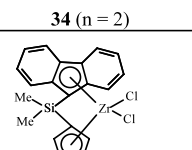
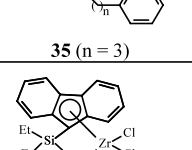
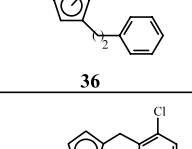
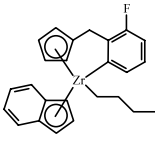
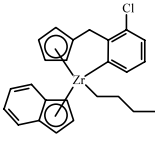
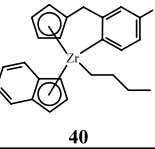
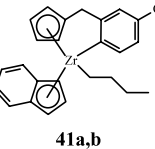
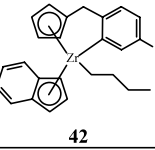
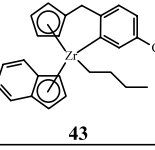
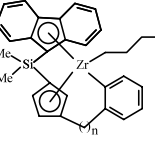
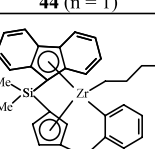
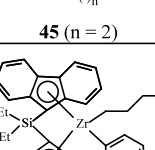
 <p>23</p>	1590000	499 1467 2.9
 <p>24</p>	2165000	372 1388 3.7
 <p>25</p>	661100	465 1106 2.4
 <p>26</p>	508000	500 1336 2.7
 <p>33 (n = 1)</p>	248300	316 2528 8.0
 <p>34 (n = 2)</p>	403900	460 5030 10.9
 <p>35 (n = 3)</p>	411100	500 3250 6.5
 <p>36</p>	207400	256 1337 5.2
 <p>37</p>	31600	13 579 44.0

Table 1 (Continued)

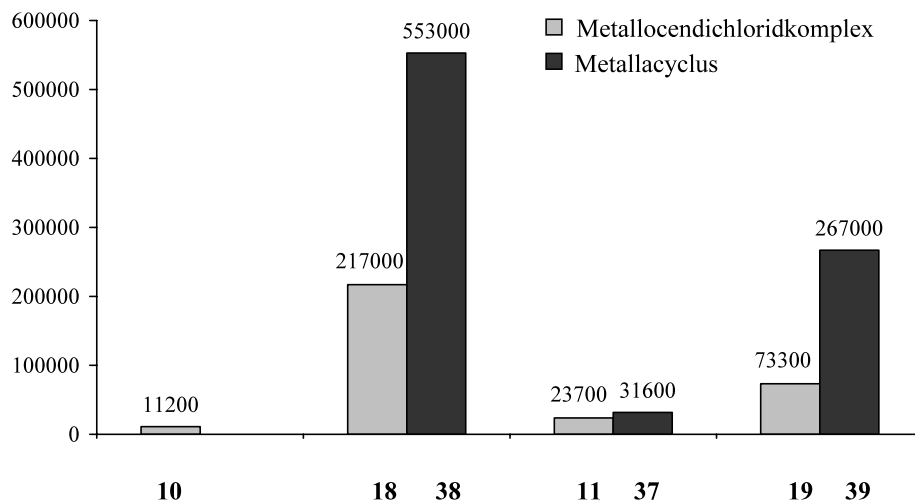
 <p>38</p>	553000	261 878 3.3
 <p>39</p>	267000	464 1320 2.8
 <p>40</p>	308000	409 1530 3.7
 <p>41a,b</p>	1330000	455 1416 3.1
 <p>42</p>	1282000	396 1168 2.9
 <p>43</p>	1157600	459 1350 2.8
 <p>44 (n = 1)</p>	45000	n.b.
 <p>45 (n = 2)</p>	390600	179 2053 11.5
 <p>46</p>	123600	205 924 4.5

^{a)} $T_p = 60^\circ\text{C}$; Lösungsmittel: 500 ml n-Pentan; 10 bar Ethylendruck.

^{b)} $[\text{M}]/[\text{Al}] = 1:3000$.

^{c)} $\bar{D} = \bar{M}_w : \bar{M}_n$

n.b. = nicht bestimmt



a) Homogene Polymerisation in n-Pentan bei 60°C nach der Aktivierung mit MAO (Zr:Al = 1:3000).

Fig. 15. der Polymerisationsaktivitäten der halogenphenylsubstituierten Metallocenkomplexe **10**, **11**, **18** und **19** mit den Aktivitäten der entsprechenden Metallacyklen **37–39**.

Metallocendichloridkomplex **19** ein Polyethylen, welches einen geringen Anteil der niedermolekularen Komponente enthält (Fig. 17).

Um das Verhalten dieser beiden Komplextypen zu verstehen, ist es nötig, die Wechselwirkungsmöglichkeit der Chlorsubstituenten mit dem Zentralmetall zu diskutieren. Im Schema der Fig. 18 sind verschiedene räumliche Positionen des (Chlorphenyl)methylsubstituenten gezeigt, die durch eine Rotation an der Methylengruppe bzw. am quartären Phenylkohlenstoffatom eingenommen werden können. Nur beim Rotameren **B** ermöglicht die räumliche Nähe eine direkte Wechselwirkung mit dem Zirconium und somit kann der lewisbasierte Chlorsubstituent auf das Polymerisations-

ionsverhalten des Katalysators Einfluss nehmen. Bei den Rotameren **A** und **C** hingegen ist wegen des großen Abstandes des Chlorsubstituenten zum Zirconium kaum eine Wechselwirkung möglich. Dies gilt bei *meta*- bzw. *para*-chlorsubstituierten Metallocen-komplexen sogar für das Rotamere **B**.

Aus diesen Gründen erzeugt der Metallocendichloridkomplex **11** vorwiegend niedermolekulares Polyethylen, da er zwei Chlorsubstituenten besitzt, die auf das Zentralmetall einwirken können. Bei dem abgeleiteten Metallacyclus **37** wird infolge der Fixierung eines (Halogenphenyl)methylsubstituenten an eine Polymerkette der Chlorsubstituent vom Zentralmetall entfernt. Es kann nur noch der Chlorsubstituent des zweiten π -

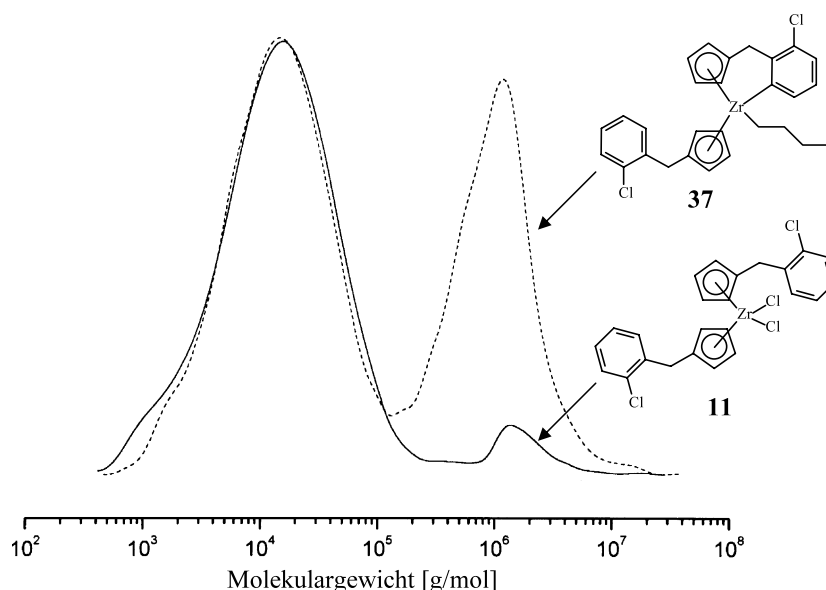


Fig. 16. HT-GPC-Diagramme der mit **11** und **37** erhaltenen Polyethylene.

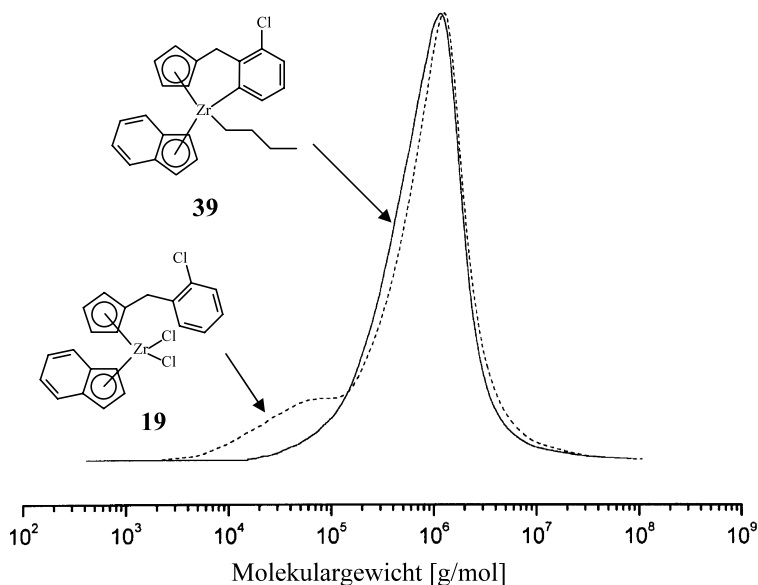


Fig. 17. HT-GPC-Diagramme der mit **19** und **39** erhaltenen Polyethylene.

Liganden mit dem Zirconium wechselwirken. Dies führt dazu, dass der relative Anteil der niedermolekularen Fraktion zurückgeht und der Anteil an höhermolekularer Fraktion sich erhöht.

Für die monochlorfunktionalisierten Metallocenkomplexe **19** und **39** können analoge Schlussfolgerungen gezogen werden. Der Metallocendichloridkomplex **19** erzeugt ein Polyethylen mit einem gewissen Anteil an niedermolekularer Fraktion, während der entsprechende Metallacyclus **39** nur monomodales, höhermolekulares Polyethylen bildet. Der Ersatz eines (chlorphenyl)methylsubstituierten Cyclopentadienylliganden durch einen Indenylliganden führt dazu, dass der unsymmetrische Metallocendichloridkomplex **19** einen viel geringeren Anteil an niedermolekularem Polyethylen erzeugt als der symmetrische Metallocendichloridkomplex **11**. Der Austausch des π -Liganden führt beim monochlorsubstituierten Metallacyclus **39** zur Bildung eines monomodalen Polyethylens, während der dichlorsubstituierte Metallacyclus **37** ein bimodales Polyethylen

mit zwei fast gleichen Anteilen der beiden Komponenten produziert.

Zusammenfassend lässt sich für die halogensubstituierten Metallocenkomplexe sagen, dass sowohl Fluor- als auch Chlorsubstituenten in Orthoposition des Phenylsubstituenten die Polymerisationsaktivität zum Teil stark reduzieren. Das Gleiche gilt auch für die Molekulargewichte der damit produzierten Polyethylene. Metallocenkomplexe mit Chlorsubstituenten erzeugen bimodale Polyethylene. Fluor- und Chlorsubstituenten bewirken somit eine erhöhte Kettenabbruchwahrscheinlichkeit.

3. Experimentelles

3.1. NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der NMR-Spektren standen die Spektrometer Bruker ARX 250 und Bruker DRX 500

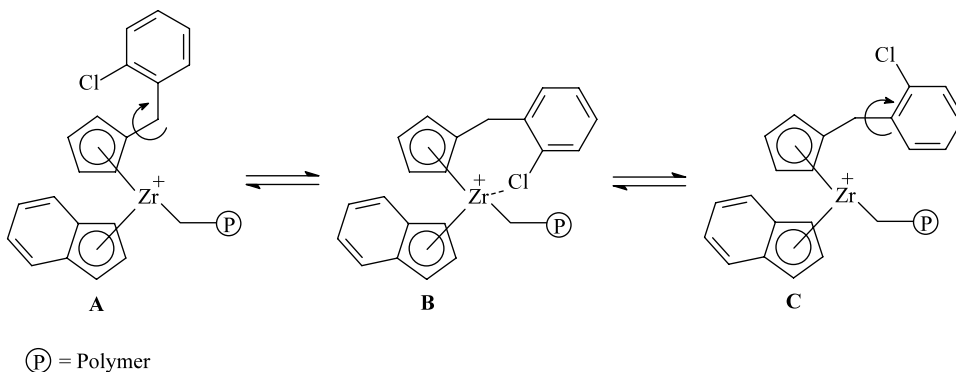


Fig. 18. Schema zur Wechselwirkungsmöglichkeit zwischen dem Chlorsubstituenten und dem Zentralmetall bei verschiedenen Rotameren von halogenfunktionalisierten Metallocenkomplexen.

Table 2

NMR- und GC-Daten der substituierten Cyclopentadienderivate **1a,b–9a,b** (jeweils nur ein Isomer abgebildet)

	¹ H-NMR ^a [J(H,H) in Hz]	¹³ C-NMR ^b	GC ^c (min)
1a,b	7.25–7.12 (m, 4H), 7.11–6.97 (m, 4H), 6.48 (m, 2H), 6.29 (m, 1H), 6.12 (m, 1H), 5.95 (m, 2H), 3.75 (m, 4H), 2.96 (m, 2H), 2.89 (m, 2H)	(C _q): 163.0, 159.2, 146.9, 145.3, 144.6; (CH): 134.5, 134.2, 132.4, 131.5, 131.1, 131.0, 128.4, 127.9, 127.8, 124.1, 115.5, 115.1; (CH ₂): 43.3, 42.2, 30.6, 29.2	16.70
2a,b	7.38 (m, 2H), 7.30–7.08 (m, 6H), 6.48 (m, 2H), 6.20 (m, 1H), 6.05 (m, 1H), 5.95 (m, 2H), 3.90 (m, 2H), 3.88 (m, 2H), 3.00 (s, 2H), 2.93 (s, 2H)	(C _q): 147.2, 145.3, 138.4; (CH): 134.6, 134.2, 132.5, 131.6, 131.3, 131.2, 130.9, 129.6, 128.8, 128.3, 127.6, 126.9; (CH ₂): 43.4, 41.5, 34.8, 33.9	21.06
3a,b	7.64 (m, 2H), 7.27–7.13 (m, 6H), 6.98 (m, 2H), 6.63 (m, 2H), 6.51 (m, 1H), 6.32 (m, 1H), 6.25 (m, 1H), 6.03 (m, 1H), 3.99 (s, 4H), 2.97 (s, 4H)	(C _q): 147.1, 145.6, 139.8; (CH): 134.4, 134.0, 132.8, 132.7, 132.6, 132.3, 131.4, 130.0, 128.6, 128.3; (CH ₂): 43.3, 41.3, 37.4, 33.9	23.09
4a,b	7.33 (m, 2H), 7.17–6.93 (m, 6H), 6.54 (m, 2H), 6.42 (m, 1H), 6.31 (m, 1H), 6.16 (m, 2H), 3.79 (m, 4H), 3.10 (s, 2H), 2.97 (s, 2H)	(C _q): 170.3, 164.2, 156.0, 150.3, 146.1; (CH): 134.3, 132.4, 131.8, 130.5, 129.9, 129.7, 128.6, 124.5, 115.8, 115.6, 113.2, 112.8; (CH ₂): 43.9, 41.4, 37.2, 34.0	16.76
5a,b	7.39–7.14 (m, 8H), 6.53 (m, 2H), 6.41 (m, 1H), 6.26 (m, 1H), 6.14 (m, 2H), 3.81 (m, 4H), 3.09 (s, 2H), 2.96 (s, 2H)	(C _q): 147.3, 145.1, 142.4, 134.3; (CH): 134.4, 132.4, 131.6, 129.7, 129.1, 129.0, 128.7, 128.1, 127.2, 127.0, 126.3; (CH ₂): 43.1, 41.5, 37.1, 36.1	21.50
6a,b	7.33–7.01 (m, 8H), 6.37 (m, 2H), 6.18 (m, 1H), 6.05 (m, 1H), 5.97 (m, 2H), 3.62 (m, 4H), 2.93 (s, 2H), 2.79 (s, 2H)	(C _q): 147.0, 145.7, 141.4, 122.6; (CH): 134.4, 134.3, 131.9, 131.8, 130.0, 129.2, 127.6, 127.5; (CH ₂): 43.1, 41.5, 37.1, 36.1	23.57
7a,b	7.28–7.13 (m, 4H), 7.12–6.97 (m, 4H), 6.49 (m, 2H), 6.34 (m, 1H), 6.23 (m, 1H), 6.08 (m, 2H), 3.75 (m, 4H), 3.05 (s, 2H), 2.91 (s, 2H)	(C _q): 163.4, 159.6, 148.3, 144.1, 141.4; (CH): 134.4, 134.3, 132.4, 131.6, 130.3, 130.2, 130.1, 128.2, 127.7, 115.3, 115.0; (CH ₂): 43.0, 41.4, 36.6, 35.6	16.82
8a,b	7.35–7.09 (m, 8H), 6.47 (m, 2H), 6.34 (m, 1H), 6.22 (m, 1H), 6.07 (m, 2H), 3.75 (m, 2H), 3.70 (m, 2H), 3.04 (s, 2H), 2.90 (s, 2H)	(C _q): 147.7, 145.3, 138.7, 131.8; (CH): 134.3, 132.4, 131.7, 130.3, 130.2, 130.1, 128.4, 127.8; (CH ₂): 43.1, 41.4, 36.7, 35.7	21.73
9a,b	7.43–7.32 (m, 4H), 7.11–7.01 (m, 4H), 6.43 (m, 2H), 6.29 (m, 1H), 6.17 (m, 1H), 6.01 (m, 2H), 3.66 (m, 4H), 2.97 (s, 2H), 2.83 (s, 2H)	(C _q): 147.3, 145.1, 142.4, 120.0; (CH): 134.4, 132.5, 131.6, 130.6, 128.6, 128.0, 126.3; (CH ₂): 43.2, 41.5, 36.9, 35.9	24.03

^a 25 °C, in Chloroform-*d*₁ δ (ppm) rel. Chloroform (7.24).^b 25 °C, in Chloroform-*d*₁ δ (ppm) rel. Chloroform-*d*₁ (77.0).^c Die Isomeren wurden nicht aufgetrennt (breite Peaks).

zur Verfügung. Die metallorganischen Proben wurden unter Argon abgefüllt und bei 25 °C gemessen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich in den ¹H-NMR-Spektren auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels (δ = 7.24 ppm für CHCl₃, δ = 7.15 ppm für Benzol) und in den ¹³C-NMR-Spektren auf das Lösungsmittelsignal (δ = 77.0 ppm für CDCl₃-*d*₁, δ = 128.0 ppm für Benzol-*d*₆). Für ²⁹Si-NMR-Spektren wurde Tetramethylsilan (δ = 0.0 ppm) als externer Standard verwendet.

3.2. Massenspektrometrie

Routinemessungen erfolgten an einem VARIAN MAT CH7-Gerät (Direkteinlaß, Elektronenstoßionisation 70 eV).

3.3. Gaschromatographie

Organische Verbindungen wurden mit Hilfe des Gaschromatographen Carlo-Erba HRGC mit Flammenionisationsdetektor analysiert. Die J & W Fused-Silica-Säule hatte eine Länge von 30 m, einen Durchmesser von 0.32 mm und eine Filmdicke von 0.25 µm. Als Trägergas

diente Helium. Es wurde folgendes Temperaturprogramm benutzt:

Startphase: 3 min bei 50 °C

Aufheizphase: 5 °C min⁻¹ (15 min)

Plateauphase: 310 °C (15 min)

3.4. Allgemeine Synthesevorschrift für die substituierten Cyclopentadienderivate C₅H₅-CH₂-C₆H₄-X [(X = F, Cl, Br), (**1a,b–9a,b**)]

Es wurden 15.0 g (170.0 mmol) Cyclopentadienylnatrium in einem Schlenkrohr vorgelegt und 200 ml Ammoniak einkondensiert. Eine Lösung aus 100 ml *n*-Pentan und 120.0 mmol des entsprechenden Brom- oder Chlorderivates wurde innerhalb von 30 Minuten bei -78 °C zugetropft. Nach weiteren 3 Stunden Rühren bei -78 °C wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur aufgetaut, wobei der Ammoniak verdampfte. Die verbleibende Suspension in *n*-Pentan wurde über Natriumsulfat/Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Die Produkte fielen als farblose bis hellgelbe Öle an. Die Ausbeuten betragen zwischen 85–90%. Die Ligandvorstufen wur-

Table 3
NMR- und MS-Daten der Metallocendichloridkomplexe **10–26**

	¹ H-NMR ^a [J(H,H) in Hz]	¹³ C-NMR ^b	Molmasse	Ausbeute (%)
10	7.13 (m, 4H), 6.97 (m, 4H), 6.16 (s, 8H), 3.93 (s, 4H)	(C _q): 160.9 (d) [900] 132.5, 127.3 (d) [75]; (CH): 131.3 (d) [18], 128.7 (d) [32], 124.4 (d) [14], 117.3, 115.6 (d) [87], 112.9; (CH ₂): 30.0	508.55	85
11	7.21 (m, 2H), 7.15–7.01 (m, 6H), 6.13 (s, 8H), 3.99 (s, 4H)	(C _q): 137.7, 134.0, 131.8; (CH): 131.0, 129.6, 128.1, 127.0, 117.4, 112.5; (CH ₂): 33.9	541.46	82
12	7.46(m, 2H), 7.16–6.95 (m, 6H), 6.14 (s, 8H), 4.06 (s, 4H)	(C _q): 139.4, 131.8, 124.6; (CH): 132.9, 131.1, 128.3, 127.7, 117.5, 112.5; (CH ₂): 36.4	630.36	70
13	7.23 (m, 2H), 7.01–6.82 (m, 6H), 6.26 (m, 4H), 6.20 (m, 4H), 4.00 (s, 4H)	(C _q): 142.3 (d) [29], 132.8; (CH): 129.9 (d) [33], 124.5 (d) [12], 117.3, 115.7 (d) [85], 113.4 (d) [84], 112.4; (CH ₂): 35.8	508.46	81
14	7.25–6.98 (m, 8H), 6.26 (m, 4H), 6.18 (m, 4H), 3.99 (s, 4H)	(C _q): 141.8, 134.3, 132.8; (CH): 129.8, 129.0, 127.1, 126.7, 117.2, 112.5; (CH ₂): 35.8	541.46	77
15	7.15 (m, 4H), 6.98 (m, 4H), 6.23 (m, 4H), 6.17 (m, 4H), 3.98 (s, 4H)	(C _q): 163.5 (d) [900], 135.3 (d) [16], 133.6; (CH): 130.2 (d) [32], 117.1, 115.3 (d) [85], 112.3; (CH ₂): 35.2	508.55	83
16	7.12 (d, 4H) [8.4], 6.98 (d, 4H) [8.4], 6.11 (m, 4H), 6.04 (m, 4H), 3.84 (s, 4H)	(C _q): 138.1, 133.1, 132.3; (CH): 130.3, 128.7, 117.0, 112.3; (CH ₂): 35.4	541.46	75
17	7.27 (d, 4H) [8.4], 6.93 (d, 4H) [8.4], 6.12 (m, 4H), 6.04 (m, 4H), 3.83 (s, 4H)	(C _q): 138.6, 133.0, 120.3; (CH): 131.6, 130.6, 116.9, 112.3; (CH ₂): 35.5	630.36	72
18	7.66 (m, 2H), 7.30–6.99 (m, 6H), 6.90 (t, 1H) [3.3], 6.46 (d, 2H) [3.3], 6.01 (m, 2H), 5.85 (m, 2H), 3.89 (s, 2H)	(C _q): 160.9 (d) [980], 132.4, 127.0 (d) [63], 126.1; (CH): 131.1 (d) [18], 128.5, (d) [32], 126.3, 125.5, 124.2, 124.1, 117.6 (d) [6], 115.3 (d) [86], 114.1, 102.9; (CH ₂): 29.6	450.49	88
19	7.54 (m, 2H), 7.20–6.97 (m, 6H), 6.77 (t, 1H) [3.4], 6.35 (d, 2H) [3.4], 5.88 (m, 2H), 5.71 (m, 2H), 3.86 (s, 2H)	(C _q): 137.6, 134.0, 132.1; (CH): 131.0, 129.5, 128.0, 126.9, 126.2, 125.5, 124.2, 117.8, 113.9, 102.9; (CH ₂): 33.8	466.95	82
20	7.57 (m, 2H), 7.25–7.00 (m, 6H), 6.81 (t, 1H) [3.2], 6.39 (d, 2H) [3.2], 5.93 (m, 2H), 5.76 (m, 2H), 3.90 (s, 2H)	(C _q): 139.3, 132.1, 124.6; (CH): 132.8, 131.1, 128.3, 127.6, 126.2, 125.5, 124.2, 117.9, 113.9, 102.9; (CH ₂): 36.2	511.40	80
21	7.67 (m, 2H), 7.29–7.16 (m, 4H), 6.91–6.85 (m, 4H), 6.47 (d, 2H) [3.5], 5.96 (m, 2H), 5.90 (m, 2H), 3.88 (s, 2H)	(C _q): 142.1 (d) [29], 133.0, 126.1; (CH): 129.8 [33], 126.1, 125.4, 124.6 (d) [26], 124.0, 117.5, 115.7 (d) [85], 113.9, 113.3 (d) [83], 102.9; (CH ₂): 35.6 (d) [7]	450.49	84
22	7.66 (m, 2H), 7.27–6.98 (m, 6H), 6.90 (t, 1H) [3.4], 6.46 (d, 2H) [3.4], 5.93 (m, 2H), 5.87(m, 2H), 3.85 (m, 2H)	(C _q): 144.7, 133.0, 126.1; (CH): 129.8, 128.9, 127.1, 126.7, 126.3, 125.5, 124.3, 117.6, 114.0, 102.9; (CH ₂): 35.6	466.95	82
23	7.53 (m, 2H), 7.21–6.91 (m, 6H), 6.77 (t, 1H) [3.4], 6.34 (d, 2H) [3.4], 5.80 (m, 2H), 5.75 (m, 2H), 3.72 (s, 2H)	(C _q): 141.9, 133.2, 122.5; (CH): 131.8, 130.0, 129.5, 127.6, 126.2, 125.5, 124.2, 117.5, 114.0, 102.9; (CH ₂): 35.5	511.40	78
24	7.65 (m, 2H), 7.27 (m, 2H), 7.07 (m, 2H), 6.95 (m, 3H), 6.45 (d, 2H) [3.4], 5.93 (m, 2H), 5.85 (m, 2H), 3.86 (m, 2H)	(C _q): 135.3 (d) [13], 133.8, 126.0; (CH): 130.4 [37], 126.1, 125.4, 124.3, 117.4, 115.3 (d) [85], 113.9, 102.8; (CH ₂): 35.1	450.49	87
25	7.51 (m, 2H), 7.20–6.89 (m, 6H), 6.77 (t, 1H) [3.3], 6.33 (d, 2H) [3.3], 5.79 (m, 2H), 5.73 (m, 2H), 3.72 (s, 2H)	(C _q): 138.1, 133.3; (CH): 130.2, 128.6, 126.2, 125.4, 117.5, 113.8, 102.9; (CH ₂): 35.3	466.95	83
26	7.53 (m, 2H), 7.30–6.93 (m, 6H), 6.77 (t, 1H) [3.4], 6.34 (d, 2H) [3.4], 5.78 (m, 2H), 5.73 (m, 2H), 3.69 (s, 2H)	(C _q): 138.0, 133.3; (CH): 131.5, 130.6, 126.2, 125.4, 117.6, 113.8, 102.9; (CH ₂): 35.3	511.40	80

^a 25 °C, in Chloroform-*d*₁ δ (ppm) rel. Chloroform (7.24).

^b 25 °C, in Chloroform-*d*₁ δ (ppm) rel. Chloroform-*d*₁ (77.0).

den mittels NMR-Spektroskopie und Gaschromatographie (Table 2) charakterisiert.

3.5. Allgemeine Synthesevorschrift für die symmetrischen Metallocendichloridkomplexe (η^5 :C₅H₄–CH₂–C₆H₄–X)₂ZrCl₂ [(X = F, Cl, Br) (**10–17**)]

20.0 mmol der entsprechenden Ligandvorstufe wurden in 150 ml Diethylether gelöst und bei –78 °C mit 12.6 ml (20.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan)

versetzt. Dann wurden dem Reaktionsgemisch bei –78 °C 2.4 g (10.0 mmol) Zirconiumtetrachlorid zugegeben und es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Natriumsulfat filtriert und die Lösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde zweimal mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Die Ausbeuten lagen bei 72–85%. Die Metallocendichloridkomplexe wurden mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie (Table 3) charakterisiert.

Table 4

NMR- und GC-Daten der fluorenylsubstituierten Chlorsilanderivate **27** und **28** und der Si-verbrückten Ligandvorstufen **29a,b**–**32a,b** (jeweils nur ein Isomer angegeben)

	¹ H-NMR ^a [<i>J</i> (H,H) in Hz]	¹³ C-NMR ^b	²⁹ Si-NMR ^c	GC (min)	Ausbeute (%)
27	7.87 (m, 2H), 7.66 (m, 2H), 7.42–7.29 (m, 4H), 4.09 (s, 1H), 0.16 (s, 6H)	(C _q): 142.9, 140.9; (CH): 126.5, 126.3, 126.2, 125.6, 124.7, 124.2, 120.2, 120.1, 43.5; (CH ₃): –0.3	28.0	–	82
28	7.90 (d, 1H) [7.8], 7.76 (d, 1H) [6.9], 7.52–7.28 (m, 6H), 4.16 (s, 1H), 0.85 (t, 6H) [7.5], 0.59 (m, 4H)	(C _q): 143.2, 141.2; (CH): 126.7, 126.4, 125.0, 120.3, 41.6; (CH ₂): 6.2; (CH ₃): 6.8	n.b.	–	94
30a,b (<i>n</i> = 2)	8.21 (m), 7.83–7.42 (m), 6.84 (m), 6.49 (m), 6.15 (m), 4.19 (s), 4.06 (s), 3.17 (m), 3.06 (m), 0.47 (s), 0.45 (s), 0.13 (s)	(C _q): 145.2, 144.7, 141.8, 140.6, 140.3; (CH): 128.2, 128.2, 128.1, 126.5, 126.4, 126.0, 125.7, 125.6, 125.4, 125.1, 124.8, 124.0, 119.9, 119.7, 42.9, 40.1; (CH ₂): 51.8, 45.0, 36.6, 35.7, 32.3, 31.2; (CH ₃): –2.6, –4.5, –5.6	–5.4, –5.7	49.52	86
31a,b (<i>n</i> = 3)	7.75 (m), 7.61–7.15 (m), 6.45 (m), 6.43 (m), 5.78 (m), 3.95 (s), 3.86 (s), 2.65 (m), 2.59 (m), 2.40 (m), 1.89 (m), 0.09 (s), 0.08 (s), –0.19 (s)	(C _q): 145.3, 140.6; (CH): 128.6, 128.4, 126.8, 126.3, 125.9, 125.8, 125.7, 125.3, 125.1, 124.3, 124.2, 120.2, 120.0, 119.9, 43.3, 42.8; (CH ₂): 47.8, 45.2, 37.0, 35.7, 31.5, 30.3; (CH ₃): –3.7, –5.5	–5.7, –6.1	51.61	87
32a,b	7.96 (d) [7.1], 7.90 (d) [7.0], 7.61 (d) [7.1], 7.45–7.22 (m), 6.60 (m), 6.59 (m), 6.22 (m), 5.87 (m), 4.12 (s), 4.06 (s), 3.01–2.70 (m), 0.89 (m), 0.56 (m)	(C _q): 154.9, 147.1, 145.7, 145.6, 142.4, 142.3, 140.9, 140.8; (CH): 146.9, 145.0, 134.9, 134.0, 132.1, 128.7, 128.5, 128.5, 126.5, 126.1, 126.1, 126.0, 125.8, 125.4, 124.6, 124.5, 120.3, 120.1, 40.4, 40.6; (CH ₂): 47.9, 45.9, 36.3, 35.7, 32.8, 31.6, 2.9, 2.7; (CH ₃): 8.2, 7.7	–1.8, –2.1	51.85	90

^a 25 °C, in Chloroform-*d*₁ δ (ppm) rel. Chloroform (7.24).^b 25 °C, in Chloroform-*d*₁ δ (ppm) rel. Chloroform-*d*₁ (77.0).^c 25 °C, in Chloroform-*d*₁ δ (ppm) rel. TMS_{ext.} (0.0).

Table 5

NMR- und MS-Daten der Si-verbrückten Metallocendichloridkomplexe **33**–**36**

	¹ H-NMR ^a [<i>J</i> (H,H) in Hz]	¹³ C-NMR ^b	²⁹ Si-NMR ^c	MS	Ausbeute (%)
33	8.03 (d, 2H) [8.2], 7.52–6.92 (m, 11H), 6.18 (m, 1H), 5.59 (m, 1H), 5.35 (m, 1H), 3.74 (d, 1H) [15.6], 3.62 (d, 1H) [15.6], 0.98 (s, 3H), 0.96 (s, 3H)	(C _q): 140.9, 140.0, 129.0, 128.0, 127.9, 102.8; (CH): 129.0, 128.5, 128.0, 126.5, 126.4, 125.3, 123.9, 123.8, 112.0, 111.7; (CH ₂): 36.2; (CH ₃): –0.9, –0.9	–13.3	538.70	85
34	8.02 (d, 2H) [8.3], 7.59–7.24 (m, 4H), 7.23–6.92 (m, 7H), 6.12 (m, 1H), 5.56 (m, 1H), 5.26 (m, 1H), 2.63 (m, 4H), 1.06 (s, 3H), 0.98 (s, 3H)	(C _q): 141.3, 140.4, 129.2, 128.0, 127.9, 102.5; (CH): 128.7, 128.5, 128.2, 126.5, 126.4, 125.9, 125.1, 123.9, 123.8, 111.9, 111.6; (CH ₂): 36.0, 32.0; (CH ₃): –0.9	–13.3	552.73	79
35	8.00 (d, 2H) [8.3], 7.57–7.01 (m, 11H), 6.18 (m, 1H), 5.58 (m, 1H), 5.30 (m, 1H), 2.42 (m, 4H), 1.65 (m, 2H), 1.00 (s, 3H), 0.98 (s, 3H)	(C _q): 141.9, 141.3, 129.0, 128.7, 128.0, 127.9, 102.6; (CH): 128.7, 128.4, 128.3, 128.2, 126.7, 126.5, 125.7, 125.0, 123.9, 123.8, 111.9, 111.5; (CH ₂): 35.6, 31.7, 29.7; (CH ₃): –0.9, –0.9	–13.3	566.75	73
36	7.99 (d, 2H) [8.3], 7.17–6.92 (m, 11H), 6.10 (m, 1H), 5.51 (m, 1H), 5.18 (m, 1H), 2.59 (m, 4H), 1.46 (m, 4H), 1.25 (m, 6H)	(C _q): 141.3, 140.4, 126.9, 101.8; (CH): 128.8, 128.5, 128.2, 126.5, 126.4, 125.9, 125.0, 125.0, 124.0, 124.0, 112.3, 112.1; (CH ₂): 35.9, 32.0, 4.1; (CH ₃): 6.6	–9.0	580.78	75

^a 25 °C, in Chloroform-*d*₁ δ (ppm) rel. Chloroform (7.24).^b 25 °C, in Chloroform-*d*₁ δ (ppm) rel. Chloroform-*d*₁ (77.0).^c 25 °C, in Chloroform-*d*₁ δ [ppm] rel. TMS_{ext.} (0.0).

Table 6
NMR- und MS-Daten der Metallacyclen 37–46

	¹ H-NMR ^a [<i>J</i> (H,H) in Hz]	¹³ C-NMR ^b ²⁹ Si-NMR ^c	MS	Ausbeute (%)
37	7.25 (d, 1H) [7.2], 7.10–6.70 (m, 6H), 6.25 (m, 1H), 5.81 (m, 2H), 5.66 (m, 2H), 5.34 (m, 1H), 5.34 (m, 1H), 4.96 (m, 1H), 4.24 (d, 1H) [17.4], 3.85 (d, 1H) [17.4], 3.55 (d, 1H) [15.4], 3.48 (d, 1H) [15.4], 1.47 (m, 2H), 1.23 (m, 2H), 0.92 (t, 3H) [7.1], 0.80 (m, 1H), 0.25 (m, 1H)	(C _q): 186.9, 162.8, 139.0, 137.8; (CH): 134.6, 130.3, 129.3, 126.8, 126.7, 124.9, 115.7, 113.7, 111.2, 110.7, 110.5, 108.7, 103.4; (CH ₂): 60.7, 36.0, 35.1, 33.6, 29.4; (CH ₃): 13.8	526.66	90
38	7.47 (m, 1H), 7.23–6.83 (m, 6H), 6.39 (m, 1H), 6.24 (m, 2H), 5.90 (m, 1H), 5.74 (m, 1H), 5.15 (m, 1H), 4.94 (m, 1H), 4.11 (d, 1H) [17.0], 3.76 (d, 1H) [17.0], 1.42 (m, 2H), 1.25 (m, 2H), 1.00 (t, 3H) [7.1], 0.14 (m, 1H), –0.29 (m, 1H)	(C _q): 186.5, 160.3, 149.6, 138.7; (CH): 131.3 (d) [16], 124.9, 124.8 (d) [21], 124.2, 124.1, 123.8, 116.6, 115.5, 112.6, 112.3 (d) [83], 110.7, 105.1, 102.2, 97.4; (CH ₂): 63.7, 35.2, 31.5, 29.5; (CH ₃): 13.8	435.69	93
39	7.47 (d, 1H) [7.1], 7.44 (d, 1H) [7.1], 7.07–6.76 (m, 5H), 6.20 (m, 1H), 6.05 (m, 2H), 5.73 (m, 1H), 5.60 (m, 1H), 5.03 (m, 1H) 4.82 (m, 1H), 4.10 (d, 1H) [17.4], 3.70 (d, 1H) [17.4], 1.27 (m, 2H), 1.09 (m, 2H), 0.85 (t, 3H) [7.0], 0.00 (m, 1H), –0.51 (m, 1H)	(C _q): 185.9, 160.9, 137.0; (CH): 133.9, 126.7, 124.9, 124.7, 124.3, 124.0, 123.8, 116.4, 115.5, 112.3, 110.5, 105.4, 102.4, 97.1; (CH ₂): 63.9, 36.2, 35.2, 29.5; (CH ₃): 13.8	452.15	89
40	7.43 (d, 1H) [7.1], 7.02–6.71 (m, 6H), 6.45 (m, 1H), 6.42 (m, 2H), 6.25 (m, 1H), 6.10 (m, 1H), 6.01 (m, 1H) 4.82 (m, 1H), 4.11 (d, 1H) [17.0] 3.76 (d, 1H) [17.0], 1.40 (m, 2H), 1.21 (m, 2H), 0.94 (t, 3H) [6.9], 0.31 (m, 1H), 0.20 (m, 1H)	n.b.	435.69	91
41	7.62 (d) [7.1], 7.38 (d) [7.1], 7.27–6.70 (m), 6.54 (m), 6.26 (m), 6.13 (m), 5.94 (m), 5.77 (m), 5.06 (m), 4.94 (m), 3.60 (m), 1.41 (m), 1.33 (m), 1.04 (m), 0.69 (m), 0.34 (m), 0.11 (m), –0.21 (m)	(C _q): 183.4, 160.6, 134.0; (CH): 137.1, 129.0, 128.2, 128.0, 125.4, 125.1, 124.8, 124.5, 124.4, 124.1, 124.1, 124.1, 124.0, 123.7, 123.0, 122.8, 117.8, 117.4, 116.9, 115.3, 112.7, 112.2, 110.6, 105.0, 104.4, 101.9, 101.6, 99.0, 97.9; (CH ₂): 63.5, 62.6, 37.1, 36.8, 35.1, 32.8, 29.5, 29.1; (CH ₃): 13.8, 13.7	452.15	88
42	7.61 (d, 1H) [7.1], 7.50 (d, 1H) [7.1], 7.09–6.80 (m, 5H), 6.30 (m, 2H), 6.21 (m, 1H), 5.90 (m, 1H), 5.78 (m, 1H), 5.15 (m, 1H) 4.99 (m, 1H), 3.82 (d, 1H) [16.6], 3.69 (d, 1H) [16.6], 1.45 (m, 2H), 1.21 (m, 2H), 0.96 (t, 3H) [6.7], 0.10 (m, 1H), –0.29 (m, 1H)	(C _q): 186.0, 161.1 (d) [320], 138.6, 124.6; (CH): 126.2 (d) [23], 125.1, 124.5, 124.4, 124.0, 121.6 (d) [55], 116.8, 115.6, 113.4 (d) [88], 113.0, 110.7, 105.3, 102.2, 97.8; (CH ₂): 63.9, 36.7, 35.4, 29.7; (CH ₃): 14.0	435.69	94
43	7.42 (d, 1H) [7.1], 7.10–6.53 (m, 6H), 6.13 (m, 2H), 6.07 (m, 1H), 5.78 (m, 1H), 5.65 (m, 1H), 4.96 (m, 1H), 4.83 (m, 1H), 3.55 (d, 1H) [16.9], 3.41 (d, 1H) [16.9], 1.28 (m, 2H), 1.00 (m, 2H), 0.83 (t, 3H) [6.7], –0.01 (m, 1H), –0.48 (m, 1H)	(C _q): 185.9, 162.7, 139.2; (CH): 135.7, 129.9, 129.0, 126.2, 124.9, 124.3, 124.1, 123.8, 116.7, 115.3, 112.8, 110.5, 105.1, 101.8, 97.8; (CH ₂): 63.9, 36.6, 35.2, 29.3; (CH ₃): 13.8	452.15	92
44	8.02 (d, 1H) [8.3], 7.76 (d, 1H) [8.3], 7.63–6.81 (m, 10H), 6.28 (m, 1H), 5.41 (m, 1H), 5.22 (m, 1H), 3.79 [17.1], (d, 1H), 3.71 (d, 1H) [17.1], 1.38 (m, 1H), 1.01 (m, 3H), 0.79 (t, 3H) [6.9], 0.46 (s, 3H), 0.45 (s, 3H), –0.62 (m, 2H)	(C _q): 189.2, 165.2, 145.2, 145.1, 140.9, 140.7, 135.9, 100.8; (CH): 129.0, 128.8, 128.2, 127.0, 126.1, 125.9, 125.4, 124.7, 124.5, 123.7, 123.1, 120.7, 120.2, 113.6, 111.1; (CH ₂): 61.8, 37.6, 36.2, 29.5; (CH ₃): 13.7, –1.4, –1.7; Si: –14.8	523.90	83
45	8.03 (d, 1H) [8.4], 7.78 (d, 1H) [8.4], 7.27–6.85 (m, 10H), 6.23 (m, 1H), 5.37 (m, 1H), 5.22 (m, 1H), 2.69 (m, 4H), 1.36 (m, 1H), 1.03 (m, 3H), 0.79 (t, 3H) [6.9], 0.55 (s, 3H), 0.47 (s, 3H), –0.64 (m, 2H)	(C _q): 184.8, 141.6, 136.6, 129.1, 100.5; (CH): 129.4, 128.8, 128.5, 127.3, 126.1, 125.0, 124.9, 124.9, 124.8, 124.3, 123.3, 120.0, 112.6, 109.7; (CH ₂): 61.7, 38.0, 36.4, 32.0, 29.6; (CH ₃): 13.8, –1.0, –1.5; Si: –14.8	537.93	86
46	8.03 (d, 1H) [8.4], 8.00 (d, 1H) [8.4], 7.68–7.01 (m, 8H), 6.56 (m, 1H), 5.44 (m, 1H), 5.41 (m, 1H), 2.79 (m, 4H), 1.52–0.78 (m, 17H), –0.48 (m, 2H)	(C _q): 181.9, 145.5, 140.9, 140.7, 136.2, 99.6; (CH): 128.6, 128.4, 128.3, 126.7, 126.6, 126.2, 125.9, 125.6, 125.0, 124.3, 120.2, 120.0, 119.9, 113.4, 111.3; (CH ₂): 65.0, 38.0, 36.6, 32.2, 29.9, 4.4, 4.1; (CH ₃): 14.1, 6.8, 6.8; Si: –15.0	565.98	85

^a 25 °C, in Benzol-*d*₆ δ (ppm) rel. Benzol (7.15).

^b 25 °C, in Benzol-*d*₆ δ (ppm) rel. Benzol-*d*₆ (128.0).

^c 25 °C, in Benzol-*d*₆ δ (ppm) rel. TMS_{ext.} (0.0).

3.6. *Allgemeine Synthesevorschrift für die gemischtsubstituierten Metallocendichloridkomplexe* ($\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$)($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X}$) $_2\text{ZrCl}_2$ [(X = F, Cl, Br) (**18–26**)]

10.0 mmol der entsprechenden Ligandvorstufe wurden in 150 ml Diethylether gelöst, bei -78°C mit 6.3 ml (10.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in *n*-Hexan) versetzt und die Reaktionsmischung sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden dem Reaktionsgemisch bei -78°C 3.1 g (10.0 mmol) Indenylzirconiumtrichlorid zugegeben und es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum auf 50 ml eingedampft, die Suspension über Natriumsulfat filtriert und der Rückstand mit Methylenchlorid extrahiert. Die Lösung wurde eingeeengt und bei -20°C kristallisiert; die Ausbeuten der Metallocendichloridkomplexe lagen zwischen 78–88%. Die Metallocendichloridkomplexe wurden mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie (Table 3) charakterisiert.

3.7. *Allgemeine Synthesevorschrift für die Darstellung der substituierten Dialkylchlorsilanvorstufen* $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (**27**) und $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (**28**)

50.0 mmol Fluorenyllithium wurden in 150 ml *n*-Pentan vorgelegt und 75.0 mmol Dimethyldichlorsilan bzw. ein längerkettiges Dialkyldichlorsilan bei 0°C zugegeben. Das Gemisch wurde 30 Minuten gerührt und dann wurden langsam 50 ml Diethylether zugefügt. Die Reaktionslösung wurde daraufhin zwei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Natriumsulfat filtriert, das Lösungsmittel und das überschüssige Dimethylchlorsilan wurden im Vakuum eingeeengt. Bei den schwererflüchtigen Dialkyldichlorsilanen kristallisierten die Produkte in Pentan bei -4°C aus. Die Ausbeuten lagen bei 82 und 94%. Die substituierten Dialkylchlorsilanvorstufen wurden mittels NMR-Spektroskopie (Table 4) charakterisiert.

3.8. *Allgemeine Synthesevorschrift für die Si-verbrückten Ligandvorstufen* $\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_9)(\text{CH}_3)_2[\text{C}_5\text{H}_4\text{-(CH}_2)_n\text{-C}_6\text{H}_5]$ [(n = 1–3), (**29a,b–31a,b**)] und $\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5]$ (**32a,b**)

40.0 mmol des entsprechenden Cyclopentadienderivates wurden in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei -78°C mit 40.0 mmol *n*-Butyllithium (25.0 ml; 1,6 M in *n*-Hexan) versetzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch fünf Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das entsprechende Fluorendialkylchlorsilan wurde bei -78°C zugegeben und es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen, die Suspension in Diethylether aufgenommen und die Lösung über Natriumsulfat/

Kieselgel filtriert. Die Produkte fielen nach dem Eindampfen des Lösungsmittels im Vakuum als orange Öle in 80–94%iger Ausbeute an. Die Si-verbrückten Ligandvorstufen wurden mittels NMR-Spektroskopie und GC (Table 4) charakterisiert.

3.9. *Allgemeine Synthesemethode für die Si-verbrückten Metallocendichloridkomplexe* $\{\{\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{ZrCl}_2$ [(n = 1–3), (**33–35**)] und $\{\{\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}[\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_3\text{-C}_2\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5)]\}\text{ZrCl}_2$ (**36**)

30.0 mmol der entsprechenden Ligandvorstufe wurden in 200 ml Diethylether gelöst und bei -78°C mit 37.5 ml *n*-Butyllithium (60.0 mmol; 1.6 M in *n*-Hexan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde sieben Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei -78°C mit 6.99 g (30.0 mmol) Zirconiumtetrachlorid versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum eingeeengt, die Suspension über Natriumsulfat filtriert. Der Rückstand wurde zweimal mit 20 ml Diethylether gewaschen und mit 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum eingedampft. Die Metallocenkomplexe fielen als orange bis rote Feststoffe in 73–85%iger Ausbeute an. Die Si-verbrückten Metallocendichloridkomplexe wurden mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie (Table 5) charakterisiert.

3.10. *Allgemeine Synthesevorschrift für die Metallocenkomplexe* ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl-}$) $\text{-Zr}(\text{C}_4\text{H}_9)$ (**37**), ($\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{X})\text{-}]$ $\text{-Zr}(\text{C}_4\text{H}_9)$ [(X = *o*-F (**38**), *o*-Cl (**39**), *m*-F (**40**), *m*-Cl (**41a,b**), *p*-F (**42**), *p*-Cl (**43**)] und $[\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}]$ $\text{-Zr}(\text{C}_4\text{H}_9)$ [(n = 1 (**44**), n = 2 (**45**)] und $[\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}]$ $\text{-Zr}(\text{C}_4\text{H}_9)$ (**46**)

3.0 mmol des entsprechenden Metallocendichloridkomplexes wurden in 50 ml Toluol gelöst und bei -78°C mit 3.8 ml (6.0 mmol) *n*-Butyllithium versetzt. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von sechs Stunden auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung über Natriumsulfat filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Die Metallocenkomplexe fielen als gelbe Öle oder Feststoffe mit Ausbeuten zwischen 83–94% an. Gefunden (berechnet): $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{ZrCl}$, **39**: Gef.(Ber.): C, 63.55 (66.41); H, 5.13 (5.57)%. Die Metallocendichloridkomplexe wurden mittels NMR-Spektroskopie (Table 6) charakterisiert.

Acknowledgements

Wir danken der Phillips Petroleum Company (Bartlesville, OK, USA) für die finanzielle Unterstützung.

References

- [1] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1998) 1413.
- [2] M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 255.
- [3] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* 107 (1995) 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1143.
- [4] H.G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1205.
- [5] H.G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 3231.
- [6] H. Sitzmann, P. Zhou, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* 127 (1994) 3.
- [7] R.D. Rogers, M.M. Benning, L.K. Kurihara, K.J. Moriarty, M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 293 (1985) 51.
- [8] J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, J. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6255.
- [9] J.A. Ewen, A. Razavi, *Eur. Pat. Appl. EP.* 351, 392 (17 January 1990), *Chem. Abstr.* 112 (1990) 199346.
- [10] A. Razavi, J.L. Atwood, A. Razavi, J. Ferrara, *J. Organomet. Chem.* 459 (1993) 117.
- [11] G. Schmid, U. Thewalt, M. Polasek, K. Mach, P. Sedmera, *J. Organomet. Chem.* 482 (1994) 231.
- [12] M.A. Schmid, H.G. Alt, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* 501 (1995) 101.
- [13] W. Kaminsky, O. Rabe, A.-M. Schauwienold, G.U. Schupfer, J. Hanss, J. Kopf, *J. Organomet. Chem.* 497 (1995) 181.
- [14] J.A. Ewen, *Macromol. Symp.* 89 (1995) 181.
- [15] G.S. Herrmann, H.G. Alt, M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 401 (1991) C5.
- [16] K. Patsidis, H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 501 (1995) 31.
- [17] H.G. Alt, R. Zenk, *J. Organomet. Chem.* 512 (1996) 51.
- [18] H.G. Alt, R. Zenk, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* 514 (1996) 257.
- [19] A. Razavi, J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* 459 (1993) 117.
- [20] B. Peifer, W. Milius, H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 553 (1998) 205.
- [21] H.G. Alt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1999) 1703.
- [22] E.H. Licht, H.G. Alt, M.M. Karim, *J. Mol. Catal.* 159 (2000) 273.
- [23] H.G. Alt, M. Jung, G. Kehr, *J. Organomet. Chem.* 562 (1998) 153.
- [24] A.I. Licht, H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 648 (2002) 134.
- [25] E.H. Licht, H.G. Alt, M.M. Karim, *J. Organomet. Chem.* 599 (2000) 261.
- [26] H.G. Alt, A. Reb, K. Kundu, *J. Organomet. Chem.* 628 (2001) 211.
- [27] K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn, K. Hafner, *Chem. Ber.* 89 (1956) 434.
- [28] B. Peifer, Dissertation, Universität Bayreuth, 1995.
- [29] P.T. Wolczanski, J.E. Bercaw, *Organometallics* 1 (1982) 793.
- [30] R.D. Rogers, M.M. Benning, L.K. Kurihara, K.J. Moriarty, M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 293 (1985) 51.
- [31] W.C. Finch, E.V. Anslyn, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2406.
- [32] P. Courtot, R. Pichon, J.Y. Salaun, L. Toupet, *Can. J. Chem.* 69 (1991) 661.
- [33] U. Thewalt, G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* 412 (1991) 343.
- [34] C. Schmid, Dissertation, Universität Bayreuth, 1996.
- [35] H.G. Alt, M. Jung, *J. Organomet. Chem.* 562 (1998) 229.
- [36] K. Patsidis, H.G. Alt, W. Milius, S.J. Palackal, *J. Organomet. Chem.* 509 (1996) 63.
- [37] H. Hopf, S. Sankararaman, I. Dix, P.G. Jones, H.G. Alt, A.I. Licht, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 123.
- [38] E. Negishi, F.E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2829.
- [39] E. Negishi, T. Takahashi, *Acc. Chem. Res.* 27 (1994) 124.
- [40] D.P. Lewis, R.J. Whitby, R.V.H. Jones, *Tetrahedron* 51 (1995) 4541.
- [41] M.R. Kesti, R.M. Waymouth, *Organometallics* 11 (1992) 1095.
- [42] M. Liersch, *Organische Chemie und Spezialgebiete, Hartmannsche Verlagsbuchhandlung, Wolfenbüttel*, 1. Aufl. (1991) 7.
- [43] A.F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 91. –100. Aufl. (1985) 250.
- [44] E.Y.-X. Chen, T.J. Marks, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1391.
- [45] J.C.W. Chien, W.-M. Tsai, M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 8570.
- [46] J.A. Ewen, M.J. Elder, *Eur. Pat. Appl.* 0,426,637, 1991.
- [47] X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* 10 (1991) 840.
- [48] L. Jia, X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* 16 (1997) 842.
- [49] E.Y.-X. Chen, T.J. Marks, *Organometallics* 16 (1997) 3649.
- [50] E.Y.-X. Chen, P.-F. Fu, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* 16 (1997) 5958.
- [51] A.K. Sharma, N.K. Kaushik, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* 12 (1982) 827.
- [52] A.K. Sharma, N.K. Kaushik, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* 14 (1984) 513.
- [53] C.E. Denner, Dissertation, Universität Bayreuth, 1990.
- [54] J.B. Hoke, E.W. Stern, *J. Organomet. Chem.* 412 (1991) 77.
- [55] M.O. Kristan, D. Lilge, P. Jutzi, C. Mueller, *Ger. Offen. Pat. DE* 19903 695 A1, 2000.
- [56] E.H. Licht, H.G. Alt, M.M. Karim, *J. Organomet. Chem.* 599 (2000) 275.