



Pentafulvenkomplexe des Zirconiums und Hafniums - Synthesen und Reaktionen

an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

von

Hanna Karoline Ebert

geboren am 03.05.1985 in Cuxhaven

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus am Institut für Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Zeit von Dezember 2009 bis April 2014 angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Zweitgutachter: Prof. Dr. Mathias Wickleder

Tag der Disputation: 04.07.2014

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus für die Stellung des interessanten Themas, seine stete Diskussionsbereitschaft und die Bereitstellung optimaler Arbeitsbedingungen.

Prof. Dr. Mathias Wickleder danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Wolfgang Saak, Marc Schmidtmann und Detlev Haase danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Frau Marion Friedemann gilt mein Dank für das Bereitstellen wichtiger Ausgangsverbindungen.

Francesco Fabretti danke ich für die Aufnahme der MS-Spektren und Dieter Neemeyer sowie Andrea Tschirne für die Aufnahme der NMR-Spektren. Burkhard Stigge danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Meinen Forschungspraktikanten Vanessa Timmermann, Tim Oswald und Nicole Bruns danke ich für die Unterstützung im Labor.

Dem aktuellen Arbeitskreis Beckhaus und allen ehemaligen Mitarbeitern, besonders Nicolai Lauterbach, Carina Wolff und Christian Adler, danke ich für die tolle Arbeitsatmosphäre sowie für die fachlichen und außerfachlichen Diskussionen der letzten Jahre.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern für die finanzielle sowie Nicolai Lauterbach für die persönliche Unterstützung, ohne die ich das Studium und die anschließende Doktorarbeit nicht in der Form hätte absolvieren können.

Abkürzungen und Symbole

Ad	Adamantyl
Ar	Aryl
Bn	Benzyl
CI	chemische Ionisation (MS)
COSY	korrelierte NMR-Spektroskopie (Correlation Spectroscopy)
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Ct	Schwerpunkt eines Cyclopentadienylrings (Centroid)
Cy	Cyclohexyl
d	Tag(e) oder Dublett (NMR)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
δ	chemische Verschiebung
EI	Elektronenstoßionisation (MS)
eV	Elektronenvolt
exo	exocyclisch
Fv	Pentafulven
h	Stunde(n)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante zwischen zwei Kernen (NMR)
L	Ligand (allgemein)
m	Multipllett (NMR), mittel (IR)
M	Metall
Me	Methyl
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Masse/Ladungs-Verhältnis (MS)
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
NOE	Nuclear-Overhauser-Effect
Ph	Phenyl
<i>p</i> -Tol	<i>para</i> -Tolyl
Py	Pyridin
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR), stark (IR)
Smp	Schmelzpunkt
t	Triplett (NMR)
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
w	schwach (IR)
xs	Überschuss
Z	Formeleinheit pro Elementarzelle
Zers.	Zersetzung

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten aufbauend auf der bekannten Synthesemethode der reduktiven und direkten Komplexierung zahlreiche Pentafulvenkomplexe des Zirconiums und Hafniums isoliert und umfassend charakterisiert werden. Somit gelang es die Reihe von Monopentafulvenkomplexen des Zirconiums vom Typ $\text{Cp}^*(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)\text{ZrCl}$ bzw. $\text{Cp}^*(\eta^5:\eta^1\text{-C}_9\text{H}_6=\text{CR}_2)\text{ZrCl}$ um eine Vielzahl zu erweitern. Zusätzlich konnte erstmalig die Chemie auf die analogen Hafniumverbindungen ausgeweitet werden. Des Weiteren wurde erfolgreich ein Zugang zu Bis(pentafulven)zirconiumkomplexen $[\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2]_2\text{Zr}(\text{THF})$ geschaffen, welche bislang die ersten literaturbekannten Zirconiumkomplexe dieser Verbindungsklasse darstellen. Zudem konnte der Bis(cyclopentadienyl)pentafulven-Hafniumkomplex $\text{Cp}_2[\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4=\text{C}(p\text{-Tol})_2]\text{Hf}$ isoliert werden, welcher formal 20 Valenzelektronen besitzt.

Darüber hinaus wurde das Reaktionsverhalten der im Rahmen dieser Arbeit isolierten Pentafulvenkomplexe des Zirconiums und Hafniums vergleichend untersucht. Dabei war die Reaktivität gegenüber H-aciden Verbindungen und polaren Mehrfachbindungssubstraten sowie die Aktivierung von kleinen Molekülen von besonderem Interesse. Die Reaktivität der Pentafulvenmetallkomplexe wird durch das nukleophile exocyclische Kohlenstoffatom des Fulvens und dem elektrophilen Metallatom bestimmt. Untersuchungen zur Reaktivität der Mono- und Bis(pentafulven)komplexe des Zirconiums und Hafniums gegenüber H-aciden Substraten H-X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}, \text{OR}, \text{HNR}_2$) führten zur 1,2-Addition an die $\text{M-C}_{\text{exo}}(\text{Fv})$ Bindung. Des Weiteren wurden Untersuchungen zur Reaktion mit polaren Mehrfachbindungssubstraten (Nitrile, Imine, Ketone) unternommen. So konnten durch die 1,2-Insertion der C-X -Einheit von *p*-Chlorbenzonitril, 2-Methyl-1-pyrrolin bzw. Benzophenon in die Zr-C_{exo} Bindung unter Ausbildung von σ - π -Chelatliganden die entsprechenden Metallacyclen generiert werden. Die neugeknüpfte C-C Bindung in den Insertionsprodukten ist gegenüber einer typischen C-C Einfachbindung merklich verlängert, aufgrund der hohen Ringspannung im Zirconacyclus. Die Labilität dieser Bindung wurde am Beispiel der Ketoninsertionsprodukte deutlich, da in Lösung der C-C Bindungsbruch der neugeknüpften Bindung erfolgt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass der Bis(pentafulven)-zirconiumkomplex erfolgreich zur Aktivierung des molekularen Wasserstoffs unter milden Bedingungen eingesetzt werden kann. Dabei wurden die zweikernigen Dihydridkomplexe $\{[\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2][\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHR}_2]\text{Zr}(\mu\text{-H})\}_2$ isoliert.

Summary

In this work numerous pentafulvene complexes of zirconium and hafnium were isolated and confirmed by single-crystal X-ray diffraction as well as by NMR-spectroscopic measurements. Based on the known synthetic procedure of the reductive and direct complexation of fulvenes to the metal center, we were able to expand the number of monopentafulvene zirconium complexes of the type $\text{Cp}^*(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)\text{ZrCl}$ and $\text{Cp}^*(\eta^5:\eta^1\text{-C}_9\text{H}_6=\text{CR}_2)\text{ZrCl}$.

In addition, our investigations opened a convenient preparative access to the first-known chiral bis(pentafulvene)zirconium complexes $[\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2]_2\text{Zr}(\text{THF})$.

Besides, the fulvene chemistry was expanded to the analogous hafnium compounds. In this regard, complexes of the type $\text{Cp}^*(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)\text{HfCl}$ and $\text{Cp}^*(\eta^5:\eta^1\text{-C}_9\text{H}_6=\text{CR}_2)\text{HfCl}$ were obtained as well as the bis(cyclopentadienyl)pentafulvene hafnium complex $\text{Cp}_2[\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4=\text{C}(p\text{-Tol})_2]\text{Hf}$, which formally possesses 20 valence electrons.

Furthermore, the reactivity of the pentafulvene complexes of zirconium and hafnium was examined. In this regard the reaction with H-acidic compounds, CX multiple bonds and the activation of small molecules were of particular interest. On the basis of the nucleophilic exocyclic carbon atom of the coordinated pentafulvene and the electrophilic metal atom, subsequent 1,2-addition reactions were carried out with H-acidic compounds HX (X = Cl, OH, OR, HNR_2) as well as 1,2-insertion reactions of CX-multiple bonds (*p*-chlorobenzonitrile, 2-methyl-1-pyrroline, benzophenone) resulting in the formation of zirconacycles. The newly formed C–C bond of the insertion products is considerably longer than a typical C–C single bond. This elongation can be attributed to the ring strain of the metallacyclus. In particular the benzophenone insertion products exhibit the longest newly formed C–C single bond, hence, the C–C bond cleavage occurs in solution with subsequent formation of a benzophenone adduct. Finally, it has been demonstrated that the bis($\eta^5:\eta^1$ -pentafulvene)zirconium complexes are valuable reagents for the activation of molecular hydrogen under mild conditions, and the highly selective zirconium dihydride complexes $\{[\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2][\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHR}_2]\text{Zr}(\mu\text{-H})\}_2$ were obtained.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2.	Grundlagen.....	4
2.1	Pentafulvene	4
2.2	Darstellung von Pentafulvenkomplexen der Gruppe 4	9
2.3	Reaktivität von Pentafulvenkomplexen der Gruppe 4.....	16
3.	Ergebnisse und Diskussionen.....	19
3.1	Cp*MX ₃ -Derivate des Zirconiums und Hafniums	19
3.2	Pentafulvenkomplexe des Zirconiums und Hafniums.....	22
3.2.1	Monopentafulvenzirconium- und hafniumkomplexe.....	22
3.2.2	Bis(pentafulven)zirconiumkomplexe	33
3.3	Reaktionsverhalten der Pentafulvenkomplexe des Zirconiums und Hafniums.	41
3.3.1	Reaktivität gegenüber H-aciden Verbindungen	41
3.3.1.1	Umsetzung mit Chlorwasserstoff	41
3.3.1.2	Umsetzung mit Alkoholen	48
3.3.1.3	Umsetzung mit Wasser.....	52
3.3.1.4	Umsetzung mit primären und sekundären Aminen	56
3.3.2	Reaktivität gegenüber polaren Mehrfachbindungen	64
3.3.2.1	Umsetzung mit Nitrilen.....	64
3.3.2.2	Umsetzung mit cyclischen Iminen	69
3.3.2.3	Umsetzung mit Ketonen.....	74
3.3.3	Aktivierung von molekularem Wasserstoff	81
3.4	Elektronenüberschussverbindungen	86
4.	Zusammenfassung und Ausblick.....	93

5.	Experimenteller Teil	100
5.1	Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien	100
5.2	Verwendete Analysemethoden und Geräte	100
5.2.1	Kernresonanzspektroskopie (NMR).....	100
5.2.2	Massenspektrometrie (MS)	101
5.2.3	Röntgenstrukturanalyse	101
5.2.4	Schmelzpunktbestimmung	101
5.2.5	IR-Spektroskopie (IR)	101
5.3	Arbeitsvorschriften	102
5.3.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen	102
5.3.2	Einzelbeschreibungen der Versuche	104
6.	Kristallographischer Anhang	140
7.	Legende nummerierter Verbindungen	154
8.	Literatur- und Quellenverzeichnis	160

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Eines der ersten Beispiele für Organozirconiumverbindungen stellten die Zirconocendihalogenide Cp_2ZrX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) dar, welche von *Wilkinson* 1954 entwickelt wurden.¹ 1970 synthetisierten *Wailes* und *Weigold* den Zirconocenhydridkomplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ (**a**, Abbildung 1-1).^{2,3} Weiterführende Studien von *Schwartz* zur Anwendung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ (Schwartz-Reagenz) in der Hydrozirconierung führten schließlich zum Durchbruch in der Organozirconiumchemie.⁴ Mit Hilfe des Schwartz-Reagenz werden aus Alkenen und Alkinen die Alkyl- bzw. Alkenylzirconocenchloride dargestellt. Die darauffolgende Umsetzung mit Elektrophilen resultiert in der Zr–C Bindungsspaltung unter Ausbildung der entsprechenden organischen Substrate.⁵ Die erste großindustrielle Anwendung fanden die Metallocene der Gruppe 4 als neue Generation der Ziegler-Natta Katalysatoren in der Olefin Polymerisation, wobei den Zirconocen-Derivaten die größte Bedeutung zukommt.⁶ Durch Pionierarbeiten in den 1980er Jahren von unter anderen *Negishi*⁷⁻⁹ (**b**) und *Erker* (**c**)¹⁰⁻¹³ sowie späteren Untersuchungen von *Rosenthal*¹⁴⁻¹⁶ (**d**) wurde der Bereich der Zirconocenchemie weiter ausgebaut und stellt bis heute ein stetig wachsendes Forschungsgebiet dar. Zirkonium wurde somit in den letzten Jahrzehnten eines der meistgenutzten Übergangsmetalle in der organischen Synthese.^{6,17}

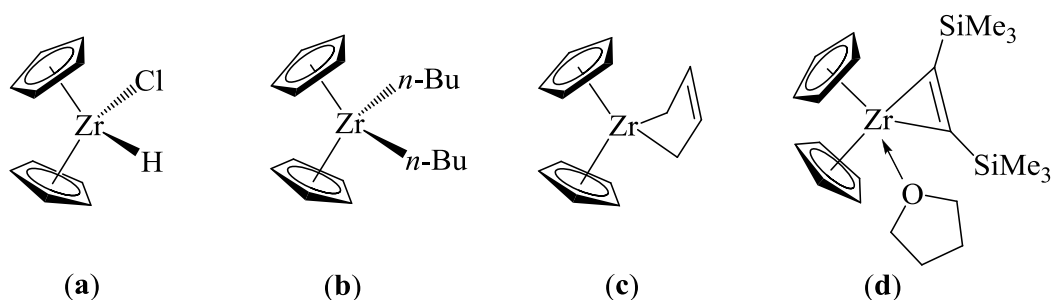


Abbildung 1-1: (a) Schwartz-Reagenz, (b) Negishi-Reagenz, (c) 1,4-(s-cis-Butadien)zirconocen (Erker), (d) Rosenthal-Reagenz.

Im Allgemeinen dominieren Titan und Zirkonium die Chemie der Gruppe 4 und erst in den letzten Jahren wurde Hafnium mehr Aufmerksamkeit geschenkt.^{18,19} Hafnium ist in Zirkoniummineralien enthalten und blieb deshalb lange unentdeckt. Ausschlaggebend hierfür ist die große Ähnlichkeit von Hafnium und Zirkonium, da sie durch die Lanthanoidenkontraktion nahezu identische Metallatom- und Ionenradien aufweisen.²⁰ Obwohl Hafnium im Vergleich zum Zirkonium ein deutlich höheres Atomgewicht aufweist (Zr: 91.224 u, Hf: 178.49 u) sind die chemischen Eigenschaften des Hafniums weitgehend

analog zu denen des Zirkoniums. Deutliche Unterschiede weisen die beiden Elemente hinsichtlich ihrer Fähigkeiten zum Einfangen bzw. zur Durchlässigkeit gegenüber Neutronen auf, was ein breites Anwendungsfeld beider Metalle in der Nukleartechnik zur Steuerung von Atomreaktoren eröffnet. Vor wenigen Jahren ergaben komplexchemische Untersuchungen, dass Hafnocenderivate potentielle Template für die C–H- und N₂-Aktivierung darstellen und oftmals mehr Potential als die analogen Zirkoniumkomplexe aufweisen.²¹⁻²⁷

Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden können unter thermolytischen Bedingungen eine spontane C–H-Aktivierung eingehen und führen zur Ausbildung von Fulvenmetallkomplexen (Abbildung 1-2).²⁸⁻³⁰ Seitdem haben Fulvenmetallkomplexe im Hinblick auf deren Koordinationschemie^{31,32} und katalytischen Eigenschaften³³⁻³⁶ zunehmend an Interesse gewonnen.³⁷

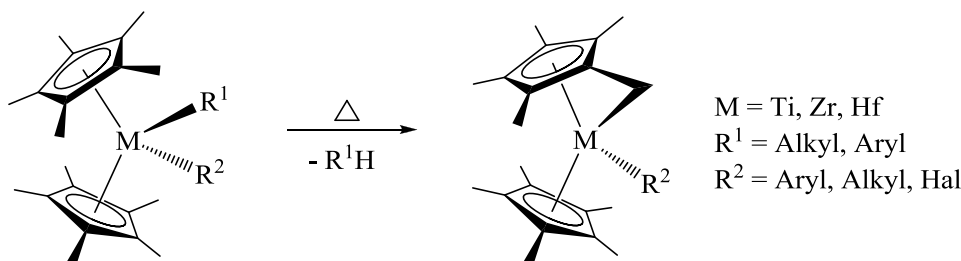


Abbildung 1-2: Darstellung von Pentafulvenkomplexen der Gruppe 4 durch thermolytische C–H-Aktivierung.

Darauffolgend wurde im Arbeitskreis *Beckhaus* eine Synthesemethode entwickelt, welche die direkte Komplexierung des Pentafulvens unter reduktiven Bedingungen ermöglicht. Im Vergleich zu den thermisch induzierten Pentafulvenmetallkomplexen, lässt sich das Substitutionsmuster am Pentafulvenliganden breit variieren, wodurch ein Zugang zu einer Vielzahl an Monopentafulvenkomplexen des Titans und Zirkoniums geschaffen wurde (Abbildung 1-3).³⁷⁻⁴⁰

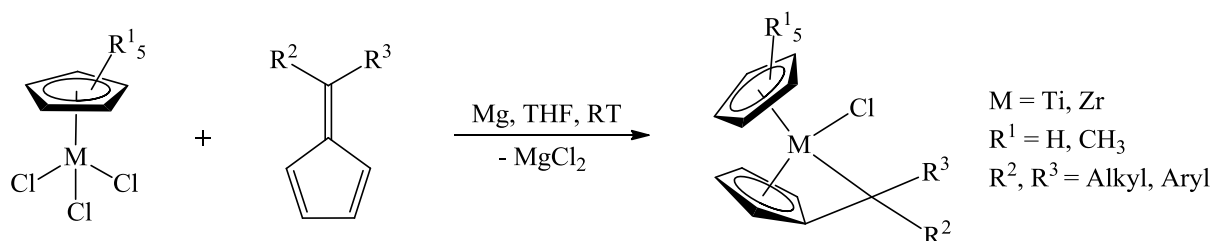


Abbildung 1-3: Synthese von Monopentafulvenmetallkomplexen durch direkte Komplexierung des Fulvens unter reduktiven Bedingungen nach *Beckhaus*.

Der erste Bis(pentafulven)titancomplex wurde von *Green* im Jahr 1985 synthetisiert. Ausgehend vom Bis(η^6 -aren)titan(0)-Komplex wurde in einer Substitutionsreaktion des Arens

mit 6,6-Diphenylpentafulven der Bis(diphenylfulven)titan(0)komplex erhalten (Abbildung 1-4).⁴¹ Ein Nachteil ist die aufwendige Darstellung des Bis(η^6 -aren)titan(0)-Komplexes, welche über die Cokondensation von Titandampf mit Toluol verläuft.⁴¹ Durch die in der Arbeitsgruppe *Beckhaus* entwickelte Syntheseroute der reduktiven Komplexierung konnte der Zugang zu Bis(pentafulven)titan(0)komplexen deutlich erleichtert und um eine Reihe von Verbindungen erweitert werden (Abbildung 1-4).⁴²

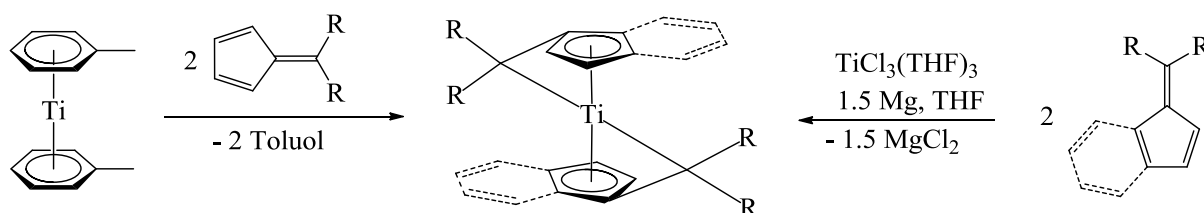


Abbildung 1-4: Darstellung von Bis(pentafulven)titan(0)komplexen nach *Green* und *Beckhaus*.

Aufgrund des nukleophilen exocyclischen Kohlenstoffatoms des Fulvenliganden und dem elektrophilen Metallatom, können die Mono- und Bis(pentafulven)metallkomplexe in zahlreichen Folgereaktionen eingesetzt werden. So führen H-acide Verbindungen wie HCl, Amine und Alkohole zu einer 1,2-Addition an die M–C_{exo} Bindung.^{37,40,42,43} Außerdem wurde die Reaktivität gegenüber polaren Mehrfachbindungssubstraten (z.B. Ketone, Aldehyde, Nitrile) untersucht, welche in einer 1,2-Insertion in die M–C_{exo} Bindung Metallacyklen generieren.^{37,44,45} Darüber hinaus sind die Bis(pentafulven)titan(0)komplexe in der Lage kleine Moleküle wie H₂ und N₂ zu aktivieren.⁴⁶⁻⁴⁸ Ebenso wurden die Bis(pentafulven)titan(0)komplexe erfolgreich als Katalysatoren in der intramolekularen Hydroaminierung von Alkenen getestet.⁴³

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine eigenständige Pentafulvenchemie des Zirconiums zu entwickeln. Das besondere Augenmerk soll dabei auf die Entwicklung von Synthesemethoden zur Gewinnung von Bis(pentafulven)zirconiumkomplexen gerichtet sein. Zudem soll mittels vergleichbarer Syntheserouten die reduktive Komplexierung der Pentafulvene auf Hafniumfragmente übertragen werden. Darüber hinaus gilt es das Reaktionsverhalten der im Rahmen dieser Arbeit isolierten Pentafulvenkomplexe des Zirconiums und Hafniums vergleichend zu untersuchen. Dabei ist die Reaktivität gegenüber H-aciden Verbindungen und polaren Mehrfachbindungssubstraten sowie die Aktivierung von kleinen Molekülen von besonderem Interesse.

2. Grundlagen

2.1 Pentafulvene

Pentafulvene sind cyclisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einem gekreuzt konjugierten π -Elektronensystem. Die Darstellung verläuft über eine basenkatalysierte Kondensationsreaktion von Cyclopentadien mit einem Keton bzw. Aldehyd.⁴⁹ Sie können in zwei mesomeren Grenzstrukturen vorliegen, in der kovalenten Struktur **A** und der dipolaren Struktur **B** (Abbildung 2-1).⁵⁰ Aufgrund des dipolaren Charakters sind Pentafulvene exzellente π -Akzeptorliganden und somit in der Lage niedervalente Metallzentren zu stabilisieren.^{37,42}

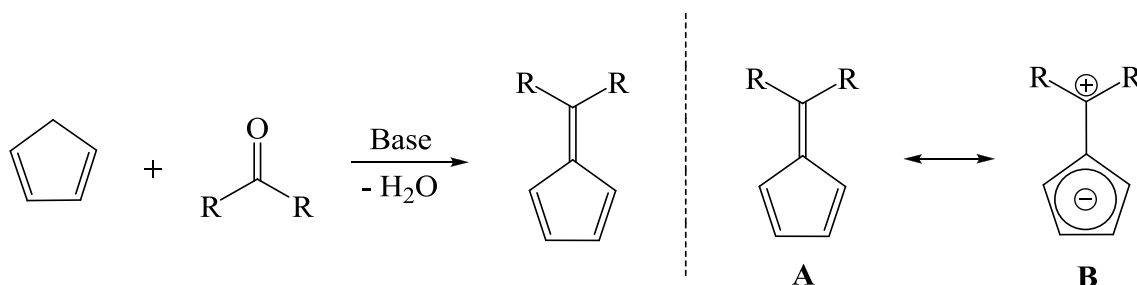


Abbildung 2-1: links: Darstellung von Pentafulvenen, rechts: Mesomere Grenzstrukturen von Pentafulvenen.

Der Koordinationsmodus hängt sowohl vom Metallfragment als auch vom Substitutionsmuster des Pentafulvens ab. An Übergangsmetalle können Pentafulvene im η^2 , η^4 oder η^6 -Modus koordiniert sein.^{28,32,51-57} Die π - η^2 -Koordinationsart ist über die exocyclische Doppelbindung (**C**) oder einer der Doppelbindungen im fünfgliedrigen Ring (**D**) des Fulvens möglich. In Struktur **E** erfolgt die π - η^4 -Koordinationsart des Pentafulvenliganden über beide Doppelbindungen im Ring.

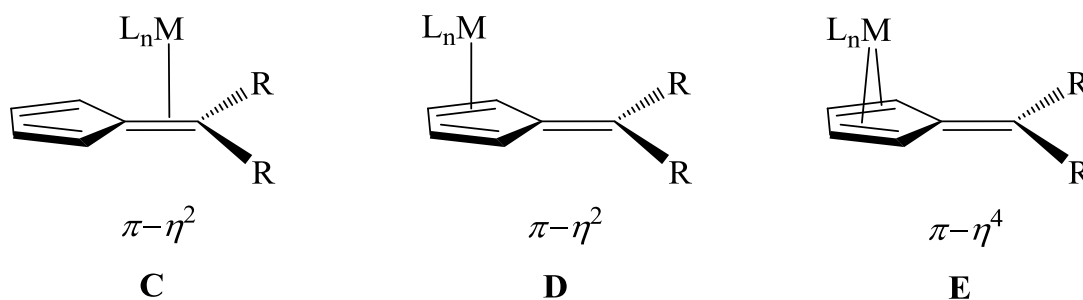


Abbildung 2-2: Mögliche Koordinationsformen von Pentafulvenliganden an Übergangsmetalle.

Der häufigste Bindungsmodus an frühe Übergangsmetalle ist die η^6 -Koordination, welche in zwei mesomeren Grenzstrukturen vorliegen kann. Einerseits ist die neutrale olefinische π - η^6 -Koordination **F** möglich und andererseits die dianionische π - η^5 : σ - η^1 -Struktur **G**, welche aus einer stärkeren Metall–Fulven π -Rückbindung resultiert (Abbildung 2-3).^{32,51}

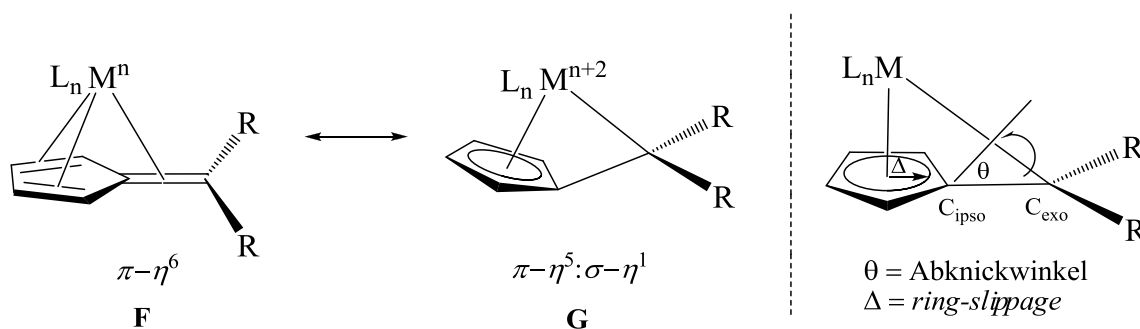


Abbildung 2-3: links: Mesomere Grenzstrukturen **F** und **G**, rechts: Merkmale für Struktur **G**.

Unterschiede weisen die mesomeren Grenzstrukturen im Hybridisierungsgrad des exocyclischen Kohlenstoffatoms auf (sp^2 in **F**, sp^3 in **G**). Charakteristisch für Struktur **G** ist der Abknickwinkel θ der C_{ipso} – C_{exo} -Bindung aus der Ebene des Fünfrings in Richtung des Metalls. Ein weiteres Merkmal ist die Verschiebung Δ der Ringnormalen aus dem Schwerpunkt des Fünfrings in Richtung C_{ipso} (Abbildung 2-3).

Bölter und *Koch* führten theoretische Studien zur Bindungssituation des Pentafulvenliganden für eine Reihe von Komplexen des Typs $Cp(C_5H_4=CR_2)TiCl$ und $Cp^*(C_5H_4=CR_2)TiCl$ ($R = H, \text{ Alkyl}$) durch.⁵¹ Die Berechnungen sind in guter Übereinstimmung mit den röntgenographischen Daten und zeigen, dass in Abhängigkeit von den Substituenten am exocyclischen Kohlenstoffatom des Pentafulvens der Bindungsmodus zwischen dem π - η^5 : σ - η^1 -Modus **G** und der π - η^6 -Koordinationsform **F** vorliegt. Dabei nimmt der olefinische Charakter (**F**) mit zunehmendem sterischen Anspruch des Fulvens zu. So konnte gezeigt werden, dass der Komplex $Cp^*[C_5H_4=C(p\text{-Tol})_2]TiCl$ (**1a**) in der Reihe der theoretisch untersuchten Verbindungen den höchsten olefinischen Anteil aufweist. ^1H -NMR-Experimente unterstützen diese Ergebnisse und zeigen, dass aufgrund der labilen Ti – C_{exo} Bindung die freie Rotation des Fulvenliganden um die Ti – C_t Achse in Lösung bei Temperaturen oberhalb 273 K erfolgt (Abbildung 2-4).³⁹

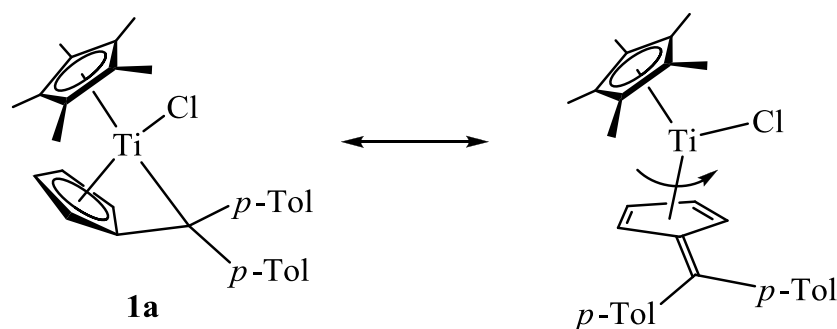


Abbildung 2-4: Dynamisches Verhalten von Komplex **1a** in Lösung oberhalb 273 K.

Darüber hinaus wurde von *Parkin* 1999 erstmals die trimethylenmethanartige Koordination **H** beschrieben, in welcher der Pentafulvenligand ebenfalls als dianionischer 6-Elektronendonator fungiert und im $\eta^4:\eta^2$ -Modus koordiniert (Abbildung 2-5).⁵⁸ Dieser Bindungsmodus definiert sich durch unterschiedliche M–C Bindungslängen, bei der M–C1 am kürzesten und M–C3 sowie M–C4 am längsten sind. Dies führt zur Lokalisierung einer Doppelbindung zwischen C3 und C4, welche durch eine signifikante Bindungsverkürzung im Vergleich zum freien Fulven deutlich wird.^{37,58}

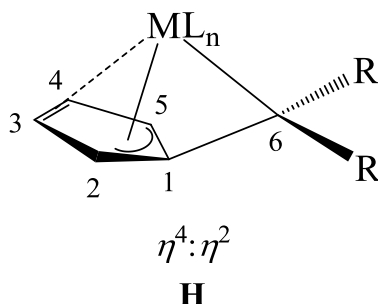


Abbildung 2-5: Trimethylenmethanartige Koordination **H** des Pentafulvenliganden.

Pentafulvenliganden sind in der Organometallchemie für ihren Einsatz in zahlreichen Anwendungsgebieten bekannt.⁵⁹ Abbildung 2-6 zeigt einige Typen von Metallkomplexen der Gruppe 4, bei deren Darstellung Pentafulvene verwendet wurden. Somit konnte ein Zugang zu Metallocendichloriden (**I**), *ansa*-Metalloenen (**J**, **K**) sowie Mono- bzw. Bis(pentafulven)metallkomplexen (**L**, **M**) geschaffen werden. Im Folgenden wird auf die Synthese der einzelnen Verbindungsklassen genauer eingegangen.

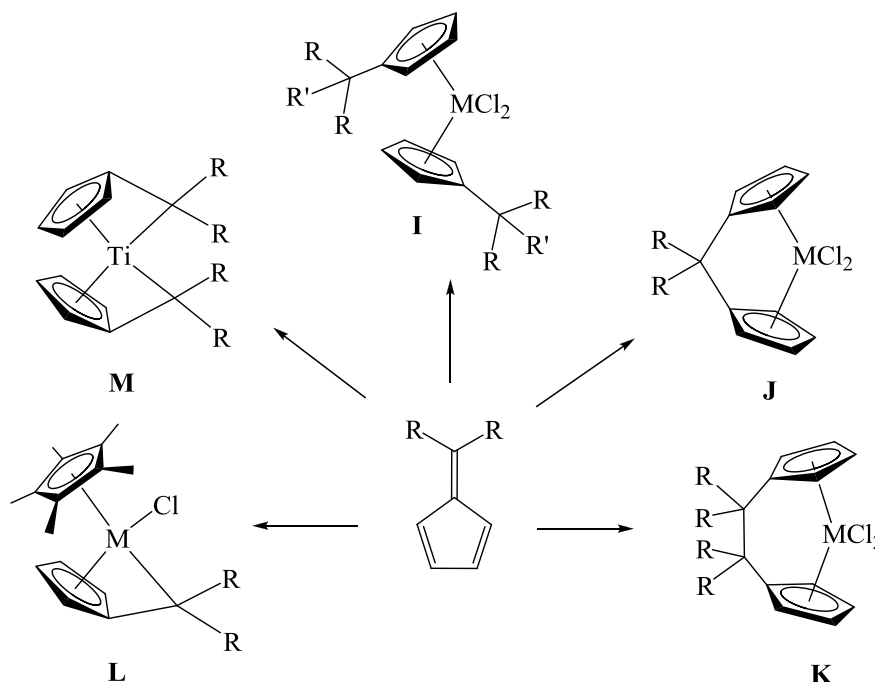


Abbildung 2-6: Ausschnitt aus möglichen Metallkomplexen ausgehend vom Pentafulven.

Nukleophile Reagenzien wie z.B. Lithiumorganyle können unter Addition des Alkylrestes an das exocyclische Kohlenstoffatom substituierte Cyclopentadienylliganden erzeugen.⁶⁰⁻⁶⁵ Darauf folgende Reaktion mit Gruppe 4 Metalltetrachloriden stellt eine mögliche Syntheseroute zu Metallocenderivaten des Typs **I** dar (Abbildung 2-7).⁶⁰

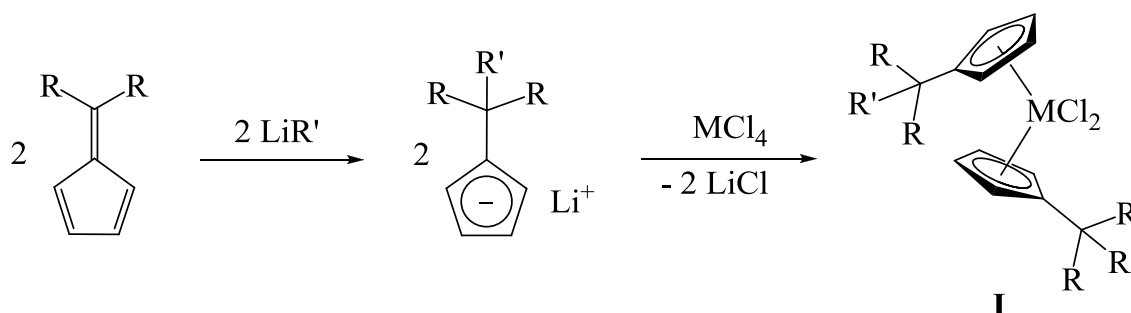


Abbildung 2-7: Darstellung von Metallocenderivaten des Typs **I**.

Die reduktive Dimerisierung von Pentafulvenen ist bereits für viele Metalle bekannt.⁶⁶⁻⁶⁹ Die dipolaren Eigenschaften der Pentafulvene wurden somit zur Darstellung von C₁- bzw. C₂-verbrückten *ansa*-Metallocenen (**J** und **K**) auf direktem⁷⁰⁻⁷² oder indirektem^{66,73-75} Syntheseweg genutzt. Eisch beschrieb 1998 eine Methode zur Darstellung von *ansa*-Metallocenen des Typs **K** auf direktem Wege durch die reduktive Dimerisierung des Pentafulvens mit Gruppe 4 Metall(II)-dichloriden [MCl₂] (Abbildung 2-8).⁷⁰ Eisch konnte ebenfalls zeigen, dass unter Verwendung von sterisch anspruchsvolleren Substituenten am

exocyclischen Kohlenstoffatom des Pentafulvenliganden die C–C-Kupplung der exocyclischen Positionen verhindert wird. Bei der Umsetzung von $[\text{ZrCl}_2]$ mit 6,6-Diphenylfulven wird anstelle des *ansa*-Zirconocens der Zirconocendichloridkomplex $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{Ph})_2]_2\text{ZrCl}_2$ (**I-Zr**) erhalten (Abbildung 2-8).⁷⁶ Der postulierte Mechanismus verläuft zunächst über die Zwischenstufe des *ansa*-Metallocens, welches aufgrund der Sterik der Substituenten zu einer biradikalen Spezies dissoziiert. Im Folgeschritt wird durch H-Abstraktion der biradikalischen Verbindung vom Lösungsmittel (Toluol) der Zirconocendichloridkomplex **I-Zr** gebildet.

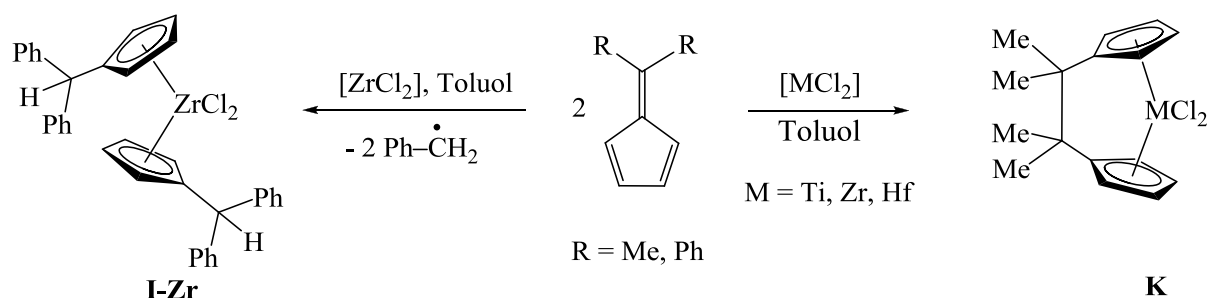


Abbildung 2-8: Abhängigkeit des Reaktionsverlauf von den Substituenten am exocyclischen Kohlenstoff des Pentafulvens.

Eine weitere Anwendung von Pentafulvenen wurde im Arbeitskreis *Beckhaus* entwickelt. Mittels direkter Komplexierung des Pentafulvens unter reduktiven Bedingungen konnte ein Zugang zu zahlreichen Monopentafulvenkomplexen des Typs **L** geschaffen werden.³⁸⁻⁴⁰ Ebenfalls sind über die reduktive Komplexierung, unter Verwendung von sterisch anspruchsvollen Pentafulvenen, die Bis(pentafulven)metallkomplexe des Typs **M** zugänglich.^{41,42} Im folgenden Kapitel wird auf die Darstellung der Pentafulvenmetallkomplexe näher eingegangen.

2.2 Darstellung von Pentafulvenkomplexen der Gruppe 4

Allgemein können Pentafulvenkomplexe der Gruppe 4 dargestellt werden durch:

- 1) C–H-Aktivierung an einem Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden unter
 - thermolytischen Bedingungen
 - reduktiven Bedingungen
- 2) direkte Komplexierung des Pentafulvens unter reduktiven Bedingungen.

Ein möglicher Syntheseweg für Pentafulvenkomplexe der Gruppe 4 ist die C–H-Aktivierung an einem koordinierten Cp*-Liganden. Dies kann durch die Thermolyse von alkyl- bzw. arylsubstituierten Pentamethylcyclopentadienylkomplexen Cp^*_2MR_2 erfolgen. *Bercaw* und *Brintzinger* synthetisierten 1972 erstmalig einen Pentafulvenkomplex der Gruppe 4 durch Erhitzen von $\text{Cp}^*_2\text{TiMe}_2$ (Abbildung 2-9).^{28,57} Unter Abspaltung von Methan bildet sich der Tetramethylfulventitankomplex $\text{Cp}^*(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{TiCH}_3$ (**2**). *Teuben* beschrieb 1985, dass durch weiteres Erhitzen von **2** eine zweite C–H-Aktivierung an einer CH_3 -Gruppe des Pentafulvenliganden zu Komplex **3** erfolgt.⁷⁷ Dementsprechend entsteht ein 1,2,3-Trimethyl-4,5-dimethylcyclopentenyl-Ligand, welcher eher als η^3 -Allyl-, η^4 -Dien-Koordination als ein π - η^5 : σ - η^2 -Strukturmodus beschrieben wird.

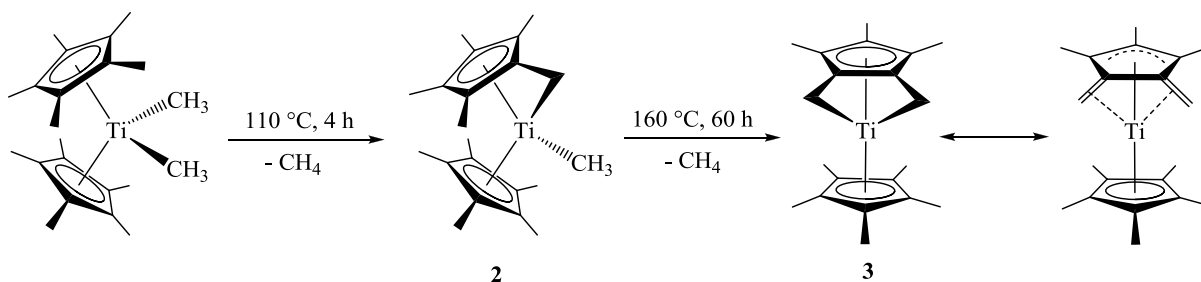


Abbildung 2-9: Thermolyse von $\text{Cp}^*_2\text{TiMe}_2$.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen ist die zweifache H-Abstraktion am Cp*-Liganden ebenfalls für den analogen Zirkoniumkomplex $\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$ möglich unter Ausbildung von $\text{Cp}^*(\eta^3:\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2)\text{Zr}$ (**4**). Komplex **4** wurde 2011 von *Bouwkamp* für Folgereaktionen zur Darstellung von kationischen Pentafulvenzirkoniumkomplexen eingesetzt (Abbildung 2-10).⁷⁸

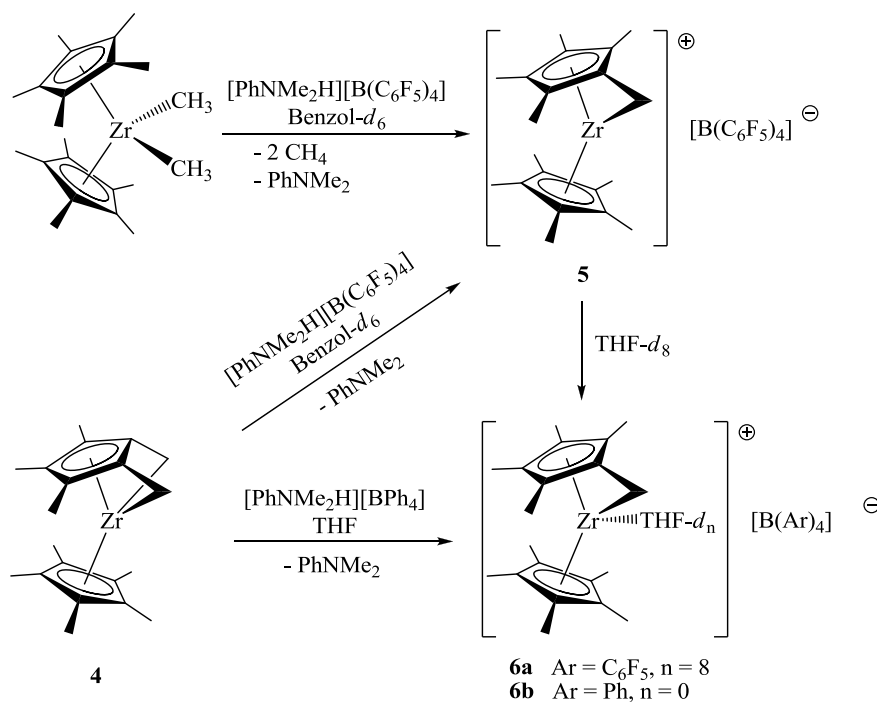


Abbildung 2-10: Darstellung von kationischen Pentafulvenzirconiumkomplexen **5** und **6a-b**.

Durch die Umsetzung von **4** mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bildet sich durch Eliminierung von *N,N*-Dimethylanilin der Pentafulvenzirconiumkomplex **5**, welcher nach Zugabe von THF-*d*₈ in das entsprechende THF-Addukt **6a-b** umgewandelt werden kann. Letztere Komponente ist auch direkt durch die Reaktion von **4** mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{BPh}_4]$ in THF zugänglich. Des Weiteren lässt sich der Pentafulvenkomplex **5** auch über eine alternative Route synthetisieren. Dazu wird $\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$ mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ umgesetzt, woraufhin zwei Äquivalente Methan sowie *N,N*-Dimethylanilin abgespalten werden.

Ein Pentafulvenzirconiumkomplex, welcher unter thermolytischen Bedingungen gebildet wird, wurde von Marks 1987 vorgestellt (Abbildung 2-11).³⁰ Die thermisch induzierte Abspaltung von Benzol aus $\text{Cp}^*_2\text{ZrPh}_2$ führt nicht direkt zum Pentafulvenzirconiumkomplex, sondern verläuft zunächst über eine reaktive Zwischenstufe. Diese ist ein η^2 -Arin-Komplex, welcher durch intramolekulare H-Abstraktion am Cp*-Rest zum Pentafulvenzirconiumkomplex **7** umgewandelt wird.

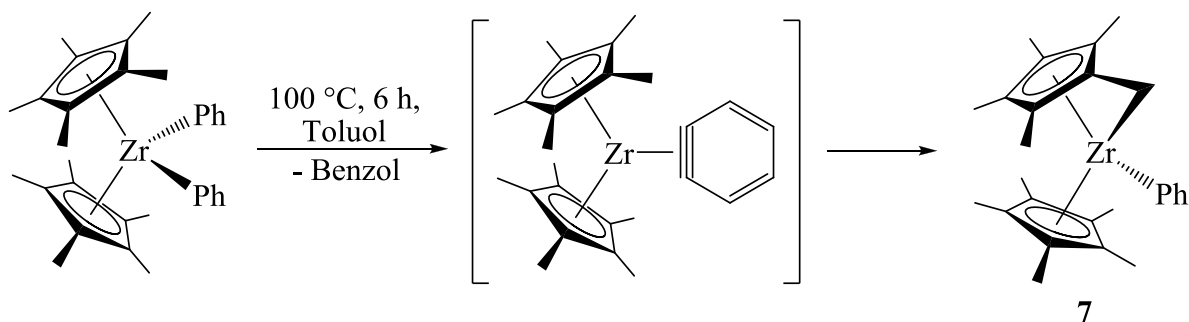


Abbildung 2-11: Thermolytische Darstellung von $\text{Cp}^*(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{ZrPh}$ (**7**).

Die Anzahl der literaturbekannten Pentafulvenkomplexe des Hafniums sind bislang auf wenige beschränkt. Der erste Pentafulvenhafniumkomplex wurde 1987 von *Bercaw* beschrieben (Abbildung 2-12).⁷⁹ Ausgehend von $\text{Cp}^*_2\text{HfI}_2$ wird durch Reaktion mit Neopentyllithium zunächst der entsprechende monoalkylierte Komplex $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{I}$ dargestellt. Anschließende Thermolyse von $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{I}$ führt zur intramolekularen C–H-Aktivierung am Cp^* -Liganden unter Abspaltung von Neopentan und Generierung des Pentafulvenhafniumkomplexes **8a**. Daraufhin wurde von *Bergman*⁸⁰ und *Stryker*⁸¹ die Synthese auf das Zirkonium übertragen und die analogen Pentafulvenzirkoniumkomplexe **8b** und **8c** isoliert.

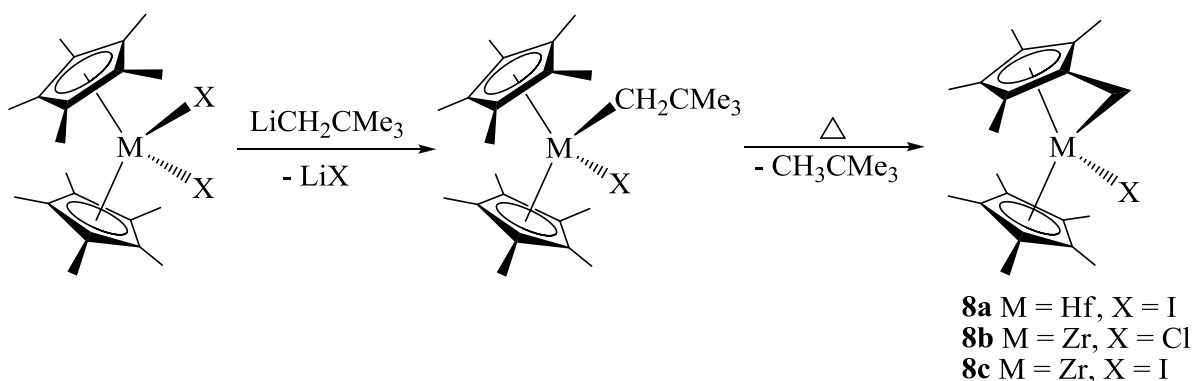


Abbildung 2-12: Thermolytische Darstellung der Pentafulvenkomplexe des Zirkoniums und Hafniums **8a-c**.

Des Weiteren kann die Synthese von Pentafulvenkomplexen durch die C–H-Aktivierung einer Methylgruppe des Cp^* -Liganden unter reduktiven Bedingungen erfolgen. *Krut'ko* beschrieb 2008 die Reduktion des Me_2P -funktionalisierten Zirconocendichlorids **9** mit Magnesiumamalgam. Dabei erfolgt eine intramolekulare C–H-Aktivierung an dem funktionalisierten Liganden unter Ausbildung des Fulvenhydrid-Komplexes **10** (Abbildung 2-13).⁸²

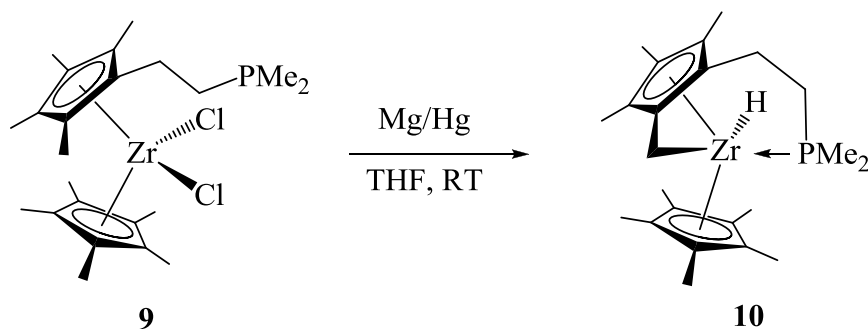


Abbildung 2-13: Darstellung des Fulvenhydridkomplexes **10** unter reduktiven Bedingungen.

Rosenthal berichtete 2000 über den Pentafulvenzirconiumkomplex **11a**, welcher durch die Reduktion von $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$ mit Magnesium in Anwesenheit von 2,2,7,7-Tetramethyl-octa-3,5-diin gebildet wird (Abbildung 2-14).⁸³ Dabei erfolgt eine zweifache C–H-Aktivierung an einem Cp^* -Liganden. Der resultierende Pentafulvenligand liegt gekoppelt mit dem modifizierten Substrat, der Allen-Untereinheit, vor. Der analoge Hafniumkomplex **11b** konnte ebenfalls synthetisiert werden mittels Reduktion von $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ mit Lithium in Anwesenheit des substituierten Butadiins.⁸⁴

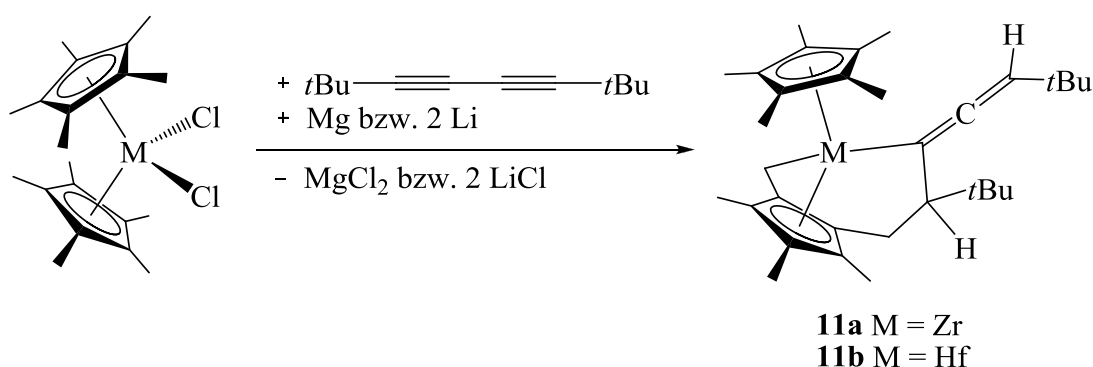


Abbildung 2-14: Darstellung der Pentafulvenmetallkomplexe **11a-b** unter reduktiven Bedingungen.

2007 berichtete *Rosenthal* über die Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ mit Lithium und Bis(trimethylsilyl)acetylen.²³ Wird das Reaktionsgemisch 10 Tage bei 60 °C in Toluol gerührt, erhält man den Alkinkomplex $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**12**). Bei kürzerer Reaktionsdauer (8 Tage, 60 °C) lässt sich zusätzlich zum Alkinkomplex **12** der Pentafulvenhafniumkomplex **13** isolieren, welcher durch C–H-Aktivierung am Cp^* -Liganden gebildet wird. Zudem enthält **13** einen Vinyligen, welcher formal durch Wanderung einer Me_3Si -Gruppe des Bis(trimethylsilyl)acetylens erfolgt (Abbildung 2-15).

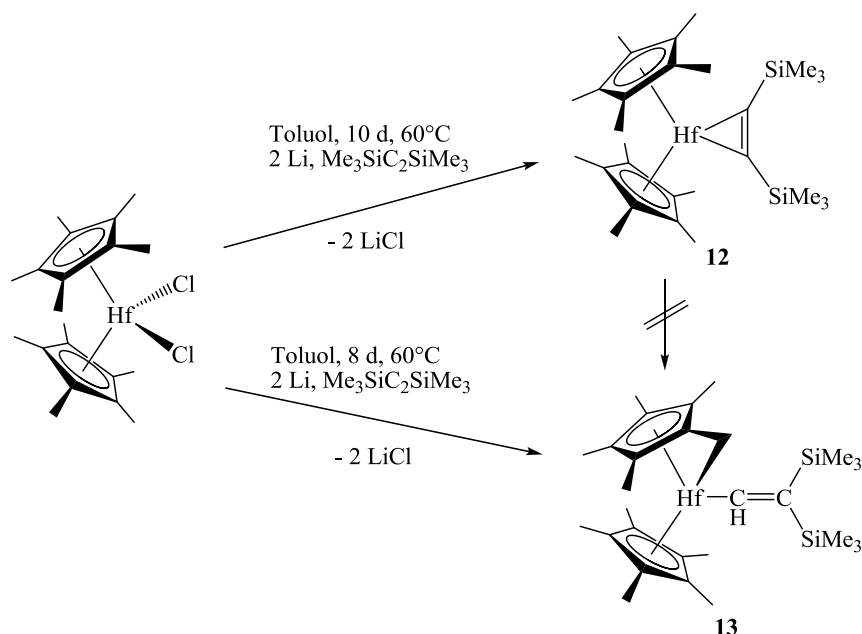


Abbildung 2-15: Darstellung des Alkinhafniumkomplexes (**12**) und dem Pentafulvenhafniumkomplex (**13**).

In der Arbeitsgruppe *Beckhaus* wurde 1999 von *Heinrichs* eine weitere Variante zur Darstellung von Pentafulvenkomplexen der Gruppe 4 entwickelt, welche die direkte Komplexierung des Pentafulvens unter reduktiven Bedingungen ermöglicht. Im Vergleich zu den bereits erwähnten thermisch induzierten Pentafulvenkomplexen, welche ausschließlich Wasserstoffatome am exocyclischen Kohlenstoff besitzen, lässt sich durch die Methode der reduktiven Komplexierung das Substitutionsmuster am Pentafulven breit variieren, wodurch der Zugang zu einer Vielzahl an Monopentafulvenkomplexen des Titans und Zirkoniums eröffnet wurde.^{37,38} Die Synthese verläuft über die Reduktion eines Cyclopentadienylmetalltrichlorids $(C_5Me_xH_{5-x})MCl_3$ ($M = Ti, Zr$) mit Magnesium in Anwesenheit eines Pentafulvens. Exemplarisch wird die Bildung der bisher bekannten Pentafulvenzirkoniumkomplexe **14a-e** in Abbildung 2-16 gezeigt.^{38,40}

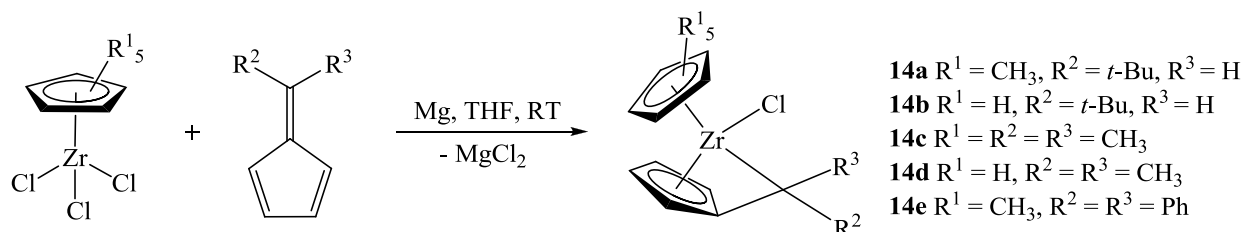


Abbildung 2-16: Darstellung von Pentafulvenzirkoniumkomplexen unter reduktiven Bedingungen.

Die Syntheseroute der reduktiven Komplexierung kann auch zur Darstellung von Bis(cyclopentadienyl)pentafulvenzirconiumkomplexen eingesetzt werden. Die Umsetzung von Zirconocendichlorid mit dem entsprechenden Pentafulven und Magnesium als Reduktionsmittel führt zu den Verbindungen **15a-d**, welche formal als 20 Valenzelektronenkomplexe angesehen werden können (Abbildung 2-17).⁸⁵ Sie ergänzen damit die Reihe bekannter Elektronenüberschussverbindungen des Zirconiums.^{86,87} In Kapitel 3.3 wird näher auf diese Verbindungsklasse eingegangen.

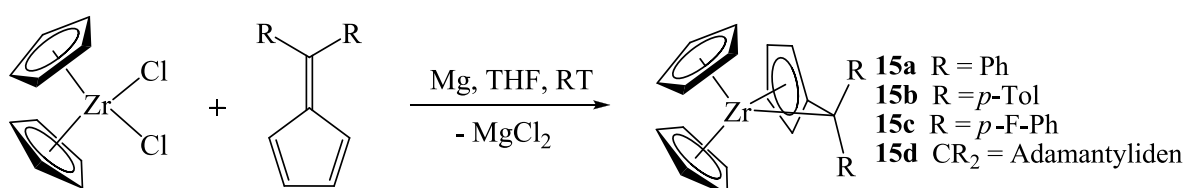


Abbildung 2-17: Darstellung von Pentafulvenzirconiumkomplexen des Typs Cp₂Zr(C₅H₄=CR₂) **15a-d**.

Der erste Bis(pentafulven)metallkomplex der Gruppe 4 wurde von *Green* 1985 synthetisiert (Abbildung 2-18). In einer Substitutionsreaktion des Bis(η^6 -aren)titan(0) Komplexes mit 6,6-Diphenylpentafulven kann Komplex **16a** erhalten werden, da Pentafulvene bessere π -Akzeptorliganden darstellen. Die Synthese des Bis(η^6 -aren)titankomplexes ist jedoch sehr aufwendig, da sie über die Cokondensation von Titandampf mit Toluol verläuft.⁴¹

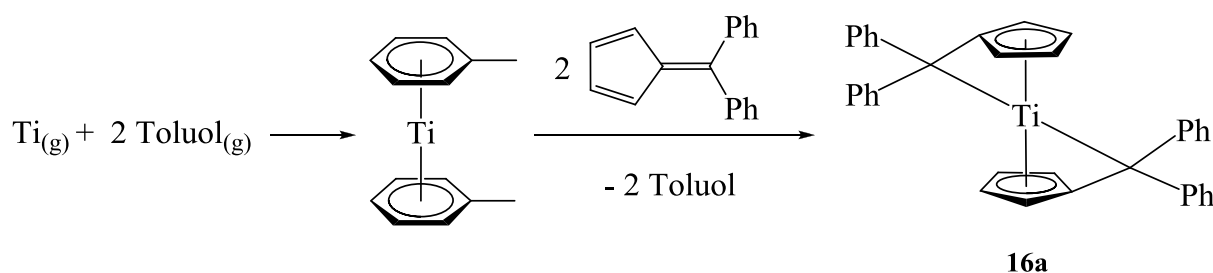


Abbildung 2-18: Darstellung des Bis(diphenylpentafulven)titankomplexes **16a** nach *Green*.

Der bereits von *Green* dargestellte Bis(pentafulven)titankomplex **16a** konnte durch die in der Arbeitsgruppe *Beckhaus* entwickelte Syntheseroute der reduktiven Komplexierung leichter zugänglich gemacht werden.^{38,42,88} Ebenso konnte durch Einsatz verschieden substituierter Pentafulvene die Reihe an Bis(pentafulven)titankomplexen erweitert werden. Durch die Umsetzung von TiCl₃(THF)₃ mit Magnesium in Anwesenheit des entsprechenden substituierten Pentafulvens können die Bis(pentafulven)titankomplexe **16a-c** erhalten werden (Abbildung 2-19).

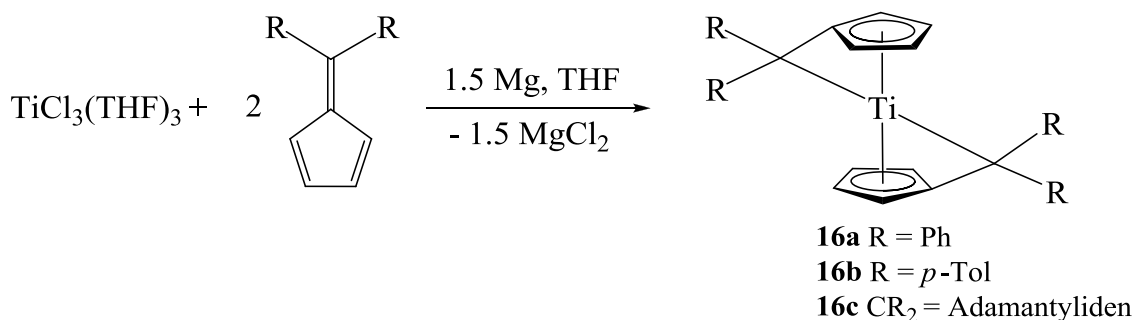


Abbildung 2-19: Darstellung von Bis(pentafulven)titankomplexen **16a-c**.

Als Alternative zu den bereits gezeigten Pentafulvenen wurden auch Synthesen unter Verwendungen der benzanillierten Derivate durchgeführt, welche in den folgenden Kapiteln zur Unterscheidung als Benzofulvene bezeichnet werden. Diese Liganden weisen planare Chiralität auf und besitzen einen deutlich höheren sterischen Anspruch. Durch Verwendung dieses Ligandensystems konnte eine Vielzahl an Benzofulvenkomplexen des Titans im Arbeitskreis *Beckhaus* synthetisiert werden (Abbildung 2-20). Demnach konnten von *Scherer* über den Syntheseweg der reduktiven Komplexierung die Benzofulventitankomplexe des Typs Cp*[(C₉H₆)CR₂]TiCl (**17a-b**) und Cp*[(C₉H₆)CR₂]Ti (**18a-b**) dargestellt werden.^{89,90} Verbindungen **17a-b** sind jedoch aufgrund des hohen sterischen Anspruchs in aromatischen Lösungsmitteln nicht stabil und zersetzen sich unter Abspaltung des entsprechenden Pentafulvens. Außerdem wurde von *Diekmann* die Reihe der Bis(pentafulven)titankomplexe erweitert. In analoger Reaktionsführung zu den Bis(pentafulven)komplexen **16a-d** sind die Bis(benzofulven)titankomplexe **19a-b** zugänglich.⁴²

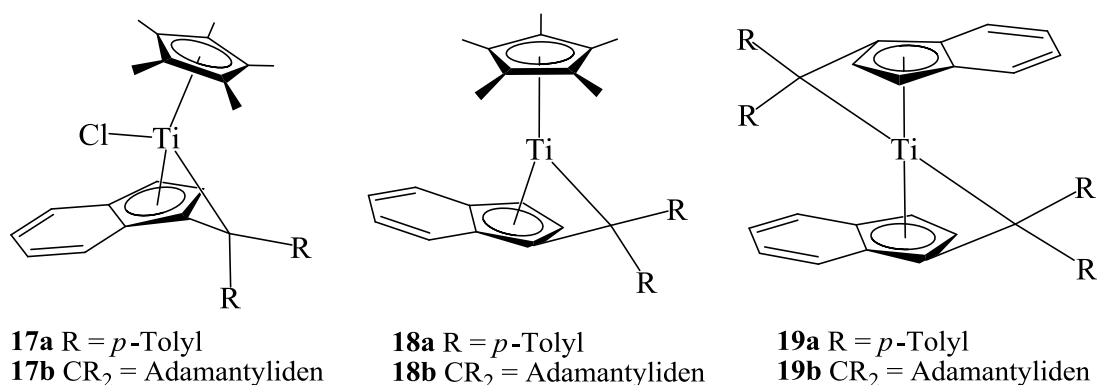


Abbildung 2-20: Synthetisierte Benzofulventitankomplexe der Arbeitsgruppe *Beckhaus*.

2.3 Reaktivität von Pentafulvenkomplexen der Gruppe 4

In Pentafulvenmetallkomplexen der frühen Übergangsmetalle tritt eine Polarisationsumkehr des exocyclischen Kohlenstoffatoms (C_{exo}) ein. Im freien Pentafulven weist das C_{exo} -Atom einen elektrophilen Charakter auf, während das Pentafulven in koordinierter Form nukleophil und das Metallatom elektrophil ist. Die Umsetzung von Pentafulvenmetallkomplexen mit H-aciden Verbindungen wie unter anderem Chlorwasserstoff, Alkoholen oder primären Aminen führt zu einer 1,2-Addition an die $M-C_{\text{exo}}$ -Bindung unter Protonierung des exocyclischen Kohlenstoffatoms und gleichzeitiger Koordination des anionischen Restes an das Metallatom.^{39,42,43} Die Reaktion von Pentafulvenmetallkomplexen gegenüber Verbindungen mit polaren Mehrfachbindungen wie Ketone, Aldehyde oder Nitrile führt zu einer 1,2-Insertion der funktionellen Gruppe in die $M-C_{\text{exo}}$ -Bindung. Dabei wird der elektrophile Kohlenstoff an das nukleophile C_{exo} -Atom und das nukleophile Heteroatom an das elektrophile Metallzentrum gebunden. Folglich lassen sich unter Ausbildung von σ - π -Chelatliganden Metallacyclen generieren (Abbildung 2-21).^{37,38,40,46}

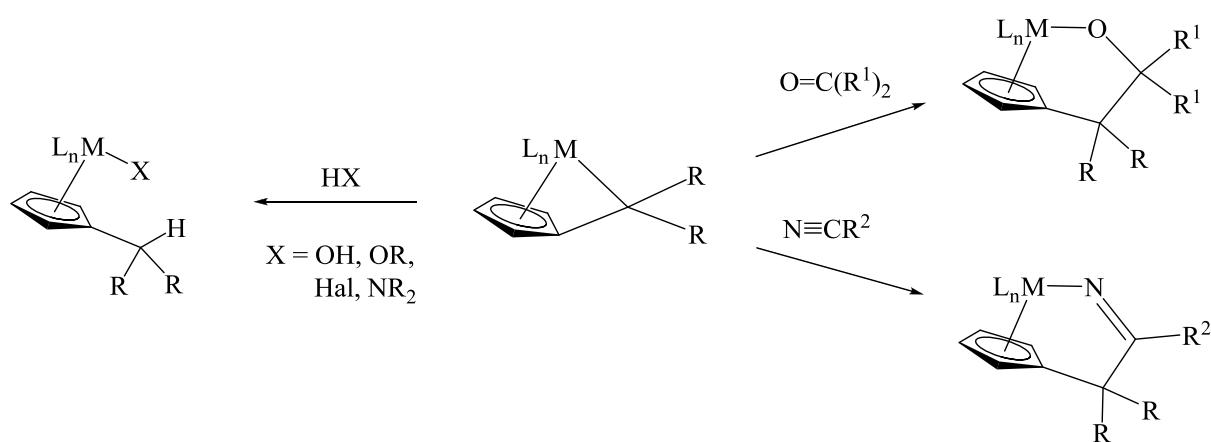


Abbildung 2-21: Reaktionsverhalten von Pentafulvenmetallkomplexen gegenüber H-aciden Verbindungen und polaren Mehrfachbindungen.

Darüber hinaus konnten die Bis(pentafulven)titan Komplexe zur Aktivierung von kleinen Molekülen wie H_2 und N_2 erfolgreich eingesetzt werden (Abbildung 2-22). Durch Verwendung der Bis(pentafulven)titan Komplexe **16b** und **16c** konnte molekularer Wasserstoff aktiviert werden, wodurch ein Zugang zu Titanocenhydridderivaten ermöglicht wurde. Die Titan(III)hydride **20a** und **20b** liegen im Festkörper in dimerer Form vor.⁴⁶

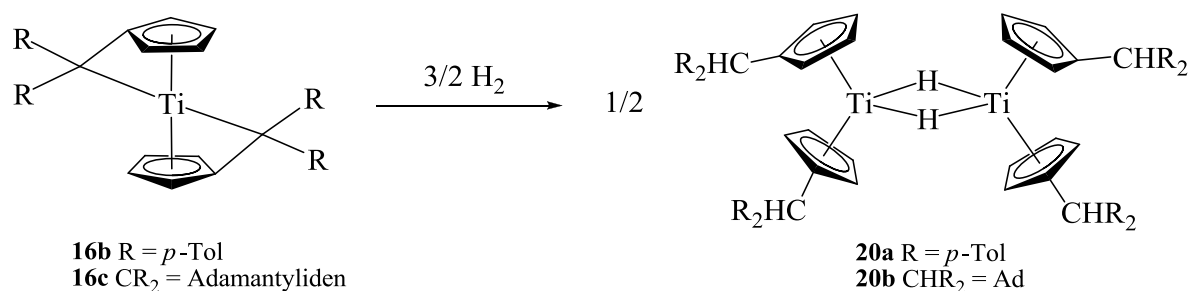


Abbildung 2-22: Ausgehend von Bis(pentafulven)titancomplexen gebildete Titan(III)hydridkomplexe **20a-b**.

Die Aktivierung von molekularem Distickstoff konnte durch die Umsetzung von **16b** mit 4-Picolin bzw. Phenylsilan unter einer N_2 -Atmosphäre erfolgen (Abbildung 2-23). In den resultierenden Komplexen **21** und **22** ist der N_2 -Ligand moderat aktiviert und weist eine *end-on* verbrückende Koordination auf. Der Distickstofftitankomplex **21** wird durch C–H-Aktivierung in α -Position des 4-Picolins und darauffolgender H-Übertragung auf das exocyclische Kohlenstoffatom des Pentafulvenliganden gebildet.⁴⁸ Der Distickstofftitankomplex **22** resultiert aus einer Si–H/C–H-Dehydrokupplung eines der beiden Fulvenliganden mit dem Phenylsilan. Der zweite Ligand wird durch den bei der Dehydrokupplung gebildeten Wasserstoff am exocyclischen Kohlenstoffatom protoniert und liegt somit als substituierter Cp-Ligand vor.⁴⁷

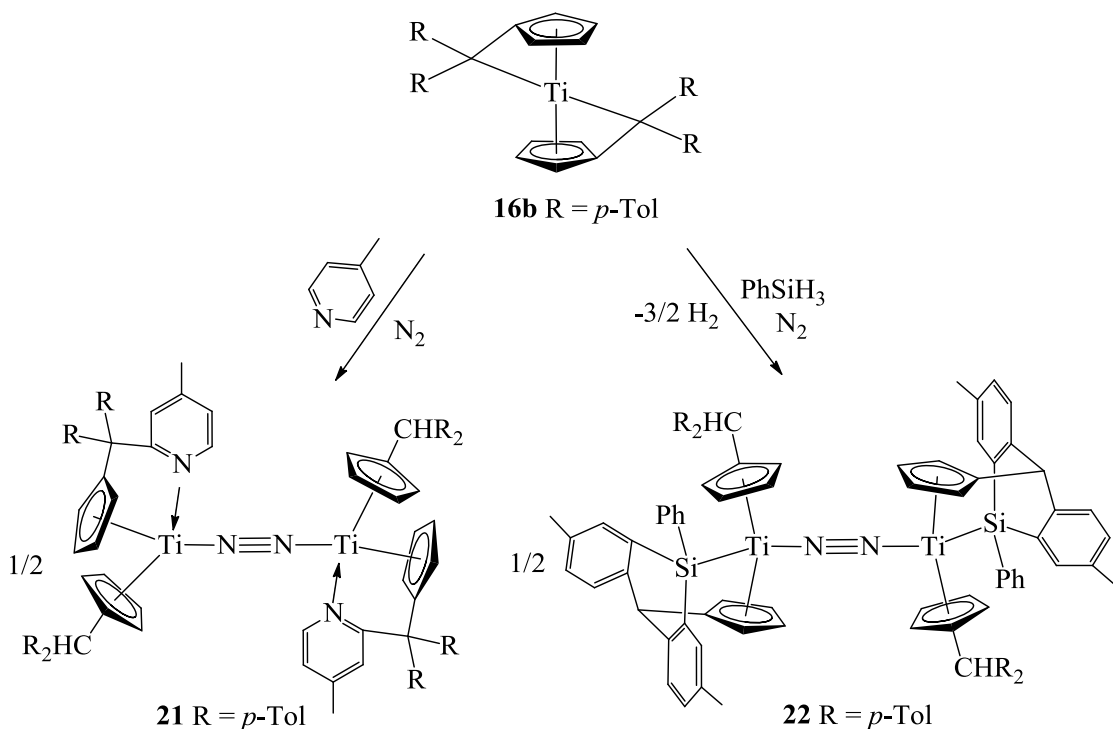


Abbildung 2-23: Ausgehend vom Bis(pentafulven)titancomplex **16b** synthetisierte Distickstofftitankomplexe **21** und **22**.

Des Weiteren dient der Bis(pentafulven)titankomplex **16b** zur Darstellung von multinuklearen Komplexen.⁹¹ Durch die Umsetzung von **16b** mit 4,4'-Bipyridin lässt sich das molekulare Quadrat **23** isolieren (Abbildung 2-24). Dabei kommt es zur Ausbildung eines Cp-N-Chelatliganden resultierend aus der C–C-Kopplung zwischen dem exocyclischen Kohlenstoffatom des Fulvenliganden und dem α -Kohlenstoffatom des 4,4'-Bipyridins.⁹¹

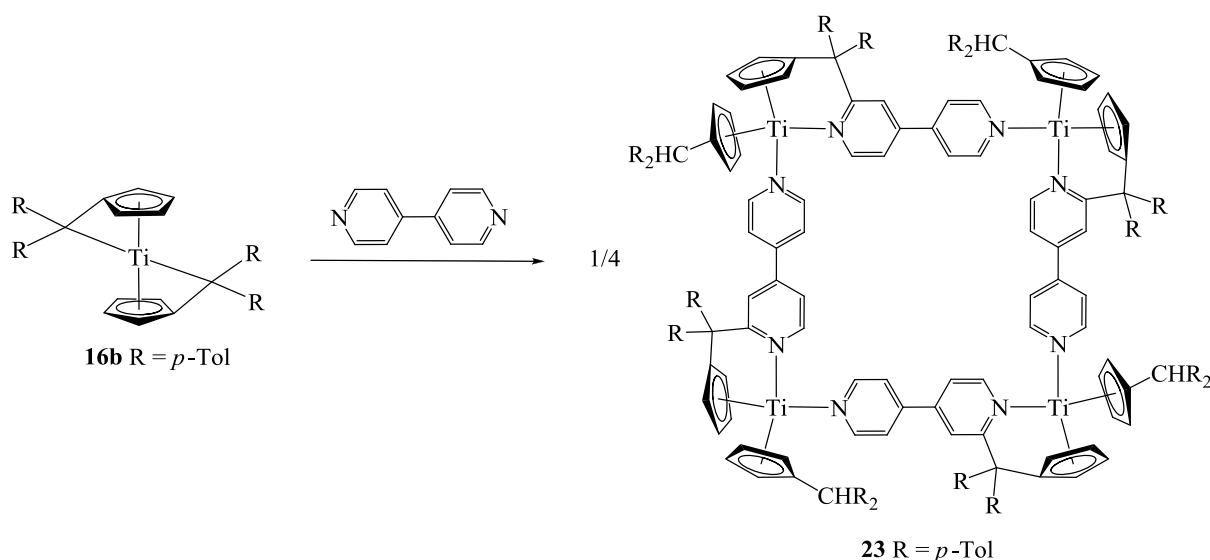


Abbildung 2-24: Synthese des tetranuklearen Komplexes **23**.

Zudem können Monopentafulvenmetallkomplexe durch geeignete Alkylierungsmittel weiter funktionalisiert werden. Ausgehend von den Monopentafulvenkomplexen **8a-c** konnte unter Substitution des Halogenidliganden gegen verschiedene organische Reste eine breite Palette an derivatisierten Pentafulvenkomplexen des Hafniums **24** und Zirkoniums **25-27** dargestellt werden (Abbildung 2-25).^{79,92}

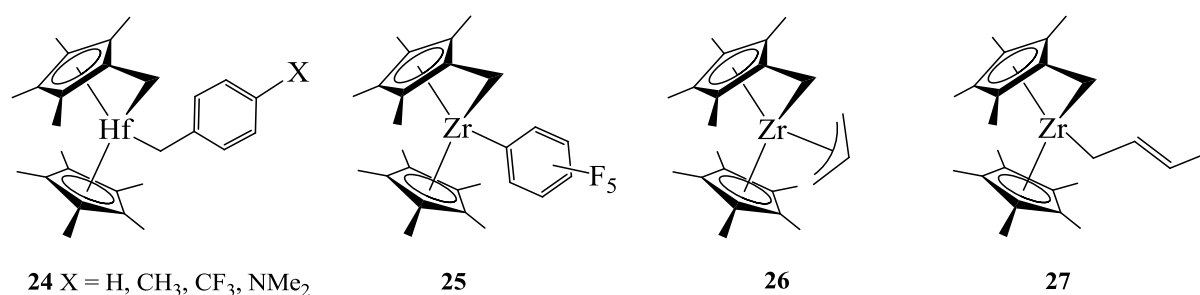


Abbildung 2-25: Funktionalisierte Monopentafulvenkomplexe des Zirkoniums und Hafniums.

3. Ergebnisse und Diskussionen

3.1 Cp*MX₃-Derivate des Zirconiums und Hafniums

Pentamethylcyclopentadienylmetalltrihalogenide bestimmen einen weiten Bereich der metallorganischen Chemie.⁹³ Im Arbeitskreis *Beckhaus* werden cyclopentadienylhaltige Titantrichloride seit vielen Jahren zur Synthese von Monopentafulventitankomplexen und als Ausgangsverbindung zur Aktivierung von molekularem Distickstoff eingesetzt.^{39,47,94} Im Rahmen dieser Arbeit stellen die Pentamethylcyclopentadienylmetalltrihalogenide des Zirconiums und Hafniums ebenfalls wichtige Startreagenzien zur Synthese von Monopentafulvenmetallkomplexen dar, aufgrund dessen wird im Folgenden auf die Synthese und Struktur dieser Komplexe genauer eingegangen.

Die Darstellung der Halbsandwich-Komplexe Cp*ZrCl₃ (**ZrI**) und Cp*HfCl₃ (**HfI**) erfolgt nach einer literaturbekannten Synthese von *Bercaw* (Abbildung 3-1).^{95,96} Eine Suspension des entsprechenden Metalltetrachlorids und Pentamethylcyclopentadienyllithium wird zwei Tage lang in Toluol unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt sublimiert. Nach abschließender Aufarbeitung wird **ZrI** als gelber Feststoff in 70% Ausbeute und **HfI** in Form eines farblosen Feststoffs in 51% Ausbeute erhalten.

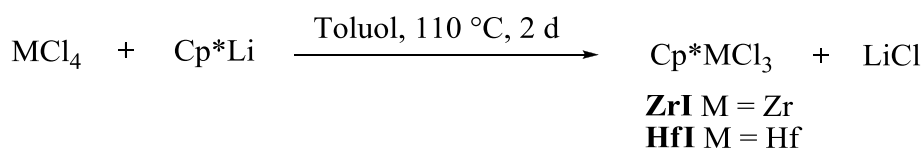


Abbildung 3-1: Darstellung der Pentamethylcyclopentadienylmetalltrichloride des Zirconiums (**ZrI**) und Hafniums (**HfI**).

Im Laufe dieser Arbeit konnte erstmalig die Molekülstruktur von Cp*HfCl₃ (**HfI**) durch Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 3-2). **HfI** kristallisiert in Form von farblosen Prismen in der monoklinen Raumgruppe *P*₂₁/*c* mit einem Molekül Xylol pro Elementarzelle. Cp*HfCl₃ weist im Festkörper eine dimere über zwei Chloride verbrückte Struktur auf [(Cp*₂HfCl₂)(μ-Cl)]₂. Das Hafniumatom ist verzerrt quadratisch pyramidal umgeben und die Cp*-Reste sind *trans* zueinander angeordnet. Die Hf₂(μ₂-Cl)₂-Einheit liegt mit einer Winkelsumme von exakt 360° planar vor. Die C₅Me₅ Ebene ist nahezu parallel zu der Ebene der vier koordinierenden Chloridliganden mit einem Diederwinkel von 2.2°. Der Hf–Ct Abstand liegt mit 2.15 Å im erwarteten Bereich (Cp*CpHfCl₂: Hf–Ct^{Cp*} 2.19 Å)⁹⁷. Die

terminalen Chloridliganden weisen eine Hf–Cl Bindungslänge von 2.3850(6) Å und 2.3836(6) Å auf, während die Hf–Cl Bindungen der verbrückenden Chloride erwartungsgemäß länger sind mit Werten von 2.5732(6) Å und 2.5673(6) Å.

Die zu **HfI** analoge Zirkoniumverbindung Cp^*ZrCl_3 (**ZrI**) liegt im Festkörper ebenfalls in der dimeren Form $[(\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2)(\mu\text{-Cl})]_2$ vor. Ein Vergleich der Bindungslängen und -winkel von **HfI** und **ZrI** zeigt, dass diese in sehr guter Übereinstimmung zueinander sind.⁹⁸

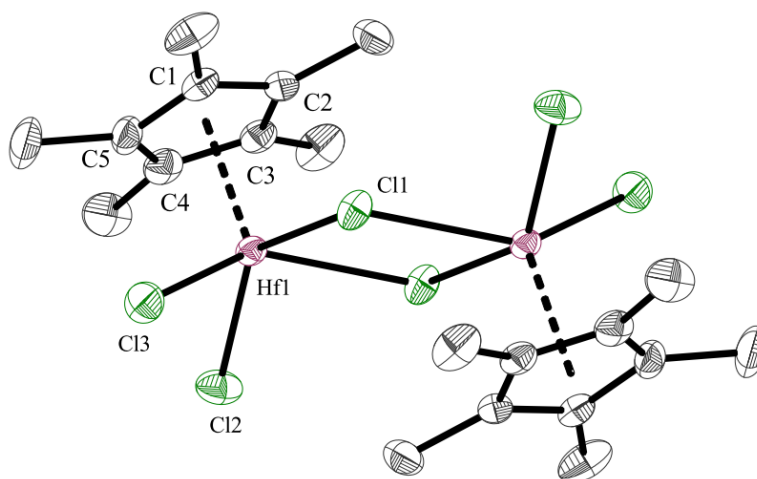


Abbildung 3-2: Molekülstruktur von **HfI** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Hf(1)–Cl(1) 2.5673(6), Hf(1)–Cl(2) 2.3850(6), Hf(1)–Cl(3) 2.3836(6), Hf(1)–Cl(1)# 2.5732(6), Hf(1)–C(1) 2.465(2), Hf(1)–C(2) 2.465(2), Hf(1)–C(3) 2.469(2), Hf(1)–C(4) 2.460(3), Hf(1)–C(5) 2.454(2), Hf(1)–Ct(1) 2.146, Cl(2)–Hf(1)–Cl(1) 136.96(2), Cl(3)–Hf(1)–Cl(1) 82.42(2), Cl(3)–Hf(1)–Cl(2) 91.50(3), Cl(1)–Hf(1)–Cl(1)# 174.75(2), Cl(2)–Hf(1)–Cl(1)# 182.41(2), Cl(3)–Hf(1)–Cl(1)# 138.10(2), Hf(1)–Cl(1)–Hf(1)# 105.25(2).

Um eine labilere, leichter zu reduzierende Ausgangsverbindung zur Darstellung von Pentafulvenmetallkomplexen nutzen zu können, wurde der Pentamethylcyclopentadienylzirkoniumtriiodid Komplex (**ZrII**) synthetisiert. Aufgrund des größeren Atomradius von Iodid und der geringeren Hafnium–Iodid Bindungsenergie stellt Iodid eine bessere Abgangsgruppe als Chlorid dar.⁹⁹ Die Darstellung von **ZrII** erfolgt in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift von *Bercaw* (Abbildung 3-3).⁹⁹ Durch die Umsetzung von Cp^*ZrCl_3 (**ZrI**) mit Bortriiodid in Toluol bei -78 °C wird nach entsprechender Aufarbeitung **ZrII** in Form eines gelben Feststoffs in 86% Ausbeute erhalten.

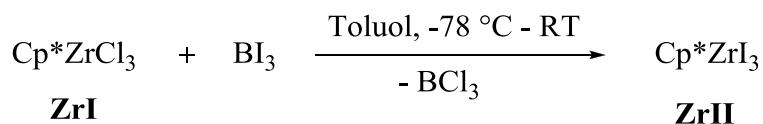


Abbildung 3-3: Darstellung des Pentamethylcyclopentadienylzirkoniumtriiodids (**ZrII**).

Darüber hinaus konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmalig geeignete Einkristalle von Cp^*ZrI_3 (**ZrII**) für die Einkristallstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 3-4). Zudem stellt **ZrII** den ersten röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Vertreter der cyclopentadienylhaltigen Metalltriiodide der Gruppe 4 dar. **ZrII** kristallisiert in Form von gelben Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und liegt im Gegensatz zum bereits erwähnten Cp^*ZrCl_3 -Dimer, im Festkörper in der monomeren Form vor. Das Zirkoniumatom besitzt eine verzerrt tetraedrische Umgebung („Pianostuhl-Struktur“) und der Zr–Ct Abstand liegt mit 2.229 Å im erwarteten Bereich.¹⁰⁰ Die Zr–I Bindungslängen reichen von 2.73 bis 2.74 Å, wobei die Zr(1)–I(1) Bindung mit 2.7285(9) Å im Vergleich mit literaturbekannten iodierten Zirkoniumkomplexen eine der kürzesten Bindungen aufweist. Generell liegen die Zr–I Bindungslängen von terminal gebundenen Iodid-Liganden im Bereich von 2.69 bis 3.03 Å.^{101,102} Im Vergleich zu $\text{Cp}^*_2\text{ZrI}_2$ zeigt **ZrII** deutlich verkürzte Zr–I Abstände. Die Zr–I Bindungslängen in $\text{Cp}^*_2\text{ZrI}_2$ betragen 2.847(2) und 2.827(2) Å und sind somit etwa 0.1 Å länger als in **ZrII**, resultierend aus dem elektronischen und sterischen Effekt der beiden Cp^* -Liganden in $\text{Cp}^*_2\text{ZrI}_2$.¹⁰³

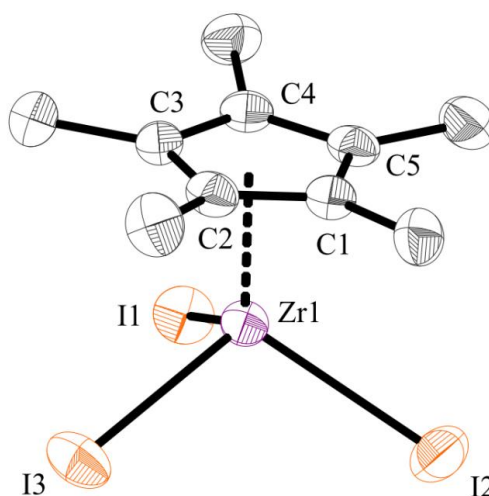


Abbildung 3-4: Molekülstruktur von **ZrII** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–I(1) 2.7285(9), Zr(1)–I(2) 2.7444(10), Zr(1)–I(3) 2.7319(10), Zr(1)–C(1) 2.469(8), Zr(1)–C(2) 2.481(8), Zr(1)–C(3) 2.474(8), Zr(1)–C(4) 2.484(8), Zr(1)–C(5) 2.481(8), Zr(1)–Ct(1) 2.229, I(1)–Zr(1)–I(2) 103.60(3), I(1)–Zr(1)–I(3) 102.04(3), I(3)–Zr(1)–I(2) 105.38(3), Ct(1)–Zr(1)–I(1) 120.5, Ct(1)–Zr(1)–I(2) 116.5, Ct(1)–Zr(1)–I(3) 107.0.

3.2 Pentafulvenkomplexe des Zirconiums und Hafniums

3.2.1 Monopentafulvenzirconium- und hafniumkomplexe

Im Arbeitskreis *Beckhaus* konnten bereits zahlreiche Monopentafulvenkomplexe des Titans und Zirconiums vom Typ $\text{Cp}'(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)\text{MCl}$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Cp}^*$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$; $\text{R} = \text{Aryl}, \text{Alkyl}$) dargestellt werden (s. Kapitel 2.2). Die Anzahl der Pentafulvenzirconiumverbindungen ist im Vergleich zum Titan deutlich geringer. Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Spektrum der Monopentafulvenzirconiumkomplexe durch Einsatz von verschiedenartig substituierten Pentafulvenen sowie benzanillierten Fulvenen erweitert werden (**Zr1a-b**, **Zr2a-c**). Zusätzlich gelang erstmalig die Synthese der analogen Monopentafulvenkomplexe des Hafniums **Hf1a** und **Hf2a**.

Die Monopentafulvenzirconiumkomplexe sind durch die Umsetzung von Cp^*MCl_3 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) mit dem entsprechenden Pentafulven und Natriumamalgam als Reduktionsmittel in THF bei Raumtemperatur zugänglich (Abbildung 3-5). Nach beendeter Reaktionszeit (ca. 24 h) wird die Reaktionslösung zur Abtrennung des gebildeten Quecksilbers und Natriumchlorids über Celite filtriert und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Die Monopentafulvenkomplexe können als violette (**Zr1b** (39%)), rote (**Zr1a** (88%), **Zr2a** (74%), **Zr2b** (88%), **Hf2a** (81%)), braune (**Zr2c** (37%)) bzw. orangene Feststoffe (**Hf1a** (77%)) isoliert werden. Die Verbindungen sind äußerst luft- und hydrolyseempfindlich sowie sehr gut löslich in Ethern, aliphatischen- und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

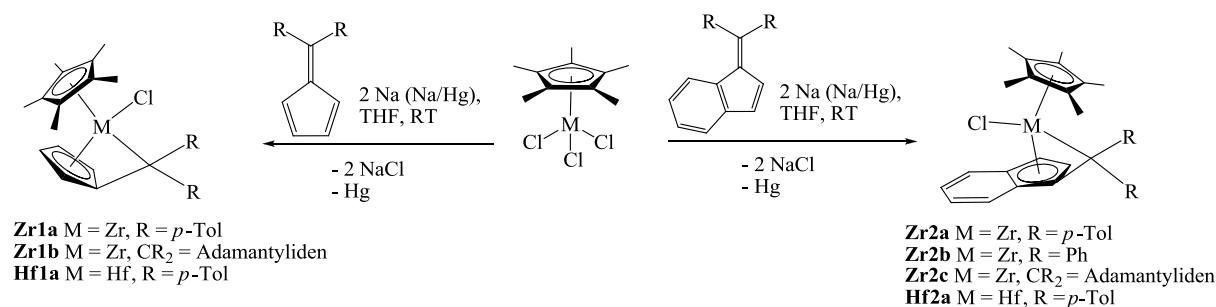


Abbildung 3-5: Darstellung von Monopentafulvenkomplexen des Zirconiums und Hafniums.

Die Pentafulvenzirconiumkomplexe können alternativ über die Reduktion mit Magnesium gebildet werden. Die Reinheit der isolierten Produkte über die Natriumamalgam Route ist im Vergleich zur Reduktion mit Magnesium jedoch deutlich erhöht. Hingegen lassen sich die analogen Hafniumkomplexe ausschließlich über die Natriumamalgam Route synthetisieren.

Zur Charakterisierung wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich die Protonen der Monopentafulvenkomplexe einwandfrei zuordnen. Dabei wurden die Zuordnungen mittels ^1H , ^1H -COSY, HMQC sowie HMBC-Spektren vorgenommen. Die Verbindungen **Zr1a-b** und **Hf1a** zeigen im NMR ähnliche chemische Verschiebungen und werden im Folgenden gemeinsam beschrieben und diskutiert. Repräsentativ für die Monopentafulvenkomplexe ist das ^1H -NMR-Spektrum von **Zr1a** in Abbildung 3-6 gezeigt. Ein Vergleich der ^1H -NMR-Verschiebungen der Verbindungen mit den Titananaloga $\text{Cp}^*(\text{C}_5\text{H}_4=\text{C}(p\text{-Tol})_2)\text{TiCl}$ (**1a**) und $\text{Cp}^*(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ad})\text{TiCl}$ (**1b**), dem Pentafulvenzirconiumkomplex $\text{Cp}^*(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CH}(t\text{Bu}))\text{ZrCl}$ (**14a**) sowie den entsprechenden freien Pentafulvenen ist in Tabelle 3-1 aufgeführt.

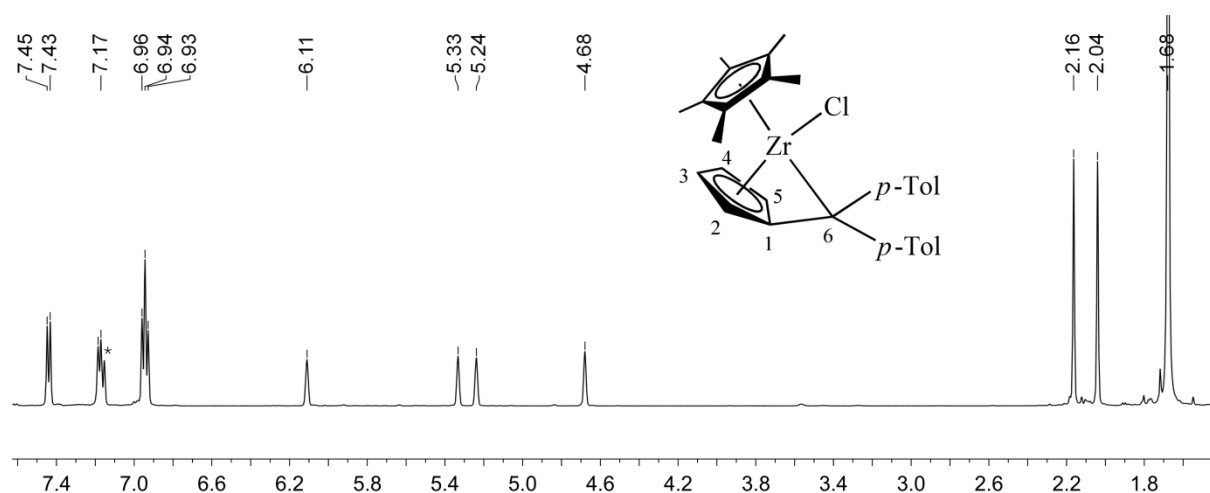


Abbildung 3-6: ^1H -NMR-Spektrum von **Zr1a** (500 MHz, 300 K, CD_6D_6).

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **Zr1a-b** und **Hf1a** weisen vier Signale für die vier Protonen des Fulvenrings auf, welche somit inäquivalent sind. Verglichen mit dem entsprechenden freien Fulven **Fv1a** bzw. **Fv1c** lässt sich eine Hochfeldverschiebung der Protonensignale beobachten. Die zunehmende Tieffeldverschiebung von $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_5$ lässt auf eine Abwinklung des Cp^* -Liganden und C_5H_4 -Fulvenrings zueinander schließen, welche aus dem ungleichen Einfluss des Cp^* -Anisotropiekegels auf die Fulvenringprotonen resultiert.⁴⁰ Dieser Effekt konnte durch NOE-Experimente nachgewiesen werden, da starke NOE-Kontakte zwischen H_2 bzw. H_3 und dem Cp^* -Liganden zu beobachten sind.

Tabelle 3-1: Ausgewählte chemische Verschiebungen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindungen **Zr1a-b** und **Hf1a** im Vergleich zu anderen Fulvenmetallkomplexen sowie den freien Fulvenen (alle Benzol- d_6 außer **1a** Toluol- d_8 , ^1H : 500 MHz, 300 K, ^{13}C : 126 MHz, 300 K).

	Zr1a	Zr1b	Hf1a	1a ³⁹	1b ⁹⁰	14a ⁴⁰	Fv1a ⁴²	Fv1c ⁴²
^1H -NMR-Verschiebungen [ppm]								
H2	4.68	3.72	4.68	4.21	3.08	3.45	6.65	6.64
H3	5.24	5.26	5.33	4.56	4.63	5.16	6.59	6.61
H4	5.33	5.58	5.33	5.98	5.65	5.66	6.59	6.61
H5	6.11	6.07	5.99	6.42	6.68	6.20	6.65	6.64
^{13}C -NMR-Verschiebungen [ppm]								
C1	130.1	131.7	126.8	130.1	131.3	128.9	144.2	136.9
C2	111.1	111.3	109.5	116.7	115.8	114.4	124.8	119.8
C3	114.1	115.9	113.8	115.8	118.5	112.0	132.4	131.0
C4	117.4	115.4	117.5	121.9	119.4	118.7	132.4	131.0
C5	118.8	116.9	117.0	124.5	123.4	118.8	124.8	119.8
C6	109.9	113.6	114.0	127.4	130.1	106.9	152.2	164.8

Allgemein ist zu beobachten, dass die gemessenen ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Daten mit denen der titananalogen Verbindungen **1a-b** sowie dem Fulvenzirconiumkomplex **14a** in guter Übereinstimmung sind, mit Ausnahme der chemischen Verschiebung des C6-Atoms. Die Pentafulventitankomplexe zeigen im Vergleich zum entsprechenden freien Fulven eine geringere Hochfeldverschiebung des C6-Atoms als die analogen Zirkonium- und Hafniumkomplexe. Dies spricht für eine stärkere M–C6(Fulven) π -Rückbindung in Komplexen **Zr1a-b** und **Hf1a**. Der von *Stroot* synthetisierte Komplex $\text{Cp}^*[\text{C}_5\text{H}_4=\text{C}(p\text{-Tol})_2]\text{TiCl}$ (**1a**) weist sowohl bei Raum- als auch bei höheren Temperaturen eine Rotation des Fulvenliganden um die Fünfring-Titan-Achse auf (s. Kapitel 2.1, Abbildung 2-4). Das dynamische Verhalten wird bei tieferen Temperaturen ausgefroren, wodurch das ^1H -NMR-Spektrum diskrete Multipletts für die Fulvenringprotonen aufweist.³⁹ Aufgrund der schwachen Koordination des C6-Atoms an das Titan kann auf einen hohen Anteil der olefinischen $\pi\text{-}\eta^6$ -Koordinationsform **F** oder sogar auf eine Verschiebung in Richtung η^4 -Koordination **E** geschlossen werden.³⁹ Da in Verbindungen **Zr1a-b** und **Hf1a** kein dynamisches Verhalten unter den gewählten Bedingungen beobachtet wird, ist ein geringerer Anteil der olefinischen Grenzstruktur **F** anzunehmen.

Untersuchungen zur Darstellung von Benzofulventitankomplexen wurden bereits von *Scherer* durchgeführt (s. Kapitel 2.2).^{89,90} Durch Umsetzung von Cp^*TiCl_3 in Gegenwart von 10,10-Di-*para*-tolylbenzofulven und Magnesium als Reduktionsmittel konnte die Verbindung $\text{Cp}^*[\text{C}_9\text{H}_6(p\text{-Tol})_2]\text{TiCl}$ (**17a**) isoliert werden. Bei Verwendung des Adamantylidenbenzofulvens wurde zur Darstellung von $\text{Cp}^*(\text{C}_9\text{H}_6\text{Ad})\text{TiCl}$ (**17b**) mit Natriumamalgam reduziert. Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs in der Koordinationssphäre des Titans erfolgt in aromatischen Lösungsmitteln eine Abspaltung des entsprechenden Benzofulvens unter Zersetzung des Komplexes. Die Benzofulvenkomplexe des Zirkoniums **Zr2a-c** und Hafniums **Hf2a** sind hingegen in Lösung stabil und ebenfalls als Feststoffe thermisch beständiger.

Die Benzofulvenkomplexe **Zr2a-c** und **Hf2a** zeigen im NMR ähnliche chemische Verschiebungen und werden im Folgenden gemeinsam diskutiert. Exemplarisch ist das ^1H -NMR-Spektrum von **Zr2c** in Abbildung 3-7 gezeigt. Im Hinblick auf die ähnlichen kovalenten Radien von Zirkonium ($1.45 \text{ \AA}$)¹⁰⁴ und Hafnium ($1.44 \text{ \AA}$)¹⁰⁴ weisen Verbindungen **Zr2a** und **Hf2a** erwartungsgemäß nur minimale Unterschiede in den NMR-Verschiebungen auf (Tabelle 3-2). **Zr2a-c** und **Hf2a** zeigen im ^1H -NMR-Spektrum zwei diskrete Multipletts für die Fulvenringprotonen und sind im Vergleich zum freien Benzofulven ins Hochfeld verschoben. Das C6 Atom ist signifikant ins Hochfeld verschoben im Vergleich zum entsprechenden freien Fulven und zeigt gegenüber den Monopentafulvenkomplexen **Zr1a-b** und **Hf1a** keine merklichen Unterschiede.

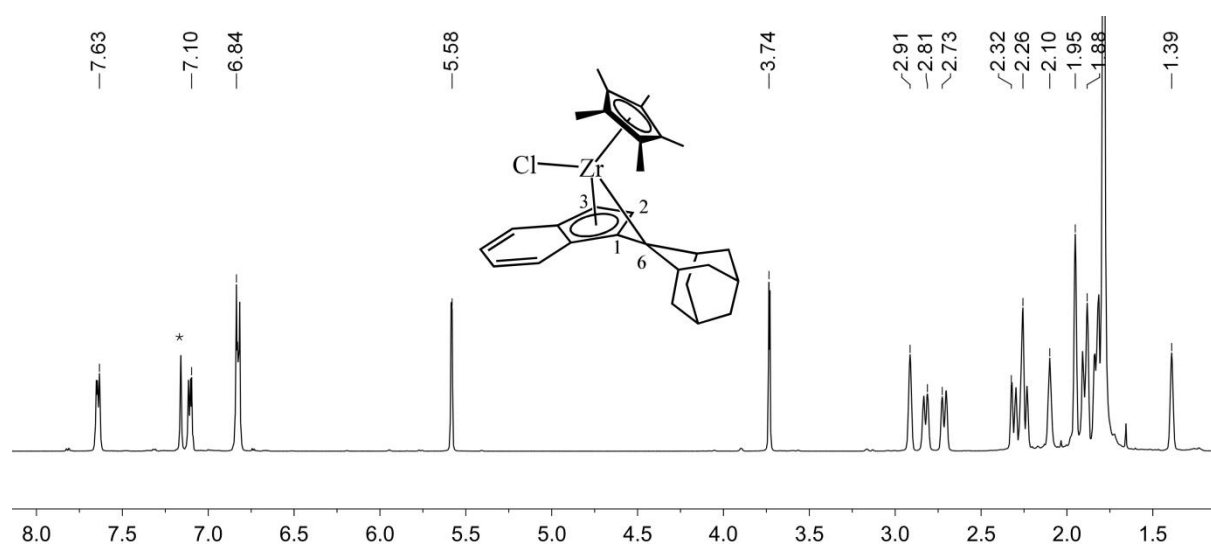


Abbildung 3-7: ^1H -NMR-Spektrum von **Zr2c** (500 MHz, 300 K, $^*\text{C}_6\text{D}_6$).

Tabelle 3-2: Ausgewählte chemische Verschiebungen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindungen **Zr2a-c** und **Hf2a** im Vergleich zu den freien Benzofulvenen. (Benzol- d_6 , ^1H : 500 MHz, 300 K, ^{13}C : 126 MHz, 300 K)

	Zr2a	Zr2b	Zr2c	Hf2a	Fv2a	Fv2c ⁴²
^1H -NMR-Verschiebungen [ppm]						
H2	4.82	4.81	3.74	4.84	7.09	6.84
H3	5.60	5.61	5.58	5.67	6.85	6.73
^{13}C -NMR-Verschiebungen [ppm]						
C1	134.3	134.2	134.5	133.7	137.2	131.3
C2	113.6	113.5	115.5	112.3	124.4	127.0
C3	99.2	99.3	101.4	98.7	125.2	128.5
C6	110.3	110.4	114.9	115.0	145.4	159.9

Zusätzlich konnten Komplexe **Zr1a** und **Zr2a-c** röntgenographisch untersucht werden. Die entsprechenden Molekülstrukturen sind in Abbildungen 3-8 bis 3-11 gezeigt. Im Folgenden werden die Röntgenstrukturdaten der Monofulvenzirconiumkomplexe **Zr1a** und **Zr2a-c** gemeinsam diskutiert. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Vergleich zu anderen literaturbekannten Monopentafulvenkomplexen der Gruppe 4 sind in Tabelle 3-3 zusammengefasst.

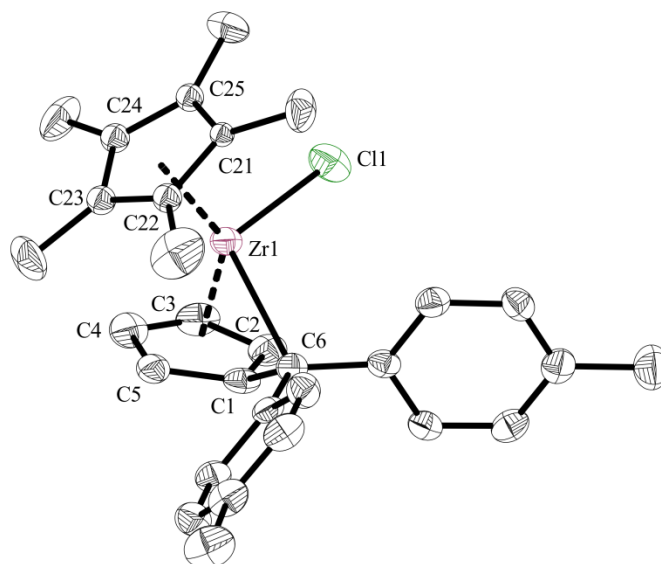


Abbildung 3-8: Molekülstruktur von **Zr1a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–Cl(1) 2.4442(17), Zr(1)–C(1) 2.280(5), Zr(1)–C(2) 2.416(5), Zr(1)–C(3) 2.577(6), Zr(1)–C(4) 2.555(5), Zr(1)–C(5) 2.384(5), Zr(1)–C(6) 2.502(5), Zr(1)–C(21) 2.462(4), Zr(1)–C(22) 2.459(5), Zr(1)–C(23) 2.461(5), Zr(1)–C(24) 2.465(5), Zr(1)–C(25) 2.466(4), C(1)–C(6) 1.459(7), Zr(1)–Ct(1) 2.126, Zr(1)–Ct(2) 2.352, Ct(1)–Zr(1)–Ct(2) 134.8, C(1)–C(6)–Zr(1) 64.1(3), (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5); Ct(2) = Schwerpunkt C(21)–C(25)).

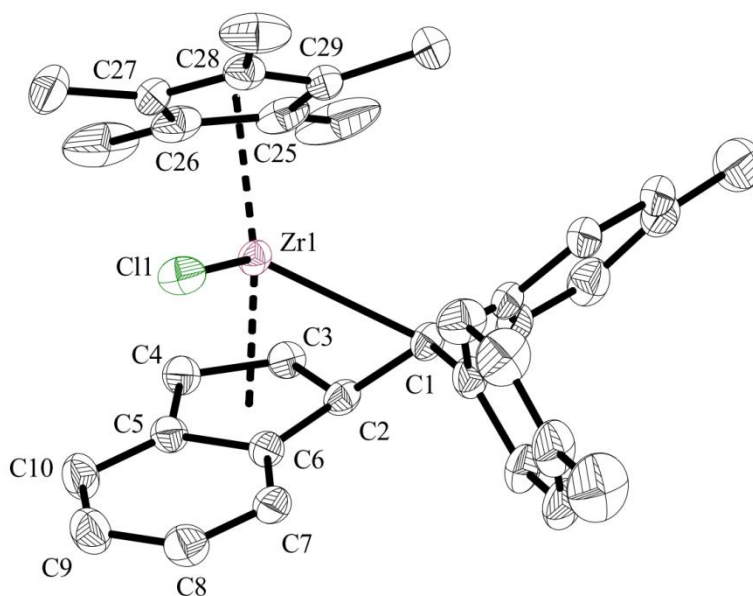


Abbildung 3-9: Molekülstruktur von **Zr2a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–Cl(1) 2.4316(8), Zr(1)–C(1) 2.545(3), Zr(1)–C(2) 2.302(3), Zr(1)–C(3) 2.360(3), Zr(1)–C(4) 2.499(3), Zr(1)–C(5) 2.646(3), Zr(1)–C(6) 2.535(3), Zr(1)–C(25) 2.508(3), Zr(1)–C(26) 2.512(3), Zr(1)–C(27) 2.521(3), Zr(1)–C(28) 2.513(3), Zr(1)–C(29) 2.520(3), C(1)–C(2) 1.461(4), Zr(1)–Ct(1) 2.208, Zr(1)–Ct(2) 2.149, Ct(1)–Zr(1)–Ct(2) 136.5, C(2)–C(1)–Zr(1) 63.57(15), (Ct(1) = Schwerpunkt C(25)–C(59); Ct(2) = Schwerpunkt C(2)–C(6)).

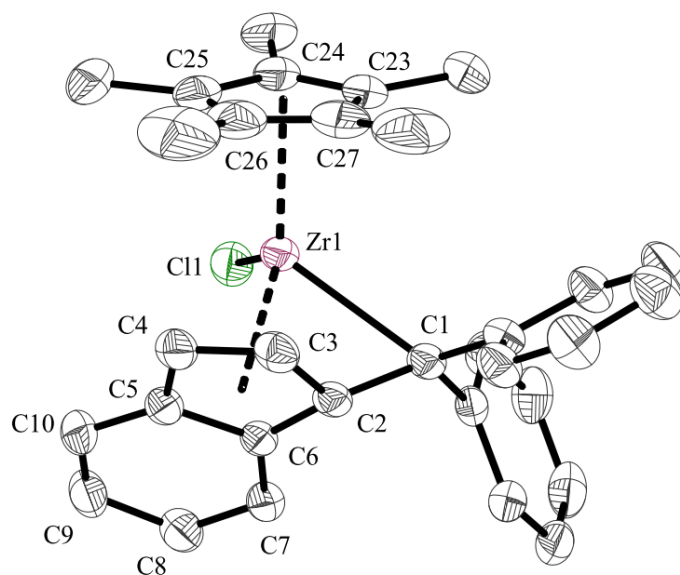


Abbildung 3-10: Molekülstruktur von **Zr2b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–Cl(1) 2.4382(7), Zr(1)–C(1) 2.526(2), Zr(1)–C(2) 2.294(2), Zr(1)–C(3) 2.347(2), Zr(1)–C(4) 2.479(2), Zr(1)–C(5) 2.639(2), Zr(1)–C(6) 2.542(2), Zr(1)–C(23) 2.514(2), Zr(1)–C(24) 2.512(2), Zr(1)–C(25) 2.497(2), Zr(1)–C(26) 2.532(3), Zr(1)–C(27) 2.543(3), C(1)–C(2) 1.460(3), Zr(1)–Ct(1) 2.141, Zr(1)–Ct(2) 2.211, Ct(1)–Zr(1)–Ct(2) 134.2, C(2)–C(1)–Zr(1) 63.83(11), (Ct(1) = Schwerpunkt C(2)–C(6); Ct(2) = Schwerpunkt C(23)–C(27)).

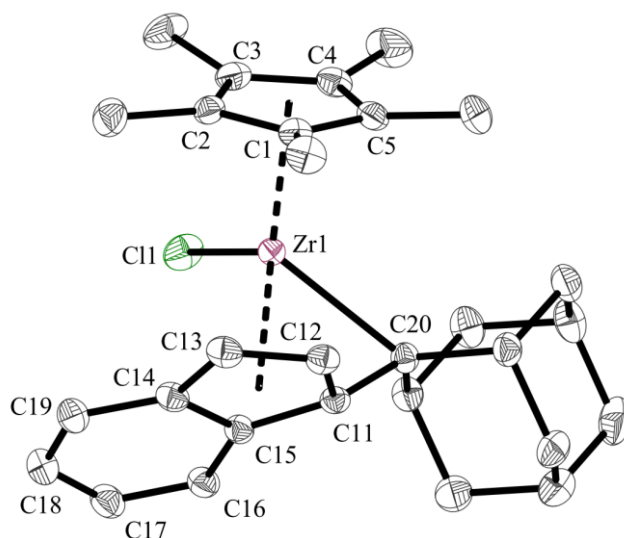


Abbildung 3-11: Molekülstruktur von **Zr2c** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–Cl(1) 2.4330(7), Zr(1)–C(1) 2.516(2), Zr(1)–C(2) 2.471(2), Zr(1)–C(3) 2.525(3), Zr(1)–C(4) 2.551(3), Zr(1)–C(5) 2.564(2), Zr(1)–C(11) 2.295(2), Zr(1)–C(12) 2.372(3), Zr(1)–C(13) 2.528(3), Zr(1)–C(14) 2.644(3), Zr(1)–C(15) 2.537(2), Zr(1)–C(20) 2.454(2), C(11)–C(20) 1.465(4), Zr(1)–Ct(1) 2.216, Zr(1)–Ct(2) 2.157, Ct(1)–Zr(1)–Ct(2) 133.9, C(11)–C(20)–Zr(1) 66.22(13), (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5); Ct(2) = Schwerpunkt C(11)–C(15)).

Tabelle 3-3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Zr1a**, **Zr2a-c** und **Hf1a** im Vergleich zu anderen literaturbekannten Monopentafulvenkomplexen des Ti, Zr und Hf. (Fv = C₅Me₄CH₂; a = Abknickwinkel [°], b = ring-slippage [Å]).

	M–C _{exo}	C _{ipso} –C _{exo}	θ ^a	Δ ^b
Zr1a	2.502(5)	1.459(7)	32.7	0.327
Zr2a	2.545(3)	1.461(4)	32.7	0.356
Zr2b	2.526(2)	1.460(3)	33.3	0.390
Zr2c	2.454(2)	1.465(4)	35.8	0.369
Cp*[C ₅ H ₄ =C(<i>p</i> -Tol) ₂][TiCl] (1a) ³⁹	2.535(5)	1.428(7)	29.2	0.29
Cp*[C ₅ H ₄ =CH(^t Bu)]ZrCl (14a) ⁴⁰	2.426(2)	1.461(3)	36.1	0.32
Cp*FvZrPh (7) ¹⁰⁵	2.389(8)	1.468(9)	36.3	0.370
Cp*FvZr(C ₆ F ₅) (25) ⁹²	2.371(5)	1.432(8)	36.3	0.382
[Cp*FvZr(THF)]BPh ₄ (6b) ⁷⁸	2.366(4)	1.457(5)	36.7	0.377
[Cp*Zr{–C(=C=CH ^t Bu)–CH ^t Bu–CH ₂ –η ⁵ –C ₅ Me–CH ₂ –}](11a) ⁸³	2.389(5)	1.475(8)	35.5	0.390
Hf1a	2.498(7)	1.487(10)	35.0	0.307
Cp*FvHf(CH ₂ Ph) (24) ⁷⁹	2.320(9)	1.453(12)	38.9	0.356
Cp*FvHf[CH=C(SiMe ₃) ₂] (13) ²³	2.361(7)	1.446(9)	37.1	0.355
[Cp*Hf{–C(=C=CH ^t Bu)–CH ^t Bu–CH ₂ –η ⁵ –C ₅ Me–CH ₂ –}](11b) ⁸⁴	2.326(3)	1.463(4)	37.9	0.384

Das Zirkoniumzentrum weist in allen Verbindungen eine verzerrt tetraedrische Koordination auf. Die Ct1–Zr–Ct2 Winkel reichen von 134.2 bis 136.5° und sind vergleichbar mit anderen Monopentafulvenzirkoniumkomplexen.^{31,32} Zirkoniumkomplexe mit einem terminal koordinierten Chlorid-Liganden weisen eine Zr–Cl Bindungslänge um 2.47 Å¹⁰⁰ auf, somit liegen die Zr–Cl Abstände in **Zr1a** und **Zr2a-c** mit Werten von 2.43 - 2.44 Å im erwarteten Bereich. Die Zr–C_{exo} Bindungen reichen von 2.45 bis 2.54 Å und sind gegenüber einer Zr–C_{sp³} Einfachbindung (2.26 bis 2.36 Å)¹⁰⁰ deutlich verlängert. Im Vergleich zu bekannten Monopentafulvenkomplexen des Typs Cp^{*}FvZrX (Fv = C₅Me₄CH₂, X = Aryl, Alkyl) sind die Zr–C_{exo} Abstände in **Zr1a** und **Zr2a-c** wesentlich länger und die Abknickwinkel θ etwas kleiner (Tabelle 3-3). Ausschlaggebend hierfür sind die sperrigeren Substituenten am exocyclischen Kohlenstoffatom.

Eine Gegenüberstellung der analogen Verbindungen Cp^{*}[C₅H₄=C(*p*-Tol)₂]MCl (M = Ti (**1a**), Zr (**Zr1a**)) zeigt, dass die M–C_{exo} Bindung von **1a** minimal verlängert ist. Dies spricht für eine stärkere Metall–Fulven π -Rückbindung und somit für einen höheren dianionischen Charakter des Fulvenliganden in **Zr1a**. Der größere Abknickwinkel in **Zr1a** (29.2° (**1a**) vs. 32.7°(**Zr1a**)) bestätigt diese Annahme. Die C_{ipso}–C_{exo} Bindungslänge liegt bei durchschnittlich 1.46 Å und somit zwischen einer typischen C_{sp²}–C_{sp³} Einfachbindung (1.51 Å) und einer C_{sp²}=C_{sp²} Doppelbindung (1.32 Å).¹⁰⁶ Demnach weist das exocyclische Kohlenstoffatom eine Hybridisierung zwischen sp² und sp³ auf.

Die Verschiebung Δ der Ringnormalen aus dem Schwerpunkt des fünfgliedrigen Rings in Richtung C_{ipso} ist zusätzlich charakteristisch für einen dianionischen Fulvenliganden. In Komplex **Zr1a** sind demnach die Zr–C3 und Zr–C4 Abstände länger als die übrigen Zr–C Bindungen zum Fulvenliganden. Die gleichzeitige Verkürzung der C3–C4 Bindung (1.386(8) Å) gegenüber dem freien Fulven **Fv1a** (1.445(3) Å) spricht gegen eine reine π - η^5 : σ - η^1 Koordination **G** und somit für einen geringen Beitrag der trimethylenmethanartigen Koordination **H**. Hingegen können die benzanillierten Derivate **Zr2a-c** am besten durch die π - η^5 : σ - η^1 Koordination **G** beschrieben werden.

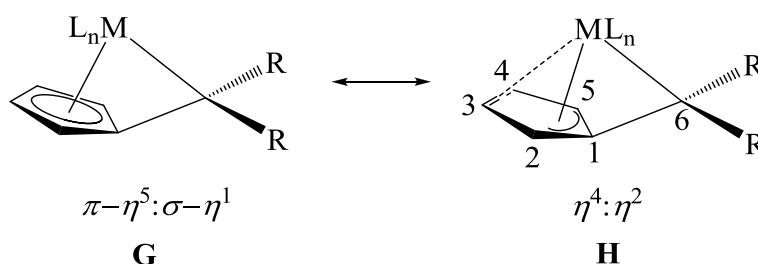


Abbildung 3-12: Mesomere Grenzstrukturen **G** und **H**.

Zusätzlich konnten geeignete Einkristalle von **Hf1a** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die entsprechende Molekülstruktur ist in Abbildungen 3-13 gezeigt. **Hf1a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von gelben Nadeln und ist isotyp zum analogen Zirkoniumkomplex **Zr1a**. Ein Vergleich der Pentafulvenkomplexe des Zirkoniums mit **Hf1a** zeigt keine signifikanten Unterschiede, wie es aufgrund der ähnlichen kovalenten Radien von Zirkonium (1.45 Å) und Hafnium (1.44 Å) zu erwarten ist.¹⁰⁴ Die in der Literatur beschriebenen Monopentafulvenhafniumkomplexe (s. Tabelle 3.3) weisen eine Hf–C_{exo} Bindungslänge von 2.32 bis 2.36 Å auf, welche geringfügig länger sind als eine typische Hf–C_{sp³} Einfachbindung (2.275 Å).¹⁰⁰ Resultierend aus dem sterisch anspruchsvolleren 6,6-Di-*p*-tolylfulven ist die Hf–C_{exo} Bindungslänge in **Hf1a** deutlich länger (2.498(7) Å) und der Abknickwinkel θ kleiner.

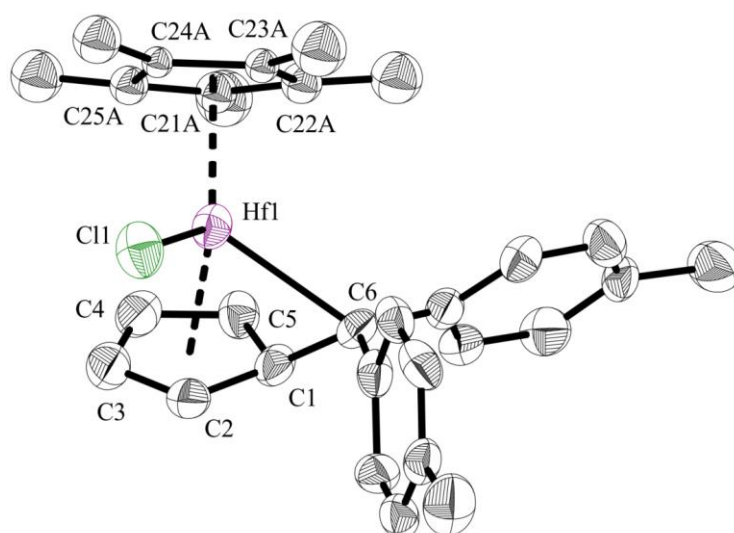


Abbildung 3-13: Molekülstruktur von **Hf1a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt, Cp*-Ligand nur in einer Orientierung dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Hf(1)–Cl(1) 2.437(2), Hf(1)–C(1) 2.297(8), Hf(1)–C(2) 2.442(8), Hf(1)–C(4) 2.563(9), Hf(1)–C(5) 2.404(8), Hf(1)–C(6) 2.498(7), Hf(1)–C(21A) 2.458(17), Hf(1)–C(22A) 2.488(16), Hf(1)–C(23A) 2.455(12), Hf(1)–C(24A) 2.501(14), Hf(1)–C(25A) 2.424(15), C(1)–C(6) 1.487(10), Hf(1)–Ct(1) 2.130, Hf(1)–Ct(2) 2.124, Ct(1)–Hf(1)–Ct(2) 135.1, C(6)–C(1)–Hf(1) 79.5(4), (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5); Ct(2) = Schwerpunkt C(21A)–C(25A)).

Im Gegensatz zum analogen Zirkoniumkomplex **Zr1a** weist **Hf1a** keinen Beitrag der trimethylenmethanartige Koordination **H** auf. Die stark variierenden Abstände des Hafniums zu den C-Atomen des Fulvens (2.30 - 2.57 Å) lassen zunächst strukturelle Ähnlichkeiten zu **H** vermuten. Jedoch beträgt die C3–C4 Bindungslänge 1.456(13) Å und weist somit keine Verkürzung im Vergleich zum freien Fulven **Fv1a** (1.445(3) Å) auf. Die Koordination des

Fulvenliganden in **Hf1a** lässt sich demnach am besten durch die dianionische $\pi\text{-}\eta^5\text{:}\sigma\text{-}\eta^1$ Grenzstruktur **G** beschreiben.

Des Weiteren wurden Untersuchungen zur Darstellung von iodierten Monopentafulvenkomplexen unternommen. Durch die Umsetzung von Cp^*ZrI_3 (**ZrII**) mit 6,6-Di-*p*-tolylfulven (**Fv1a**) und Natriumamalgam als Reduktionsmittel wird Komplex **Zr3** erhalten (Abbildung 3-14). Nach entsprechender Aufarbeitung kann **Zr3** bei 0 °C in Form von rot-violetten Kristallen in 64% Ausbeute isoliert werden.

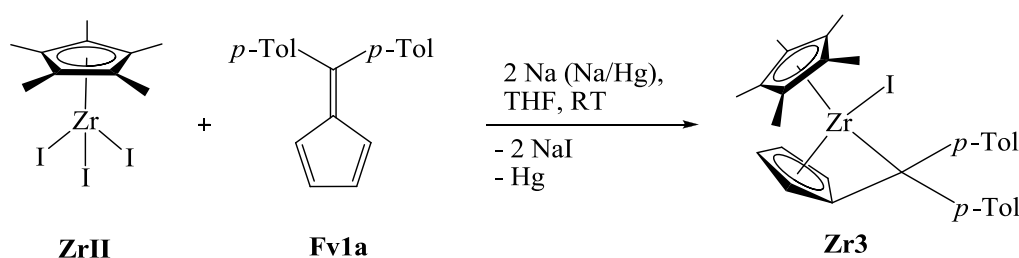


Abbildung 3-14: Darstellung des iodidsubstituierten Monopentafulvenzirconiumkomplexes **Zr3**.

Zur Charakterisierung der Verbindung **Zr3** wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich die Protonen mittels ^1H , ^1H -COSY, HMQC sowie HMBC-Spektren einwandfrei zuordnen.

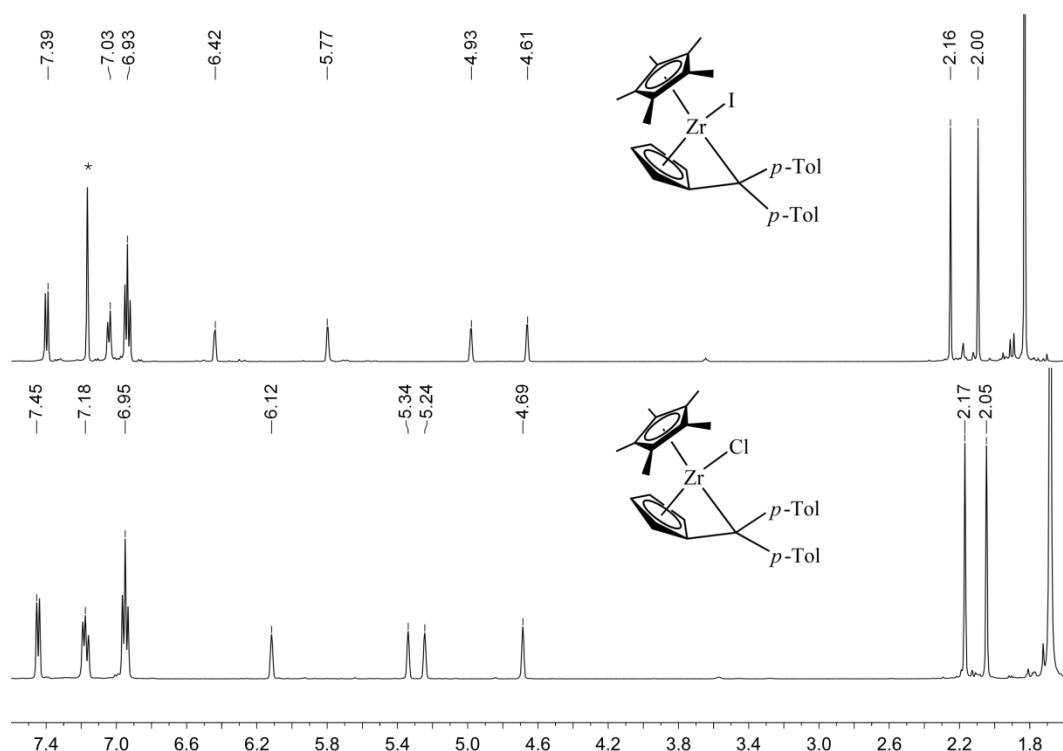


Abbildung 3-15: ^1H -NMR-Spektrum von **Zr3** im Vergleich zu **Zr1a** (500 MHz, 300 K, $^*\text{C}_6\text{D}_6$).

Die Gegenüberstellung der ^1H -NMR-Spektren von **Zr3** mit der chloridsubstituierten Verbindung **Zr1a** zeigt, dass die Signale des Cp*-Liganden sowie der *p*-Tolylreste sehr eng beieinander liegen (Abbildung 3-15). Im Gegensatz dazu sind die Fulvenringprotonen in **Zr3** deutlich separierter von 4.61 bis 6.42 ppm als in **Zr1a** (4.69 bis 6.12 ppm).

Zur weiteren Analyse der Monopentafulvenkomplexe **Zr1a-b**, **Hf1a**, **Zr2a-c**, **Hf2a** und **Zr3** wurden massenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Mittels der erhaltenen Daten können die Verbindungen eindeutig belegt werden. Im MS-Spektrum konnte für die Monopentafulvenkomplexe in allen Fällen ein $[\text{M}]^+$ -Signal detektiert werden. Die Fragmentierung verläuft bevorzugt über die Abspaltung des permethylierten Cyclopentadienylliganden $[\text{M-Cp}^*]^+$. Des Weiteren sind die Fragmente des entsprechenden Fulvens $[\text{Fv}]^+$ und des Cp*-Liganden $[\text{Cp}^*]^+$ zu beobachten.

3.2.2 Bis(pentafulven)zirconiumkomplexe

In der Arbeitsgruppe *Beckhaus* wurden von *Diekmann* erste Untersuchungen zur Darstellung von Bis(pentafulven)komplexen des Zirkoniums durchgeführt. Der Bis(pentafulven)-zirconiumkomplex $[\text{C}_5\text{H}_4=\text{C}(p\text{-Tol})_2]_2\text{Zr}(\text{THF})$ konnte durch die Umsetzung von $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ mit 6,6-Di-*p*-tolylfulven und Natriumamalgam (20% Na) als Reduktionsmittel in THF erhalten werden. Bei Versuchen den Bis(pentafulven)zirconiumkomplex aufzureinigen wurden lediglich Fraktionen erhalten, die deutlich unreiner waren als das getrocknete Rohprodukt. Aufgrund der Zersetzungsprozesse der Verbindung wurde somit auf weitere Aufreinigungsschritte verzichtet.⁴⁶

Ein entscheidendes Ziel dieser Arbeit war es, durch weiterführende Untersuchungen eine Synthesemethode zur Gewinnung von Bis(pentafulven)zirconiumkomplexen zu entwickeln. Im Hinblick darauf konnten im Laufe dieser Arbeit die Bis(pentafulven)zirconiumkomplexe **Zr4a** und **Zr4b** erstmalig in reiner Form isoliert werden. Durch die Umsetzung von frisch sublimiertem Zirkonium(IV)chlorid mit dem entsprechenden Pentafulven **Fv1a** bzw. **Fv1b** und Natriumamalgam als Reduktionsmittel in Tetrahydrofuran können die Bis(pentafulven)zirconiumkomplexe **Zr4a-b** erhalten werden (Abbildung 3-16).

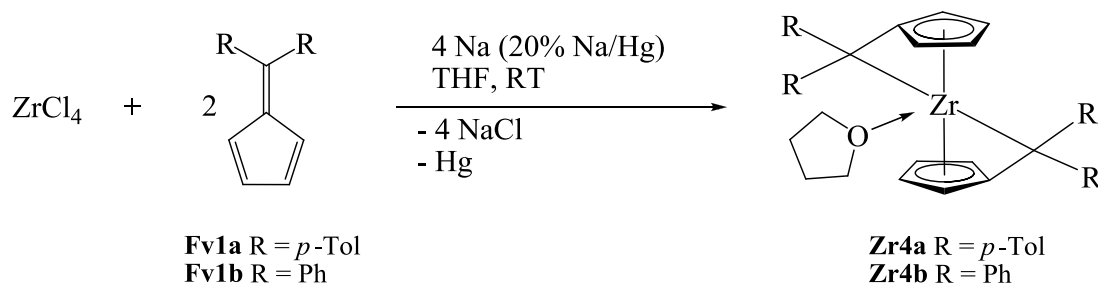


Abbildung 3-16: Darstellung der Bis(pentafulven)zirconiumkomplexe **Zr4a-b**.

Nach der Abtrennung des entstandenen Quecksilbers und Natriumchlorids wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Da bei der Reaktion Nebenprodukte anfallen, welche bislang nicht charakterisiert werden konnten, sind weitere Aufreinigungsschritte notwendig. Die Nebenprodukte können durch eine Extraktion abgetrennt werden, da diese in aliphatischen Kohlenwasserstoffen unlöslich sind. Bis zu einer Temperatur von etwa 60 °C sind **Zr4a-b** in Lösung stabil. Bei höheren Temperaturen tritt eine Zersetzung der Bis(pentafulven)zirconiumkomplexe zu einem nicht identifizierbaren Produktgemisch ein. Demnach ist es essentiell wichtig, dass zur Abtrennung der Nebenprodukte das Rohprodukt unterhalb 60 °C mit *n*-Pentan extrahiert wird. Die Extraktionslösung wird schließlich im

Hochvakuum eingengt und die stark luft- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen in Form von roten Feststoffen erhalten (**Zr4a** Smp.: 154 °C Zers., 47%; **Zr4b** Smp.: 166 °C Zers., 14%). Die geringe Ausbeute von **Zr4b** ist zurückzuführen auf die extrem schlechte Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Der Einsatz von 6,6-Di-*p*-tolylfulven (**Fv1a**) anstelle des Diphenylfulvens (**Fv1b**) erhöht die Löslichkeit und führt somit zu einer erheblichen Ausbeutensteigerung. **Zr4a** konnte bisher in einem Maßstab von etwa 5 g dargestellt werden. Demnach wurden die Folgereaktionen, die in Kapitel 3.2 beschrieben werden, überwiegend mit Komplex **Zr4a** durchgeführt.

Des Weiteren wurden Untersuchungen zum Einsatz von alternativen Reduktionsmitteln zum Natriumamalgam durchgeführt, um eine kosteneffizientere Synthese zu entwickeln und das Abtrennen von elementarem Quecksilber in der Reaktion zu vermeiden. Verwendet wurden folgende Reduktionsmittel: Natriumnaphthalid, Natriumsand, Kaliumsand, Kaliumgraphit (KC_8), *n*-Butyllithium und Lithium¹⁰⁷. Der Umsatz mit Natriumnaphthalid und Lithium zeigte zwar eine erfolgreiche Umsetzung zum Bis(pentafulven)zirconiumkomplex, das ^1H -NMR Spektrum weist jedoch nach der Aufarbeitung noch deutliche Verunreinigungen auf. Demnach stellt die Verwendung von Natriumamalgam als Reduktionsmittel bislang die effektivste Syntheseroute zur Darstellung der Bis(pentafulven)zirconiumkomplexe dar.

Das Zirconiumatom ist im Gegensatz zu den analogen Bis(pentafulven)titan-komplexen mit einem Molekül THF abgesättigt. In Lösung sind **Zr4a-b** stabil bis zu einer Temperatur von etwa 60 °C, während bei höheren Temperaturen eine Zersetzung zu einem nicht identifizierbaren Produktgemisch eintritt. Demnach wurden Versuche durchgeführt um eine thermisch stabilere Komponente mittels Austausch des THF Liganden durch andere Donoren (Pyridin; 2,6-Lutidin; 2-Fluorpyridin; Thiophen) zu erhalten. *Rosenthal* konnte bereits zeigen, dass eine Substitution des Solvensliganden möglich ist. Hierbei setzten sie den Zirconocen-Alkin-Komplex **28** mit Pyridin um und konnten eine Substitution des Solvensliganden zu **29** beobachten (Abbildung 3-17).¹⁰⁸

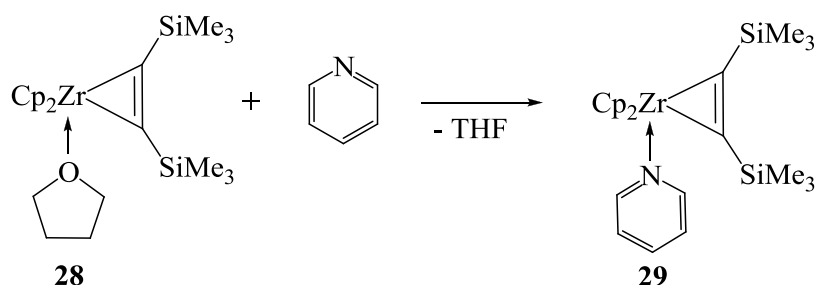


Abbildung 3-17: Austausch des THF-Liganden in **28** gegen Pyridin nach *Rosenthal*.

Der Bis(pentafulven)zirconiumkomplex **Zr4a** wurde in *n*-Hexan gelöst und mit der entsprechenden Lösung des Donor versetzt. Die Menge des zugesetzten Donors wurde dabei in mehreren Ansätzen von einem Äquivalent bis zu einem 10-fachen Überschuss erhöht. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Reaktionszeit, Diffusionsansatz) konnten lediglich unselektive Produktgemische erhalten werden. Somit konnte keine eindeutige Substitution des THF-Liganden nachgewiesen werden.

Ein besonderes Merkmal der Bis(pentafulven)zirconiumkomplexe ist das Chiralitätszentrum am Zirconiumatom, welches aus der Koordination der zwei bidentaten Pentafulvenliganden resultiert. Aufgrund der Tatsache, dass das exocyclische Kohlenstoffatom auf zwei verschiedene stereochemische Weisen koordinieren kann, bildet sich ein Racemat aus (Abbildung 3-18). Dieser Effekt wurde bereits ausführlich für die Bis(pentafulven)titaniumkomplexe beschrieben.⁴²

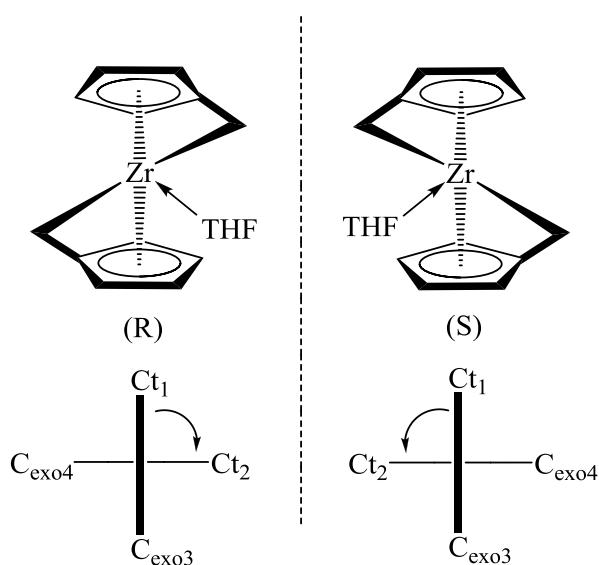


Abbildung 3-18: Chiralität der Bis(pentafulven)zirconiumkomplexe. Ct = Centroid des fünfgliedrigen Rings, C_{exo} = exocyclisches Kohlenstoffatom.

Zur Charakterisierung der Verbindungen **Zr4a-b** wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Im ¹H-NMR-Spektrum können die Protonen der Bis(pentafulven)zirconiumkomplexe mittels ¹H,¹H-COSY, HMQC sowie HMBC-Spektren einwandfrei zugeordnet werden. Aufgrund des nahezu identischen Verhaltens im NMR von **Zr4a** und **Zr4b**, wird in der weiteren Diskussion ausschließlich auf **Zr4a** näher eingegangen. Analytische Daten von **Zr4b** sind im experimentellen Teil (Kapitel 5.3.2) zu finden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **Zr4a** zeigt vier separate breite Signale bei 0.42, 0.62, 2.53 und 2.96 ppm. Diese können dem koordinierten THF-Liganden zugeordnet werden, welcher folglich in der Rotation eingeschränkt ist. Wird zu einer Lösung von **Zr4a** in Benzol- d_6 eine geringe Menge THF- d_8 gegeben, erfolgt ein Austausch von koordiniertem THF mit freiem THF- d_8 . Demnach verschwinden die Signale des koordinierten THF-Liganden und die des freien THF erscheinen (Abbildung 3-19), was für eine schwache Koordination des THF-Liganden an das Zirkoniumzentrum spricht.

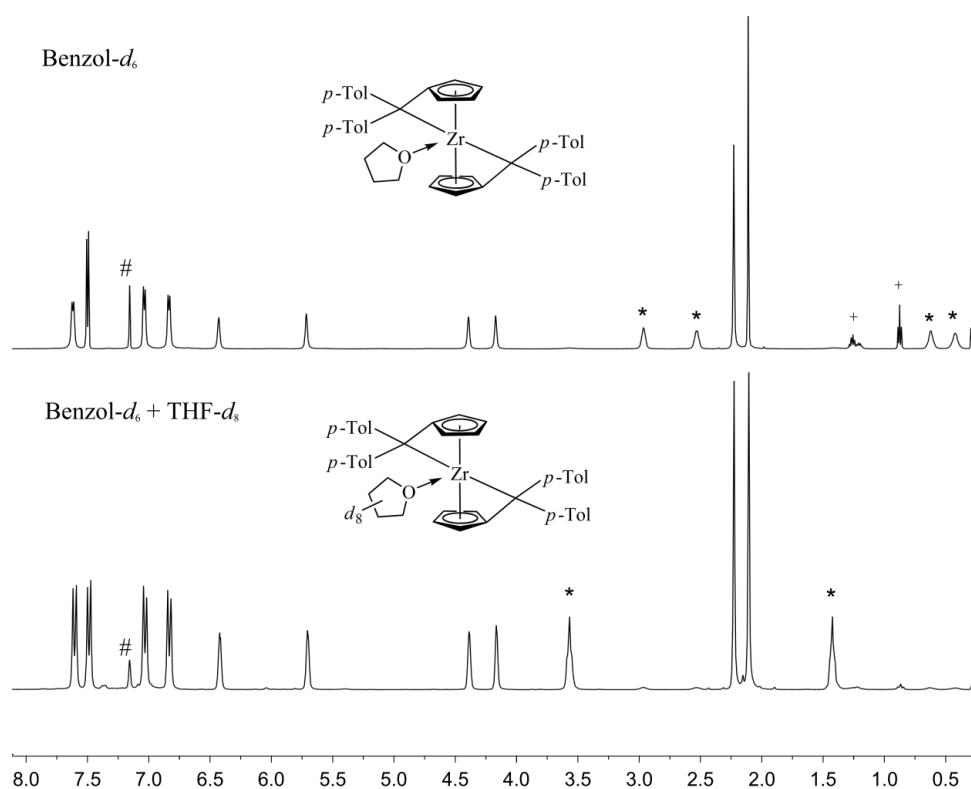


Abbildung 3-19: ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, 300K) von **Zr4a**. Oben: Benzol- d_6 (#), koordiniertes THF (*), *n*-Pentan (+). Unten: Benzol- d_6 (#) + THF- d_8 (*).

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **Zr4a** im Vergleich zum analogen Bis(pentafulven)-titankomplex **16b** und dem freien Pentafulven **Fv1a** sind in Tabelle 3-4 zusammengefasst. Allgemein ist zu beobachten, dass die Signale von **Zr4a** leicht ins Hochfeld verschoben sind verglichen mit **16b**. Die NMR-Spektren von **Zr4a** weisen einen Signalsatz für die äquivalenten Pentafulvenliganden auf. Im Hochfeld des Spektrums lassen sich die Signale der Methylgruppen des *p*-Tolylrestes bei 2.11 und 2.23 ppm zuordnen. Im tieferen Feld sind vier Dubletts für die aromatischen Protonen der *p*-Tolyl-Liganden bei 6.84, 7.04, 7.51 und 7.63 ppm zu erkennen. Vier charakteristische Signale der Fulvenringprotonen treten bei 4.17, 4.39, 5.72 und 6.43 ppm auf. Nach Koordination des Pentafulvens erfahren die Signale der

Fulvenringprotonen eine erhebliche Hochfeldverschiebung von bis zu 2.4 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt eine signifikante Verschiebung des C_{exo} -Atoms ins Hochfeld auf mit einer Differenz von 49 ppm. Folglich ist ein erheblicher Elektronentransfer vom Zirkoniumzentrum zum Pentafulvenliganden anzunehmen.

Tabelle 3-4: Ausgewählte chemische Verschiebungen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **Zr4a** im Vergleich zu **16b** und **Fv1a**. (Benzol- d_6 , ^1H : 500 MHz, 300 K, ^{13}C : 126 MHz, 300 K).

	Zr4a	16b ⁴²	Fv1a ⁴²
^1H -NMR-Verschiebungen [ppm]			
C_5H_4	4.17	4.20	6.57
	4.39	4.96	6.65
	5.72	5.88	6.65
	6.43	6.53	6.57
^{13}C -NMR-Verschiebungen [ppm]			
C_5H_4	92.2	108.8	124.8
	99.1	110.0	132.4
	102.6	116.5	132.4
	114.7	121.7	124.8
C_{ipso}	129.2	132.6	144.2
C_{exo}	103.4	112.0	152.2

Zur weiteren Analyse der Bis(pentafulven)zirkoniumkomplexe wurden massenspektroskopische Untersuchungen durchgeföhrt. Im MS-Spektrum (EI, 70 eV) von **Zr4a** tritt kein $[\text{M}]^+$ -Signal auf, sondern durch THF-Abspaltung ist das Fragment $[\text{M-THF}]^+$ bei $m/z = 606$ als Basispeak zu beobachten. Die weitere Fragmentierung verlöhft über die Abspaltung eines *p*-Tolylfulvenliganden $[\text{M-THF-(}p\text{Tol)}_2\text{Fv}]^+$ ($m/z = 438$). Außerdem ist das Fragment des Fulvens $[(p\text{-Tol})_2\text{Fv}]^+$ bei $m/z = 258$ zu finden.

Erstmals konnten geeignete Einkristalle von **Zr4a** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3-20 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Vergleich zum analogen Bis(pentafulven)titanokomplex und anderen Fulvenzirconiumkomplexen sind in Tabelle 3-5 zusammengefasst.

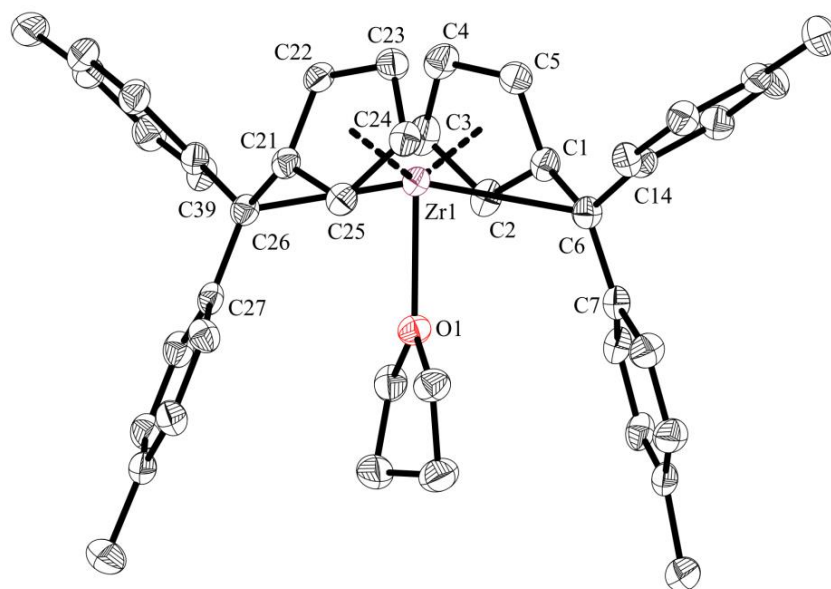


Abbildung 3-20: Molekülstruktur von **Zr4a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–O(1) 2.3135(11), Zr(1)–C(1) 2.3274(16), Zr(1)–C(2) 2.4109(16), Zr(1)–C(3) 2.5278(17), Zr(1)–C(4) 2.5322(17), Zr(1)–C(5) 2.4058(17), Zr(1)–C(6) 2.7084(17), Zr(1)–C(21) 2.3266(16), Zr(1)–C(22) 2.3867(16), Zr(1)–C(23) 2.5273(17), Zr(1)–C(24) 2.5637(17), Zr(1)–C(25) 2.4316(16), Zr(1)–C(26) 2.7007(16), C(1)–C(6) 1.443(2), C(21)–C(26) 1.450(2), Zr(1)–Ct(1) 2.121, Zr(1)–Ct(2) 2.129, Ct(1)–Zr(1)–Ct(2) 133.9, C(6)–Zr(1)–C(26) 160.22(5), O(1)–Zr(1)–C(6) 80.26(5), O(1)–Zr(1)–C(26) 79.97(5), C(1)–C(6)–Zr(1) 59.21(8), C(21)–C(26)–Zr(1) 59.43(8), (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5); Ct(2) = Schwerpunkt C(21)–C(25)).

Der Bis(pentafulven)zirconiumkomplex **Zr4a** kristallisiert aus einer gesättigten *n*-Hexan Lösung bei 0 °C in Form von orangen Prismen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zr–O-Bindungslänge entspricht mit 2.3135(11) Å einer dativen Bindung und stimmt mit literaturbekannten Daten für schwach koordinierende THF-Liganden überein ($\text{Cp}_2\text{Zr}[\eta^2\text{-N(Ph)CHPh}](\text{THF})$ Zr–O_{THF}: 2.34 Å¹⁰⁹, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{THF})$ Zr–O_{THF}: 2.39 Å¹⁴). Diese schwache Koordination ist in Übereinstimmung mit den zuvor erwähnten NMR-Untersuchungen. Aufgrund des zusätzlich koordinierten THF-Liganden ist der Ct1–Zr–Ct2 Winkel um 12° kleiner und der C_{exo}–Zr–C_{exo} Winkel um 21° größer als im analogen Titanokomplex **16b**. **Zr4a** weist im Vergleich zu **16b** einen kleineren Abnickwinkel θ (26.9° vs. 34.1/35.3°) und einen geringeren *ring-slippage* Δ

(0.236/0.262 Å vs. 0.282/0.267 Å) auf, was ein Beleg für die schwächere M–C_{exo} π -Rückbindung in **Zr4a** ist. Des Weiteren ist die M–C_{exo} Bindung in **Zr4a** etwa 0.3 Å länger als in **16b**, aufgrund des höheren Kovalenzradius von Zirkonium (Zr: 1.45 Å¹⁰⁴ vs. Ti: 1.32 Å²⁰) und des schwächeren M–C_{exo} π -Rückbindungscharakters. Die Zr–C_{exo} Bindungen liegen bei 2.7 Å und sind erheblich länger als in literaturbekannten Pentafulvenzirkoniumkomplexen (2.37 - 2.39 Å; Tabelle 3-5) und der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Monopentafulvenzirkoniumkomplexe **Zr1a** und **Zr2a-c** (2.44 - 2.55 Å). Die schwache Zr–C_{exo} Bindung ist am besten zu vergleichen mit dem Monopentafulventitankomplex Cp*[C₅H₄=C(*p*-Tol)₂]₂TiCl (**1a**), welcher ebenfalls eine ungewöhnlich lange Ti–C_{exo} Bindung (2.535(5) Å) aufweist und demnach einen geringen Abknickwinkel besitzt ($\theta = 29.2^\circ$).³⁹ Dieser Effekt wird hervorgerufen durch die sterisch anspruchsvollen Substituenten am exocyclischen Kohlenstoffatom. Infolgedessen verringern π -Donorsubstituenten am C_{exo}-Atom den Abknickwinkel und erhöhen die Zr–C_{exo} Bindungslänge.³⁰

Tabelle 3-5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Zr4a** im Vergleich zu anderen Pentafulvenkomplexen des Titans und Zirkoniums. (Fv: C₅Me₄CH₂, a = Abknickwinkel [°], b = *ring-slippage* [Å], Ct = Centroid Fulven)

Komplex	M–C _{exo}	C _{ipso} –C _{exo}	Ct1–M–Ct2	C _{exo} –M–C _{exo}	θ^a	Δ^b
[C ₅ H ₄ =C(<i>p</i> -Tol) ₂] ₂ Zr(THF) (Zr4a)	2.7084(17)	1.443(2)	133.9	160.2	26.9	0.236
	2.7007(16)	1.450(2)			26.9	0.262
[C ₅ H ₄ =C(<i>p</i> -Tol) ₂] ₂ Ti (16b) ⁴²	2.408(2)	1.453(3)	145.9	139.3	34.1	0.282
	2.392(2)	1.453(3)			35.3	0.267
Cp*[(C ₅ H ₄ =C(<i>p</i> -Tol) ₂)]TiCl (1a) ³⁹	2.535(5)	1.428(7)	137.8	-	29.2	0.290
Cp*[(C ₅ H ₄ =C(<i>p</i> -Tol) ₂)]ZrCl (Zr1a)	2.502(5)	1.459(7)	134.8	-	32.7	0.327
Cp*[(C ₉ H ₆ =C(<i>p</i> -Tol) ₂)]ZrCl (Zr2a)	2.545(3)	1.461(4)	136.5	-	32.7	0.356
Cp*FvZrPh (7) ¹⁰⁵	2.389(8)	1.468(9)	143.6	-	36.3	0.370
Cp*FvZr(C ₆ F ₅) (25) ⁹²	2.371(5)	1.432(8)	142.8	-	36.3	0.382
[Cp*FvZr(THF)]BPh ₄ (6b) ⁷⁸	2.366(4)	1.457(5)	141.6	-	36.7	0.377
[Cp*Zr{–C(=C=CH ^t Bu)–CH ^t Bu–CH ₂ – η^5 -C ₅ Me–CH ₂ –}] (11a) ⁸³	2.389(5)	1.475(8)	144.9	-	35.5	0.390

Die C_{ipso}–C_{exo} Bindungen sind im Vergleich zum freien Pentafulven **Fv1a** (1.36 Å) auf 1.443(2)/1.450(2) Å verlängert und liegen im Bereich der Werte für literaturbekannte Pentafulvenkomplexe (Tabelle 3-5). Die C_{ipso}–C_{exo} Bindungslängen sind kürzer als eine typische C_{sp²}–C_{sp³} Einfachbindung (1.51 Å), jedoch länger als eine C_{sp²}–C_{sp²} Doppelbindung

(1.32 Å).¹⁰⁶ Folglich liegt das C_{exo}-Atom zwischen einer sp²- und sp³-Hybridisierung. Ein weiteres Argument gegen eine reine sp³-Hybridisierung sind die Winkel C1–C6–C7 (122.6°), C1–C6–C14 (117.0°) und C7–C6–C14 (113.0°), welche von dem idealen Tetraederwinkel (109.5°) abweichen und eher einem typischen sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom (120°) ähneln, ausgenommen des Winkels C7–C6–C14.

Schließlich lässt sich die Bindungssituation des Pentafulvenliganden am besten als eine Koordination zwischen der olefinischen (**F**) und dianionischen (**G**) Grenzstruktur beschreiben.

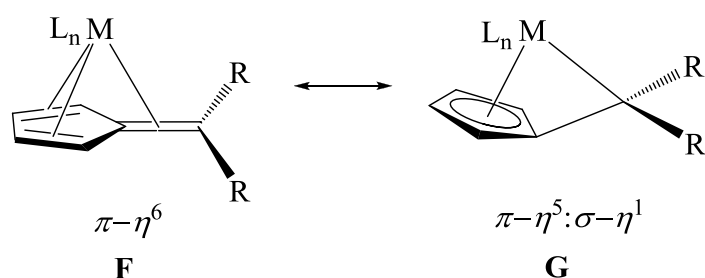


Abbildung 3-21: Mesomere Grenzstrukturen **F** und **G**.

3.3 Reaktionsverhalten der Pentafulvenkomplexe des Zirconiums und Hafniums

3.3.1 Reaktivität gegenüber H-aciden Verbindungen

Die Umsetzung von Pentafulvenmetallkomplexen der frühen Übergangsmetalle mit H-aciden Verbindungen führt allgemein zu einer 1,2-Addition an die $M-C_{\text{exo}}$ Bindung. Im folgenden Abschnitt wird die Reaktivität der Monopentafulvenzirconium- bzw. hafniumkomplexe und der Bis(pentafulven)zirconiumkomplexe gegenüber Elektrophilen wie Chlorwasserstoff, Alkoholen, Wasser und primären sowie sekundären Aminen beschrieben.

3.3.1.1 Umsetzung mit Chlorwasserstoff

Im folgenden Abschnitt wird die Reaktivität der in Kapitel 3.2 vorgestellten Pentafulvenkomplexe des Zirconiums und Hafniums gegenüber Chlorwasserstoff vorgestellt. Die resultierenden Additionsprodukte werden anhand von NMR-spektroskopischen Daten und gegebenenfalls mittels Röntgenstrukturanalyse diskutiert.

Die Umsetzung der Monopentafulvenkomplexe **Zr1a** und **Hf1a** sowie den benzanillierten Derivaten **Zr2a,c** mit einem Äquivalent etherischer HCl in *n*-Hexan führt zu einem Farbwechsel der Lösung von rot nach gelb. Nach entsprechender Aufarbeitung können die luft- und hydrolyseunempfindlichen Metallocendichloride in Form von gelben Feststoffen in mäßigen bis guten Ausbeuten erhalten werden (**Zr5** 88%, **Hf5** 81%, **Zr6a** 83%, **Zr6b** 59%) (Abbildung 3-22).

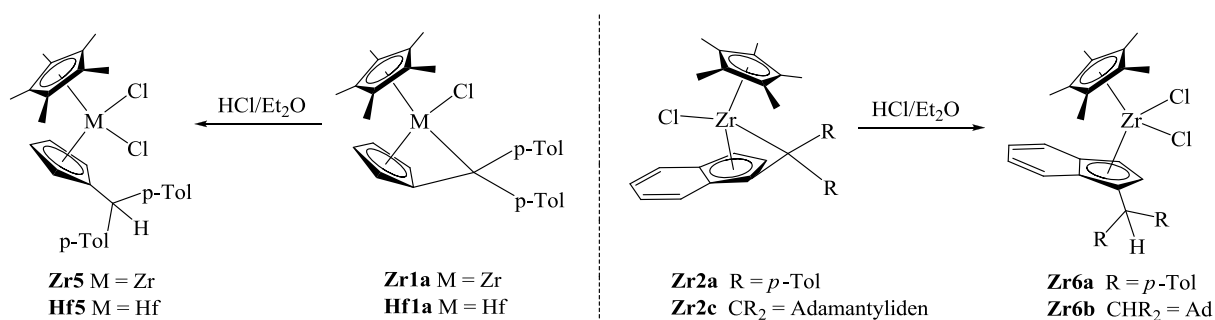


Abbildung 3-22: Umsetzung der Monopentafulvenkomplexe des Zirconiums und Hafniums mit HCl.

Darüber hinaus wurden Untersuchungen zur Darstellung der analogen Metallocendiiodide durchgeführt. Durch die Umsetzung von **Zr5** mit Bortriiodid ist der Diiodidkomplex **Zr7** zugänglich (Abbildung 3-23). Dabei muss BI_3 im Überschuss eingesetzt werden, da die äquivalente Menge zu keinem vollständigen Halogenidaustausch führte. Nach entsprechender Aufarbeitung wird **Zr7** in Form eines grau-grünen Feststoffs erhalten (Ausbeute: 73%). Im Gegensatz zu den dichlorierten Verbindungen ist **Zr7** äußerst luft- und hydrolyseempfindlich.

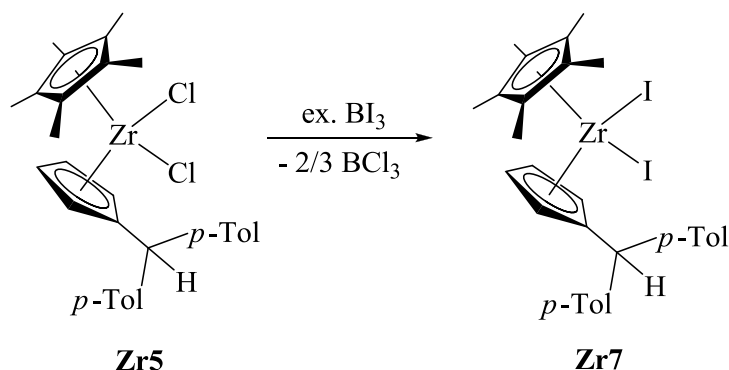


Abbildung 3-23: Darstellung des substituierten Metallocendiiodids **Zr7**.

Die Synthese des Bis(di(*p*-tolyl)cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid (**Zr8**) wird analog zum Titankomplex $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\textit{p}\text{-Tol})_2]_2\text{TiCl}_2$ durchgeführt.^{42,88} Dazu wird **Zr4a** in einer THF-Lösung mit zwei Äquivalenten etherischer HCl umgesetzt, wobei ein Farbwechsel von rot nach gelb zu beobachten ist. Nach entsprechender aerober Aufarbeitung wird **Zr8** als gelber Feststoff erhalten (Ausbeute: 78%) (Abbildung 3-24). *Bochmann* berichtete 1999 über einen alternativen Syntheseweg zu cyclopentadienylsubstituierten Zirconocendichloriden.¹¹⁰ Durch die Umsetzung von $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ mit zwei Äquivalenten $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_4\text{CHPh}_2]$ kann die Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{Ph})_2]_2\text{ZrCl}_2$ (Ausbeute: 35%) erhalten werden, welche anstelle des *p*-Tolylrestes in **Zr8** einen Phenylrest besitzt. Im Vergleich zu dieser Syntheseroute verläuft die Darstellung von **Zr8** in erheblich höheren Ausbeuten und auf einem salzfreien Weg.

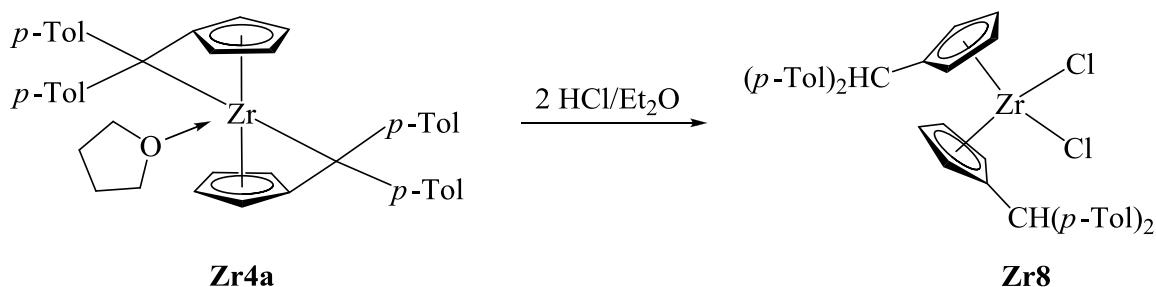


Abbildung 3-24: Darstellung von Bis(di(*p*-tolyl)cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid (**Zr8**).

Zur Charakterisierung der Metallocendihalogenide wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich die Protonen mittels ^1H , ^1H -COSY, HMQC sowie HMBC-Spektren einwandfrei zuordnen. In Tabelle 3-6 sind ausgewählte chemische Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren im Vergleich zu anderen Metallocendihalogeniden zusammengefasst. Exemplarisch sind die ^1H -NMR-Spektren von **Hf5** und **Zr6a** in Abbildung 3-25 dargestellt.

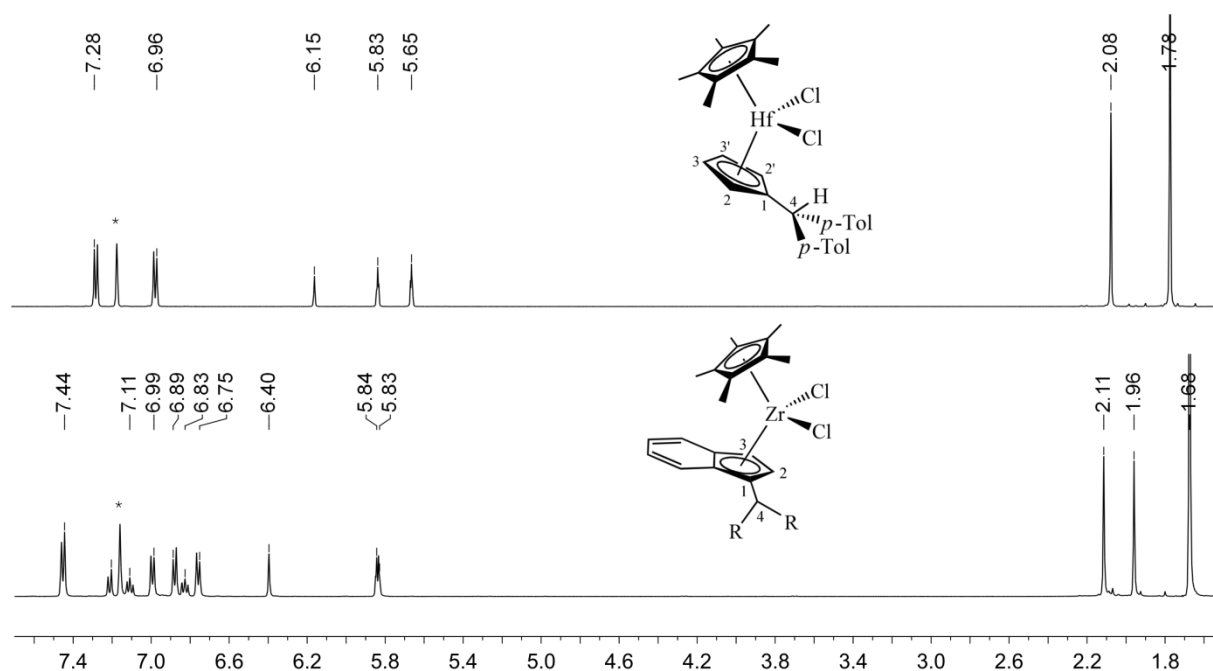
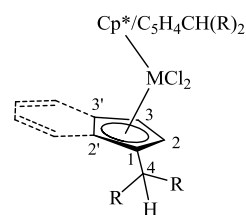


Abbildung 3-25: ^1H -NMR-Spektren von **Hf5** und **Zr6a** (500 MHz, 300 K, $^*\text{C}_6\text{D}_6$).

Die Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Verbindungen **Zr5**, **Hf5**, **Zr7**, und **Zr8** und sind in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden analogen Titankomplexen $\text{Cp}^*[\text{CpCH}(p\text{-Tol})_2]\text{TiCl}_2$ und $[\text{CpCH}(p\text{-Tol})_2]_2\text{TiCl}_2$. Im Vergleich zum freien Pentafulven **Fv1a** erfährt das exocyclische Kohlenstoffatom (C4) eine erhebliche Hochfeldverschiebung von etwa 100 ppm, aufgrund der $\text{C}_{\text{sp}^2} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}^3}$ -Umhybridisierung. Die benzanillierten Derivate **Zr6a-b** weisen hingegen leichte Abweichungen auf. Das exocyclische Wasserstoffatom (H4) in **Zr6b** liegt bei 4.06 ppm und ist aufgrund der Alkylsubstitution etwa 2 ppm weiter ins Hochfeld verschoben als die arylsubstituierten Verbindungen. Außerdem ist in Komplex **Zr6b** das C1 und C4 Atom weiter hochfeldverschoben gegenüber den arylsubstituierten Komplexen. Das Signal des Indenyl-Kohlenstoffatoms C3 von **Zr6a-b** liegt bei etwa 97 ppm und somit im vergleichbaren Bereich für die entsprechenden benzanillierten Monopentafulvenkomplexe **Zr2a** (99.2 ppm) und **Zr2c** (101.4 ppm) jedoch weiter ins Hochfeld verschoben als bei den Cyclopentadienyl-Derivaten.

Tabelle 3-6: Vergleich ausgewählter chemischer Verschiebungen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der Metallocendihalogenide (**Zr5**, **Hf5**, **Zr6a-b**, **Zr7** Benzol- d_6 ; **Zr8** CDCl_3 ; ^1H : 500 MHz, 300 K, ^{13}C : 126 MHz, 300 K. $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{Ph})_2]_2\text{ZrCl}_2$ CDCl_3 ; ^1H : 300 MHz, 293 K, ^{13}C : 90 MHz, 293 K).



Verbindung	H2/H2'	H3/H3'	H4	C2/C2'	C3/C3'	C1	C4
Zr5	5.88	5.71	6.12	117.1	113.6	140.2	51.9
Zr7	5.65	6.25	6.34	112.5	118.7	138.0	53.9
Hf5	5.83	5.65	6.15	115.8	112.0	142.3	52.2
$\text{Cp}^*[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(p\text{-Tol})_2]\text{TiCl}_2$ ⁴⁰	5.95	5.60	6.26	122.2	114.9	142.3	52.2
Zr18	5.77	6.01	5.53	115.6	116.1	137.0	50.9
$[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{Ph})_2]_2\text{ZrCl}_2$ ¹¹⁰	5.56	5.72	5.97	115.1	116.1	136.3	51.5
$[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(p\text{-Tol})_2]_2\text{TiCl}_2$ ⁴²	5.65	6.01	5.98	118.6	120.9	140.3	52.0
$[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(p\text{-Tol})_2]_2\text{TiI}_2$ ¹¹¹	6.53	5.98	6.00	122.3	117.9	138.6	54.3
Zr6a	5.83	5.84	6.40	114.3	97.0	126.0	51.1
Zr6b	5.95	5.78	4.06	112.3	96.7	113.7	44.7

Zur weiteren Analyse der Metallocendihalogenide wurden massenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt (MS-EI, 70eV). Im MS-Spektrum konnte für Verbindungen **Zr5**, **Hf5**, **Zr6a-b** und **Zr7** ein $[\text{M}]^+$ -Signal detektiert werden. Die Fragmentierung von **Zr5** und **Hf5** verläuft bevorzugt über die Abspaltung des Cp^* -Liganden $[\text{M}-\text{Cp}^*]^+$. Hingegen ist bei den benzanillierten Derivaten **Zr6a-b** die Eliminierung des substituierten Indenyl-Liganden $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_6\text{CHR}_2]^+$ begünstigt. Des Weiteren sind die Fragmente des entsprechenden protonierten Fulvens $[\text{FvH}]^+$ und die Abspaltung von HCl $[\text{M}-\text{HCl}]^+$ zu beobachten. Hingegen zeigt das Metallocendiiodid **Zr7** ein anderes Fragmentierungsmuster. Das $[\text{M}]^+$ -Signal ist mit einer sehr schwachen relativen Intensität zu finden und anstelle der typischen Abspaltung von HI oder des Cp^* -Liganden, ist die Ausbildung des Fragmentions $[\text{M}-\text{I}]^+$ bevorzugt.

Das MS-Spektrum von **Zr8** zeigt kein $[\text{M}]^+$ -Signal. Der Basispeak des Spektrums kann der Abspaltung des substituierten Cp -Liganden $[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(p\text{-Tol})_2]^+$ zugeordnet werden. Außerdem ist das Fragment der Eliminierung von HCl zu beobachten $[\text{M}-\text{HCl}]^+$.

Zusätzlich wurden Röntgenstrukturanalysen von den Metallocendichloriden **Zr5**, **Zr8** und **Hf5** sowie dem Metallocendiiodid **Zr7** durchgeführt. Geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei Raumtemperatur (**Zr5** gelbe Nadeln, **Zr8** farblose Blöcke, **Zr7** gelbe Nadeln) bzw. 0 °C (**Hf5** gelbe Platten) erhalten werden. **Zr5** und **Hf5** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und **Zr7** sowie **Zr8** in der triklinen Raumgruppe $P-1$. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 3.26 und 3-27 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3-7 im Vergleich zu anderen Metallocendihalogeniden zusammengefasst.

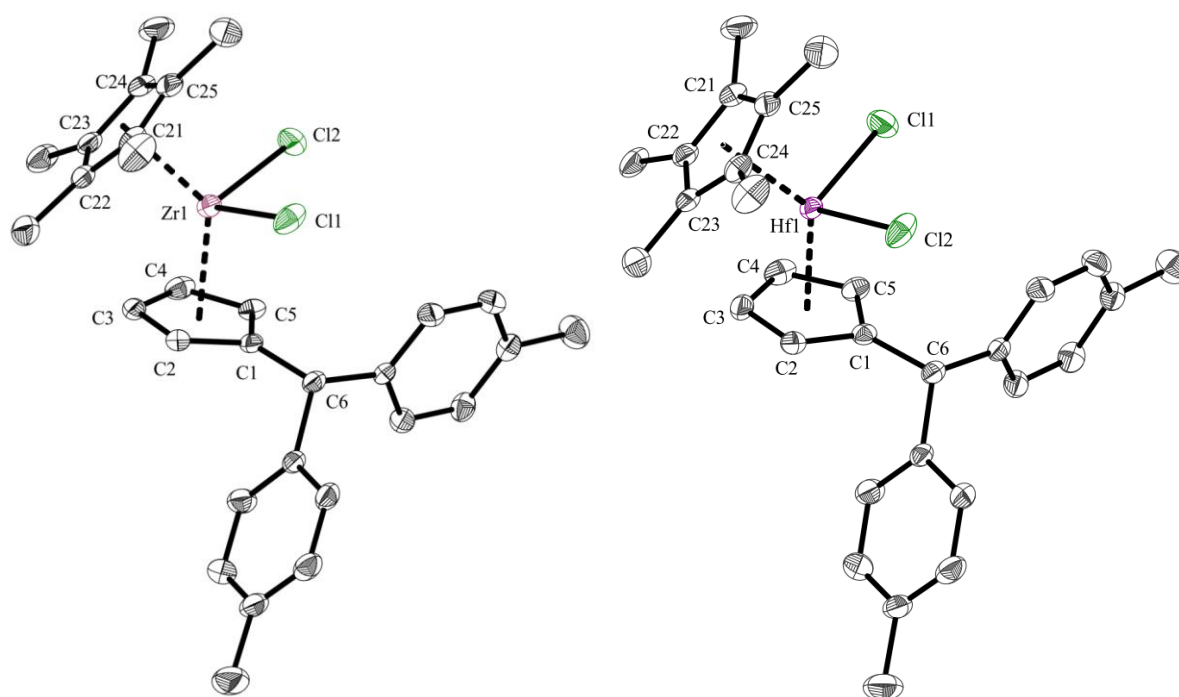


Abbildung 3-26:

Links: Molekülstruktur von **Zr5** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–Cl(1) 2.4415(6), Zr(1)–Cl(2) 2.4341(6), Zr(1)–C(1) 2.627(2), Zr(1)–C(2) 2.514(2), Zr(1)–C(3) 2.468(2), Zr(1)–C(4) 2.467(2), Zr(1)–C(5) 2.568(2), Zr(1)–C(21) 2.535(2), Zr(1)–C(22) 2.526(2), Zr(1)–C(23) 2.505(2), Zr(1)–C(24) 2.533(2), Zr(1)–C(25) 2.521(2), C(1)–C(6) 1.517(3), Zr(1)–Ct(1) 2.227, Zr(1)–Ct(2) 2.218, Ct(1)–Zr(1)–Ct(2) 130.1, Cl(1)–Zr(1)–Cl(2) 99.24(2), (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5); Ct(2) = Schwerpunkt C(21)–C(25)).

Rechts: Molekülstruktur von **Hf5** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Hf(1)–Cl(1) 2.4139(8), Hf(1)–Cl(2) 2.4090(9), Hf(1)–C(1) 2.622(3), Hf(1)–C(2) 2.494(3), Hf(1)–C(3) 2.445(3), Hf(1)–C(4) 2.450(3), Hf(1)–C(5) 2.555(3), Hf(1)–C(21) 2.517(3), Hf(1)–C(22) 2.492(3), Hf(1)–C(23) 2.507(3), Hf(1)–C(24) 2.519(3), Hf(1)–C(25) 2.505(3), C(1)–C(6) 1.516(4), Hf(1)–Ct(1) 2.210, Hf(1)–Ct(2) 2.199, Ct(1)–Hf(1)–Ct(2) 130.4, Cl(2)–Hf(1)–Cl(1) 97.78(4), (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5); Ct(2) = Schwerpunkt C(21)–C(25)).

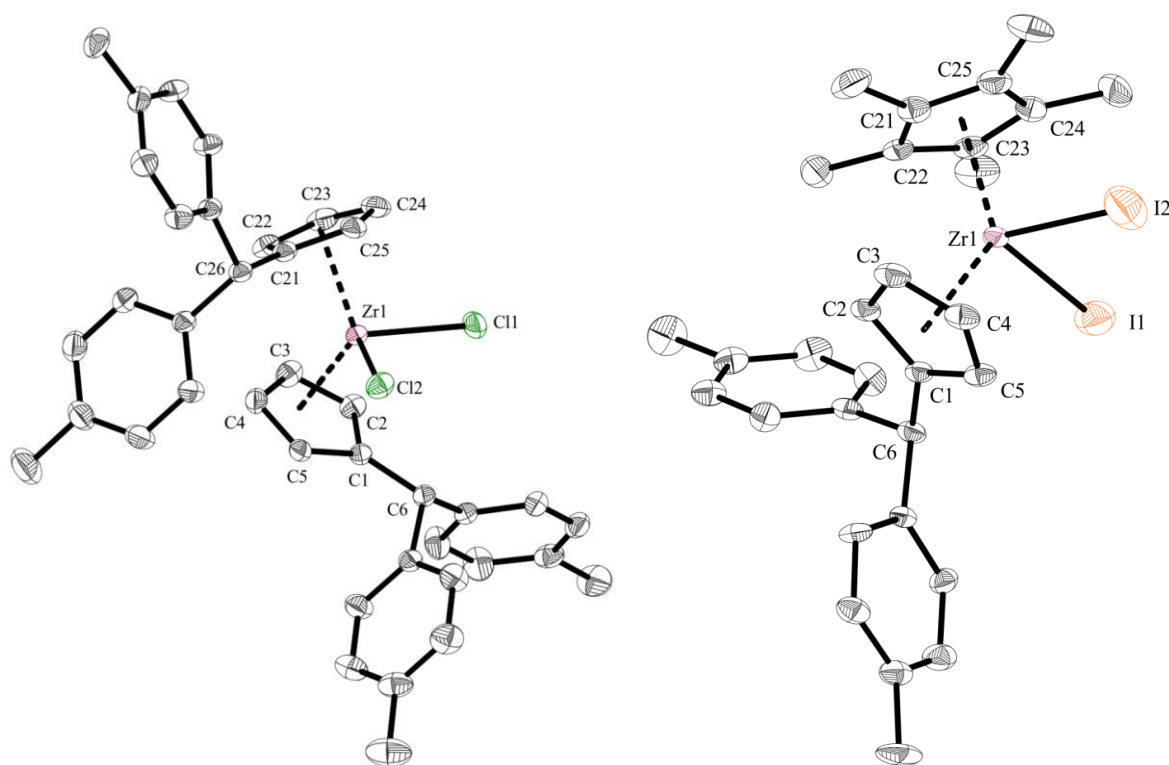


Abbildung 3-27:

Links: Molekülstruktur von **Zr8** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–Cl(1) 2.4388(3), Zr(1)–Cl(2) 2.4356(3), Zr(1)–C(1) 2.5505(10), Zr(1)–C(2) 2.5186(11), Zr(1)–C(3) 2.4748(12), Zr(1)–C(4) 2.4816(11), Zr(1)–C(5) 2.5295(10), Zr(1)–C(21) 2.5301(10), Zr(1)–C(22) 2.4863(11), Zr(1)–C(23) 2.4733(12), Zr(1)–C(24) 2.5371(11), Zr(1)–C(25) 2.5475(11), C(1)–C(6) 1.5143(15), C(21)–C(26) 1.5097(15), Zr(1)–Ct(1) 2.214, Zr(1)–Ct(2) 2.208, Ct(1)–Zr(1)–Ct(2) 123.3, Cl(1)–Zr(1)–Cl(2) 98.225(12), (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5); Ct(2) = Schwerpunkt C(21)–C(25)).

Rechts: Molekülstruktur von **Zr7** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–I(1) 2.8025(8), Zr(1)–I(2) 2.7507(9), Zr(1)–C(1) 2.581(6), Zr(1)–C(2) 2.517(6), Zr(1)–C(3) 2.486(7), Zr(1)–C(4) 2.524(6), Zr(1)–C(5) 2.544(6), C(1)–C(6) 1.518(8), Zr(1)–C(21) 2.509(7), Zr(1)–C(22) 2.518(6), Zr(1)–C(23) 2.556(6), Zr(1)–C(24) 2.545(6), Zr(1)–C(25) 2.563(6), Zr(1)–Ct(1) 2.225, Zr(1)–Ct(2) 2.229, Ct(1)–Zr(1)–Ct(2) 131.9, I(2)–Zr(1)–I(1) 90.66(3), (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5); Ct(2) = Schwerpunkt C(21)–C(25)).

Die Metallocendichloride **Zr5**, **Hf5** und **Zr8** werden im Folgenden aufgrund der ähnlichen Strukturparameter zusammen diskutiert. Das Metallzentrum ist verzerrt tetraedrisch umgeben und die fünfgliedrigen Ringe liegen in einer gestaffelten Konformation vor. Die M–Cl (2.41 - 2.44 Å) und M–Ct (2.20 - 2.23 Å) Abstände sind in guter Übereinstimmung mit bereits bekannten Metallocendichloriden.¹⁰⁰ Ebenso liegen die Cl–M–Cl (97.8 - 99.2°) und Ct–M–Ct (123.2 - 130.4°) Winkel im Bereich für Metallocenderivate (Tabelle 3-7). Die C_{ipso}–C_{exo} Bindung entspricht mit 1.51 Å einer typischen C_{sp}²–C_{sp}³ Einfachbindung (1.51 Å).¹¹²

Im Zirconocendiiodidkomplex **Zr7** ist das Zirkonium verzerrt tetraedrisch umgeben und im Gegensatz zu den chlorierten Derivaten weisen die fünfgliedrigen Ringe eine ekliptische Form auf. **Zr7** kristallisiert mit vier unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle in denen die Zr–I Bindungslängen im Bereich von 2.75 Å - 2.83 Å liegen und in guter Übereinstimmung mit bekannten Zirconocendiiodiden sind (Tabelle 3-7). Ebenso die Zr–Ct Abstände sowie die I–Zr–I und Ct–Zr–Ct Winkel weisen keine signifikanten Unterschiede zu Cp_2ZrI_2 und Cp^*ZrI_2 auf. Die $\text{C}_{\text{ipso}}\text{--C}_{\text{exo}}$ Einfachbindung beträgt 1.518 Å und liegt somit im erwarteten Bereich.

Tabelle 3-7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Zr5**, **Hf3**, **Zr7** und **Zr8** im Vergleich zu anderen literaturbekannten Metallocendihalogeniden. (X = Cl, I)

Verbindung	M–X1/X2	M–Ct1/Ct2	$\text{C}_{\text{ipso}}\text{--C}_{\text{exo}}$	X1–M–X2	Ct1–M–Ct2
Zr5	2.4415(6)	2.227	1.517(3)	99.24(2)	130.1
	2.4341(6)	2.218			
Hf5	2.4139(8)	2.210	1.516(4)	97.78(4)	130.4
	2.4090(9)	2.199			
Zr8	2.4388(3)	2.214	1.514(2)	98.23(1)	123.3
	2.4356(3)	2.208	1.510(2)		
Cp_2ZrCl_2 ¹¹³	2.446(5)	2.20	-	97.1(2)	126.6
	2.436(5)	2.19			
$\text{CpCp}^*\text{ZrCl}_2$ ⁹⁷	2.4421(9)	2.21	-	97.78(5)	130.0
		2.22			
$[\text{CpSi}(\text{MePh}_2)]_2\text{ZrCl}_2$ ¹¹⁴	2.4253(9)	2.210	-	95.90(3)	130.2
	2.4337(8)	2.224			
Cp_2HfCl_2 ¹¹⁵	2.423(2)	2.18	-	96.2	127.1
$\text{Cp}^*\text{CpHfCl}_2$ ⁹⁷	2.415(1)	2.18	-	96.04(8)	130.6
		2.19			
Zr7	2.7507(9)	2.225	1.518(8)	90.66(3)	131.9
	2.8025(8)	2.229			
Cp_2ZrI_2 ¹¹⁶	2.832(2)	2.19	-	96.2(1)	126.3
Cp^*ZrI_2 ¹⁰³	2.847(2)	2.273	-	93.47(5)	136.0
	2.827(2)	2.270			

3.3.1.2 Umsetzung mit Alkoholen

Der folgende Abschnitt beschreibt die Umsetzung der Monopentafulvenkomplexe des Zirkoniums und Hafniums sowie des Bis(pentafulven)zirkoniumkomplexes mit unterschiedlichen Alkoholen unter Ausbildung von Alkoxidmetallkomplexen. Die Monopentafulvenkomplexe **Zr1a** und **Hf1a** bilden nach Zugabe von Methanol durch 1,2-Addition an die M–C_{exo}-Bindung die einkernigen Methoxidkomplexe **Zr9** bzw. **Hf9** aus (Abbildung 3-28). Die Verbindungen können mit einer Ausbeute von 42% (**Zr9**) bzw. 62% (**Hf9**) in Form von gelben Feststoffen erhalten werden.

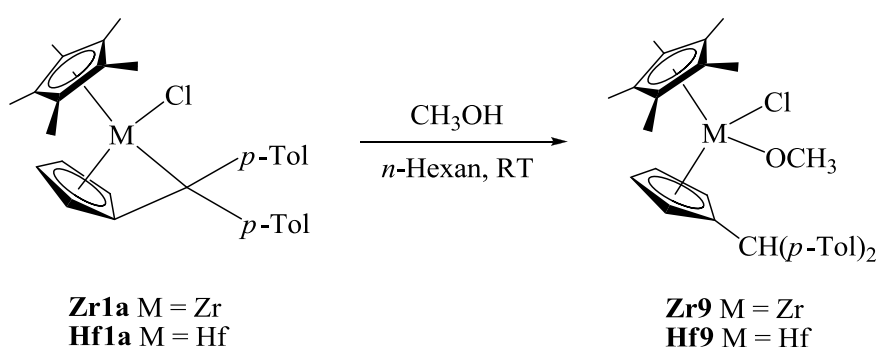


Abbildung 3-28: Bildung der Methoxidmetallkomplexe **Zr9** und **Hf9**.

Die Reaktion der benzanillierten Pentafulvenkomplexe **Zr2a** und **Hf2a** mit Methanol resultiert hingegen nicht in einer monomeren Alkoxidspezies. Unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie (1:1 oder 1:2) bilden sich ausschließlich die dimeren über zwei Methoxidliganden verbrückten Komplexe **Zr10** bzw. **Hf10** in Form von farblosen Feststoffen (Abbildung 3-29). Dabei erfolgt eine Abspaltung des Indenderivats C₉H₇CH(p-Tol)₂ (**30**), welches mittels NMR-Analytik eindeutig identifiziert werden konnte.

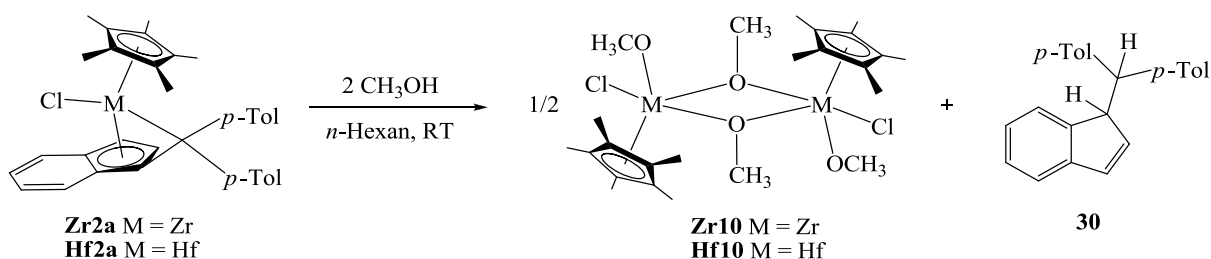


Abbildung 3-29: Bildung der zweikernigen Alkoxidmetallkomplexe **Zr10** und **Hf10** unter Abspaltung des Indenderivats **30**.

Das Indenderivat **30** wird durch doppelte Protonierung des Benzofulvens **Fv2a** gebildet. Dabei wird sowohl die C_{exo}- als auch die C_{ipso}-Position des Fulvenliganden protoniert. **30** konnte bereits von *Diekmann* erhalten werden durch die Umsetzung des Bis(benzofulven)titankomplexes [C₉H₆C(*p*-Tol)₂]₂Ti (**19a**) mit HCl. Neben dem gewünschten Komplex [C₉H₆CH(*p*-Tol)₂]₂TiCl₂ konnte das Indenderivat **30** aus einer zweiten Fraktion isoliert und nachfolgend ausführlich charakterisiert werden.⁴⁶

Von Komplex **Hf10** konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse in Form von farblosen Nadeln erhalten werden. **Hf10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Das Hafniumatom sowie die Chlorid- und terminalen Methoxid-Liganden sind auf zwei Positionen fehlgeordnet (A (85%) und B (15%)). Diskutiert wird Form A und die entsprechende Molekülstruktur ist in Abbildung 3-30 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3-8 im Vergleich zu anderen zweikernigen Alkoxidkomplexen des Hafniums und Zirkoniums zusammengefasst.

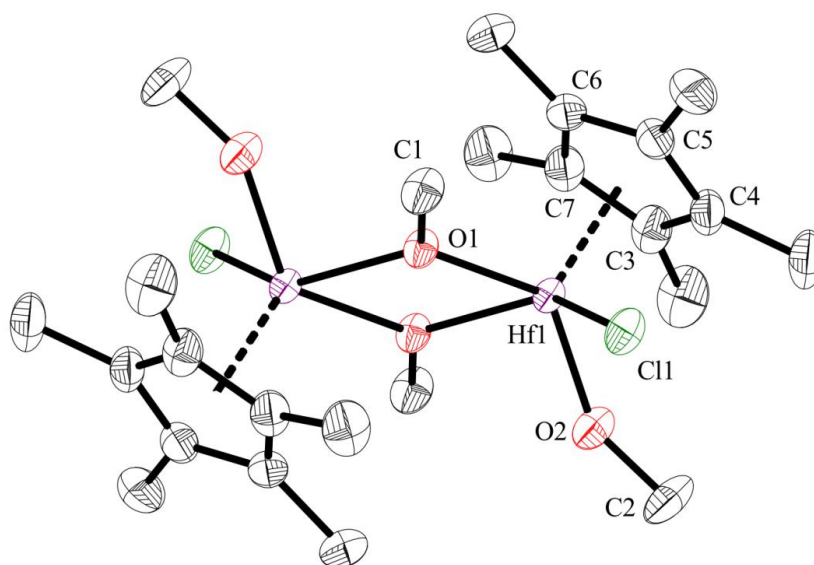


Abbildung 3-30: Molekülstruktur von **Hf10** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Hf(1)–O(1) 2.1343(13), Hf(1)#–O(1) 2.1308(13), Hf(1)–O(2) 1.940(2), Hf(1)–Cl(1) 2.4641(6), Hf(1)–C(3) 2.484(2), Hf(1)–C(4) 2.476(2), Hf(1)–C(5) 2.518(2), Hf(1)–C(6) 2.525(2), Hf(1)–C(7) 2.501(2), Hf(1)–Hf(1)# 3.51155(16), Hf(1)–Ct(1) 2.189, O(1)–C(1) 1.441(2), O(2)–C(2) 1.383(3), Hf(1)#–O(1)–Hf(1) 110.84(6), O(2)–Hf(1)–O(1)# 84.78(7), O(1)#–Hf(1)–O(1) 69.16(6), O(2)–Hf(1)–Cl(1) 87.06(6), O(1)–Hf(1)–Cl(1) 85.29(4), O(1)–Hf(1)–Ct(1) 113.8, Cl(1)–Hf(1)–Ct(1) 110.3, O(2)–Hf(1)–Ct(1) 114.1, O(1)#–Hf(1)–Ct(1) 111.8, (Ct(1) = Schwerpunkt C(3)–C(7)).

Das Hafniumatom ist verzerrt quadratisch pyramidal umgeben und die Cp*-Reste sind *trans* zueinander angeordnet. Die planare Hf₂(μ₂-OMe)₂-Einheit liegt in Form einer Raute vor mit einer Winkelsumme von exakt 360°. Die verbrückenden Methoxidgruppen weisen eine Hf–O Bindungslänge von 2.13 Å auf und liegen im erwarteten Bereich für bekannte Verbindungen mit einer M₂(μ₂-OAlkyl)₂-Einheit (Tabelle 3-8). Die Hf–O-Bindung der terminalen Methoxidgruppe entspricht mit 1.94 Å einer endständigen Hf–O–Alkyl Gruppe und ist 0.2 Å kürzer als in der verbrückenden Hf₂O₂-Einheit. Die Hf–Cl Bindung (2.4641(6) Å) und der Hf–Ct Abstand (2.19 Å) sind in guter Übereinstimmung mit den literaturbekannten Werten von Cp₂HfCl₂ (2.423 Å, 2.18 Å)¹¹⁵ und Cp*CpHfCl₂ (2.415 Å, 2.19 Å)⁹⁷.

Tabelle 3-8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Hf10** im Vergleich zu anderen literaturbekannten Komplexen mit einer M₂(μ₂-OAlkyl)₂-Einheit (M = Hf, Zr).

Verbindung	M–(μ–O)	M–O	M–O–M#	O–M–O#
Hf10	2.134(1) 2.131(1)	1.940(2)	110.84(6)	69.16(6)
[Hf(O ^{<i>i</i>} Pr) ₃ (^{<i>i</i>} PrOH)] ₂ (μ ₂ -O ^{<i>i</i>} Pr) ₂ ¹¹⁷	2.148(6) 2.160(6)	1.932(8) 1.938(8)	107.0(3)	73.0(3)
[Cp*Zr(OMe) ₂] ₂ (μ ₂ -OMe) ₂ ¹¹⁸	2.176(5) 2.177(4)	1.955(6) 1.953(6)	111.6(2)	68.4(2)

Zur weiteren Charakterisierung der Alkoxidmetallkomplexe wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Im ¹H-NMR-Spektrum können die Protonen mittels ¹H, ¹H-COSY, HMQC sowie HMBC-Spektren einwandfrei zugeordnet werden. Die dimeren Komplexe **Zr10** und **Hf10** zeigen im ¹H-NMR-Spektrum in beiden Fällen ein Singulett bei 3.72 ppm und ein weiteres Singulett bei 3.95 ppm (**Zr10**) bzw. 4.04 ppm (**Hf10**) für die Methoxidgruppen. Ein Vergleich mit dem literaturbekannten Komplex [Cp*Zr(OMe)₂(μ₂-OMe)]₂ (μ₂-OMe 3.58 ppm, OMe 4.08 ppm)¹¹⁸ zeigt, dass die Daten in guter Übereinstimmung sind. Außerdem tritt ein Singulett für die Protonen des Cp*-Liganden bei 1.98 ppm (**Zr10**) bzw. 2.03 ppm (**Hf10**) auf.

In den monomeren Methoxidmetallkomplexen liegen die ¹H-NMR-Verschiebungen der Methoxidliganden bei 3.61 ppm (**Zr9**) bzw. 3.69 ppm (**Hf9**) und weisen keine signifikanten Unterschiede zu strukturverwandten Komplexen auf (Cp*₂Zr(Ph)(OMe) 3.85 ppm³⁸, Cp*CpHf(Cl)(OMe) 3.86 ppm¹¹⁹). Exemplarisch ist in Abbildung 3-31 das ¹H-NMR-Spektrum von **Zr9** gezeigt. Aufgrund der eingeschränkten Rotation des substituierten

Cp-Liganden treten vier Signale für die Cp-Protonen auf (**Zr9**: 5.64, 5.66, 5.74, 5.98 ppm; **Hf9**: 5.59, 5.67, 5.72, 5.95 ppm) und das charakteristische exocyclische Proton liegt erwartungsgemäß bei 6.11 ppm (**Zr9**) bzw. 6.09 ppm (**Hf9**). Allgemein stimmen die ermittelten ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen des $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(p\text{-Tol})_2$ -Restes gut mit den ermittelten Daten der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Metallocendihalogenide überein (Kapitel 3.3.1.1).

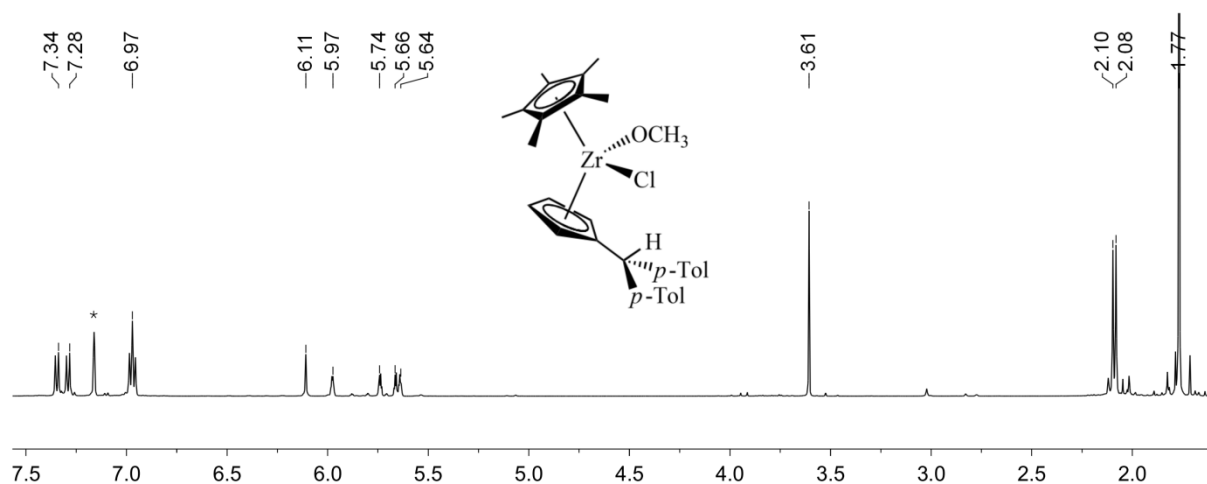


Abbildung 3-31: ^1H -NMR-Spektrum von **Zr9** (500 MHz, 300 K, $^*\text{C}_6\text{D}_6$).

Wird der Bis(pentafulven)zirconiumkomplex **Zr4a** mit zwei Äquivalenten Phenol in *n*-Hexan umgesetzt, kann der Alkoxidzirconiumkomplex **Zr11** in Form eines gelben Feststoffs in 64% Ausbeute erhalten werden (Abbildung 3-32). **Zr11** ist sehr gut löslich in aliphatischen- und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

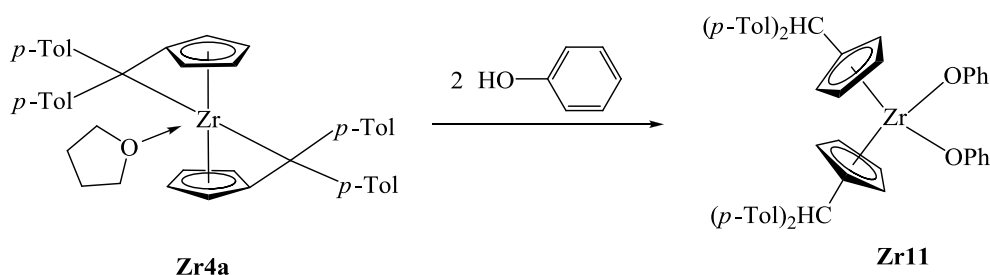


Abbildung 3-32: Umsetzung des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes **Zr4a** mit Phenol.

Zur Charakterisierung von **Zr11** wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich die Protonen mittels ^1H , ^1H -COSY, HMQC sowie HMBC-Spektren einwandfrei zuordnen. Ein charakteristisches Merkmal ist neben den zwei Signalen für die vier Cyclopentadienylprotonen bei 5.81 und 5.92 ppm auch das

Singulett des exocyclischen Protons bei 5.60 ppm. Das Signal des exocyclischen Kohlenstoffatoms liegt bei 51.2 ppm und erfährt eine Hochfeldverschiebung von 101 ppm im Vergleich zum freien Pentafulven **Fv1a** (152.2 ppm). Allgemein zeigen die ermittelten ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen große Ähnlichkeit mit dem im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Bis(di(*p*-tolyl)cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid (**Zr8**).

Zusätzlich wurden die Alkoxidmetallkomplexe mittels Massenspektroskopie untersucht (EI, 70 eV). Die einkernigen Alkoxidkomplexe **Zr9** und **Hf9** weisen ein $[\text{M}]^+$ -Signal mit einer schwachen relativen Intensität auf ($< 1\%$). Bevorzugt verläuft die Fragmentierung über die Abspaltung des Cp^* -Liganden $[\text{M}-\text{Cp}^*]^+$. Das Signal mit 100% relativer Intensität ist dem doppelt protonierten Fulvenliganden zuzuordnen $[(p\text{-Tol})_2\text{Fv} + 2\text{H}]^+$. Im MS-Spektrum des dimeren Komplexes **Hf10** ist kein Moleküllenpeak detektierbar. Die Fragmentierung erfolgt über die Bildung des monomeren Fragments $[\text{Cp}^*\text{HfCl}(\text{OCH}_3)_2]^+$. Außerdem ist die Abspaltung des Cp^* -Liganden $[\text{M}-\text{Cp}^*]^+$ zu beobachten. Verbindung **Zr11** weist ebenfalls kein $[\text{M}]^+$ -Signal auf. Bevorzugt ist die Abspaltung eines Fulvenliganden $[\text{M} - (p\text{-Tol})_2\text{Fv}]^+$ sowie eines Phenolats $[\text{M} - \text{OC}_6\text{H}_5]^+$.

3.3.1.3 Umsetzung mit Wasser

Der Monopentafulvenhafniumkomplex **Hf1a** wurde mit geringen Mengen von H_2O in *n*-Hexan versetzt (Abbildung 3-33). In einer 1,2-Additionsreaktion an die $\text{Hf}-\text{C}_{\text{exo}}$ Bindung bildet sich der dinukleare μ -Oxo-verbrückte Komplex **Hf12** aus.

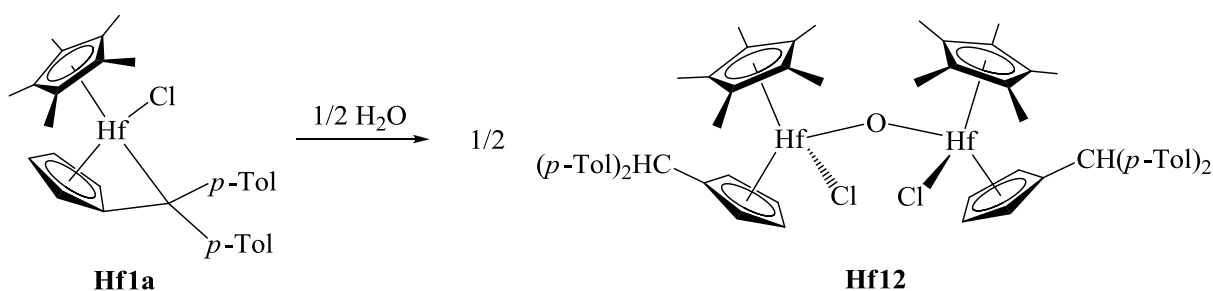


Abbildung 3-33: Bildung des μ -Oxo-verbrückten Komplexes **Hf12**.

Direkt aus der Reaktionslösung konnten bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ geeignete Einkristalle von **Hf12** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Molekülstruktur ist Abbildung 3-34 gezeigt. Durch die Dimerisierung werden zwei stereogene Zentren an den Hafniumatomen generiert.

Die Molekülstruktur von **Hf12** zeigt, dass das (R,R)- und (S,S)-Enantiomerenpaar auskristallisiert ist. Genauere Untersuchungen zur möglichen Bildung von Diastereomeren waren nicht möglich, da aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit keine NMR-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden konnten.

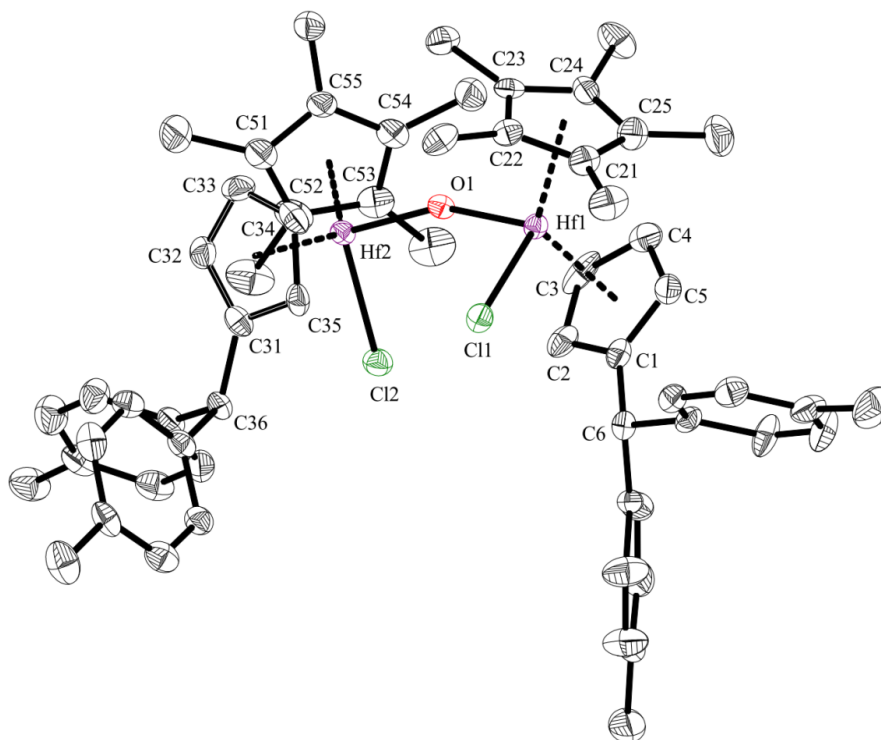


Abbildung 3-34: Molekülstruktur von **Hf12** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Hf(1)–O(1) 1.966(3), Hf(2)–O(1) 1.963(3), Hf(1)–Cl(1) 2.4267(12), Hf(2)–Cl(2) 2.4299(13), Hf(1)–C(1) 2.660(5), Hf(1)–C(2) 2.546(5), Hf(1)–C(3) 2.473(6), Hf(1)–C(4) 2.457(5), Hf(1)–C(5) 2.567(5), Hf(1)–C(21) 2.576(6), Hf(1)–C(22) 2.556(5), Hf(1)–C(23) 2.513(5), Hf(1)–C(24) 2.490(6), Hf(1)–C(25) 2.563(6), Hf(1)–Ct(1) 2.240, Hf(1)–Ct(2) 2.237, Ct(1)–Hf(1)–Ct(2) 128.8, O(1)–Hf(1)–Cl(1) 97.73(10), O(1)–Hf(2)–Cl(2) 97.98(10), Hf(2)–O(1)–Hf(1) 156.39(19), (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5); Ct(2) = Schwerpunkt C(21)–C(25)).

Hf12 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ in Form von gelben Plättchen. In Tabelle 3-9 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **Hf12** im Vergleich zu anderen μ -Oxo-Hafniumkomplexen gegenüber gestellt. Das Hafniumatom ist verzerrt tetraedrisch umgeben mit einem Ct–Hf–Ct Winkel von 128° und einem Cl–Hf–O Winkel von 98°. Die Hf–Cl Bindungen (2.43 Å) sind in guter Übereinstimmung mit den Abständen in Cp_2HfCl_2 (2.42 Å)¹¹⁵ und die Hf–O Bindungslängen liegen mit 1.96 Å im Bereich für bekannte μ -Oxo-Hafniumkomplexe (s. Tabelle 3-9). Während der Hf–O–Hf Winkel in $[\text{Cp}^*\text{HfH}]_2\text{O}$ und $[\text{Cp}_2\text{HfMe}]_2\text{O}$ mit etwa 173° nahezu linear ist, beträgt der Winkel in **Hf12** nur 156°. Am besten vergleichen lässt sich **Hf12** mit dem strukturähnlichen

chloridsubstituierten Komplex $[\text{Cp}_2\text{HfCl}]_2\text{O}$, welcher sich mit einem Hf–O–Hf Winkel von 166° dem Wert von **Hf12** annähert.

Tabelle 3-9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Hf12** im Vergleich zu anderen literaturbekannten μ -Oxo-Hafniumkomplexen.

Verbindung	Hf–O	Hf–O–Hf
Hf12	1.966(3), 1.963(3)	156.4(2)
$[\text{Cp}_2\text{HfCl}]_2\text{O}$ ¹²⁰	1.945(1)	166.3(1)
$[\text{Cp}_2\text{HfMe}]_2\text{O}$ ¹²¹	1.941(3)	173.9(3)
$[\text{Cp}^*_2\text{HfH}]_2\text{O}$ ¹²²	1.991(3), 1.985(3)	172.2(2)

Die Reaktion der Bis(pentafulven)komplexe **Zr4a-b** mit einer geringen Menge H_2O führt zu den trinuklearen Komplexen **Zr13a-b** (Abbildung 3-35). **Zr13a-b** können direkt aus der Reaktionslösung in Form von farblosen Kristallen isoliert werden, welche geeignet für die Röntgenstrukturanalyse waren. Da **Zr13a-b** keine signifikanten Unterschiede aufweisen, ist exemplarisch die Molekülstruktur von **Zr13a** in Abbildung 3-36 gezeigt. In Tabelle 3-10 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Vergleich zu anderen Komplexen mit einer Zr_3O_3 -Einheit zusammengefasst. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln, konnten keine NMR-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden.

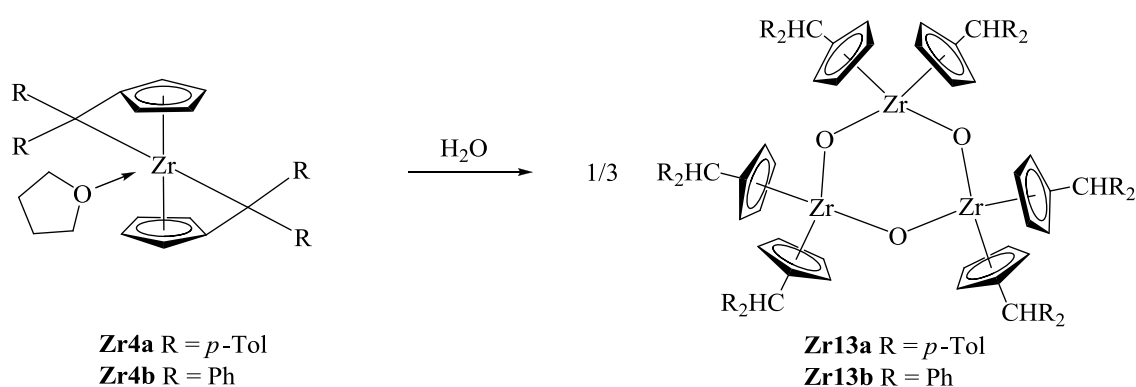


Abbildung 3-35: Bildung der trinuklearen μ -Oxo-verbrückten Komplexe **Zr13a-b**.

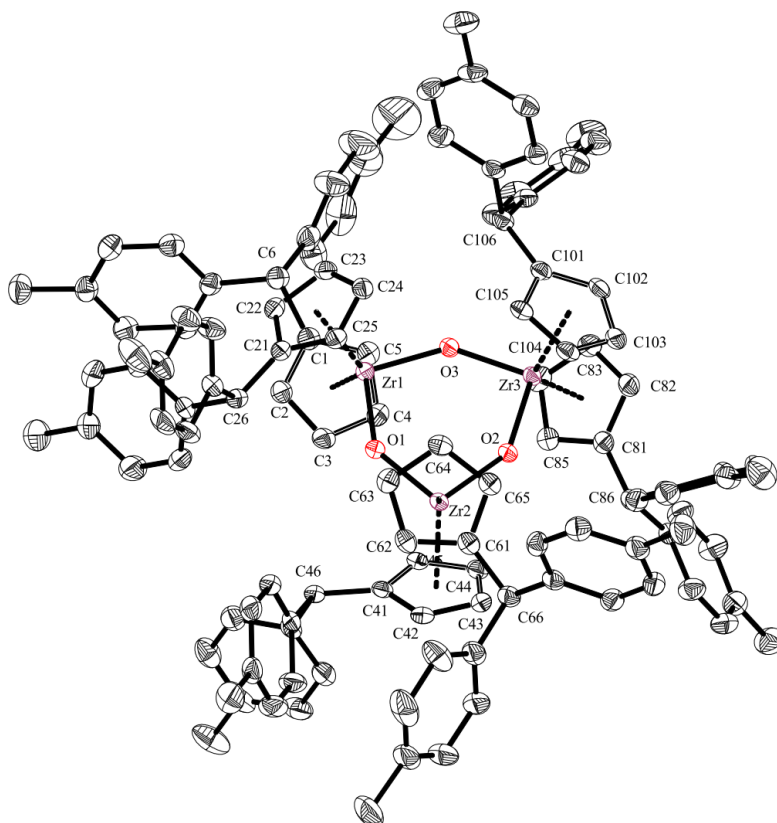


Abbildung 3-36: Molekülstruktur von **Zr13a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–O(1) 1.9734(17), Zr(1)–O(3) 1.9670(18), Zr(2)–O(2) 1.9654(17), Zr(2)–O(1) 1.9718(17), Zr(3)–O(3) 1.9846(18), Zr(3)–O(2) 1.9739(17), Zr(1)–C(1) 2.677(3), Zr(1)–C(2) 2.591(3), Zr(1)–C(3) 2.524(3), Zr(1)–C(4) 2.524(3), Zr(1)–C(5) 2.613(3), Zr(1)–C(21) 2.634(3), Zr(1)–C(22) 2.577(3), Zr(1)–C(23) 2.539(3), Zr(1)–C(24) 2.612(3), Zr(1)–C(25) 2.643(3), C(1)–C(6) 1.529(4), C(21)–C(26) 1.518(4), Zr(1)–Ct(1) 2.291, Zr(1)–Ct(2) 2.309, Ct(1)–Zr(1)–Ct(2) 123.8, Zr(1)–O(1)–Zr(2) 140.00(10), Zr(2)–O(2)–Zr(3) 144.61(10), Zr(1)–O(3)–Zr(3) 142.34(9), O(1)–Zr(1)–O(3) 99.38(7), O(1)–Zr(2)–O(2) 97.80(7), O(2)–Zr(3)–O(3) 95.60(7), (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5); Ct(2) = Schwerpunkt C(21)–C(25)).

Tabelle 3-10: Durchschnittswerte von ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Zr13a-b** im Vergleich zu anderen literaturbekannten Komplexen mit einer Zr_3O_3 -Einheit.

Verbindung	Zr–O	Zr–O–Zr	O–Zr–O
Zr13a	1.973	142.3	97.6
Zr13b	1.990	141.1	98.9
$[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-O})]_3$ ¹²³	1.968	142.4	97.6
$[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)_2\text{Zr}(\mu\text{-O})]_3$ ¹²⁴	1.969	142.0	98.0

Zr13a kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ und **Zr13b** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Zirkoniumatome sind verzerrt tetraedrisch umgeben. Eine ähnliche Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-O})]_3$ wurde bereits von *Floriani* erhalten durch die Umsetzung von

$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ mit Kohlenstoffdioxid.¹²³ Die Bindungslängen und -winkel von **Zr13a-b** sind in guter Übereinstimmung mit $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-O})]_3$ und anderen μ -Oxo-Zirconocenen.^{100,124,125} Der sechsgliedrige Ring (Zr_3O_3 -Einheit) liegt nahezu planar mit einer durchschnittlichen Abweichung von 0.021 Å in **Zr13a** und 0.014 Å in **Zr13b** vor. Resultierend aus dem partiellen Doppelbindungscharakter der Zr–O Bindung ($d_\pi\text{-p}_\pi$ Wechselwirkung), sind die Zr–O Abstände mit 1.97 bis 2.01 Å etwas kürzer als eine typische Zr–O Einfachbindung (2.2 Å).^{126,127} Die durchschnittlichen Werte der Zr–O–Zr Winkel (142.3° (**Zr13a**), 141.1° (**Zr13b**)) und O–Zr–O Winkel (97.6° (**Zr13a**), 98.9° (**Zr13b**)) liegen im Bereich für literaturbekannte Komplexe mit einer Zr_3O_3 -Einheit.

3.3.1.4 Umsetzung mit primären und sekundären Aminen

Außerdem wurde die Reaktivität der Mono- und Bis(pentafulven)zirconiumkomplexe gegenüber N–H-aciden Verbindungen, speziell primäre und sekundäre Amine, untersucht. Bei der Umsetzung von **Zr1a** mit *p*-Methylanilin in *n*-Hexan erfolgt eine 1,2-Addition an die M–C_{exo} Bindung unter Ausbildung des Amidozirconocenkomplexes **Zr14** (Abbildung 3-37). Nach entsprechender Aufarbeitung kann **Zr14** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 75% erhalten werden. **Zr14** ist luft- und hydrolyseempfindlich und sehr gut löslich in Ethern und aromatischen Kohlenwasserstoffen, jedoch schlecht löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

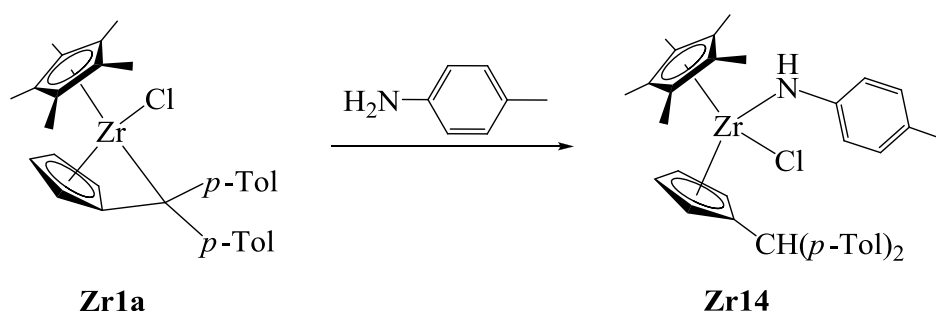


Abbildung 3-37: Umsetzung des Monopentafulvenzirconiumkomplexes **Zr1a** mit *p*-Methylanilin.

Das Reaktionsverhalten der Bis(pentafulven)titanokomplexe gegenüber primären Anilinen wurde bereits von *Janssen* und *Lauterbach* untersucht.^{43,111} Dabei wurden unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie ausschließlich Bis(amido)titanocenkomplexe des Typs $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CHR}_2]_2\text{Ti}(\text{NHR})_2$ erhalten, welche von großem Interesse als Precursor im Katalyseprozess der Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen sind.⁴³ Ein

Imidotitanocenkomplex $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CHR}_2]_2\text{Ti}=\text{NR}$, welcher die aktive Katalysatorspezies in der Hydroaminierung darstellt,⁴³ konnte jedoch nicht auf diesem Wege synthetisiert werden. Im Bezug darauf wurde der Bis(pentafulven)zirconiumkomplex **Zr4a** ebenfalls mit primären Aminen umgesetzt. Beim Einsatz von primären Aminen wie *p*-Methylanilin oder Benzylamin, lässt sich unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie des Amins (1 eq. bzw. 2 eq.) nur ein Produkt isolieren. Unter Addition von zwei Äquivalenten Amin können die Bis(amido)zirconocenkomplexe **Zr15a** (Ausbeute 97%) bzw. **Zr15b** (Ausbeute 83%) isoliert werden (Abbildung 3-38). Somit lässt sich ein analoges Reaktionsverhalten zu den Bis(pentafulven)titanokomplexen beobachten.

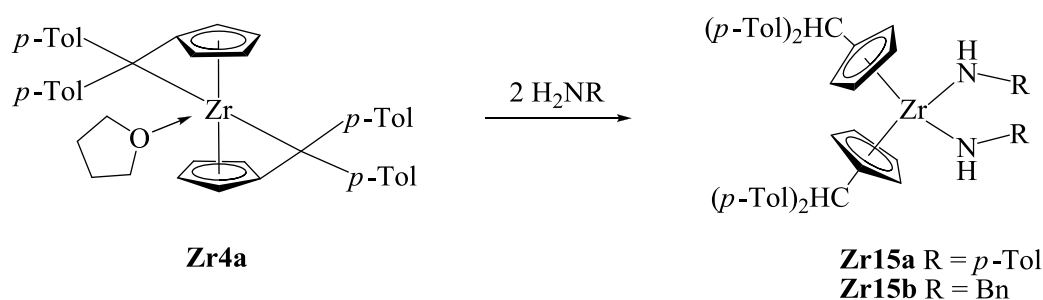


Abbildung 3-38: Umsetzung des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes **Zr4a** mit primären Aminen.

Des Weiteren wurden Untersuchungen zur Reaktivität des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes gegenüber sekundären Aminen durchgeführt. Bei der Verwendung von sekundären Aminen kann neben der N–H-Aktivierung eine zusätzliche C–H-Aktivierung erfolgen, aufgrund der freien nukleophilen Position am exocyclischen Kohlenstoffatom des Fulvenliganden. Somit konnte *Lauterbach* unter Verwendung des Bis(adamantyliden-pentafulven)titanokomplexes (**16c**) mit einem Äquivalent *N*-Methylanilin ein Titanaaziridin **31** isolieren. Im Gegensatz dazu resultiert die Umsetzung des Bis(di-*p*-tolylpentafulven)titanokomplexes (**16b**) mit *N*-Methylanilin oder *N*-Methylbenzylamin in einem Monoamidotitanokomplex **32a-b** (Abbildung 3-39).¹¹¹

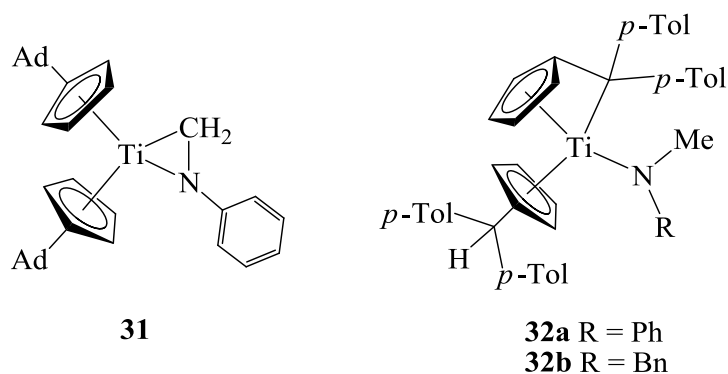


Abbildung 3-39: Titanaaziridin **31** und Monoamidotitanokomplexe **32a-b**.¹¹¹

Der Bis(pentafulven)zirconiumkomplex zeigt jedoch gegenüber sekundären Aminen ein anderes Reaktionsverhalten. Aufgrund des größeren Kovalenzradius von Zirkonium ($1.45 \text{ \AA}$)¹⁰⁴ im Vergleich zu Titan ($1.32 \text{ \AA}$)²⁰ erfolgt vorzugsweise die Addition von zwei Äquivalenten des Amins. Bei der Umsetzung von *N*-Methylanilin und *N*-Methylbenzylamin mit **Zr4a** bilden sich, wie bei den primären Aminen, unabhängig von der Stöchiometrie die Bis(amido)zirconocenkomplexe als orange (**Zr16a** 69%) bzw. gelbe (**Zr16b**, 70%) Feststoffe. Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung von **Zr4a** mit dem sterisch anspruchsvolleren Dicyclohexylamin zur Protonierung von nur einem Fulvenliganden unter Ausbildung des Monoamidokomplexes **Zr17** (gelber Feststoff, Ausbeute 59%) (Abbildung 3-40).

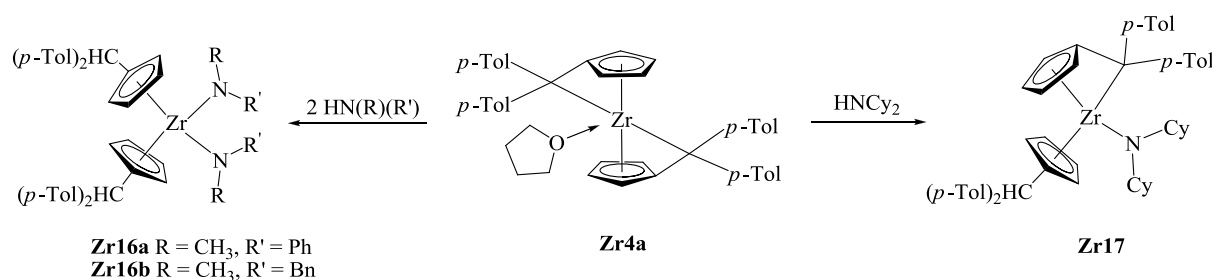


Abbildung 3-40: Umsetzung des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes **Zr4a** mit sekundären Aminen.

Zr15a-b, **Zr16a-b** und **Zr17** sind luft- und hydrolyseempfindlich sowie gut löslich in Ethern und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Bis auf Komplex **Zr15a** und **Zr17** weisen die Bis(amido)zirconocenkomplexe eine sehr gute Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf.

Zur Charakterisierung der Amidozirconiumkomplexe wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich die Protonen mittels ^1H , ^1H -COSY, HMQC sowie HMBC-Spektren einwandfrei zuordnen. In Tabelle 3-11 sind ausgewählte ^1H - und ^{15}N -NMR-Daten der Verbindungen **Zr14**, **Zr15a-b** und **Zr16a-b** zusammengefasst.

Der Monoamidokomplex **Zr14** weist vier separate Signale für die vier Cp-Protonen auf. Charakteristisch für die Bis(amido)zirconocenkomplexe **Zr15a-b** und **Zr16a-b** sind hingegen zwei Signale der Cp-Protonen. Das ^1H -NMR-Spektrum von **Zr17** (Abbildung 3-41) zeigt jeweils vier Multipletts für die Cp-Protonen (4.78, 5.06, 6.49, 6.57 ppm) sowie für die Fulvenringprotonen (4.70, 5.04, 5.78, 6.63 ppm). Außerdem ist in allen Verbindungen das typische Singulett für das exocyclische Proton zwischen 5 und 6 ppm zu finden. Das Singulett der NH-Gruppe in Komplex **Zr14** und **Zr15a** liegt bei 6.49 bzw. 6.24 ppm, während aufgrund

der Benzylsubstitution in **Zr15b** das NH-Signal deutlich weiter ins Hochfeld verschoben ist (3.78 ppm).

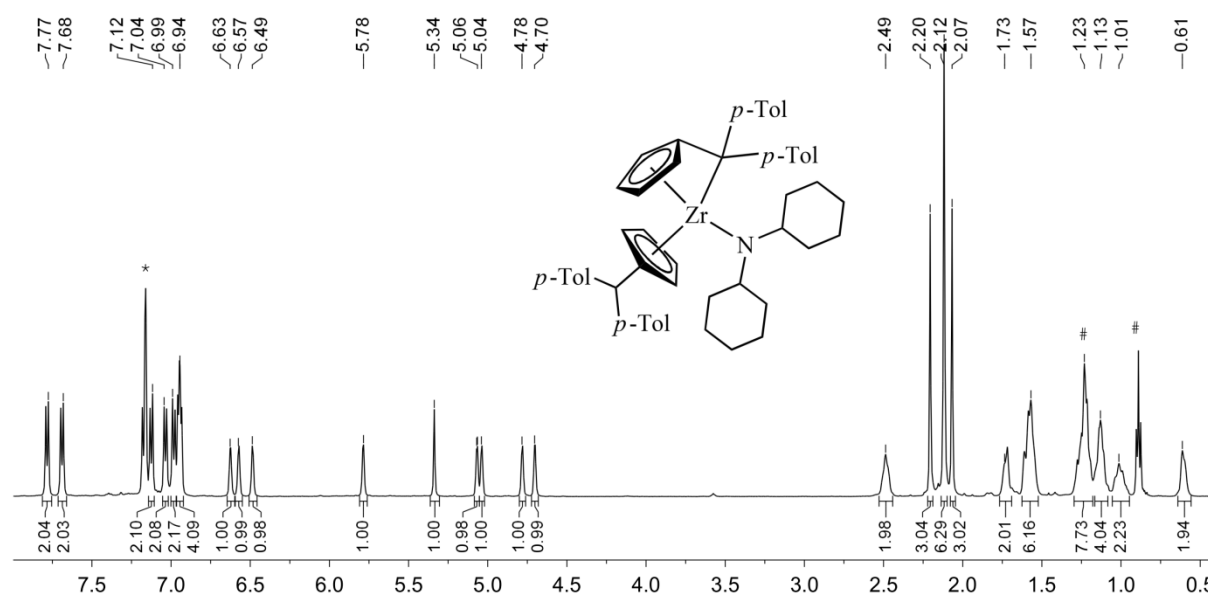


Abbildung 3-41: ^1H -NMR-Spektrum von **Zr17** (500 MHz, 300 K, $^*\text{C}_6\text{D}_6$, $^{\#}\text{n}$ -Hexan).

Tabelle 3-11: Ausgewählte chemische Verschiebungen im ^1H - und ^{15}N -NMR-Spektrum der Verbindungen **Zr14**, **Zr15a-b** und **Zr16a-b** (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 126 MHz, ^{15}N : 51 MHz; Benzol- d_6 , 300 K).

	Zr14	Zr15a	Zr15b	Zr16a	Zr16b
^1H -NMR-Verschiebungen [ppm]					
C_5H_4	5.40, 5.69	5.33	5.60	5.82	5.97
	5.86, 6.24	5.83	5.67		6.09
CH_{exo}	5.95	5.27	5.42	5.18	5.28
NH	6.49	6.24	3.78	-	-
^{15}N -NMR-Verschiebungen [ppm]					
NH/NMe	191.7	167.7	146.2	158.5	-

Die ^{15}N -NMR-Verschiebung von Komplex **Zr14** liegt bei 191.7 ppm und ist weit ins Tieffeld verschoben im Vergleich zum freien Anilin (50 ppm). Aufgrund der Chloridsubstitution am Zirkonium weist **Zr14** im Vergleich zu den Bis(amido)zirconocenkomplexen die stärkste Tieffeldverschiebung auf. Das Signal von **Zr15a** ist bei 167.7 ppm und von **Zr16a** bei 158.5 ppm zu beobachten. Demnach hat die Substitution am Stickstoffatom (H oder Me) keinen merklichen Einfluss auf die Verschiebung. Aufgrund der Benzylsubstitution am Stickstoffatom in **Zr15b** ist das ^{15}N -Signal mit 146.2 ppm am weitesten hochfeldverschoben.

Zur weiteren Analyse der Mono- und Bis(amido)zirconiumkomplexe wurden massenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. In den MS-Spektren der Bis(amido)zirconocenkomplexe **Zr15a-b** und **Zr16a-b** konnte kein $[M]^+$ -Signal detektiert werden. Die Fragmentierung verläuft bevorzugt über die Abspaltung eines bzw. beider Amido-Liganden. Die Monoamidozirconiumkomplexe **Zr14** und **Zr17** zeigen mit schwacher Intensität ($< 10\%$) ein Molekül-Ionenpeak. Der Basispeak kann in beiden Fällen der Abspaltung des Amido-Liganden zugeordnet werden.

Von Verbindungen **Zr14**, **Zr15a** und **Zr17** konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. **Zr14** und **Zr15a** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ und **Zr17** in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit $Z = 2$. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 3-42 bis 3-44 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3-12 im Vergleich zu anderen Amidozirconocenkomplexen zusammengefasst.

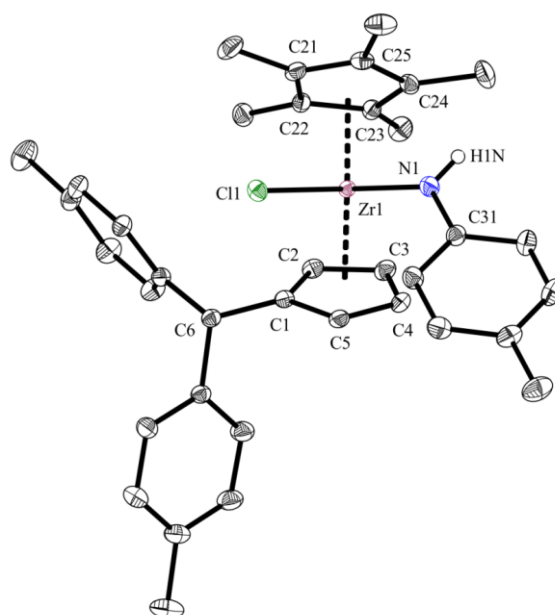


Abbildung 3-42: Molekülstruktur von **Zr14** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine am C gebundenen H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–N(1) 2.1014(7), Zr(1)–Cl(1) 2.4636(2), Zr(1)–C(1) 2.5975(8), Zr(1)–C(2) 2.5249(8), Zr(1)–C(3) 2.4746(8), Zr(1)–C(4) 2.5265(8), Zr(1)–C(5) 2.5741(8), Zr(1)–C(21) 2.5504(8), Zr(1)–C(22) 2.5306(8), Zr(1)–C(23) 2.5415(8), Zr(1)–C(24) 2.5450(8), Zr(1)–C(25) 2.5458(8), N(1)–C(31) 1.4022(11), C(1)–C(6) 1.5119(11), Zr(1)–Ct(1) 2.235, Zr(1)–Ct(2) 2.237, Ct(1)–Zr(1)–Ct(2) 130.7, N(1)–Zr(1)–Cl(1) 96.41(2), C(31)–N(1)–Zr(1) 132.09(6), (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5); Ct(2) = Schwerpunkt C(21)–C(25)).

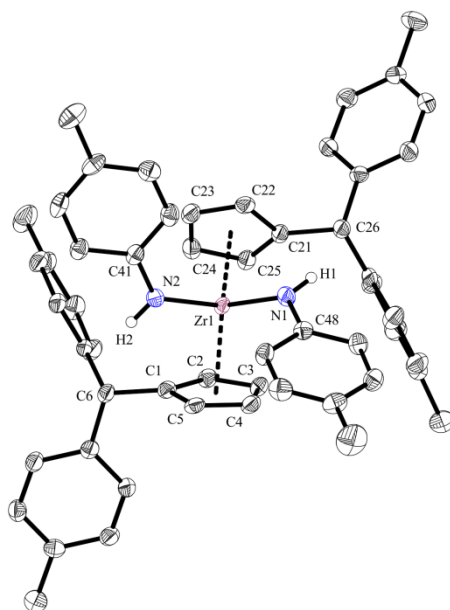


Abbildung 3-43: Molekülstruktur von **Zr15a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine am C gebundenen H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–N(1) 2.114(2), Zr(1)–N(2) 2.123(2), Zr(1)–C(1) 2.598(3), Zr(1)–C(2) 2.538(3), Zr(1)–C(3) 2.482(3), Zr(1)–C(4) 2.526(3), Zr(1)–C(5) 2.573(2), Zr(1)–C(21) 2.593(2), Zr(1)–C(22) 2.562(2), Zr(1)–C(23) 2.514(3), Zr(1)–C(24) 2.482(3), Zr(1)–C(25) 2.547(2), C(1)–C(6) 1.511(3), C(21)–C(26) 1.519(3), N(1)–C(48) 1.404(3), N(2)–C(41) 1.398(3), Zr(1)–Ct(1) 2.242, Zr(1)–Ct(2) 2.239, Ct(1)–Zr(1)–Ct(2) 127.5, N(1)–Zr(1)–N(2) 98.98(8), Zr(1)–N(1)–C(48) 130.27(17), Zr(1)–N(1)–H(1) 117.6(19), H(1)–N(1)–C(48) 108.0(2), Zr(1)–N(2)–C(41) 133.24(17), Zr(1)–N(2)–H(2) 114.6(18), H(2)–N(2)–C(41) 110.2(18), (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5); Ct(2) = Schwerpunkt C(21)–C(25)).

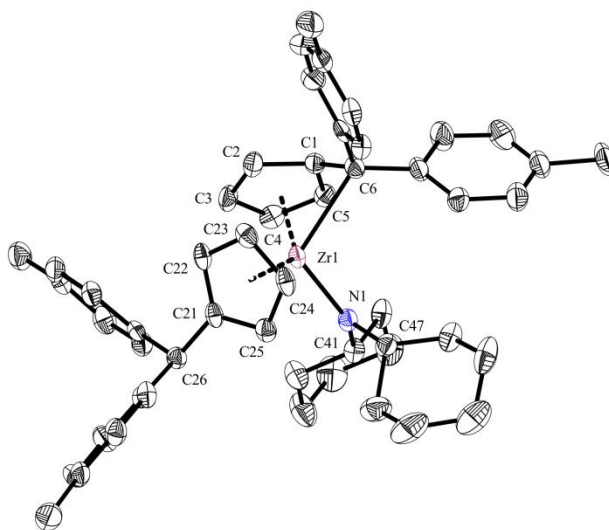


Abbildung 3-44: Molekülstruktur von **Zr17** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–N(1) 2.084(3), Zr(1)–C(6) 2.496(4), Zr(1)–C(1) 2.294(4), Zr(1)–C(2) 2.413(4), Zr(1)–C(3) 2.566(4), Zr(1)–C(4) 2.587(4), Zr(1)–C(5) 2.435(4), Zr(1)–C(21) 2.579(3), Zr(1)–C(22) 2.593(3), Zr(1)–C(23) 2.572(4), Zr(1)–C(24) 2.547(4), Zr(1)–C(25) 2.562(4), C(1)–C(6) 1.459(5), C(21)–C(26) 1.516(5), N(1)–C(47) 1.474(4), N(1)–C(41) 1.486(5), Zr(1)–Ct(1) 2.147, Zr(1)–Ct(2) 2.274, Ct(1)–Zr(1)–Ct(2) 126.7, Zr(1)–N(1)–C(41) 140.4(2), Zr(1)–N(1)–C(47) 108.3(2), C(41)–N(1)–C(47) 111.0(3), N(1)–Zr(1)–C(6) 111.11(11), (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5); Ct(2) = Schwerpunkt C(21)–C(25)).

Im Folgenden werden die Verbindungen **Zr14**, **Zr15a** und **Zr17** gemeinsam diskutiert, da sie ähnliche Strukturparameter aufweisen. Das Zirconiumatom besitzt die für Zirconocenderivate typisch verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre mit einem Ct–Zr–Ct Winkel um 130° und X–Zr–N (X = Cl, N) Winkel von 98°. Die Zr–N Abstände liegen mit 2.08 bis 2.12 Å im Bereich für bekannte Zirconocenamidokomplexe (Tabelle 3-12). Wie erwartet entspricht die C–N Bindungslänge in **Zr14** und **Zr15a** mit 1.40 Å einer typischen C_{sp²}–N Einfachbindung (1.38 Å) und in **Zr17** mit 1.48 Å einer C_{sp³}–N Einfachbindung (1.47 Å).¹⁰⁶ Außerdem weisen die N-Atome eine planare Geometrie auf mit einer Winkelsumme von 358° (**Zr14**), 357° (**Zr15a**), 360° (**Zr17**). Die individuellen Winkel weichen jedoch erheblich von der idealen trigonal planaren Anordnung (120°) ab.

Tabelle 3-12: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Zr14**, **Zr15a** und **Zr17** im Vergleich zu anderen literaturbekannten Amidozirconocenkomplexen. (X = Cl, N).

Verbindung	Zr–N	Ct–Zr–Ct	X–Zr–N	Zr–N–C
Zr14	2.1014(7)	130.7	96.41(2)	132.1
Cp ₂ Zr(Cl)(NHPh) ¹²⁸	2.096(6)	129.1	96.5(2)	133.8
Zr15a	2.114(2)	127.5	98.98(8)	130.3
	2.123(2)			133.2
Cp* ₂ Zr(NHPh) ₂ ¹²⁹	2.117(3)	134.3	98.4(1)	138.5
	2.124(3)			138.1
Cp ₂ Zr(NHC ₆ H ₄ -o-SMe) ₂ ¹³⁰	2.122(3)	128.3	98.90(4)	134.7
	2.110(4)			133.6
Zr17	2.084(3)	126.7	-	108.3
				140.4

Da die Bis(amido)zirconocene 16-Valenzelektronenkomplexe darstellen, kann eine Zr–N π -Wechselwirkung auftreten. Wie Abbildung 3-45 zeigt, ist das LUMO von d⁰ Komplexen des Typs Cp₂MX₂ am Metall in der äquatorialen Ebene zwischen den Cp-Liganden lokalisiert.¹³¹ Gruppe 4 Metallocenkomplexe des Typs Cp₂M(NR₂)X mit d⁰-Konfiguration können eine M–N π -Wechselwirkung eingehen, wenn die Ebene definiert durch R–N–R eine senkrechte Orientierung zu der N–M–X Ebene aufweist. Hingegen ist durch eine parallele Anordnung der Ebenen eine Überlappung des freien Elektronenpaars am Stickstoffatom mit dem Akzeptororbital des Metallzentrums nicht möglich.

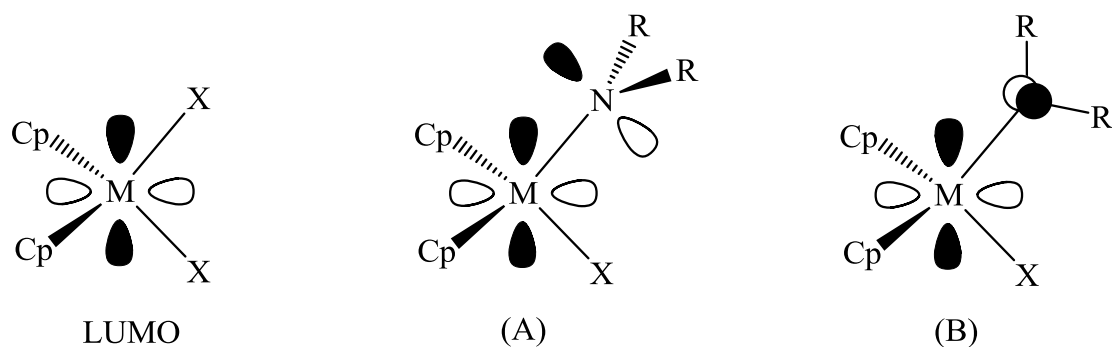


Abbildung 3-45: LUMO für Gruppe 4 d^0 Metallkomplexe Cp_2MX_2 und begrenzte Geometrien für $\text{Cp}_2\text{M}(\text{NR}_2)\text{X}$ Komplexe mit dem planaren NR_2 -Liganden senkrecht (A) oder parallel (B) zu der äquatorialen Ebene der Metalloceneinheit.¹³¹

Die Flächenwinkel zwischen der N–Zr–N Ebene und der R–N–R Ebene liegen bei 58° (**Zr14**), 54° (**Zr15a**) und 73° (**Zr17**). Folglich kann angenommen werden, dass ein partieller Doppelbindungscharakter der Zr–N Bindung speziell für **Zr17** angenommen werden kann. Zudem muss berücksichtigt werden, dass die p-Orbitale beider Amidoliganden in **Zr15a** um das freie π -Akzeptororbital am Zirkonium konkurrieren. In den Monoamidozirkoniumkomplexen **Zr14** und **Zr17** tritt dieser Effekt nicht auf, wodurch die leicht kürzeren Zr–N Bindungslängen zu erklären sind.

Des Weiteren impliziert der Abknickwinkel θ und der *ring-slippage* Δ des Fulvenliganden in Verbindung **Zr17** ($\theta = 33.3^\circ$, $\Delta = 0.323 \text{ \AA}$) eine stärkere M–C_{exo} π -Rückbindung als im Bis(pentafulven)zirkoniumkomplex **Zr4a**, welche ausgeprägter ist ($\theta = 26.9^\circ$, $\Delta = 0.249 \text{ \AA}$). Dies spiegelt sich auch in der Zr–C6 Bindungslänge in Komplex **Zr17** wieder, welche mit $2.496(4) \text{ \AA}$ deutlich verkürzt ist im Vergleich zu **Zr4a** ($2.708(2)$, $2.701(2) \text{ \AA}$).

3.3.2 Reaktivität gegenüber polaren Mehrfachbindungen

In der Organometallchemie haben Komplexe mit funktionalisierten Cyclopentadienyl-Chelatliganden große Bedeutung erlangt, aufgrund der Anwendung in einigen katalytischen Prozessen.^{45,132,133} Im Hinblick darauf wurde die Reaktivität der Mono- und Bis(pentafulven)zirconiumkomplexe gegenüber polaren Mehrfachbindungen untersucht. Durch den nukleophilen Charakter des exocyclischen Kohlenstoffatoms und dem elektrophilen Metallatom, kann eine Insertion der polaren CX-Mehrfachbindung (X = N, O) in die Zr–C_{exo} Bindung stattfinden. Folglich lassen sich unter Ausbildung von σ - π -Chelatliganden Metallacyclen generieren.

3.3.2.1 Umsetzung mit Nitrilen

Heinrichs konnte unter Einsatz von Cp*(C₅Me₄CH₂)ZrPh (**7**) und *p*-Chlorbenzonitril das Nitril-Insertionsprodukt **33** darstellen, welches quantitativ eine Imin-Enamin-Tautomerisierung zu Komplex **34** eingeht (Abbildung 3-46).³⁸ Um die Umlagerung zu unterbinden müssen demnach Fulvene eingesetzt werden, welche am exocyclischen Kohlenstoff kein H-Atom tragen.

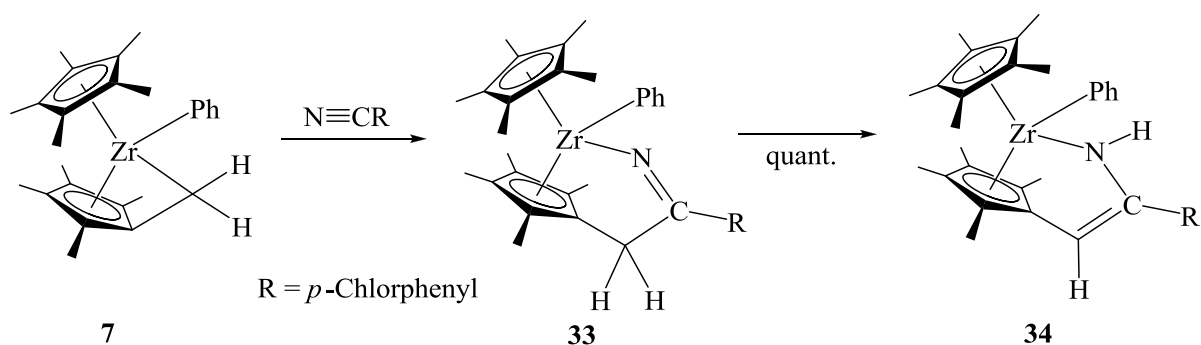


Abbildung 3-46: Reaktion von *p*-Chlorbenzonitril mit **7** zum entsprechenden Insertionsprodukt **33** und darauffolgender Imin-Enamin-Tautomerisierung (**34**).³⁸

Die Umsetzung der benzanillierten Monopentafulvenkomplexe des Zirconiums **Zr2a** und Hafniums **Hf2a** mit einem Äquivalent *p*-Chlorbenzonitril in *n*-Hexan führt in beiden Fällen zu den entsprechenden Insertionsprodukten **Zr18** und **Hf18** (Abbildung 3-47). Nach der Aufarbeitung können die Insertionsprodukte in Form eines hellroten Feststoffs in 64% (**Zr18**) bzw. 58% (**Hf18**) Ausbeute isoliert werden. Da die Folgechemie von

Pentafulvenhafniumkomplexen bislang noch relativ unerforscht ist, sind nach heutigem Kenntnisstand keine Insertionsreaktionen bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte somit erstmalig die Insertion von Nitrilen in Pentafulvenhafniumkomplexe beschrieben werden.

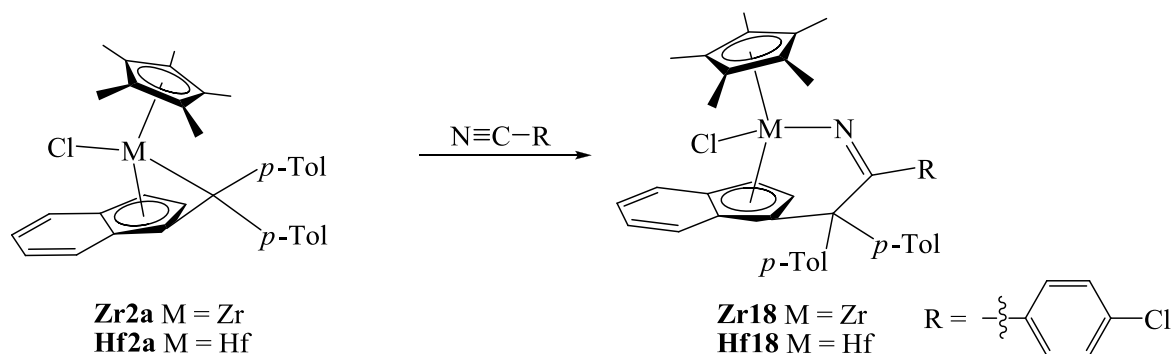


Abbildung 3-47: Umsetzung der benzanillierten Mono(pentafulven)komplexe **Zr2a** und **Hf2a** mit *p*-Chlorbenzonitril.

Der Bis(pentafulven)zirconiumkomplex **Zr4a** ergibt nach Zugabe von zwei Äquivalenten *p*-Chlorbenzonitril das doppelte Insertionsprodukt **Zr19** als orangenen Feststoff in 88% Ausbeute (Abbildung 3-48). Das analoge Insertionsprodukt des Titans $[\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}(p\text{-Tol})_2\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})=\text{N-}]_2\text{Ti}$ wurde bereits von *Bockstiegel* synthetisiert.⁸⁸

Die Insertionsprodukte **Zr18**, **Hf18** und **Zr19** sind luft- und hydrolyseempfindlich sowie sehr gut löslich in Ethern und aromatischen Kohlenwasserstoffen, jedoch schlecht löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

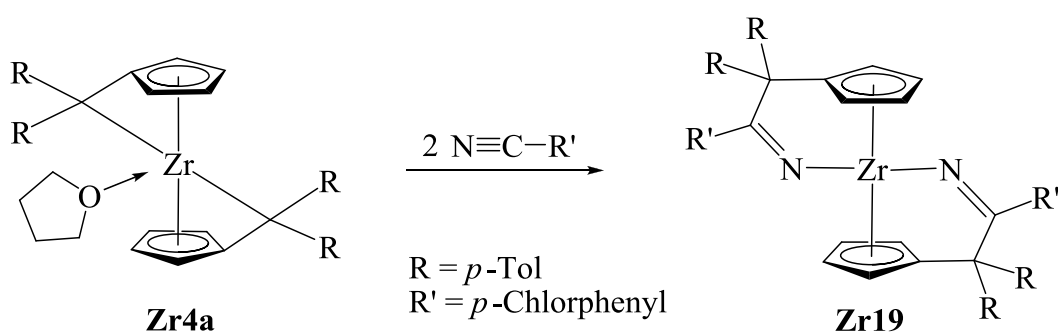


Abbildung 3-48: Umsetzung des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes **Zr4a** mit *p*-Chlorbenzonitril.

Zur Charakterisierung der Nitril-Insertionsprodukte wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Im ^1H -NMR-Spektrum können die Protonen der Verbindungen **Zr18**, **Hf18** und **Zr19** einwandfrei zugeordnet werden und liegen im erwarteten Bereich. Dabei wurden die Zuordnungen mittels ^1H , ^1H -COSY, HMQC sowie HMBC-Spektren vorgenommen.

Exemplarisch ist das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **Zr19** in Abbildung 3-49 gezeigt. Aufgrund der chemisch äquivalenten Chelatliganden, ergeben diese einen Signalsatz. Vier Multipletts für die Fulvenringprotonen treten bei 5.30, 5.44, 5.84 und 6.95 ppm auf. Die 12 Methylprotonen ergeben zwei Singulets bei 2.04 sowie 2.16 ppm. Im tiefen Feld sind sechs Dubletts für die aromatischen Protonen der *p*-Tolyl und *p*-Chlorphenylreste zu finden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegt die Verschiebung des quartären Kohlenstoffs der C=N-Einheit bei 192.4 ppm und liegt im Bereich des analogen Titaninsertionsprodukts (188.1 ppm)⁸⁸. Ebenso sind die Signale des C_{ipso} - (148.9 ppm) und C_{exo} -Atoms (69.9 ppm) im Einklang mit dem analogen Titankomplex (C_{ipso} = 150.2 ppm, C_{exo} = 68.8 ppm).

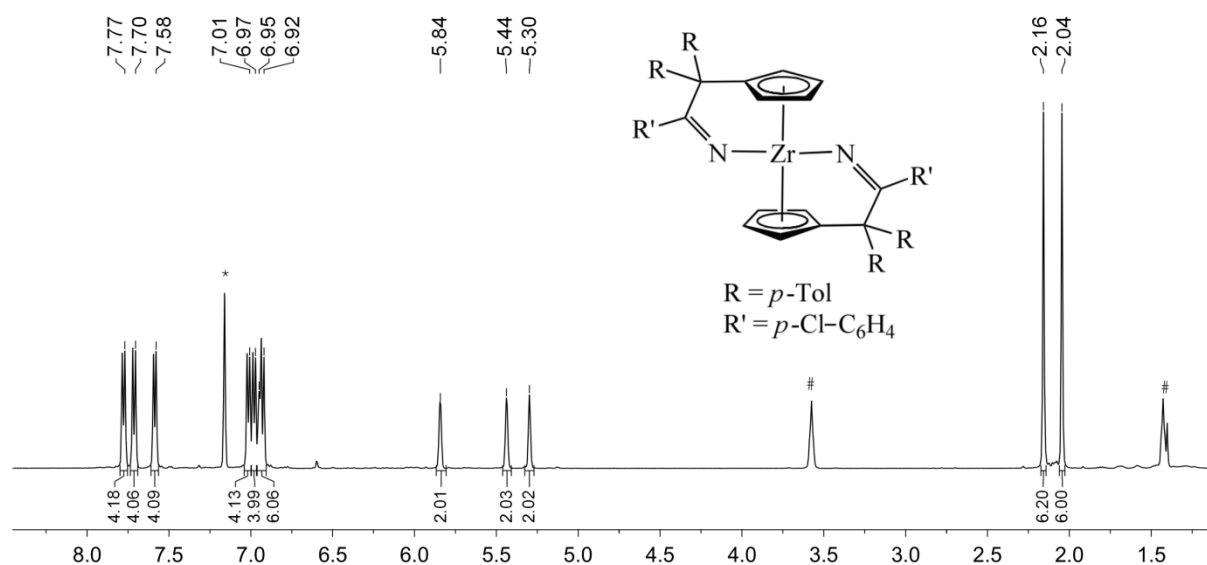


Abbildung 3-49: ^1H -NMR-Spektrum von **Zr19** (500 MHz, 300 K, $^*\text{C}_6\text{D}_6$, $^\#$ freies THF).

Zusätzlich konnten geeignete Einkristalle von **Hf18** und **Zr19** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. **Hf18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von orangen Nadeln und **Zr19** in der monoklinen Raumgruppe $P2/n$ in Form von roten Blöcken. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 3-50 und 3-51 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3-13 gegenübergestellt.

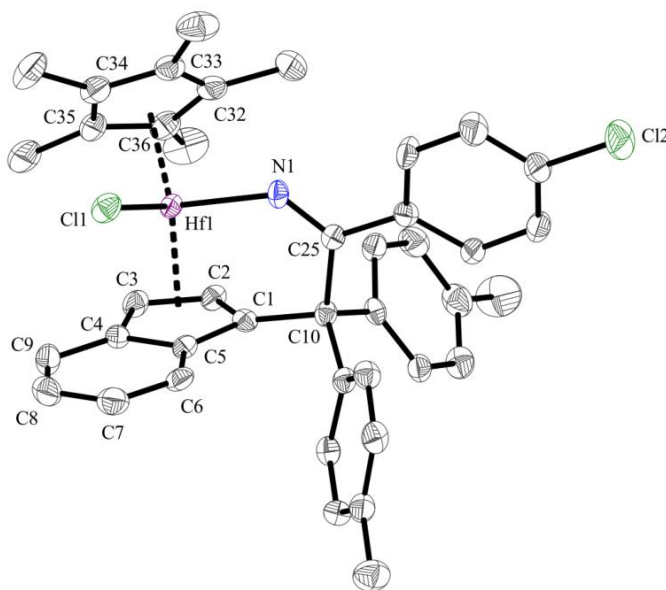


Abbildung 3-50: Molekülstruktur von **Hf18** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Hf(1)–N(1) 2.088(4), Hf(1)–Cl(1) 2.3931(15), Hf(1)–C(1) 2.505(5), Hf(1)–C(2) 2.471(5), Hf(1)–C(3) 2.481(6), Hf(1)–C(4) 2.584(6), Hf(1)–C(5) 2.592(5), Hf(1)–C(32) 2.523(6), Hf(1)–C(33) 2.500(6), Hf(1)–C(34) 2.521(6), Hf(1)–C(35) 2.490(6), Hf(1)–C(36) 2.504(6), N(1)–C(25) 1.264(7), C(10)–C(25) 1.576(8), C(1)–C(10) 1.521(7), Cl(2)–C(29) 1.743(6), Hf(1)–Ct(1) 2.217, Hf(1)–Ct(2) 2.199, Ct(1)–Hf(1)–Ct(2) 133.6, N(1)–Hf(1)–Cl(1) 98.26(14), C(25)–N(1)–Hf(1) 130.5(4), N(1)–C(25)–C(10) 119.8(5), C(1)–C(10)–C(25) 105.9(4), (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5); Ct(2) = Schwerpunkt C(32)–C(36)).

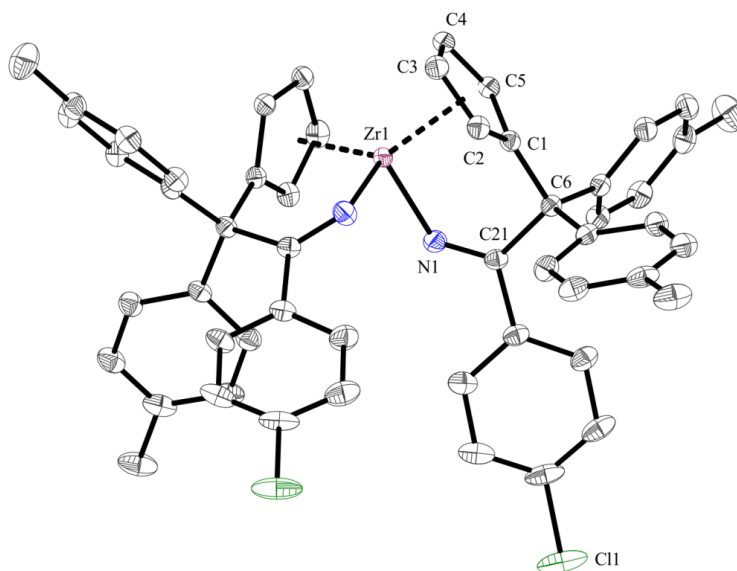
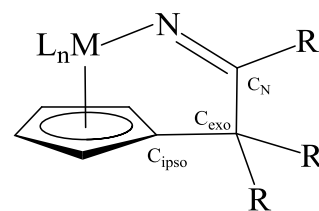


Abbildung 3-51: Molekülstruktur von **Zr19** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–N(1) 2.0904(15), Zr(1)–C(1) 2.5062(16), Zr(1)–C(2) 2.5241(17), Zr(1)–C(3) 2.5203(17), Zr(1)–C(4) 2.5226(18), Zr(1)–C(5) 2.5042(17), N(1)–C(21) 1.266(2), C(1)–C(6) 1.536(2), C(6)–C(21) 1.575(2), Cl(1)–C(25) 1.7356(19), Zr(1)–Ct(1) 2.208, Ct(1)–Zr(1)–Ct(1)# 134.9, N(1)–Zr(1)–N(1)# 95.13(9), Zr(1)–N(1)–C(21) 124.71(12), N(1)–C(21)–C(6) 121.57(15), C(1)–C(6)–C(21) 105.94(13), (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5)).

Das Metallatom in **Hf18** und **Zr19** besitzt die typisch verzerrt tetraedrische Koordination mit einem Ct–M–Ct Winkel um 134° und N–M–N/Cl Winkel von $95/98^\circ$. Die M–Ct Abstände sind in guter Übereinstimmung mit anderen literaturbekannten Zirconocenkomplexen.¹⁰⁰ Die Zr–N- bzw. Hf–N-Bindungslänge liegt mit $2.09 \text{ \AA}$ im Bereich für literaturbekannte Einfachbindungen.^{128,134-136} Die C=N Bindungslänge entspricht mit $1.26 \text{ \AA}$ einer typischen $C_{sp^2}=N$ Doppelbindung ($1.28 \text{ \AA}$). Ein weiterer Beleg für die sp^2 -Hybridisierung des C_N -Atoms ist dessen trigonal planare Umgebung (Winkelsumme 360°). Signifikant hingegen ist der Abstand der neugeknüpften C_N – C_{exo} Bindung mit $1.58 \text{ \AA}$, welche deutlich länger als eine C_{sp^2} – C_{sp^3} Einfachbindung ist ($1.51 \text{ \AA}$). Ebenfalls ist die C_{ipso} – C_{exo} Bindung mit 1.52 und $1.54 \text{ \AA}$ leicht aufgeweitet. Begründet werden kann dies durch die hohe Ringspannung im fünfgliedrigen Zirconacyclus, welches sich auch im M–N–C Winkel mit etwa 131° und 125° widerspiegelt. Die Atome M, N, C_N , C_{exo} , C_{ipso} liegen in einer Ebene mit einer durchschnittlichen Abweichung von $0.03 \text{ \AA}$ in **Hf18** und $0.08 \text{ \AA}$ in **Zr19**. Des Weiteren stehen die Cp- und die M–N– C_N – C_{exo} – C_{ipso} Ebenen mit einem Flächenwinkel von 89.9° in **Hf18** exakt senkrecht zueinander und in **Zr19** nahezu senkrecht mit 85° .

Tabelle 3-13: Ausgewählte Bindungslängen [$\text{\AA}$] und -winkel [$^\circ$] von **Zr19** und **Hf18**. (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5), Ct(2) = Schwerpunkt C(32)–C(36)).

	Hf18	Zr19
M–N	2.088(4)	2.090(2)
N=C	1.264(7)	1.266(2)
C_N – C_{exo}	1.576(8)	1.575(2)
C_{ipso} – C_{exo}	1.521(7)	1.536(2)
M–Ct1/Ct2	2.207, 2.199	2.208
Ct1–M–Ct2	133.6	134.9
N–M–N/Cl	98.26(14)	95.13(9)
M–N=C	130.5(4)	124.71(12)



3.3.2.2 Umsetzung mit cyclischen Iminen

Nach der erfolgreichen Insertion einer $C\equiv N$ -Dreifachbindung wurden Untersuchungen zur Reaktivität der Pentafulvenmetallkomplexe gegenüber $C=N$ -Doppelbindungen durchgeführt. *Heinrichs* untersuchte die Reaktion des Pentafulvenkomplexes $Cp^*(C_5Me_4CH_2)ZrPh$ mit Iminen des Typs $R^1HC=NR^2$ ($R^1 = Me, Ph$; $R^2 = Ph$). Es erfolgte keine Insertionsreaktion, da die $C=N$ -Doppelbindung zu gering polarisiert ist.³⁸ Im Rahmen dieser Arbeit konnte unter Verwendung eines cyclischen Imins eine $C=N$ -Doppelbindung in die $Zr-C_{exo}$ -Bindung des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes **Zr4a** erfolgreich insertiert werden. Durch die Umsetzung von **Zr4a** mit zwei Äquivalenten 2-Methyl-1-pyrrolin wird das Insertionsprodukt **Zr20** als hellgelber Feststoff in 37% Ausbeute erhalten (Abbildung 3-52). **Zr20** ist luft- und hydrolyseempfindlich sowie sehr gut löslich in Ethern und aromatischen Kohlenwasserstoffen, jedoch schlecht löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

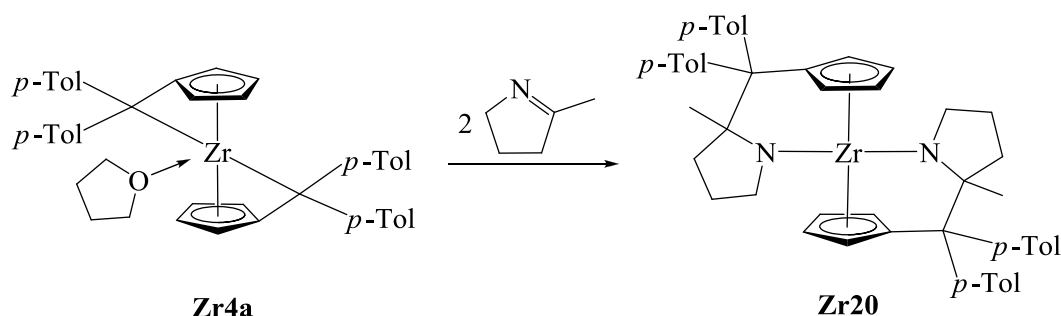


Abbildung 3-52: Umsetzung des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes **Zr4a** mit 2-Methyl-1-pyrrolin.

Die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur von **Zr20** ist in Abbildung 3-53 dargestellt. **Zr20** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ in Form von farblosen Nadeln. Die Verbindung weist zusätzlich zu dem stereogenen Zentrum am Zirkonium ein Chiralitätszentrum an dem quartären Kohlenstoffatom des Pyrrolins auf. Die Elementarzelle zeigt, dass die Verbindung als Enantiomerenpaar in der Konfiguration (R,R,R) sowie (S,S,S) vorliegt.

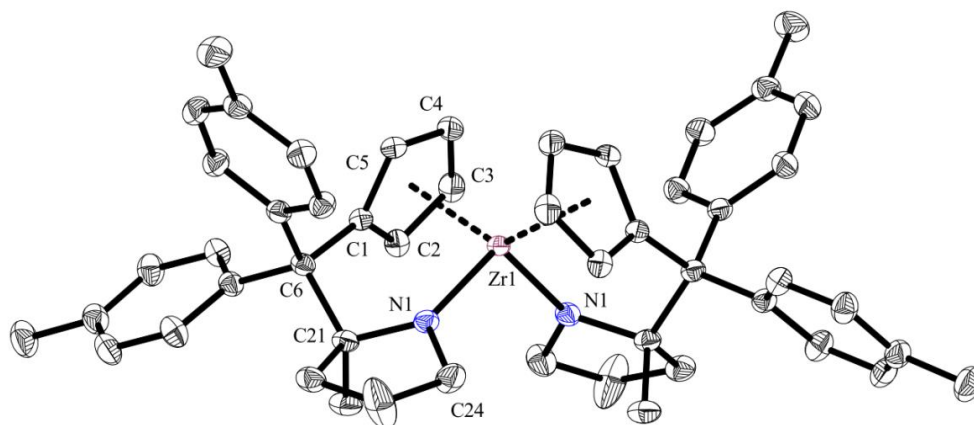


Abbildung 3-53: Molekülstruktur von **Zr20** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–N(1) 2.1112(11), Zr(1)–C(1) 2.5164(13), Zr(1)–C(2) 2.5362(13), Zr(1)–C(3) 2.5389(14), Zr(1)–C(4) 2.5176(14), Zr(1)–C(5) 2.5143(14), N(1)–C(21) 1.4890(18), C(1)–C(6) 1.5283(18), C(6)–C(21) 1.5987(19), Zr(1)–Ct(1) 2.220, Ct(1)–Zr–Ct(1)# 130.9, N(1)–Zr(1)–N(1)# 106.72(6), Zr(1)–N(1)–C(21) 126.27(8), N(1)–C(21)–C(6) 108.54(10), C(1)–C(6)–C(21) 106.63(10), (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5)).

In der Molekülstruktur ist das Metallatom verzerrt tetraedrisch umgeben mit einem Ct–Zr–Ct Winkel von 131° und N–Zr–N Winkel von 107° . Die Zr–Ct Abstände sind in guter Übereinstimmung mit anderen literaturbekannten Zirconocenkomplexen.¹⁰⁰ Die Zr–N-Bindungslänge liegt mit 2.11 Å im Bereich für literaturbekannte Einfachbindungen.^{108,128,135,137} Außerdem entspricht die C–N-Bindung mit 1.489 Å einer typischen C_{sp^3} –N Einfachbindung (1.47 Å). Wie bereits in **Zr19** zu beobachten, ist auch in **Zr20** der Abstand der neugeknüpften C–C Bindung mit 1.599 Å deutlich länger als eine typische C_{sp^3} – C_{sp^3} Einfachbindung (1.53 Å). Ebenfalls ist die C_{ipso} – C_{exo} Bindung mit 1.53 Å gegenüber einer C_{sp^2} – C_{sp^3} Einfachbindung (1.51 Å) leicht aufgeweitet. Begründet werden kann dies wiederum durch die hohe Ringspannung im fünfgliedrigen Metallacyclus, welches sich auch im Zr–N–C Winkel mit 126° widerspiegelt. Des Weiteren stehen die Cp- und die Zr–N–C_N–C_{exo}–C_{ipso} Ebenen mit einem Flächenwinkel von 84° nahezu senkrecht zueinander. Allgemein weist die Molekülstruktur von **Zr20** große Ähnlichkeiten zum Nitril-Insertionsprodukt **Zr19** auf. Ein Vergleich der Röntgenstrukturdaten aller im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Insertionsprodukte erfolgt in Kapitel 3.3.2.3.

Zur weiteren Charakterisierung wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 3-54) lassen sich die Protonen der Verbindung mittels ^1H , ^1H -COSY, HMQC sowie HMBC-Spektren einwandfrei zuordnen. Da

selektiv das (R,R,R)- und (S,S,S)-Enantiomerenpaar gebildet wird, wie in der Röntgenstrukturanalyse gezeigt, ist nur ein Signalsatz zu beobachten.

Im Hochfeld des Spektrums lassen sich die Signale der Methylgruppen des Pyrrolins (1.47 ppm) sowie der *p*-Tolylreste (2.15 und 2.22 ppm) zuordnen. Da die Protonen der CH₂-Gruppen des Pyrrolins diastereotop sind, ist eine breite Aufspaltung der Protonen von 1.63 bis 3.81 ppm zu erkennen. Zum tieferen Feld des Spektrums sind die Protonen der Cp-Ringe (4.95, 5.26, 5.96 und 6.84 ppm) sowie die Protonen der *p*-Tolylreste (6.59 bis 8.16 ppm) zu beobachten. Das ¹⁵N-Signal der Verbindung **Zr20** tritt bei 197.0 ppm auf.

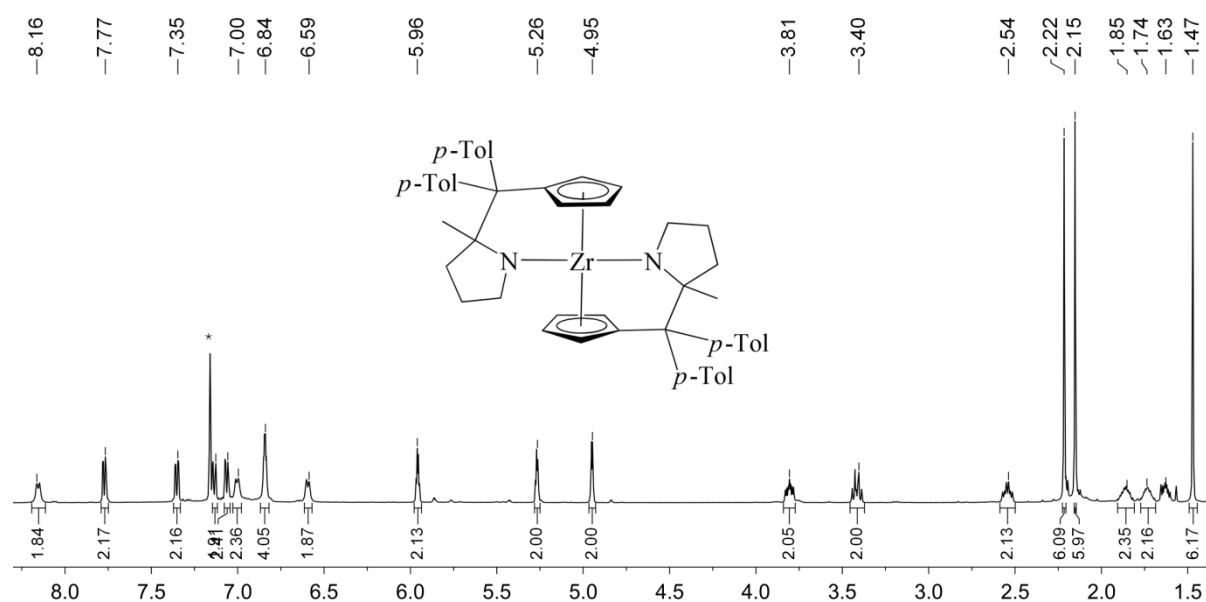


Abbildung 3-54: ¹H-NMR-Spektrum von **Zr20** (500 MHz, 300 K, *C₆D₆).

Das MS-Spektrum (EI, 70 eV) von **Zr20** zeigt den Molekül-Ionenpeak bei *m/z* = 772 mit einer schwachen relativen Intensität von 1%. Das Signal bei *m/z* = 606 stellt den Basispeak dar und kann dem Fragment [M - 2 Pyrrolin]⁺ zugeordnet werden. Zusätzlich sind Signale für die Abspaltung eines Methylrestes [M - CH₃]⁺ bei *m/z* = 757 und eines Pyrrolins [M - Pyrrolin]⁺ bei *m/z* = 689 zu beobachten.

Vom Bis(pentafulven)titan-komplex waren bislang keine Insertionsreaktionen mit Iminen bekannt. Aufgrund dessen wurde analog zur Reaktionsführung von **Zr20** der Bis(pentafulven)titan-komplex **16b** mit 2-Methyl-1-pyrrolin umgesetzt (Abbildung 3-55). Im Gegensatz zu **Zr20** erfolgt unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie des Imins die Insertion nur eines Äquivalents in die Ti-C_{exo} Bindung. Somit liegt im resultierenden

Komplex **Ti20** stets ein intakter Pentafulvenligand vor. **Ti20** lässt sich in Form eines gelben Feststoffs in 65% Ausbeute isolieren und ist luft- und hydrolyseempfindlich.

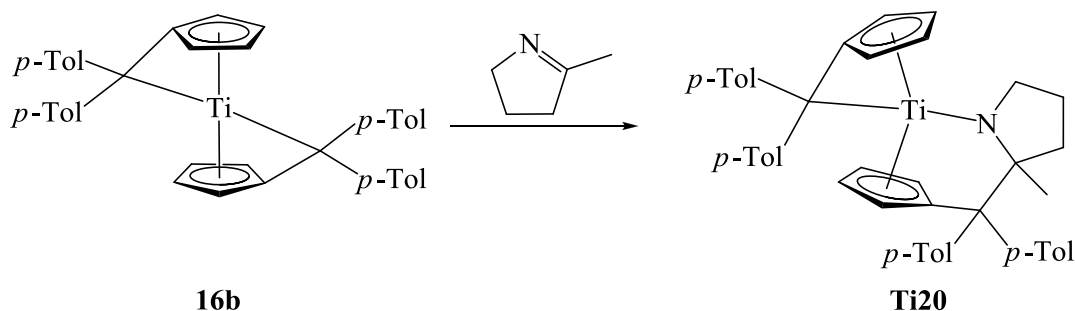


Abbildung 3-55: Umsetzung des Bis(pentafulven)titankomplexes **16b** mit 2-Methyl-1-pyrrolin.

Zur Charakterisierung von **Ti20** wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich die Protonen der Verbindung mittels ^1H , ^1H -COSY, HMQC sowie HMBC-Spektren einwandfrei zuordnen. Das ^1H -NMR Spektrum von **Ti20** ist in Abbildung 3-56 gezeigt.

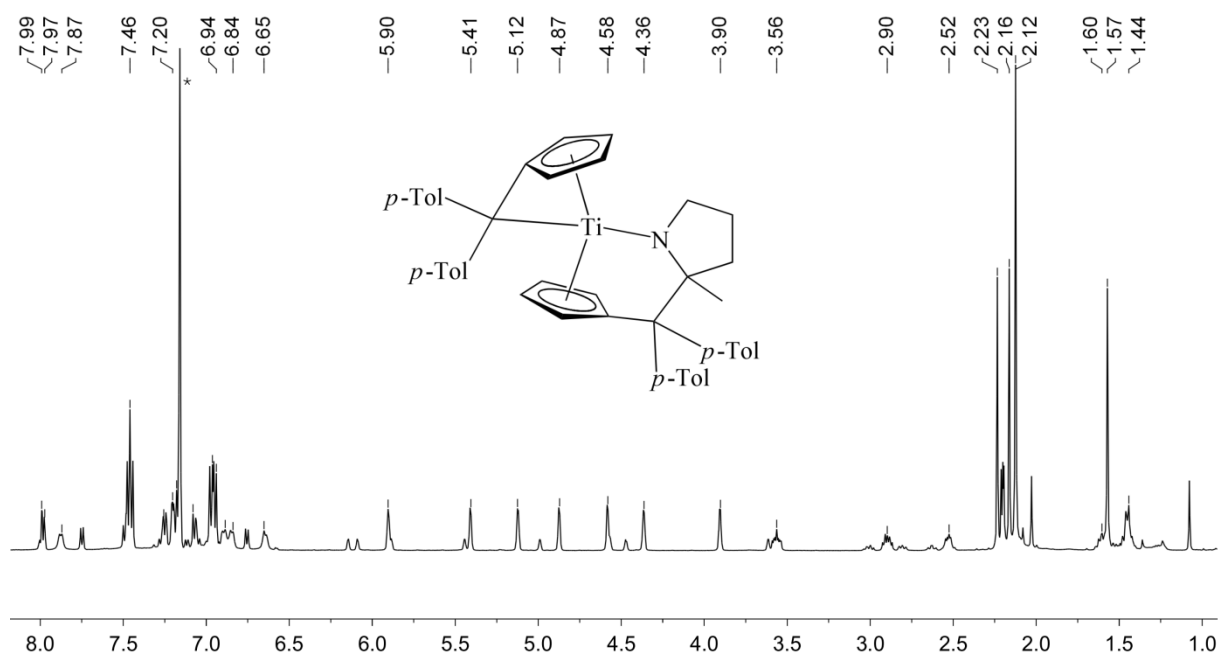


Abbildung 3-56: ^1H -NMR-Spektrum von **Ti20** (500 MHz, 300 K, $^*\text{C}_6\text{D}_6$).

In den NMR-Spektren ist ein zweiter Signalsatz zu erkennen, welcher für ein Diastereomerenpaar spricht. Mittels der Integrale kann auf ein Verhältnis der Diastereomere von 1:4 geschlossen werden. Dies weist darauf hin, dass die Insertion des cyclischen Imins von einer bestimmten Seite bevorzugt ist. In Abbildung 3-57 sind die vier Stereoisomere des Imin-Insertionsprodukts **Ti20** gezeigt. Eine Aussage darüber, welches racemische

Enantiomerenpaar im Überschuss vorliegt, kann jedoch anhand der vorliegenden Daten nicht getroffen werden. Das bevorzugt gebildete Enantiomerenpaar weist im Hochfeld des Spektrums von **Ti20** die Signale für die Protonen des insertierten 2-Methyl-1-pyrrolins auf. Die CH₂-Protonen sind wie in **Zr20** diastereotop und zeigen eine breite Aufspaltung von 1.44 bis 3.56 ppm. Das Signal der Methylgruppe des *N*-Heterocyclus liegt bei 1.57 ppm. Des Weiteren zeigt das ¹H-NMR-Spektrum jeweils vier Multipletts für die Protonen des Cp- und Fulvenliganden (3.90, 4.36, 4.58, 4.87, 5.12, 5.41, 5.90, 7.18 ppm). Die Protonen an den aromatischen *p*-Tolylresten treten im tieferen Feld auf und die Signale der Methylgruppen sind im hohen Feld bei 2.12, 2.16 und 2.23 ppm zu finden.

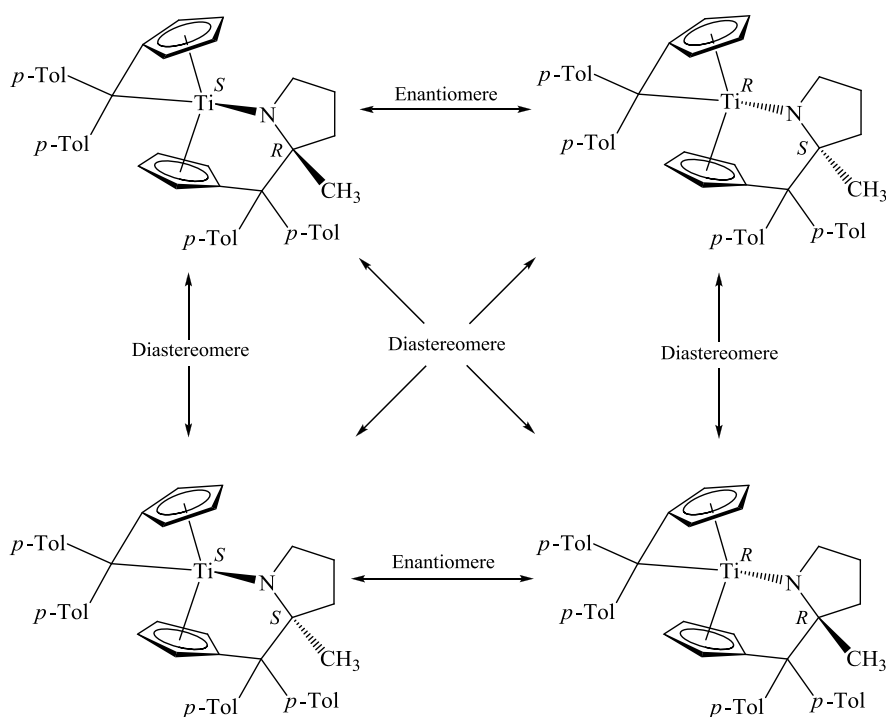


Abbildung 3-57: Stereoisomere des Imin-Insertionsprodukts **Ti20**.

Ein Vergleich der ¹³C-NMR-Verschiebungen von **Ti20** mit denen des Zirkoniumkomplexes **Zr20** zeigt, dass die C_{exo}- und C_{ipso}-Verschiebung des Chelatliganden nahezu identisch sind (**Zr20**: C_{ipso} 145.7 ppm, C_{exo} 61.6 ppm; **Ti20**: C_{ipso} 143.0, C_{exo} 61.9). Zudem stimmen die C_{exo}- und C_{ipso}-Verschiebungen des Fulvenliganden mit denen des Bis(pentafulven)-titankomplexes (**16b**) sehr gut überein (**Ti20**: C_{ipso} 126.3 ppm, C_{exo} 112.4 ppm; **16b**: C_{ipso} 132.6, C_{exo} 112.0). Das ¹⁵N-Signal liegt bei 298.4 ppm und ist im Vergleich zu **Zr20** (197 ppm) deutlich ins Tieffeld verschoben.

3.3.2.3 Umsetzung mit Ketonen

Zudem wurde die Reaktivität der Pentafulvenzirconiumkomplexe gegenüber Ketonen untersucht. Die Umsetzung des Mono(pentafulven)zirconiumkomplexes **Zr1a** mit einem Äquivalent Benzophenon in *n*-Hexan führt durch 1,2-Insertion der C=O-Einheit in die Zr–C_{exo}-Bindung zu Komplex **Zr21** (Abbildung 3-58). Nach entsprechender Aufarbeitung wird **Zr21** in Form eines farblosen Feststoffs in 58% Ausbeute erhalten. Das Insertionsprodukt ist luft- und hydrolyseempfindlich sowie schlecht löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

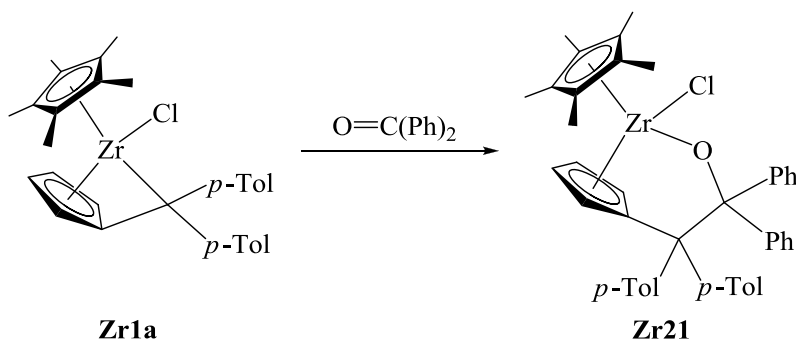


Abbildung 3-58: Umsetzung des Monopentafulvenzirconiumkomplexes **Zr1a** mit Benzophenon.

Der Bis(pentafulven)zirconiumkomplex **Zr4a** wird in analoger Reaktionsführung mit zwei Äquivalenten Benzophenon in *n*-Hexan umgesetzt (Abbildung 3-59). Das Insertionsprodukt **Zr22** wird in Form eines farblosen Feststoffs in 61% Ausbeute isoliert. Die Verbindung ist luft- und hydrolyseempfindlich und weist eine sehr schlechte Löslichkeit in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie Ethern auf.

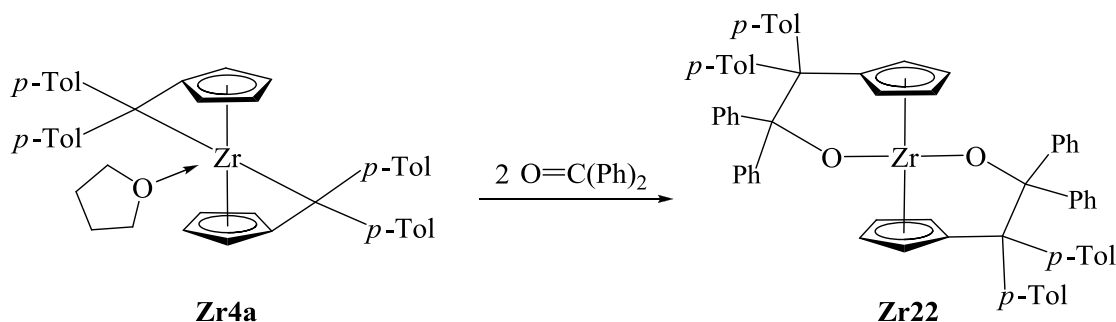


Abbildung 3-59: Umsetzung des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes **Zr4a** mit Benzophenon.

Es konnten geeignete Einkristalle der Verbindungen **Zr21** und **Zr22** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Komplex **Zr21** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 in Form von farblosen Blöcken. **Zr22** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1 in Form von farblosen Plättchen, wobei in der Molekülstruktur ausschließlich das (R)-Enantiomer vorliegt. Die entsprechenden Molekülstrukturen sind in Abbildungen 3-60 und 3-61 gezeigt.

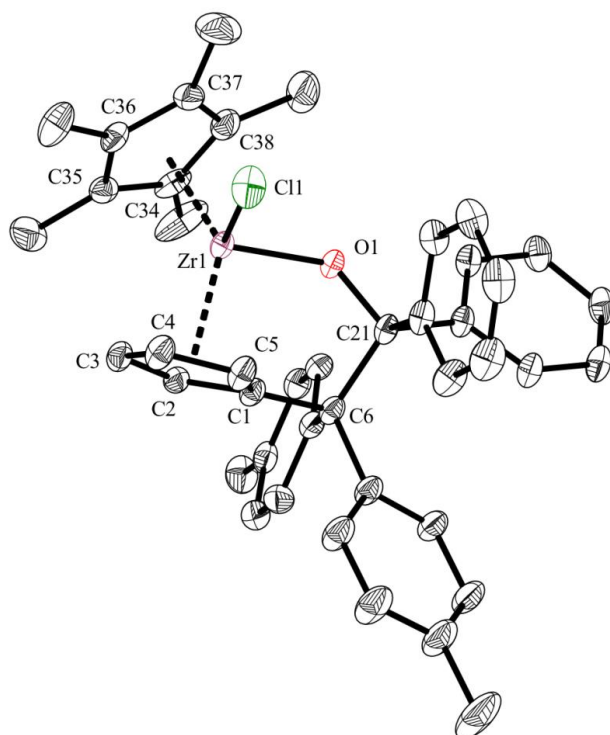


Abbildung 3-60: Molekülstruktur von **Zr21** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–O(1) 2.0253(11), Zr(1)–Cl(1) 2.4655(5), Zr(1)–C(1) 2.4930(17), Zr(1)–C(2) 2.4745(17), Zr(1)–C(3) 2.5236(18), Zr(1)–C(4) 2.5381(18), Zr(1)–C(5) 2.4998(18), Zr(1)–C(34) 2.5203(17), Zr(1)–C(35) 2.5334(16), Zr(1)–C(36) 2.5301(16), Zr(1)–C(37) 2.5499(19), Zr(1)–C(38) 2.5447(18), O(1)–C(21) 1.4288(19), C(6)–C(21) 1.638(2), C(1)–C(6) 1.526(2), Zr(1)–Ct(1) 2.195, Zr(1)–Ct(2) 2.253, Ct(1)–Zr(1)–Ct(2) 132.9, O(1)–Zr(1)–Cl(1) 105.06(4), C(21)–O(1)–Zr(1) 127.53(9), O(1)–C(21)–C(6) 104.62(12), C(1)–C(6)–C(21) 103.93(13), (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5); Ct(2) = Schwerpunkt C(34)–C(38)).

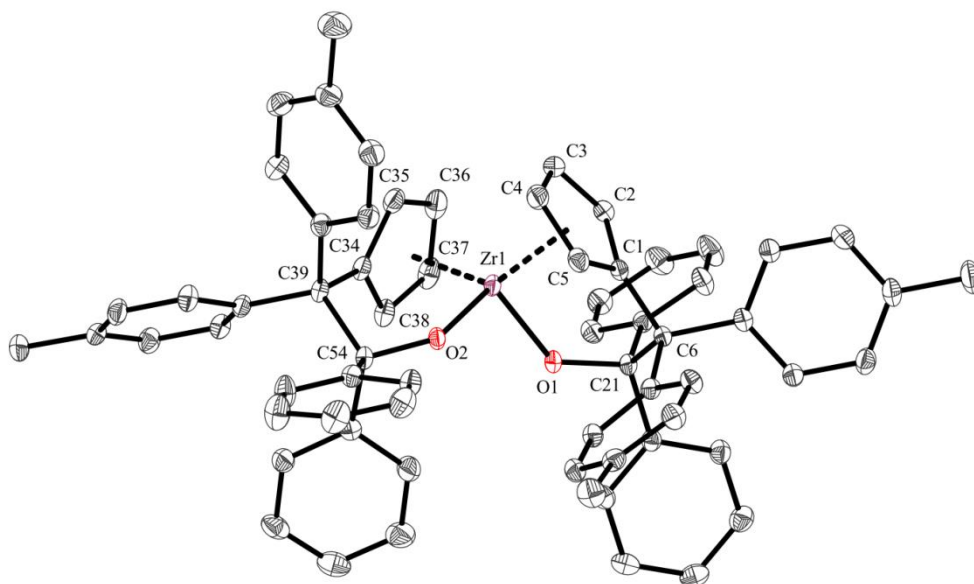


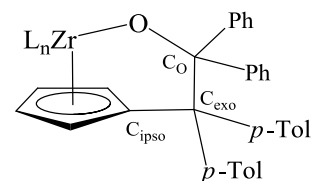
Abbildung 3-61: Molekülstruktur von **Zr22** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–O(1) 2.0230(10), Zr(1)–O(2) 2.0077(10), Zr(1)–C(1) 2.5010(16), Zr(1)–C(2) 2.5253(16), Zr(1)–C(3) 2.5584(17), Zr(1)–C(4) 2.5401(17), Zr(1)–C(5) 2.5172(17), Zr(1)–C(34) 2.4996(15), Zr(1)–C(35) 2.4995(16), Zr(1)–C(36) 2.5232(17), Zr(1)–C(37) 2.5510(17), Zr(1)–C(38) 2.5134(17), O(1)–C(21) 1.4273(18), C(1)–C(6) 1.530(2), C(6)–C(21) 1.629(2), O(2)–C(54) 1.4169(17), C(34)–C(39) 1.538(2), C(39)–C(54) 1.635(2), Zr(1)–Ct(1) 2.222, Zr(1)–Ct(2) 2.210, Ct(1)–Zr(1)–Ct(2) 130.1, O(1)–Zr(1)–O(2) 103.39(4), Zr(1)–O(1)–C(21) 130.35(9), O(1)–C(21)–C(6) 104.87(11), C(1)–C(6)–C(21) 104.41(12), Zr(1)–O(2)–C(54) 134.47(9), O(2)–C(54)–C(39) 104.82(11), C(34)–C(39)–C(54) 104.20(11), (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5); Ct(2) = Schwerpunkt C(34)–C(38)).

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten der Insertionsprodukte werden **Zr21** und **Zr22** gemeinsam diskutiert. In Tabelle 3-14 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Vergleich zu weiteren C=O-Insertionsprodukten zusammengefasst. Das Zirkoniumatom ist in beiden Fällen verzerrt tetraedrisch umgeben mit einem Ct–Zr–Ct Winkel von 132.9° (**Zr21**) bzw. 130.1° (**Zr22**) sowie einem O–Zr–O Winkel von 103.4° in Komplex **Zr22** und O–Zr–Cl Winkel von 105.1° in **Zr21**. Die Zr–Ct Abstände reichen von 2.20 bis 2.25 Å und sind vergleichbar mit literaturbekannten Zirkonocenkomplexen.¹⁰⁰ Die Zr–O Bindungslänge beträgt 2.025 Å in **Zr21** bzw. 2.023 und 2.008 Å in **Zr22** und ist deutlich kürzer als eine Zr–O Einfachbindung (ca. 2.2 Å).¹²⁶ Dies spricht für einen partiellen Doppelbindungscharakter durch O(p_π)→Zr(d_π)-Wechselwirkungen. Die Zr–Cl Bindungslänge in **Zr21** ist mit 2.47 Å leicht verlängert im Vergleich zum Monopentafulvenzirconiumkomplex **Zr1a** (2.44 Å). Aufgrund des Zr–O Doppelbindungscharakters können die Insertionsprodukte formal als 18-Elektronen-Komplexe angesehen werden im Gegensatz zu den Monopentafulvenzirconiumkomplexen, welche 16-Elektronen-Komplexe darstellen. Die resultierende erhöhte Elektronendichte am

Zirkonium führt zur Verlängerung der Bindung, da die $\text{Cl}(p_\pi) \rightarrow \text{Zr}(d_\pi)$ -Wechselwirkungen geschwächt werden. Der C–O Abstand liegt mit 1.417 bis 1.429 Å im Bereich für typische C_{sp^3} –O Einfachbindungen (1.43 Å).

Tabelle 3-14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **Zr21** und **Zr22** im Vergleich zu anderen C=O-Insertionsprodukten.

Verbindung	M–O	$\text{C}_{\text{exo}}\text{--C}_{\text{O}}$
Zr21	2.025(1)	1.638(2)
Zr22	2.023(1)	1.629(2)
	2.008(1)	1.635(2)
$\text{Cp}^*[\text{C}_5\text{H}_4\text{--CH}_2\text{--C(H)(Ph)O--}]_2\text{ZrPh}^{38}$	1.979(14)	1.552(3)
$[\text{C}_5\text{H}_4\text{--C}(p\text{-Tol})_2\text{--CH(PhMe)O--}]_2\text{Zr}^{107}$	1.997(2)	1.591(3)
	2.006(2)	1.601(3)
$[\text{C}_5\text{H}_3(^t\text{Bu})\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{O--}]_2\text{Zr}^{138}$	2.006(6)	1.542
$\text{Cp}^*[\text{C}_5\text{H}_4\text{--C}(p\text{-Tol})_2\text{--C(Ph)}_2\text{O--}]\text{TiCl}^{39}$	1.866(1)	1.657(2)



Ebenso wie in den Nitril- und Imininsertionsprodukten ist die neugeknüpfte C–C Bindung in **Zr21** mit 1.638 Å und in **Zr22** mit 1.638 Å bzw. 1.629 Å deutlich länger als eine $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{--C}_{\text{sp}^3}$ Einfachbindung (1.53 Å) und sind vergleichbar mit literaturbekannten extrem langen Alkan C–C Einfachbindungen (1.62 bis 1.72 Å).¹³⁹ Während die extrem langen literaturbekannten C–C Bindungen durch Dispersionswechselwirkungen zustande kommen, dürften im vorliegenden Fall zum einen die hohe Ringspannung im Metallacyclus und zum anderen die sterisch anspruchsvollen Substituenten am C_{exo} und C_{O} Atom für die lange C–C Bindung verantwortlich sein. Allgemein sind im Vergleich zu ähnlichen literaturbekannten Komplexen lediglich in der Länge der $\text{C}_{\text{exo}}\text{--C}_{\text{O}}$ Bindung merkliche Unterschiede zu erkennen. Im Vergleich aller im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Insertionsprodukte weisen die Ketoninsertionsprodukte **Zr21** und **Zr22** die am stärksten aufgeweitete neugeknüpfte C–C Bindung auf (Tabelle 3-15). Darüber hinaus ist ebenso die $\text{C}_{\text{ipso}}\text{--C}_{\text{exo}}$ Bindung mit 1.53 Å im Vergleich zu typischen $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{--C}_{\text{sp}^3}$ Einfachbindungen (1.51 Å) leicht aufgeweitet.

Tabelle 3-15: Vergleich der neugeknüpften C–C Bindungslängen [Å] der Insertionsprodukte.

	Zr18	Zr19	Zr20	Zr21	Zr22
C–C	1.576(8)	1.575(2)	1.599(2)	1.638(2)	1.629(2)
					1.635(2)

Zur weiteren Charakterisierung wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich die Protonen der Keton-Insertionsprodukte mittels ^1H , ^1H -COSY, HMQC sowie HMBC-Spektren zuordnen. Das ^1H -NMR-Spektrum von **Zr22** ist in Abbildung 3-62 gezeigt und lässt auf ein Produktgemisch im Verhältnis 1:2 schließen.

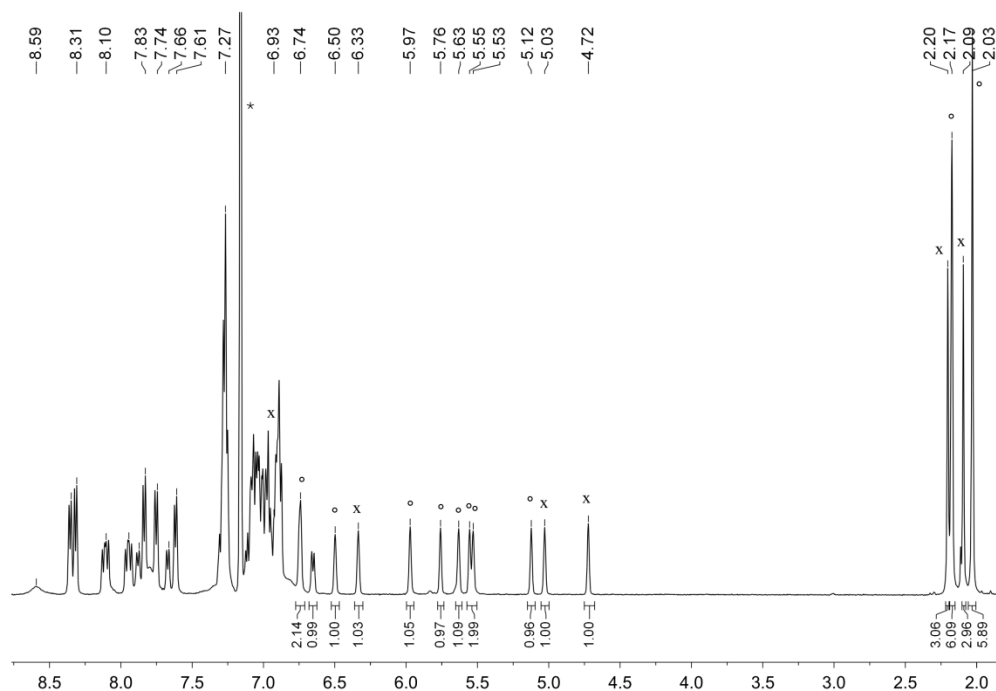


Abbildung 3-62: ^1H -NMR-Spektrum von dem Produktgemisch **Zr22** und **Zr22a/Zr22a'** (500 MHz, 300 K, $^*\text{C}_6\text{D}_6$); x = **Zr22**, o = **Zr22a/Zr22a'**.

Ein Signalsatz kann dem gewünschten Insertionsprodukt **Zr22** zugeordnet werden, welcher zwei identische Chelatliganden besitzt und somit jeweils vier Signale für die Cp-Protonen aufweist (4.72, 5.03, 6.33, 6.93 ppm). Der zusätzliche Signalsatz beinhaltet acht Signale für die Cp-Ringprotonen (5.12, 5.53, 5.55, 5.63, 5.75, 5.97, 6.50, 6.74 ppm), was für eine asymmetrische Verbindung spricht. Aufgrund der äußerst langen neugeknüpften C–C Bindung kann angenommen werden, dass **Zr22** in Lösung zum Teil in einer anderen Koordinationsform vorliegt. Der Bindungsbruch der neugeknüpften Bindung führt zur dativen Koordination des Benzophenons und einem η^6 -koordinierten Pentafulvenliganden **Zr22a/Zr22a'** (Abbildung 3-63). Im 1:2 Produktgemisch liegt Verbindung **Zr22a/Zr22a'** im Überschuss vor. Des Weiteren zeigen Hochtemperatur ^1H -NMR-Messungen eine Verbreiterung der Signale, was für den $\text{C}_{\text{exo}}\text{--C}_{\text{O}}$ Bindungsbruch beider Chelatliganden spricht. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit des Insertionsprodukts konnte kein ^{13}C -NMR-Spektrum für detaillierte Untersuchungen angefertigt werden.

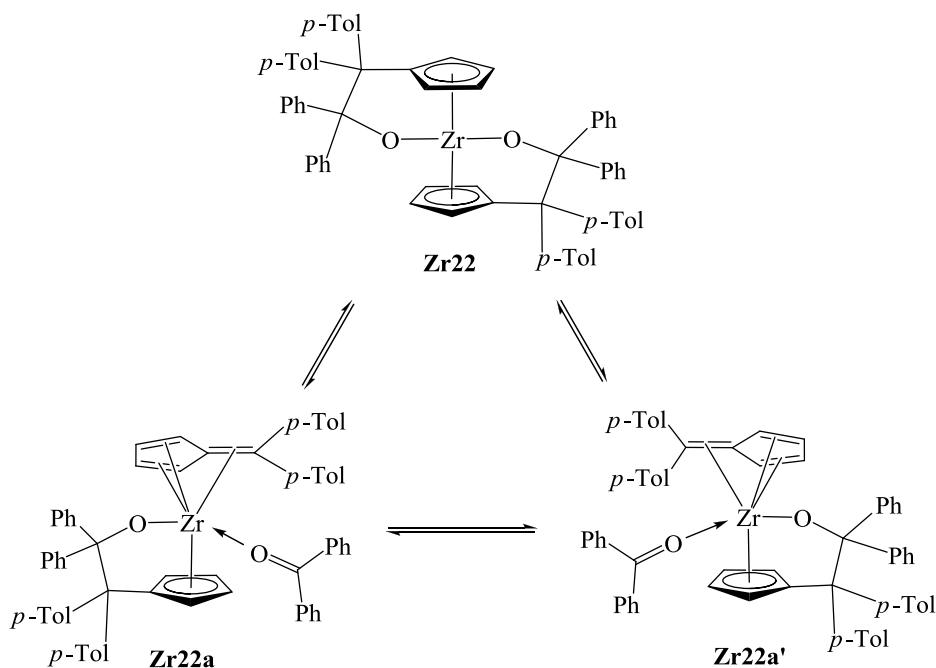


Abbildung 3-63: Bindungsbruch der neu geknüpften C–C Bindung von **Zr22** in Lösung (C_6D_6).

Stroot konnte durch Umsetzung von $\text{Cp}^*[\text{C}_5\text{H}_4=\text{C}(\text{p-Tol})_2]\text{TiCl}$ (**1a**) mit Benzophenon das Insertionsprodukt $\text{Cp}^*[\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}(\text{p-Tol})_2-\text{C}(\text{Ph})_2\text{O}]\text{TiCl}$ synthetisieren und mittels Röntgenstrukturanalyse nachweisen.³⁹ Die zu **Zr21** analoge Titanverbindung weist ebenfalls einen extrem langen $\text{C}_{\text{exo}}-\text{C}_{\text{O}}$ Abstand von 1.657(2) Å auf (Tabelle 3-14). Mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte belegt werden, dass die Titankomponente in Lösung (C_6D_6) ebenfalls instabil ist und ein Bindungsbruch erfolgt. Der Benzophenonligand wird dativ am Metallzentrum koordiniert und der Fulvenligand fungiert als vier Elektronen Donator (**35**) (Abbildung 3-64). Im ^1H -NMR-Spektrum von **35** sind statt der erwarteten vier Signale für die Fulven-Ringprotonen lediglich zwei Signale zu beobachten. Dies deutet auf eine freie Drehbarkeit des Fulvenliganden um die Ti–Ct-Achse hin. Im Gleichgewicht mit **35** liegen weitere Komponenten vor. Der Pentafulvenligand wird freigesetzt, folglich wird die freie Koordinationsstelle mit einem Molekül C_6D_6 abgesättigt und der Benzophenonligand koordiniert dativ an das Titanzentrum (**36**).⁴⁰

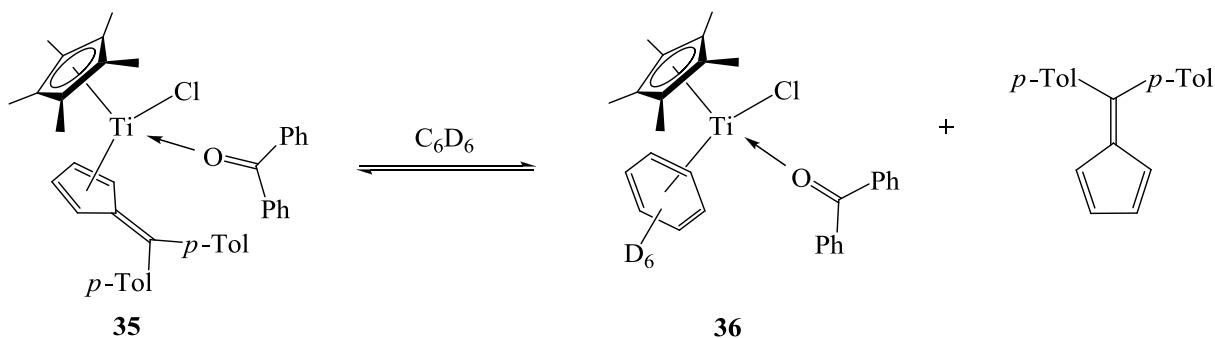


Abbildung 3-64: Gleichgewicht zwischen **35** und **36** in C_6D_6 .

Die analoge Zirkoniumverbindung **Zr21** zeigt jedoch in Lösung ein anderes Verhalten, da keine Abspaltung des Pentafulvenliganden zu beobachten ist. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur lediglich breite Signale. Erst bei tiefen Temperaturen (unterhalb von 243 K) treten diskrete Signale auf. Ebenso wie in Komplex **Zr22** ist in den NMR-Spektren von **Zr21** ein Produktgemisch im Verhältnis 1:2 zu beobachten, was auf eine $\text{C}_{\text{exo}}\text{-C}_\text{O}$ Bindungsspaltung hindeutet. Der Bindungsbruch der neugeknüpften Bindung führt ebenfalls zur dativen Koordination des Benzophenons und einem η^6 -koordinierten Pentafulvenliganden **Zr21a** (Abbildung 3-65).

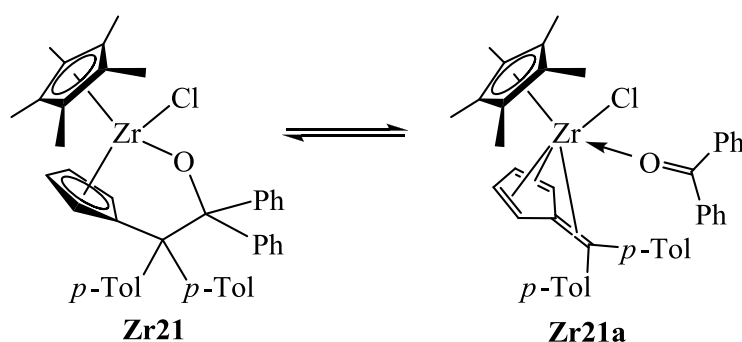


Abbildung 3-65: $\text{C}_{\text{exo}}\text{-C}_\text{O}$ Bindungsbruch von **Zr21** in Lösung.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Toluol- d_8 , 243 K) sind vier Signale für die Cp-Ringprotonen des Insertionsprodukts **Zr21** zu finden (Tabelle 3-16). Zusätzlich treten vier Signale für die Fulvenringprotonen von **Zr21a** auf, aufgrund der eingeschränkten Rotation des Fulvenliganden. Eine konkrete Aussage darüber, welche Verbindung im 1:2 Produktgemisch im Überschuss vorliegt kann nicht getroffen werden. Jedoch kann vermutet werden, dass genau wie **Zr22** das Insertionsprodukt **Zr21** die Unterschusskomponente darstellt.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum können die Signale beider Komponenten nur teilweise zugeordnet werden, aufgrund deren starker Überlagerungen. Somit kann eine genauere Aufklärung der Komponenten in Lösung nicht erfolgen.

Tabelle 3-16: Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **Zr21/Zr21a** im Verhältnis 1:2 (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 126 MHz, Toluol- d_8 , 243 K).

	Verbindung 1 (Überschuss)	Verbindung 2 (Unterschuss)
^1H -NMR-Verschiebungen [ppm]		
C_5H_4	4.80, 5.11, 6.09, 6.50	5.18, 5.85, 6.23, 6.55
^{13}C -NMR-Verschiebungen [ppm]		
C_5H_4	107.0, 111.8, 115.1, 118.6	103.2, 109.1, 116.0, 126.4
C_{exo}	68.4	69.8

3.3.3 Aktivierung von molekularem Wasserstoff

Organozirconiumhydridkomplexe haben großes Interesse in der metallorganischen Chemie erfahren, aufgrund deren Anwendung als Katalysatoren und Reagenzien zur selektiven Synthese organischer Substrate und zur CO-Reduktion.^{5,6,140,141} Der erste Zirconocenhydridkomplex $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2)_2$ wurde 1970 von *Wailes* und *Weigold* synthetisiert.² Seitdem wurde diese Verbindungsklasse intensiv erforscht. Im Allgemeinen werden Zirconiumhydridkomplexe durch die Umsetzung von Zirconium Precursoren mit Hydridquellen wie $\text{LiAlH}(\text{O}-t\text{Bu})_3$, LiAlH_4 , LiBH_4 und NaBHET_3 dargestellt.^{2,142,143} Eine weitere mögliche Syntheseroute ist die Hydrogenolyse von entsprechenden Dimethyl- und Arylzirconiumkomplexen.¹⁴⁴⁻¹⁴⁸ Zirconiumhydridkomplexe mit wenig anspruchsvollen Cp-Liganden führen in der Regel zu zweikernigen oder oligomeren Verbindungen, während sterisch anspruchsvollere Liganden Monomere bilden (Abbildung 3-66).^{140,149}

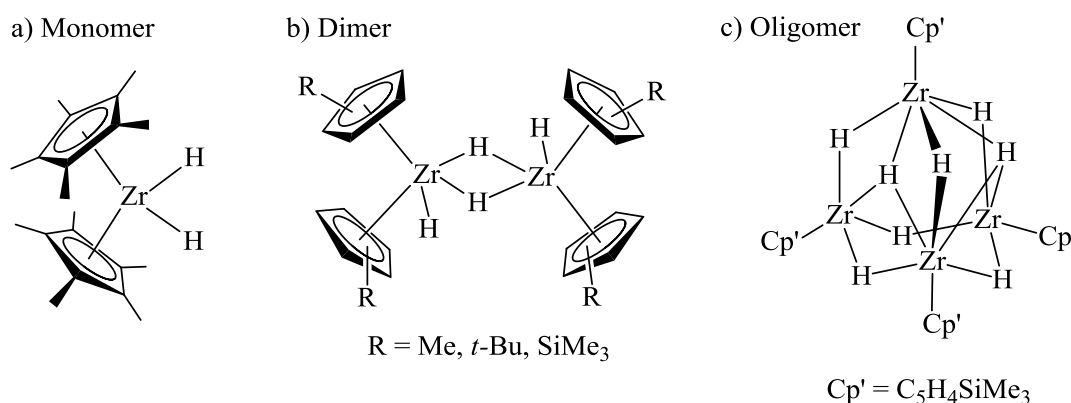


Abbildung 3-66: a) $\text{Cp}^*_2\text{ZrH}_2$ ¹⁵⁰; b) dinukleare Hydridkomplexe des Typs $[(\text{RCp})_2\text{ZrH}(\mu\text{-H})]_2$ $\text{R} = \text{Me}$ ¹⁴², $t\text{-Bu}$ ¹⁵¹, SiMe_3 ¹⁵¹; c) tetranuklearer Polyhydridkomplex¹⁴⁶.

Die Umsetzung der Bis(pentafulven)zirconiumkomplexe **Zr4a-b** mit molekularem Wasserstoff führt zur heterolytischen Spaltung des H_2 unter Ausbildung des dinuklearen Zirconiumhydridkomplexes **Zr23a** bzw. **Zr23b** (Abbildung 3-67). Dazu wird **Zr4a-b** in *n*-Hexan suspendiert und 30 Minuten lang bei Raumtemperatur mit H_2 begast, wobei ein Farbwechsel von rot nach orange erfolgt. Die Zirconiumhydridkomplexe können direkt aus der Reaktionslösung in Form von gelben Kristallen isoliert werden (**Zr23a** 38%, **Zr23b** 42%).

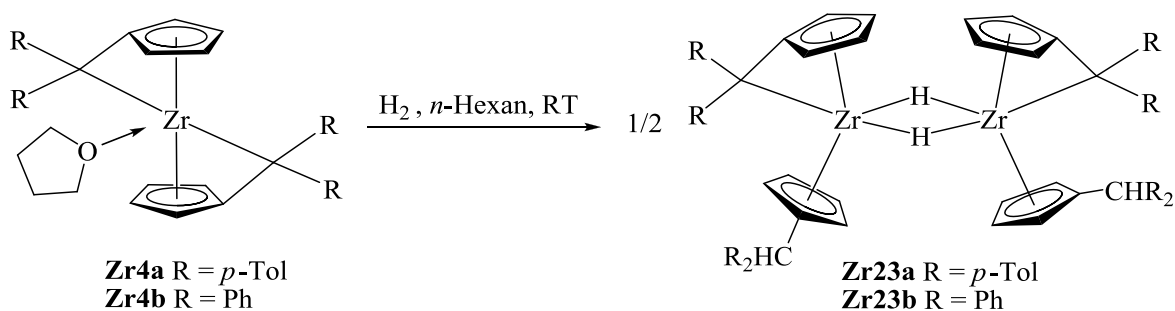


Abbildung 3-67: Darstellung der Zirkoniumhydridkomplexe **Zr23a-b**.

In den dinuklearen über zwei Wasserstoffatome verbrückten Komplexen ist die Zr_2H_2 -Einheit über 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen verknüpft. Interessanterweise wird nur ein Pentafulvenligand pro Zirkoniumatom am exocyclischen Kohlenstoff protoniert. Auch nach einer längeren Reaktionszeit bleibt ein Fulvenligand pro Metallatom intakt. Somit zeigt der Bis(pentafulven)zirkoniumkomplex im Vergleich zur analogen Titanverbindung ein anderes Reaktionsverhalten auf. Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben konnte durch die Reaktion des Bis(pentafulven)titankomplexes **16** mit H_2 eine Ti(III) -Spezies isoliert werden und somit ein Zugang zu Titanocenhydridderivaten ermöglicht werden.⁴⁶ Die Titan(III)hydridkomplexe liegen im Festkörper als dimere Verbindung der Form $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHR}_2)_2\text{Ti}(\mu\text{-H})]_2$ vor.

Metallhydridkomplexe sind für ihre direkte Reaktion mit molekularem Distickstoff unter Ausbildung von Distickstoffkomplexen bekannt.^{145,147} **Zr23a-b** weisen jedoch gegenüber molekularem Distickstoff keine Reaktivität auf.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **Zr23a** konnten direkt aus der Reaktionslösung (*n*-Hexan) bei Raumtemperatur in Form von orangen Blöcken erhalten werden. **Zr23a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ und die Molekülstruktur ist in Abbildung 3-68 gezeigt. **Zr23b** kristallisiert in Form von orangen Prismen aus einer gesättigten Toluol/*n*-Hexan Lösung bei Raumtemperatur in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In beiden Strukturen konnten die verbrückenden Wasserstoffatome lokalisiert und frei verfeinert werden. Da die Bindungslängen und -winkel von **Zr23a-b** keine signifikanten Unterschiede aufweisen, wird ausschließlich auf die Molekülstruktur von Komplex **Zr23a** näher eingegangen. Ein Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel mit literaturbekannten zweikernigen Zirkoniumhydridkomplexen ist in Tabelle 3-17 zusammengefasst.

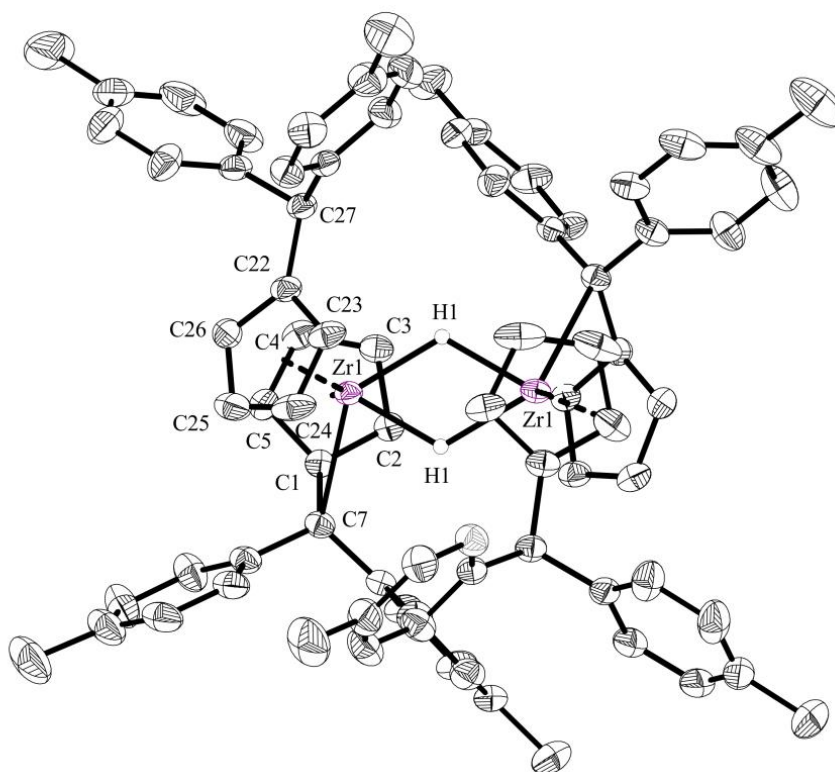


Abbildung 3-68: Molekülstruktur von **Zr23a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne am C gebundene H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–Zr(1') 3.4393(3), Zr(1)–H(1) 1.99(2), Zr(1)–C(1) 2.3038(14), Zr(1)–C(2) 2.4198(15), Zr(1)–C(3) 2.5550(15), Zr(1)–C(4) 2.5382(16), Zr(1)–C(5) 2.3982(16), Zr(1)–C(7) 2.5494(14), Zr(1)–C(22) 2.5553(14), Zr(1)–C(23) 2.5325(16), Zr(1)–C(24) 2.5052(17), Zr(1)–C(25) 2.4989(17), Zr(1)–C(26) 2.5395(15), C(1)–C(7) 1.4466(19), C(22)–C(27) 1.5163(19), Zr(1)–Ct(1) 2.125, Zr(1)–Ct(2) 2.223, Ct(1)–Zr(1)–Ct(2) 130.0, Zr(1)–H(1)–Zr(1') 120.5, H(1)–Zr(1)–H(1') 59.5, (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5); Ct(2) = Schwerpunkt C(22)–C(26)).

Tabelle 3-17. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sowie ^1H -NMR-Daten [ppm] von **Zr23a-b** mit literaturbekannten zweikernigen Zirkoniumhydridkomplexen.

Komplex	Zr...Zr	Zr–(μ -H)	^1H -NMR: μ -H
Zr23a	3.4393(3)	1.99(2)	- 3.24
Zr23b	3.4524(4)	2.03(3)	- 3.25
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{ZrH}(\mu\text{-H})]_2$ ¹⁴²	3.4599(2)	2.05(3), 1.94(2)	- 2.98
$[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Me}_3)_3\}_2\text{ZrH}(\mu\text{-H})]_2$ ¹⁵²	3.4708(7)	1.99(4), 2.00(4)	- 3.17
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{ZrH}(\mu\text{-H})]_2$ ¹⁵¹	3.437(2)	1.95, 2.00, 2.02, 2.05	- 3.77
$[\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}(\mu\text{-H})]_2$ ¹⁵³	3.4502(5)	1.75(4), 2.05(4), 2.08(4), 1.84(4)	- 3.89
$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrMe}(\mu\text{-H})]_2$ ¹⁵⁴	3.467(2)	1.939(8), 2.161(8)	k.A.
$[\text{HN}(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrH}(\mu\text{-H})]_2$ ¹⁴³	3.462(1)	1.930, 2.207, 2.148, 2.014	- 3.94

Die Zr_2H_2 -Einheit liegt planar und in Form einer Raute vor mit einem Zr-H-Zr' Winkel von 120° und H-Zr-H' Winkel von 60° . Der $\text{Zr}\cdots\text{Zr}$ Abstand in **Zr23a** ($3.4393(3)$ Å) ist in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Komplexen, die eine Zr_2H_2 -Einheit enthalten ($3.44 - 3.47$ Å, Tabelle 3-17). Eine Zr-Zr Bindung wird erst bei kürzeren Bindungslängen beobachtet, wie sie beispielsweise in $(\eta^5:\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\mu\text{-Cl})]_2$ (3.23 Å)¹⁵⁵ und $[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{-1,3})\text{Cl}(\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^4\text{-C}_4\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,3})]_2$ (3.15 Å)¹⁵⁶ gefunden wurden. Der Zr-H Abstand beträgt $1.99(2)$ Å und entspricht bekannten dinuklearen Zirkoniumhydridkomplexen (s. Tabelle 3-17).

Eine Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen und -winkel von **Zr23a-b** mit dem Monopentafulvenkomplex **Zr1a** und dem Bis(pentafulven)komplex **Zr4a** ist in Tabelle 3-18 gezeigt. Die $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{\text{exo}}$ Bindung des Pentafulvenliganden in **Zr23a-b** ist mit 1.45 Å kürzer als eine typische $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^3}$ Einfachbindung (1.51 Å) und deutet, genau wie in **Zr1a** und **Zr4a**, auf eine Bindungsordnung von etwas größer als eins hin. Der Zr-C_{exo} Abstand wird in der Reihenfolge **Zr1a** > **Zr23a-b** > **Zr4a** länger, während die Werte für den Abknickwinkel θ kleiner und die des *ring-slippage* Δ geringer werden. Schluss folglich sprechen die Daten für eine stärkere $\text{Zr-C}_{\text{exo}}(\text{Fv})$ π -Rückbindung in den Zirkoniumhydridkomplexen als im Edukt **Zr4a** und somit für einen höheren dianionischen Bindungscharakter des Fulvenliganden.

Tabelle 3-18: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Zr23a-b** mit **Zr4a** und **Zr1a**. a = Abknickwinkel [°], b = *ring-slippage* [Å].

Komplex	Zr-C_{exo}	$\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{\text{exo}}(\text{Fv})$	θ^a	Δ^b
Zr1a	2.444(2)	1.459(7)	32.7	0.327
Zr23a	2.549(1)	1.447(2)	32.4	0.278
Zr23b	2.562(3)	1.458(4)	31.7	0.283
	2.570(3)	1.452(4)	31.3	0.286
Zr4a	2.708(2)	1.443(2)	26.9	0.236
	2.701(2)	1.450(2)		0.262

Zur weiteren Charakterisierung der Zirkoniumhydridkomplexe **Zr23a-b** wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Im ^1H -NMR-Spektrum können die Protonen der Verbindungen mittels $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, HMQC sowie HMBC-Spektren einwandfrei zugeordnet werden. Exemplarisch ist das ^1H -NMR-Spektrum von **Zr23a** in Abbildung 3-69 gezeigt. Im Spektrum tritt ein Singulett für die verbrückenden Hydride auf (-3.24 ppm

(**Zr23a**), -3.25ppm (**Zr23b**)), welche im Bereich für literaturbekannte verbrückende Hydridkomplexe liegen (Tabelle 3-17: - 2.98 bis 3.94 ppm). Außerdem treten vier charakteristische Signale für die Fulvenringprotonen (**Zr23a**: 4.38, 4.67, 6.51, 6.97 ppm; **Zr23b**: 4.21, 4.59, 6.35, 6.90 ppm) sowie vier Signale für die Ringprotonen des Cp-Liganden auf (**Zr23a**: 4.78, 4.80, 4.85, 4.89 ppm; **Zr23b**: 4.64, 4.71, 4.73, 4.76 ppm). Das typische Singulett für das exocyclische Proton liegt im erwarteten Bereich bei 5.23 ppm in **Zr23a** und 5.21 ppm in **Zr23b**.

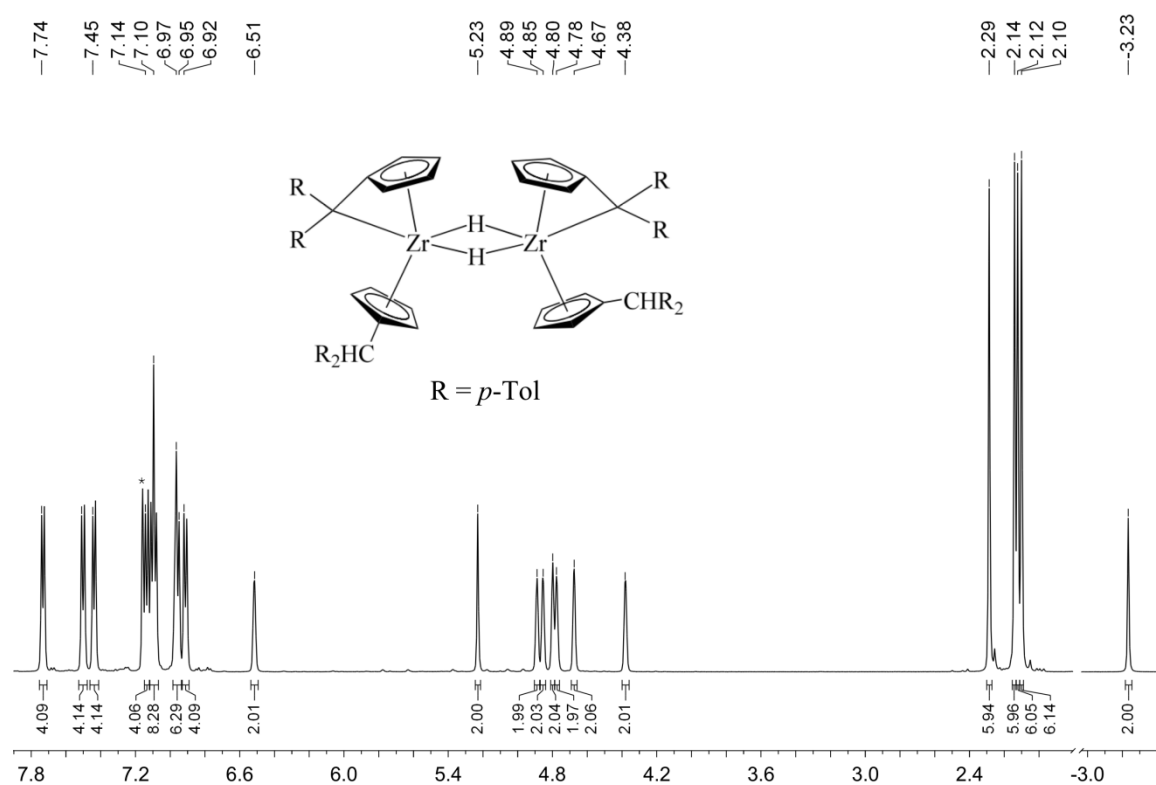


Abbildung 3-69: ¹H-NMR-Spektrum von **Zr23a** (500 MHz, 300 K, *C₆D₆).

3.4 Elektronenüberschussverbindungen

Zur Darstellung von elektronenreichen Komplexen des Zirkoniums und Hafniums wurden Liganden wie Cyclopentadienyl und das Pentalendianion bereits erfolgreich eingesetzt (Abbildung 3-70). So konnte *Jonas* durch Umsetzung von Zirkonocendichlorid mit Dilithiumpentalendiid den einkernigen Komplex $\text{Cp}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6)\text{ZrCl}$ (**37**) mit formal 20 Valenzelektronen darstellen.⁸⁷ Darüber hinaus gelang es *Jonas* homoleptische Pentalenkomplexe des Zirkoniums und Hafniums zu synthetisieren. Durch die Reaktion des entsprechenden Metallocendichlorids mit zwei Äquivalenten des Dilithiumpentalendiids können unter Abspaltung von LiCp und LiCl die jeweiligen Bis(η^8 -pentalen)komplexe **38a-b** mit einer formalen Valenzelektronenzahl von 20 erhalten werden.⁸⁷

Zudem sind Tetrakis(cyclopentadienyl)komplexe der Gruppe 4 bekannt, in denen der Cp-Ligand in unterschiedlichen Koordinationsformen auftritt. *Atwood* berichtete über den Zirkoniumkomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Zr}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ (**39**), welcher drei Cp-Liganden $\pi\text{-}\eta^5$ und einen Cp-Liganden $\sigma\text{-}\eta^1$ bindet und formal einen 20 Elektronenkomplex darstellt.⁸⁶ Im Gegensatz dazu weisen die Tetrakis(cyclopentadienyl)komplexe des Titans und Hafniums $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ eine $2\eta^5, 2\eta^1$ -Koordination der Cp-Liganden auf und liegen demnach als 16 Valenzelektronenkomplexe vor.^{157,158}

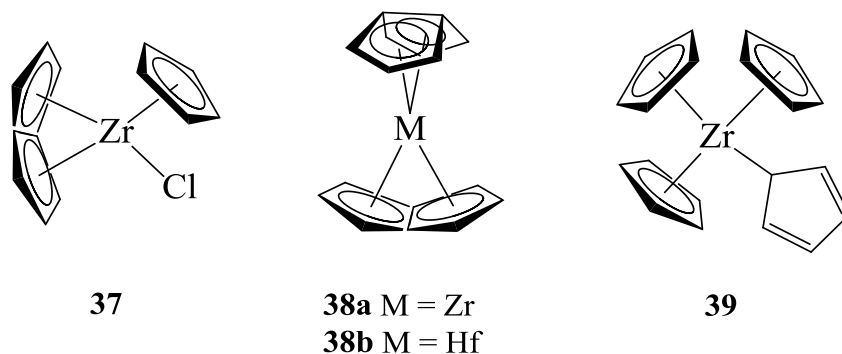


Abbildung 3-70: Elektronenüberschussverbindungen des Zirkoniums und Hafniums.

Wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben, wurden von *Penkhues* Untersuchungen zur Darstellung von Elektronenüberschussverbindungen des Typs $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)$ durchgeführt.⁸⁵ Die Synthese erfolgt durch die Umsetzung von Cp_2ZrCl_2 mit dem entsprechenden Pentafulven und Magnesium als Reduktionsmittel. Versuche in analoger Reaktionsführung die pentamethylsubstituierten Derivate $\text{Cp}^*\text{CpZr}(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)$ sowie die

entsprechenden Titanverbindungen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)$ und $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)$ zu isolieren, waren bislang erfolglos.⁸⁵

Für die Bis(cyclopentadienyl)pentafulvenkomplexe des Zirkoniums ergibt sich eine formale Valenzelektronenzahl von 20. *Penkhues* beschreibt, dass theoretische Berechnungen zu den Bindungsverhältnissen und der elektronischen Struktur von den Komplexen des Typs $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)$ ergeben haben, dass das HOMO der Verbindung ausschließlich ligandenorientiert ist und keinen Metallanteil besitzt. Die Komplexe können somit als 18 Valenzelektronenkomplexe des Zirkoniums aufgefasst werden. MO-Rechnungen belegen, dass das Pentafulven einen dianionischen Charakter aufweist mit der höchsten negativen Ladung am exocyclischen Kohlenstoffatom. Somit erfolgt eine η^6 -Koordination des Fulvenliganden an das Zirkoniumatom. Darüber hinaus deuten die Daten der Röntgenstrukturanalyse auf eine trimethylenmethanartige Koordination **H** und somit gegen eine reine $\pi\text{-}\eta^5\text{:}\sigma\text{-}\eta^1$ Koordination **G** des Pentafulvenliganden hin.⁸⁵

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Reihe dieser Verbindungsklasse erweitert werden durch die Synthese des analogen Hafniumkomplexes. Hierfür wurde eine alternative Syntheseroute gewählt. In Anlehnung an das bekannte *Negishi-Reagenz*⁷ $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/n\text{-BuLi}$ gelang es *Rosenthal* den analogen Hafniumkomplex $\text{Cp}_2\text{Hf}(n\text{-Bu})_2$ (**40**) zu synthetisieren (Abbildung 3-71).^{17,159} Ab einer Temperatur von 60 °C spaltet **40** *n*-Butan und 1-Buten ab, wodurch ein Hafnocenfragment $[\text{Cp}_2\text{Hf}]$ *in situ* gebildet wird.

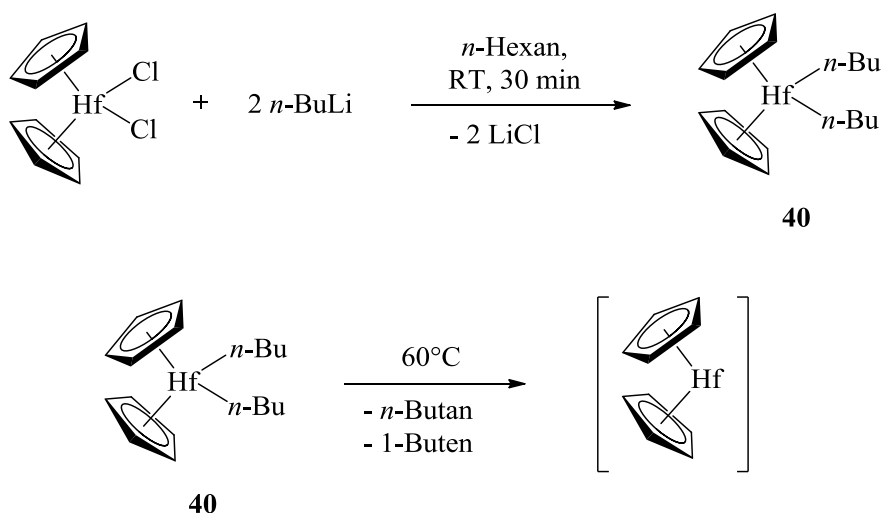


Abbildung 3-71: Darstellung des Di-*n*-butylhafnocen (**40**) nach *Rosenthal*.¹⁵⁹

Durch die Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(n\text{-Bu})_2$ (**40**) mit 6,6-Di-*p*-tolylfulven (**Fv1a**) konnte bei 60 °C in *n*-Hexan der Bis(cyclopentadienyl)pentafulvenhafnium Komplex **Hf24** unter

Abspaltung von *n*-Butan und 1-Buten dargestellt werden (Abbildung 3-72). Nach entsprechender Aufarbeitung wird **Hf24** in Form eines gelben Feststoffs in 48% Ausbeute erhalten. Die Darstellung von **Hf24** gewährt im Gegensatz zum analogen Zirkoniumkomplex **15b** einen salzfreien Reaktionsverlauf.

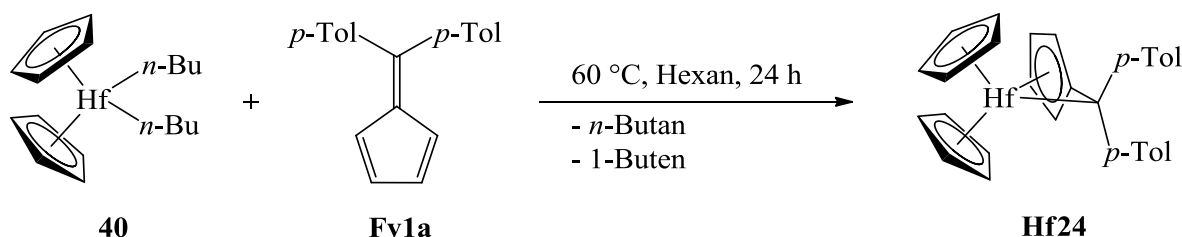


Abbildung 3-72: Synthese des Bis(cyclopentadienyl)pentafulvenhafnium Komplexes **Hf24**.

Zur Charakterisierung von **Hf24** wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich die Protonen der Verbindung mittels ^1H , ^1H -COSY, HMQC sowie HMBC-Spektren einwandfrei zuordnen. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **Hf24** ist in Abbildung 3-73 gezeigt und in Tabelle 3-19 sind ausgewählte chemische Verschiebungen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum im Vergleich zur analogen Zirkoniumverbindung **15b** und dem freien Pentafulven **Fv1a** aufgeführt.

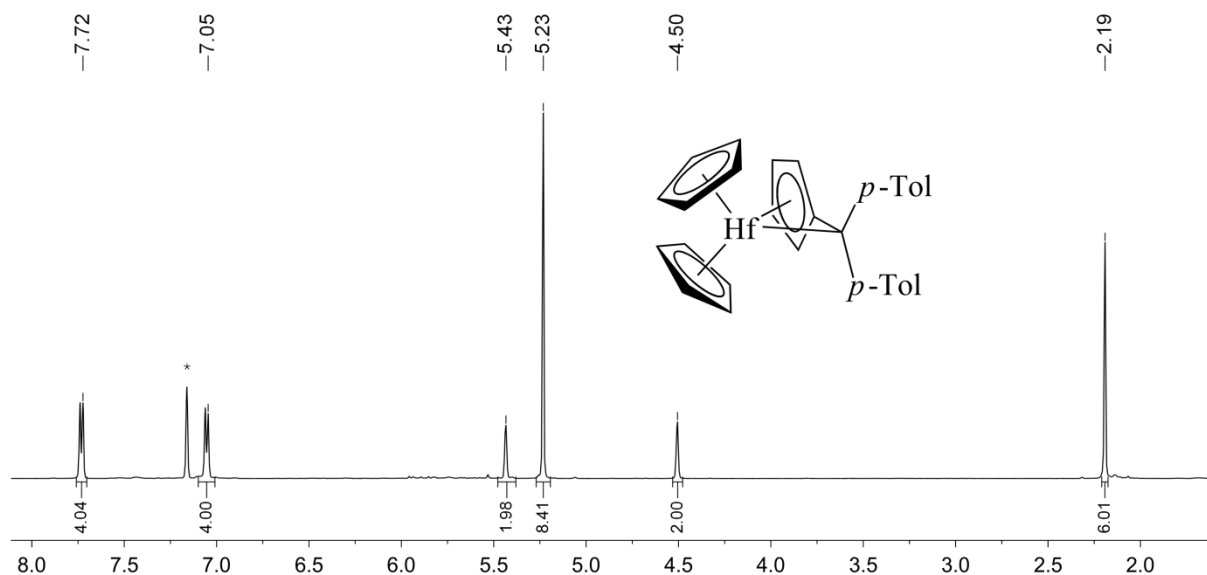


Abbildung 3-73: ^1H -NMR-Spektrum von **Hf24** (500 MHz, 300 K, $^*\text{C}_6\text{D}_6$).

Hf24 zeigt im ^1H -NMR-Spektrum für die zehn Cp-Ringprotonen ein Singulett bei 5.23 ppm sowie ein Singulett für die sechs Methylprotonen des *p*-Tolylrestes (2.19 ppm), welche somit chemisch äquivalent sind und für einen hochsymmetrischen Aufbau des Moleküls sprechen. Im tieferen Feld bei 7.06 und 7.73 ppm sind die aromatischen Protonen des *p*-Tolylrestes zu finden. Die Fulvenringprotonen (4.51, 5.44 ppm) sind im Vergleich zum freien Pentafulven ins Hochfeld verschoben. Erwartungsgemäß zeigt der analoge Zirkoniumkomplex **15b** keine signifikanten Unterschiede gegenüber **Hf24** auf, dies gilt auch für die Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale im Vergleich zum freien Pentafulven ins Hochfeld verschoben. Signifikant ist das Signal des exocyclischen Kohlenstoffatoms des Fulvenliganden, welches eine starke Hochfeldverschiebung mit einer Differenz von 47 ppm aufweist. Somit kann eine reine sp^2 -Hybridisierung, welche im freien Pentafulven vorliegt, für das C_{exo} -Atom in **Hf24** ausgeschlossen werden. Somit belegen die NMR spektroskopischen Untersuchungen, dass das C_{exo} -Atom zwischen einer sp^2 - und sp^3 -Hybridisierung liegt und der Fulvenligand als dianionisch aufgefasst werden kann.

Tabelle 3-19: Ausgewählte chemische Verschiebungen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **Hf24** im Vergleich zu $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{p-Tol})_2\text{Fv}$ (**15b**) und $(\text{p-Tol})_2\text{Fv}$ (**Fv1a**) (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 126 MHz; Benzol- d_6 , 300 K).

	Hf24	15b ⁸⁵	Fv1a ⁴²
	^1H -NMR-Verschiebungen [ppm]		
C_5H_4 (Fv)	4.51, 5.44	4.50, 5.48	6.57, 6.65
C_5H_5	5.23	5.13	-
	^{13}C -NMR-Verschiebungen [ppm]		
C_{ipso}	116.9	117.6	144.2
C_{exo}	104.9	103.8	152.2
C_5H_4 (Fv)	107.9, 109.1	108.8, 109.0	124.8, 132.4

Das MS-Spektrum (EI, 70 eV) von Verbindung **Hf24** zeigt ein Molekül-Ionenpeak bei $m/z = 568$. Die Fragmentierung verläuft bevorzugt über Abspaltung eines Cp-Liganden $[\text{M-Cp}]^+$ ($m/z = 503$) sowie der Eliminierung des Fulvenliganden $[\text{M} - (\text{p-Tol})_2\text{Fv}]^+$ ($m/z = 310$). Der Basispeak bei $m/z = 258$ entspricht dem Fragment-Ion $[(\text{p-Tol})_2\text{Fv}]^+$.

Zusätzlich konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **Hf24** erhalten werden. **Hf24** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ in Form von gelben Nadeln und ist isotyp zum analogen Zirkoniumkomplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4=\text{C}(p\text{-Tol})_2)$ (**15b**). Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3-74 gezeigt und in Tabelle 3-20 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **Hf24** im Vergleich zu **15b** und $\text{Cp}^*[\text{C}_5\text{H}_4=\text{C}(p\text{-Tol})_2]\text{HfCl}$ (**Hf1a**) zusammengefasst.

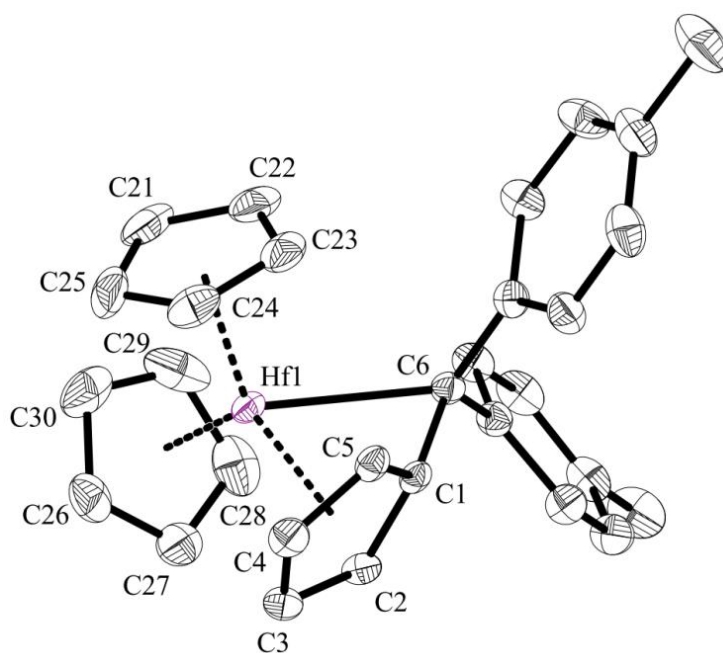


Abbildung 3-74: Molekülstruktur von **Hf24** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Hf(1)–C(1) 2.309(3), Hf(1)–C(2) 2.468(3), Hf(1)–C(3) 2.618(3), Hf(1)–C(4) 2.592(3), Hf(1)–C(5) 2.454(3), Hf(1)–C(6) 2.540(3), Hf(1)–C(21) 2.617(4), Hf(1)–C(22) 2.576(4), Hf(1)–C(23) 2.570(4), Hf(1)–C(24) 2.554(4), Hf(1)–C(25) 2.557(4), Hf(1)–C(26) 2.579(4), Hf(1)–C(27) 2.639(3), Hf(1)–C(28) 2.591(4), Hf(1)–C(29) 2.565(4), Hf(1)–C(30) 2.593(4), Hf(1)–Ct(1) 2.180, Hf(1)–Ct(2) 2.284, Hf(1)–Ct(3) 2.308, C(1)–C(6) 1.455(4), C(1)–C(6)–Hf(1) 64.05(16), Ct(1)–Hf(1)–Ct(2) 121.4, Ct(1)–Hf(1)–Ct(3) 118.1, Ct(2)–Hf(1)–Ct(3) 117.7, Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5); Ct(2) = Schwerpunkt C(21)–C(25), Ct(3) = Schwerpunkt C(26)–C(30)).

Tabelle 3-20: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Hf24** im Vergleich zu **Hf1a**, **15b** und **24**. a = Abknickwinkel [°], b = ring-slippage [Å].

	M–C _{exo}	C _{ipso} –C _{exo}	θ ^a	Δ ^b
Hf24	2.540(3)	1.455(4)	31.2	0.350
$\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{C}_5\text{H}_4=\text{C}(p\text{-Tol})_2]$ (15b) ⁸⁵	2.611(13)	1.454(16)	29.8	0.324
$\text{Cp}^*(\text{C}_5\text{Me}_4=\text{CH}_2)\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})$ (24) ⁷⁹	2.320(9)	1.453(12)	38.9	0.356
$\text{Cp}^*[\text{C}_5\text{H}_4=\text{C}(p\text{-Tol})_2]\text{HfCl}$ (Hf1a)	2.498(7)	1.487(10)	35.0	0.307

Das Hafniumatom in **Hf24** ist leicht verzerrt trigonal-pyramidal umgeben, wobei die fünfgliedrigen Ringe trigonal planar angeordnet sind mit einer Ct–Hf–Ct Winkelsumme von 358°. Die C_{ipso}–C_{exo} Bindung beträgt 1.455 Å und liegt zwischen einer typischen C_{sp²}–C_{sp³} Einfachbindung (1.51 Å) und einer C_{sp²}–C_{sp²} Doppelbindung (1.32 Å). Der Hf–C_{exo} Abstand ist mit 2.54 Å etwas kürzer als im analogen Zirkoniumkomplex **15b** (2.61 Å), resultierend aus einer stärkeren M–C_{exo} π -Rückbindung in **Hf24** sowie dem Einfluss der Lanthanoidenkontraktion. Weitere Hinweise darauf sind der größere Abknickwinkel θ und *ring-slippage* Δ von **Hf24**. Im Vergleich zu Cp*[C₅H₄=C(*p*-Tol)₂]HfCl (**Hf1a**) und Cp*(C₅Me₄=CH₂)Hf(CH₂Ph) (**24**) ist die Hf–C_{exo} Bindung in **Hf24** wesentlich länger (2.540 Å). Eine mögliche Erklärung dafür stellt die elektronische Situation am Hafniumatom dar. Wird der Pentafulvenligand als dianionisch betrachtet, so ergibt sich für **Hf1a** bzw. **24** eine formale Valenzelektronenzahl von 16. Im Gegensatz dazu stehen **Hf24** formal 20 Valenzelektronen zur Verfügung. Demnach weist das Hafniumatom in **Hf1a** und **24** eine höhere Elektrophilie und folglich eine stärkere Wechselwirkung mit dem nukleophilen exocyclischen Kohlenstoffatom auf, resultierend in einer Verkürzung der Bindung. Der schwächere Hf–C_{exo} Abstand in **Hf24** spiegelt sich außerdem in dem kleineren Abknickwinkel θ wieder.

Im Fulvenringsystem sind die Hf–C3 und Hf–C4 Abstände deutlich länger als die restlichen Hf–C Abstände, aufgrund der Verschiebung Δ der Ringnormalen aus dem Schwerpunkt des Fünfrings in Richtung C1. Die gleichzeitige Verkürzung der C3–C4 Bindung (1.418(5) Å) im Vergleich zum freien Fulven **Fv1a** (1.445(3) Å)⁸⁵ ist ein Hinweis auf einen geringen Beitrag der trimethylenmethanartigen $\eta^2:\eta^4$ -Koordination (**H**), wie sie ebenfalls für den analogen Zirkoniumkomplex **15b** beschrieben wird.⁸⁵ Dies spricht somit gegen eine reine $\pi\text{-}\eta^5:\sigma\text{-}\eta^1$ Koordination **G**.

Für die Bis(cyclopentadienyl)pentafulvenkomplexe des Zirkoniums und Hafniums ergibt sich eine formale Valenzelektronenzahl von 20. Theoretische Berechnungen von *Penkhues* zu den Bindungsverhältnissen und der elektronischen Struktur der Bis(cyclopentadienyl)pentafulvenzirkoniumkomplexe führten zu der Schlussfolgerung, dass die Verbindungen als 18 Valenzelektronenkomplexe aufgefasst werden können, da das HOMO der Verbindung ausschließlich ligandenorientiert ist und keinen Metallanteil besitzt.⁸⁵ Dies gilt ebenfalls für den Komplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₃Zr($\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$) (**39**) von *Atwood*, in dem jeder $\eta^5\text{-Cp}$ Ligand weniger als 6 π -Elektronen zur Koordination beisteuert (~0.9 Elektronen pro C-Atom). Dies spiegelt sich in den Zr–Ct Bindungsabständen wieder, welche gegenüber typischen Zirkonocenen

verlängert sind.⁸⁶ Diese Merkmale sind ebenfalls in Verbindung **Hf24** zu beobachten. Der Hf–Ct Abstand zum fünfgliedrigen Ring des Fulvenliganden ist mit 2.18 Å etwas länger als in **Hf1a** (2.13 Å) und anderen literaturbekannten Pentafulvenhafniumkomplexen (**11b** 2.13 Å, **13** 2.14 Å, **24** 2.14 Å). Ebenso sind die Hf–Ct Bindungslängen zu den Cyclopentadienylliganden mit 2.28 und 2.31 Å leicht verlängert im Vergleich zu typischen Metallocenderivaten (2.208 Å)¹⁰⁰.

Da **Hf24** und der analoge Zirkoniumkomplex **15b** im Hinblick auf die Daten der Röntgenstrukturanalyse und der NMR spektroskopischen Untersuchungen keine signifikanten Unterschiede aufweisen und die Hf–Ct Abstände leicht verlängert sind, kann **Hf24** ebenfalls als 18 Valenzelektronenkomplex betrachtet werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Das primäre Ziel der vorliegenden Dissertation bestand darin, die Zirkoniumfulvenchemie weiter auszubauen, insbesondere im Hinblick auf die Synthese der Bis(pentafulven)zirkoniumkomplexe. Zusätzlich sollte die Pentafulvenchemie auf das schwerere Homolog Hafnium übertragen werden. Im Anschluss an die Darstellung der Pentafulvenkomplexe des Zirkoniums und Hafniums, sollten diese hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens umfangreich untersucht werden.

In diesem Zusammenhang konnten aufbauend auf der bekannten Synthesemethode der reduktiven und direkten Komplexierung zahlreiche Pentafulvenkomplexe des Zirkoniums und Hafniums isoliert und vollständig charakterisiert werden.

Somit gelang es die Reihe von Monopentafulvenkomplexen des Zirkoniums um eine Vielzahl zu erweitern (**Zr1a-b**, **Zr2a-c**, **Zr3**). Die benzanillierten Derivate **Zr2a-c** sind im Gegensatz zu den analogen Titankomplexen in aromatischen Lösungsmitteln stabil. Zusätzlich konnte erstmalig die Chemie auf die analogen Hafniumverbindungen **Hf1a** und **Hf2a** ausgeweitet werden (Abbildung 4-1).

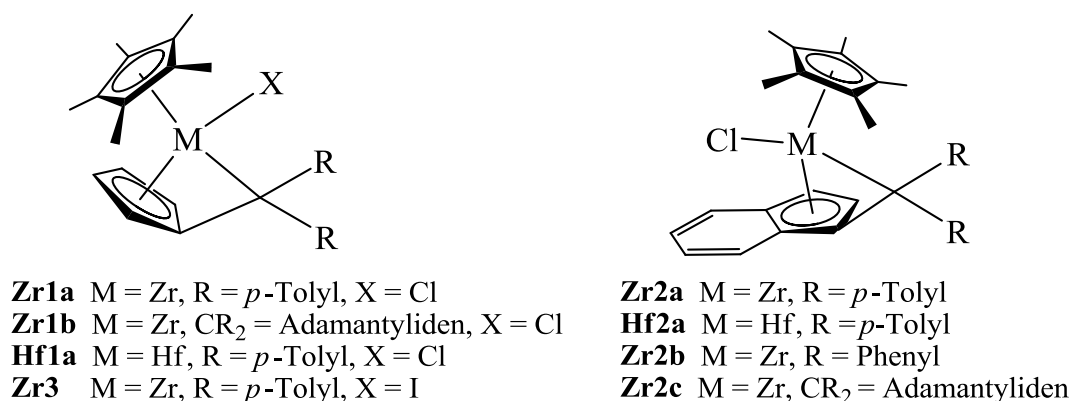


Abbildung 4-1: Isolierte Monopentafulvenkomplexe des Zirkoniums und Hafniums.

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse von **Zr1a** lassen strukturelle Ähnlichkeiten zur trimethylenmethanartigen Koordination **H** erkennen und sprechen somit gegen eine reine $\pi\text{-}\eta^5\text{:}\sigma\text{-}\eta^1$ -Koordination (**G**) des Pentafulvenliganden. Hingegen sind der analoge Hafniumkomplex **Hf1a** und die benzanillierten Derivate **Zr2a-c** am besten mit der dianionischen Grenzstruktur **G** zu beschreiben (Abbildung 4-2).

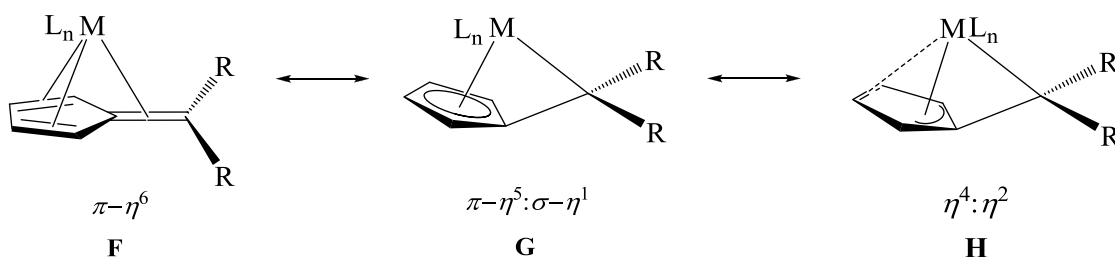


Abbildung 4-2: Koordinationsformen des Pentafulvenliganden an frühe Übergangsmetalle.

Des Weiteren konnte ein Zugang zu Bis(pentafulven)zirconiumkomplexen (**Zr4a-b**) geschaffen werden, welche bislang die ersten literaturbekannten Zirconiumkomplexe dieser Verbindungsklasse darstellen. Durch die Umsetzung von $ZrCl_4$ mit dem entsprechenden sterisch anspruchsvollem Pentafulven und Natriumamalgam als Reduktionsmittel konnten die chiralen Komplexe **Zr4a-b** isoliert werden (Abbildung 4-3). Bis zu einer Temperatur von etwa 60 °C sind **Zr4a-b** in Lösung stabil, während bei höheren Temperaturen eine Zersetzung zu einem nicht identifizierbaren Produktgemisch eintritt. Demnach ist die Extraktion des Rohprodukts unterhalb 60 °C essentiell notwendig.

Die Bindungssituation des Pentafulvenliganden lässt sich, basierend auf den röntgenstrukturanalytischen Daten von **Zr4a**, am besten mit dem dianionischen $\pi\text{-}\eta^5\text{:}\sigma\text{-}\eta^1$ -Strukturmodus **G** und einem geringen Beitrag der olefinischen Grenzstruktur **F** beschreiben (Abbildung 4-2).

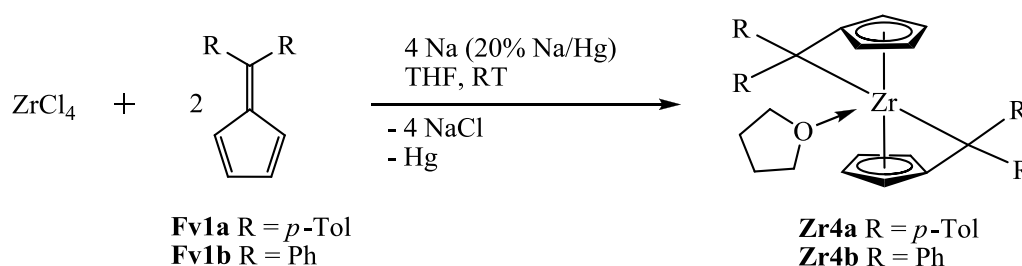


Abbildung 4-3: Darstellung der Bis(pentafulven)zirconiumkomplexe **Zr4a-b**.

Nachfolgend wurde das Reaktionsverhalten der Mono- und Bis(pentafulven)komplexe des Zirconiums und Hafniums umfassend gegenüber H-aciden Substraten und polaren Mehrfachbindungen untersucht. Die Reaktivität der Pentafulvenmetallkomplexe wird durch das nukleophile exocyclische Kohlenstoffatom des Fulvens und dem elektrophilen Metallatom bestimmt.

Im Hinblick darauf führte der Einsatz von Chlorwasserstoff zur 1,2-Addition an die M-C_{exo} Bindung unter Ausbildung der entsprechenden Metallocendichloride **Zr5**, **Hf5**, **Zr6a-b** und **Zr8**. Durch Umsetzung von **Zr5** mit Bortriiodid ist auch ein Zugang zu Zirconocendiiodiden (**Zr7**) ermöglicht worden (Abbildung 4-4).

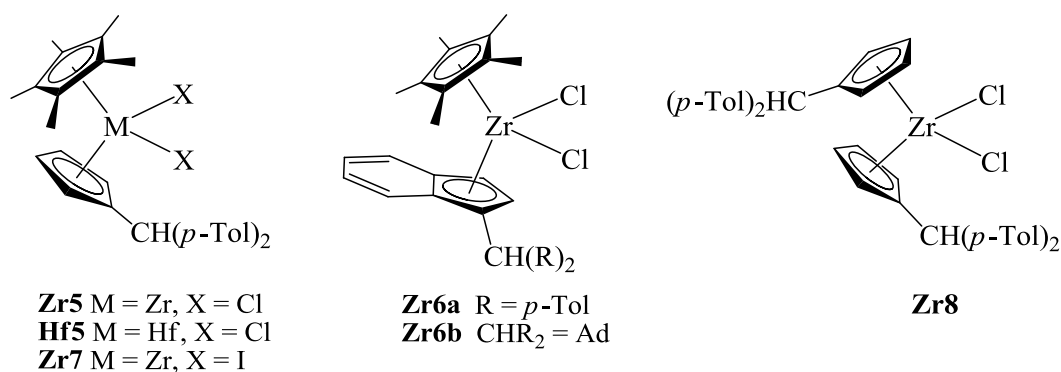


Abbildung 4-4: Synthetisierte Metallocendihalogenide.

Zudem wurde die Reaktivität der Monopentafulvenkomplexe gegenüber Methanol untersucht, was sowohl zur Ausbildung von einkernigen als auch zweikernigen Alkoxidmetallkomplexen führte. Bei der Umsetzung der Monopentafulvenkomplexe **Zr1a** und **Hf1a** mit Methanol konnten die monomeren Verbindungen **Zr9** und **Hf9** isoliert werden. Hingegen führte die Reaktion mit den benzanillierten Derivaten **Zr2a** und **Hf2a** ausschließlich zu den dimeren Alkoxidkomplexen **Zr10** und **Hf10**, welche durch Abspaltung des Indenderivats **30** gebildet werden (Abbildung 4-5).

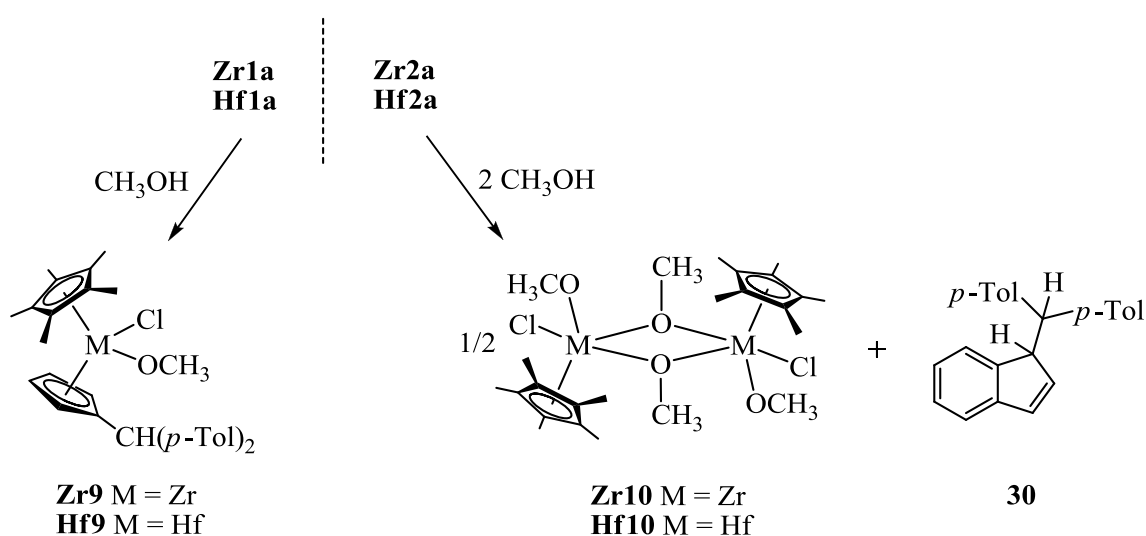


Abbildung 4-5: Ausbildung von einkernigen bzw. zweikernigen Alkoxidkomplexen des Zirkoniums und Hafniums.

Untersuchungen zur Reaktivität des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes **Zr4a** gegenüber primären und sekundären Aminen zeigten, dass unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie des Amins ausschließlich ein spezifisches Produkt gebildet wird. Im Hinblick darauf konnten die Bis(amido)zirconocene **Zr15a-b** und **Zr16a-b** isoliert werden, während unter Verwendung des sterisch anspruchsvollen Dicyclohexylamins der Monoamidozirconiumkomplex **Zr17** entstand (Abbildung 4-6).

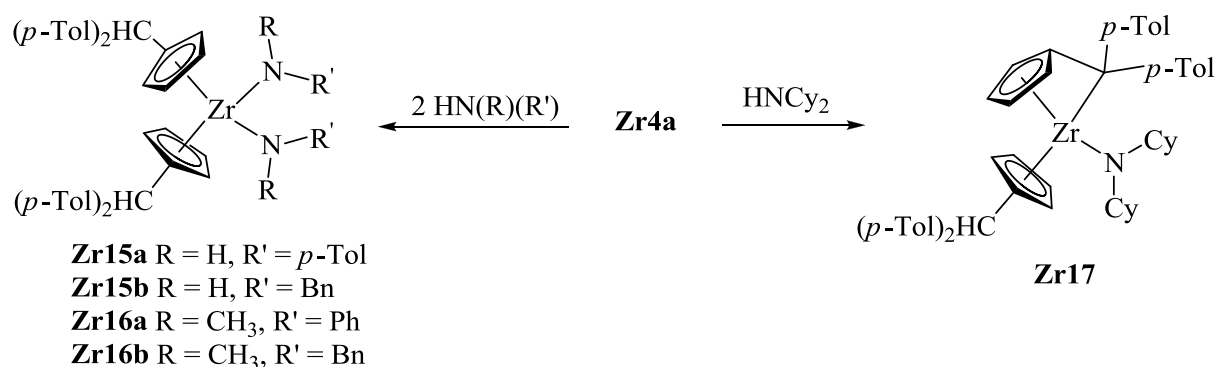


Abbildung 4-6: Umsetzung des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes **Zr4a** mit primären und sekundären Aminen.

Des Weiteren wurden Untersuchungen zur Reaktion des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes **Zr4a** mit polaren C–X-Mehrfachbindungen (X = N, O) unternommen. So führte die 1,2-Insertion der C–X-Einheit von *p*-Chlorbenzonitril, 2-Methyl-1-pyrrolin bzw. Benzophenon in die Zr–C_{exo} Bindung von **Zr4a** zur Generierung der chiralen σ,π -Bis(chelat)zirconiumkomplexe **Zr19**, **Zr20** und **Zr22** (Abbildung 4-7).

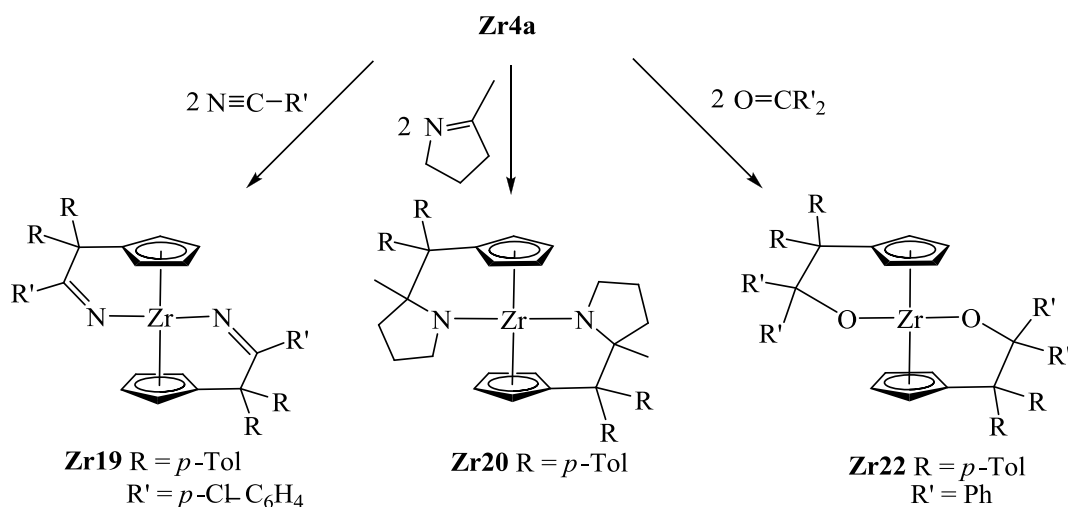


Abbildung 4-7: Umsetzung des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes **Zr4a** mit *p*-Chlorbenzonitril, 2-Methyl-1-pyrrolin und Benzophenon.

Verbindung **Zr20** weist zusätzlich zu dem stereogenen Zentrum am Zirkonium ein Chiralitätszentrum an dem quartären Kohlenstoffatom des *N*-Heterocyclus auf. Die Molekülstruktur zeigt, dass die Verbindung als Enantiomerenpaar in der Konfiguration (R,R,R) und (S,S,S) vorliegt. Auch NMR spektroskopische Untersuchungen belegen, dass die Synthese von **Zr20** stereospezifisch verläuft. Die neugeknüpfte C–C Bindung in den Insertionsprodukten **Zr19** (1.58 Å), **Zr20** (1.60 Å) und **Zr22** (1.63 Å) ist gegenüber einer typischen C–C Einfachbindung, aufgrund der hohen Ringspannung im Zirconacyclus, deutlich verlängert. Die Labilität dieser Bindung wird deutlich am Beispiel von Komplex **Zr22**. Mittels NMR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass in Lösung der C–C Bindungsbruch der neugeknüpften Bindung erfolgt. Dies führt zur dativen Koordination des Benzophenons und zur Ausbildung eines η^6 -koordinierten Pentafulvenliganden.

Darüber hinaus wurden die Benzofulvenmetallkomplexe **Zr2a** und **Hf2a** mit *p*-Chlorbenzonitril umgesetzt unter Ausbildung der *N*- σ,π -Chelatkomplexe **Zr18** und **Hf18** (Abbildung 4-8). Die Reaktion von **Zr1a** mit Benzophenon führt zum Insertionsprodukt **Zr21**, welches ebenso wie **Zr22** eine extrem lange neugeknüpfte C–C Bindung aufweist (1.64 Å). In Lösung wird die Instabilität dieser Bindung erneut deutlich, da wiederum der Bindungsbruch unter Ausbildung von **Zr21a** erfolgt.

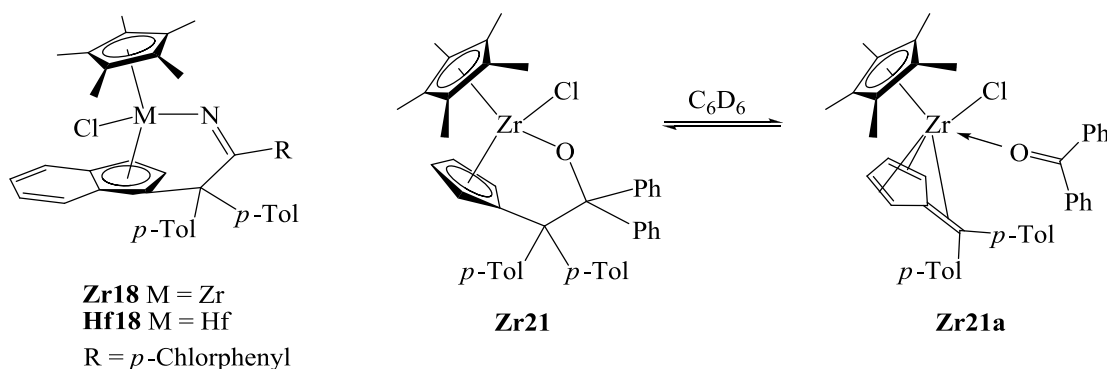


Abbildung 4-8: *N*- σ,π -Chelatmetallkomplexe **Zr18** und **Hf18** sowie *O*- σ,π -Chelatmetallkomplex **Zr21** im Gleichgewicht mit **Zr21a**.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass der Bis(pentafulven)zirkoniumkomplex ebenfalls Reaktivität gegenüber Substraten mit unpolaren Bindungen aufweist. Somit war es erfolgreich gelungen **Zr4a-b** zur Aktivierung des molekularen Wasserstoffs unter milden Bedingungen einzusetzen. Dabei wurden die zweikernigen Dihydridkomplexe **Zr23a-b** isoliert, welche unerwarteter Weise noch einen intakten Fulvenliganden pro Zirkoniumatom besitzen (Abbildung 4-9). Die Daten der Röntgenstrukturanalyse sprechen für eine stärkere

Zr-C_{exo}(Fv) π -Rückbindung in den Zirkoniumhydridkomplexen als im Bis(pentafulven)zirkoniumkomplex **Zr4a** und somit für einen höheren dianionischen Bindungscharakter des Fulvenliganden.

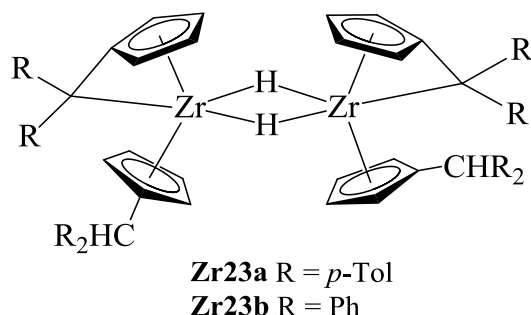


Abbildung 4-9: Dinukleare Zirkoniumhydridkomplexe.

Zudem konnte durch die Umsetzung von Cp₂Hf(*n*-Bu)₂ mit 6,6-Di-*p*-tolylfulven der Bis(cyclopentadienyl)pentafulvenhafniumkomplex (**Hf24**) isoliert werden, welcher formal 20 Valenzelektronen besitzt (Abbildung 4-10). Der analoge Zirkoniumkomplex Cp₂Zr[C₅H₄=C(*p*-Tol)₂] (**15b**) kann laut theoretischen Berechnungen als 18 Valenzelektronenkomplex aufgefasst werden. Die hohen strukturellen Ähnlichkeiten der analogen Verbindungen sprechen dafür, dass **Hf24** ebenfalls als 18 Valenzelektronenkomplex betrachtet werden kann. Die Bindungssituation des Pentafulvenliganden in **Hf24** kann am besten durch die dianionische Grenzstruktur **G** beschrieben werden, mit einem geringen Beitrag des trimethylenmethanartigen $\eta^4:\eta^2$ Koordinationsmodus **H**.

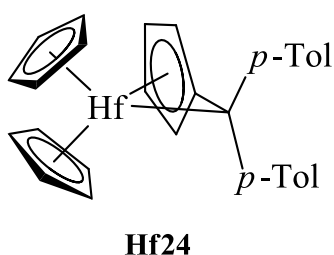


Abbildung 4-10: Bis(cyclopentadienyl)pentafulvenhafniumkomplex (**Hf24**).

Während die Chemie der Bis(pentafulven)titan Komplexe und deren Folgereaktionen in stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen vielfältig untersucht wurden, konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals Erkenntnisse zur homologen Zirkoniumchemie vorgestellt werden. In Analogie zum leichteren Homolog Titan wurde eine Vielzahl an Funktionalisierungen der Zr-C_{exo} Bindung erhalten. Grundsätzlich tendieren die

Pentafulvenzirconiumkomplexe zur Ausbildung höherer Koordinationszahlen, was sich unter anderem in der Bildung mehrfach funktionalisierter Derivate niederschlägt.

Aufgrund der Vielfalt der möglichen Folgereaktionen der Pentafulvenmetallkomplexe sollten in Zukunft einige Teilbereiche genauer betrachtet werden. In diesem Zusammenhang sind im Speziellen die Bis(pentafulven)zirconiumkomplexe **Zr4a-b** und die Zirconiumhydridkomplexe **Zr23a-b** hinsichtlich deren Einsatzes in C–H-, Si–H-, C–F- und N₂-Aktivierungsreaktionen interessant.

5. Experimenteller Teil

5.1 Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Für alle Reaktionen wurde die Schlenktechnik bei 200 mbar Stickstoffüberdruck angewendet. Die Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrmals im Hochvakuum ausgeheizt und mit Schutzgas gespült. Feststoffe wurden in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre eingewogen und abgefüllt. Flüssigkeiten wurden durch ein Septum mittels einer Einwegspritze oder einer Teflonkanüle überführt.

Die verwendeten halogenfreien Lösungsmittel wurden über eine Natrium bzw. Natrium/Kalium-Legierung und Benzophenon unter Stickstoffschutzgas getrocknet und destilliert. Chlorierte Lösungsmittel wurden unter Schutzgas mit Calciumhydrid getrocknet und destilliert.

Die Ausgangskemikalien wurden über den Chemikalienhandel erworben oder über die in 5.3.1 beschriebenen Synthesewege hergestellt.

5.2 Verwendete Analysemethoden und Geräte

5.2.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden mit einem *Bruker 500 AVANCE* bzw. *Bruker 500 AVANCE III* Spektrometer (Messfrequenzen: ^1H -NMR: 500.1 MHz, ^{13}C -NMR: 125.8 MHz, ^{15}N -NMR: 50.8 MHz) aufgenommen. Das Signal der Restprotonen des jeweiligen Lösungsmittels (^1H -NMR) bzw. das der Kohlenstoffatome des deuterierten Lösungsmittels (^{13}C -NMR) wurde als interner Standard verwendet. Die Verschiebungen werden gegen TMS ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Die chemischen Verschiebungen im ^{15}N -NMR werden mit Nitromethan als externer Standard (378.9 ppm) angegeben. Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale in den jeweiligen Verbindungen erfolgte mittels der ^1H - und H,H-COSY-Daten. Für die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale wurden neben den ^{13}C -, auch C,H-COSY-NMR-Experimente durchgeführt. Im Einzelfall wurden Signalzuordnungen durch *J*-modulierte Spin-echo-Experimente unterstützt. Die Signalmultiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett.

5.2.2 Massenspektrometrie (MS)

Die MS-Spektren wurden an einem *Finnigan MAT 95* gemessen, wobei die Methoden der Elektronenstoß- (EI) und der chemischen Ionisation (CI) verwendet wurden. Die Proben wurden als Feststoff zugeführt, wobei luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen in einer Handschuhbox in Messtiegel gefüllt und bis zur Vermessung unter Luftausschluss aufbewahrt wurden. Aufgeführt werden nur charakteristische Signale mit deren Masse/Ladungsverhältnis als dimensionslose Zahlen.

5.2.3 Röntgenstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle wurden mit Hilfe eines Inertöls an einer Kapillarnadel befestigt und mit Stickstoff auf 120 K gekühlt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem *STOE-IPDS Diffraktometer* oder einem *Bruker AXS X8 Apex II Diffraktometer* mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) als Röntgenquelle. Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden (SHELXS-97/SHELXS-2013), die Verfeinerung gegen F^2 . Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung der jeweiligen Verbindungen befinden sich im kristallographischen Anhang (Kap. 6).

5.2.4 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunktbestimmungen wurden an dem Gerät „Mel-Temp“ der Firma *Laboratory Devices*, Cambridge, durchgeführt. Alle Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen bestimmt und sind nicht korrigiert.

5.2.5 IR-Spektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden auf einem *Bruker Tensor 27* mit *MKII Golden Gate Signal Reflection* Diamant ATR-System (ATR: „attenuated total reflection“) direkt vom Feststoff vermessen. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden in einer Glovebox direkt auf den Diamanten der ATR-Einheit aufgebracht. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} angegeben. Die verwendeten Abkürzungen bei der Auswertung bedeuten: s = stark, m = mittel-stark, w = schwach.

5.3 Arbeitsvorschriften

5.3.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Darstellung von 6,6-Di-*p*-tolylfulven (Fv1a)¹⁶⁰

Darstellung aus Cyclopentadien und 4,4'-Dimethylbenzophenon in Ethanol mit Natriumethanolat als Base.

Darstellung von Diphenylfulven (Fv1b)¹⁶¹

Darstellung aus Cyclopentadien und Benzophenon in Ethanol mit Natriumethanolat als Base.

Darstellung von Adamantylidenfulven (Fv1c)^{162,163}

Darstellung aus Cyclopentadien und 2-Adamantanon in Methanol mit Pyrrolidin als Base.

Darstellung von 10,10-Di-*p*-tolylbenzofulven (Fv2a)⁹⁴

Darstellung aus Inden und 4,4'-Dimethylbenzophenon in THF mit *n*-Butyllithium als Base.

Darstellung von Diphenylbenzofulven (Fv2b)¹⁶¹

Darstellung aus Inden und Benzophenon in THF mit *n*-Butyllithium als Base.

Darstellung von Adamantylidenbenzofulven (Fv2c)⁴⁶

Darstellung aus Inden und 2-Adamantanon in THF mit *n*-Butyllithium als Base.

Darstellung von Di-*n*-butylhafnocen (Cp₂Hf(*n*-Bu)₂) (40)¹⁵⁹

Darstellung aus Cp₂HfCl₂ und *n*-Butyllithium in *n*-Hexan.

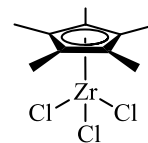
Darstellung von Pentamethylcyclopentadienyllithium Cp*Li¹⁶⁴

Darstellung aus Cp*H und *n*-Butyllithium.

Darstellung von η^5 -Pentamethylcyclopentadienylzirconiumtrichlorid Cp^*ZrCl_3 (ZrI**)**

Die Darstellung erfolgt nach einer literaturbekannten Synthese.⁹⁶

In einen Schlenkkolben mit Rückflusskühler werden unter Schutzgas 15 g (64.37 mmol) ZrCl_4 , 8.71 g (61.23 mmol) Cp^*Li und 200 ml Toluol gegeben. Die resultierende Suspension wird 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt bei 160 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimiert. Schließlich wird der erhaltene Feststoff dreimal mit je 20 ml Toluol gewaschen und der hellgelbe Rückstand im Hochvakuum bis zur Trockene eingengt.



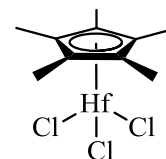
Ausbeute: 14.21 g (70%)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) [ppm]: $\delta = 2.16$ (s, Cp^*).

Darstellung von η^5 -Pentamethylcyclopentadienylhafniumtrichlorid Cp^*HfCl_3 (HfI**)**

Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthese.⁹⁵

Analog der Arbeitsvorschrift von Verbindung **ZrI** wird aus der Umsetzung von 14.9 g (46.5 mmol) HfCl_4 und 7.17 g (50.4 mmol) Cp^*Li in 200 ml Toluol **HfI** als farbloser Feststoff isoliert. Sublimation bei 140 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar



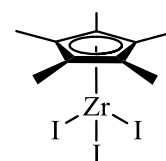
Ausbeute: 10 g (51 %)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) [ppm]: $\delta = 2.28$ (s, Cp^*).

Darstellung von η^5 -Pentamethylcyclopentadienylzirconiumtriiodid Cp^*ZrI_3 (ZrII**)**

Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthese.⁹⁹

In einen Schlenkkolben werden unter Schutzgas 1.17 g (3.52 mmol) Cp^*ZrCl_3 und 1.38 g (3.52 mmol) BI_3 vorgelegt und bei -78 °C in 40 ml Toluol aufgenommen. Die resultierende orange Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Zu



dem Rückstand werden 20 ml *n*-Hexan gegeben und die entstehende Suspension eine Stunde gerührt, welche schließlich über eine Isolierfritte filtriert wird. Der gelbe Feststoff wird mit 15 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.85 g (86%)

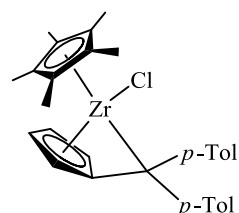
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) [ppm]: $\delta = 2.38$ (s, Cp^*).

5.3.2 Einzelbeschreibungen der Versuche

Darstellung von Zr1a

Reduktion mit Magnesium:

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 1.2 g (3.606 mmol) Cp^*ZrCl_3 , 930 mg (3.606 mmol) 6,6-Di-*p*-tolylfulven und 87.6 mg (3.606 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt und mit 45 ml THF versetzt. Der Ansatz wird bis zum Verbrauch des Magnesiums gerührt (24 Stunden). Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der



Rückstand in 45 ml *n*-Hexan aufgenommen. Zur Abtrennung des Magnesiumchlorids wird die Reaktionslösung mittels einer Teflonkanüle über eine P4-Fritte (Celite) filtriert. Die Lösung wird im Hochvakuum bis zur Trockene eingengt und **Zr1a** als rot-violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.6 g (86 %) Schmelzpunkt: 145 °C

Reduktion mit Natriumamalgam:

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 2 g (6.01 mmol) Cp^*ZrCl_3 , 1.55 g (6.01 mmol) 6,6-Di-*p*-tolylfulven und 1.381 g (12.02 mmol) Natriumamalgam (20% Na) vorgelegt und mit 100 ml THF versetzt. Der Ansatz wird über Nacht unter Schutzgas gerührt, hierbei ändert sich die Farbe der Lösung von orange nach rot. Anschließend wird zur Abtrennung des entstandenen Quecksilbers und Natriumchlorids die Reaktionslösung mittels einer Teflonkanüle über eine P4-Fritte (Celite) filtriert. Die Lösung wird im Hochvakuum bis zur Trockene eingengt und **Zr1a** als rot-violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.7 g (88 %)

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 1.68 (s, 15H, $(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$), 2.04 (s, 3H, CH_3), 2.17 (s, 3H, CH_3), 4.68 (m, 1H, C_5H_4), 5.24 (m, 1H, C_5H_4), 5.33 (m, 1H, C_5H_4), 6.11 (m, 1H, C_5H_4), 6.95 (m, 4H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.19 (d, J = 7.43 Hz, 2H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.45 (d, J = 7.87 Hz, 2H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$).

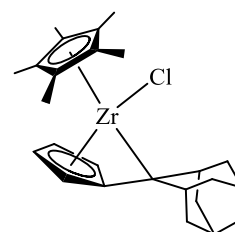
^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 11.6 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 20.9 (CH_3), 21.0 (CH_3), 109.9 (C_{exo}), 111.1 (C_5H_4), 114.1 (C_5H_4), 117.4 (C_5H_4), 118.8 (C_5H_4), 120.9 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 126.9 (*ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 128.5 (*meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 129.6 (*meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 130.1 (C_{ipso}), 133.1 (*ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 133.9 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 136.3 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 141.6 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_{\text{exo}}$), 142.1 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_{\text{exo}}$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 518 (60) $[\text{M}]^+$, 384 (56) $[\text{M} - \text{Cp}^*]^+$, 291 (23) $[\text{M} - \text{Cp}^* - (p\text{-Tol})]^+$, 259 (19) $[(p\text{-Tol})_2\text{Fv} + \text{H}]^+$, 135 (6) $[\text{Cp}^*]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2914 (w), 2862 (w), 1508 (m), 1447 (m), 1378 (m), 1261 (w), 1185 (w), 1110 (m), 1022 (m), 806 (s), 763 (s), 746 (m), 685 (m), 596 (s).

Darstellung von Zr1b

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 1 g (3.0 mmol) Cp^*ZrCl_3 , 596 mg (3.0 mmol) Adamantylidenfulven und 691 mg (6.0 mmol) Natriumamalgam (20% Na) vorgelegt und mit 70 ml THF versetzt. Der Ansatz wird über Nacht unter Schutzgas gerührt, hierbei ändert sich die Farbe der Lösung von gelb nach rot-violett. Anschließend



wird zur Abtrennung des entstandenen Quecksilbers und Natriumchlorids die Reaktionslösung mittels einer Teflonkanüle über eine P4-Fritte (Celite) filtriert. Die Lösung wird im Hochvakuum bis zur Trockene eingengt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die Lösung wird filtriert und bei 0 °C gelagert. **Zr1b** fällt in Form von violetten Kristallen aus und kann schließlich abgetrennt und getrocknet werden.

Ausbeute: 546 mg (39%) Schmelzpunkt: 144 °C

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 1.78 (s, 15H, $(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$), 3.72 (m, 1H, C_5H_4), 5.26 (m, 1H, C_5H_4), 5.58 (m, 1H, C_5H_4), 6.07 (m, 1H, C_5H_4), 1.52-2.47 (m, 14H, Adamantyl-H)

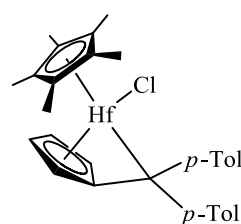
^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 12.3 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 29.3, 30.2, 33.6, 36.0 (Adamantyl-CH), 39.0, 39.1, 39.2, 43.1, 45.7 (Adamantyl- CH_2), 111.3 (C_5H_4), 113.6 (C_{exo}), 115.4 (C_5H_4), 116.0 (C_5H_4), 116.9 (C_5H_4), 120.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 131.7 (C_{ipso})

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 458 (100) $[\text{M}]^+$, 199 (17) $[\text{AdFv} + \text{H}]^+$, 135 (99) $[\text{Cp}^*]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2901 (s), 2847 (m), 1488 (w), 1448 (m), 1377 (m), 1261 (m), 1098 (m), 1060 (m), 1023 (m), 947 (w), 852 (w), 802 (s), 744 (m), 760 (m), 685(s).

Darstellung von Hf1a

Analog der Arbeitsvorschrift von **Zr1a** wird aus 1.2 g (2.86 mmol) Cp^*HfCl_3 , 737 mg (2.86 mmol) 6,6-Di-*p*-tolylfulven und 657 mg (5.71 mmol) Natriumamalgam (20% Na) **Hf1a** als orangener Feststoff isoliert.



Ausbeute: 1.34 g (77%) Schmelzpunkt: 153 °C

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 1.72 (s, 15H, ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.07 (s, 3H, CH_3), 2.22 (s, 3H, CH_3), 4.68 (m, 1H, C_5H_4), 5.33 (m, 2H, C_5H_4), 5.99 (m, 1H, C_5H_4), 6.98 (m, 4H, *meta*- C_6H_4 - CH_3), 7.38 (d, J = 7.68 Hz, 2H, *ortho*- C_6H_4 - CH_3), 7.47 (d, J = 8.18 Hz, 2H, *ortho*- C_6H_4 - CH_3).

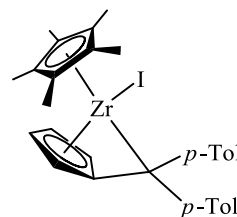
^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 11.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 20.9 (CH_3), 21.1 (CH_3), 109.5 (C_5H_4), 113.8 (C_5H_4), 114.0 (C_{exo}), 117.0 (C_5H_4), 117.5 (C_5H_4), 119.4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 126.8 (C_{ipso}), 127.5 (*ortho*- C_6H_4 - CH_3), 128.2 (*meta*- C_6H_4 - CH_3), 129.2 (*meta*- C_6H_4 - CH_3), 134.0 (*i*- C_6H_4 - CH_3), 134.2 (*ortho*- C_6H_4 - CH_3), 135.9 (*i*- C_6H_4 - CH_3), 141.9 (*i*- C_6H_4 - C_{exo}), 143.3 (*i*- C_6H_4 - C_{exo}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 608 (100) $[\text{M}]^+$, 474 (51) $[\text{M} - \text{Cp}^* + \text{H}]^+$, 381 (26) $[\text{M} - \text{Cp}^* - p\text{-Tol}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2961 (w), 1699 (w), 1652 (w), 1559 (w), 1509 (m), 1148 (w), 1377 (w), 1261 (w), 1182 (w), 1109 (w), 1021 (m), 807 (s), 763 (s), 722 (s), 575 (s).

Darstellung von Zr3

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 500 mg (0.824 mmol) Cp*ZrI₃, 213 mg (0.824 mmol) 6,6-Di-*p*-tolylfulven und 189 mg (1.65 mmol) Natriumamalgam (20% Na) vorgelegt und mit 20 ml THF versetzt. Der Ansatz wird über Nacht unter Schutzgas gerührt, hierbei ändert sich die Farbe der Lösung von orange nach rot-violett. Die Reaktionslösung wird im Hochvakuum bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Anschließend wird zur Abtrennung des entstandenen Quecksilbers und Natriumiodids die Lösung mittels einer Teflonkanüle über eine P4(Celite)/P5-Frittenkombination filtriert und der Rückstand mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen. Durch Lagerung der Lösung bei 0 °C, kann **Zr3** in Form von rot-violetten Kristallen isoliert werden.



Ausbeute: 321 mg (64 %) Schmelzpunkt: 167 °C

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 1.72 (s, 15H, (C₅(CH₃)₅), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.16 (s, 3H, CH₃), 4.60 (m, 1H, C₅H₄), 4.91 (m, 1H, C₅H₄), 5.78 (m, 1H, C₅H₄), 6.42 (m, 1H, C₅H₄), 6.93 (m, 4H, *meta*-C₆H₄-CH₃), 7.05 (d, *J* = 7.54 Hz, 2H, *ortho*-C₆H₄-CH₃), 7.40 (d, *J* = 7.97 Hz, 2H, *ortho*-C₆H₄-CH₃).

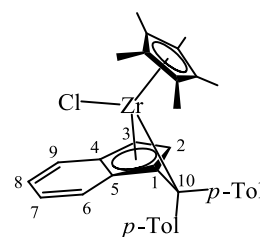
¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 13.1 (C₅(CH₃)₅), 21.3 (CH₃), 21.4 (CH₃), 111.4 (C_{exo}), 111.4 (C₅H₄), 113.5 (C₅H₄), 116.4 (C₅H₄), 120.2 (C₅H₄), 121.7 (C₅(CH₃)₅), 127.1 (*ortho*-C₆H₄-CH₃), 128.8 (*meta*-C₆H₄-CH₃), 129.4 (C_{ipso}), 130.2 (*meta*-C₆H₄-CH₃), 132.8 (*ortho*-C₆H₄-CH₃), 134.5 (*i*-C₆H₄-CH₃), 137.3 (*i*-C₆H₄-CH₃), 140.5 (*i*-C₆H₄-C_{exo}), 141.6 (*i*-C₆H₄-C_{exo}).

MS (CI, *i*-Butan): *m/z* (%) = 611 (10) [M + H]⁺, 261 (100) [(*p*-Tol)₂Fv + 3H]⁺, 137 (18) [Cp* + 2H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2950 (w), 2913(w), 2861(w), 1507 (m), 1446 (m), 1378 (m), 1110 (w), 1021 (m), 808 (s), 791 (m), 763 (m), 743 (m), 670 (s), 600 (m), 575 (s).

Darstellung von Zr2a

Analog der Arbeitsvorschrift von **Zr1a** wird aus 1 g (3.0 mmol) Cp^*ZrCl_3 , 926 mg (3.0 mmol) 10,10-Di-*p*-tolylbenzofulven und 691 mg (6.0 mmol) Natriumamalgam (20% Na) **Zr2a** als roter Feststoff isoliert.



Ausbeute: 1.26 g (74 %) Schmelzpunkt: 148 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 1.68 (s, 15H, $(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$), 2.10 (s, 3H, CH_3), 2.17 (s, 3H, CH_3), 4.82 (d, J = 3.04 Hz, 1H, H2), 5.60 (d, J = 2.81 Hz, 1H, H3), 6.31 (d, J = 8.81 Hz, 1H, H6), 6.53 (m, 1H, H7), 6.75 (m, 1H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 6.82 (m, 1H, H8), 6.94 (m, 3H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.02 (m, 1H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.12 (d, J = 8.48 Hz, 1H, H9), 7.48 (m, 2H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.77 (m, 1H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$).

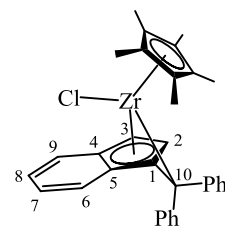
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 11.8 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 21.0 (CH_3), 21.1 (CH_3), 99.2 (C3), 110.3 (C10), 113.6 (C2), 119.5 (C4), 120.7 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 122.9 (C9), 124.9 (C7), 127.2 (C5), 128.5 (*meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 128.5 (C8), 129.7 (C6), 130.1 (*meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 134.0 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 134.3 (C1), 134.6 (*ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 135.7 (*ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 136.5 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 143.7 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C10}$), 143.8 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C10}$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 569 (100) $[\text{M}]^+$, 434 (41) $[\text{M} - \text{Cp}^* + \text{H}]^+$, 341 (12) $[\text{M} - \text{Cp}^* - p\text{-Tol}]^+$, 308 (99) $[(p\text{-Tol})_2\text{BzFv}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2911 (w), 1565(w), 1509 (w), 1433 (m), 1377 (w), 1110 (w), 1021 (w), 764 (m), 573 (m).

Darstellung von Zr2b

Analog der Arbeitsvorschrift von **Zr1a** wird aus 1 g (3.005 mmol) Cp^*ZrCl_3 , 842 mg (3.005 mmol) Diphenylbenzofulven und 691 mg (6.01 mmol) Natriumamalgam (20% Na) **Zr2b** als roter Feststoff isoliert.



Ausbeute: 1.43 g (88 %) Schmelzpunkt: 150 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 1.66 (s, 15H, $(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$), 4.81 (d, J = 2.93 Hz, 1H, H2), 5.61 (d, J = 2.90 Hz, 1H, H3), 6.17 (d, J = 8.90 Hz, 1H, H6), 6.53 (m, 1H, H7), 6.82

(m, 1H, H8), 6.88 (m, 2H, C₆H₅), 7.06-7.17 (m, 6H, C₆H₅/ H9), 7.53 (m, 2H, C₆H₅), 7.83 (d, $J = 7.91$ Hz, 1H, C₆H₅).

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: $\delta = 11.7$ (C₅(CH₃)₅), 99.3 (C3), 110.4 (C10), 113.5 (C2), 119.2 (C4), 120.9 (C₅(CH₃)₅), 122.9 (C9), 124.9 (C₆H₅), 125.0 (C7), 127.1 (C₆H₅), 127.2 (C5), 127.8 (C₆H₅), 127.9 (C₆H₅), 128.5 (C8), 129.1 (C₆H₅), 129.5 (C6), 134.2 (C1), 134.8 (C₆H₅), 135.8 (C₆H₅), 146.2 (*i*-C₆H₅-C10), 146.7 (*i*-C₆H₅-C10).

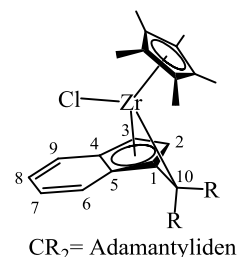
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 540 (100) [M]⁺, 406 (31) [M - Cp*+ H]⁺, 280 (41) [DiPhFv]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3026 (w), 2905 (w), 1596 (w), 1492 (w), 1449 (w), 1378 (w), 1078 (w), 1028 (w), 796 (w), 773 (w), 754 (m), 740 (m), 700 (s).

Darstellung von Zr2c

Reduktion mit Magnesium:

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 1 g (3.0 mmol) Cp*ZrCl₃, 746 mg (3.0 mmol) Adamantylidenbenzofulven und 73 mg (3.0 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt und mit 40 ml THF versetzt. Der Ansatz wird bis zum Verbrauch des Magnesiums gerührt (24 Stunden). Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 40 ml *n*-Hexan aufgenommen. Zur Abtrennung des Magnesiumchlorids wird die Reaktionslösung mittels einer Teflonkanüle über eine P4-Fritte (Celite) filtriert. Die Lösung wird auf etwa auf 10 ml eingengt und bei - 35 °C gelagert, wobei nach mehreren Tagen Kristalle ausfallen. Die Lösung wird dekantiert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. **Zr2c** wird in Form von braunen Kristallen erhalten.



Ausbeute: 608 mg (40 %) Schmelzpunkt: 144 °C

Reduktion mit Natriumamalgam:

Analog der Arbeitsvorschrift von **Zr1a** wird aus 300 mg (0.901 mmol) Cp*ZrCl₃, 224 mg (0.901 mmol) Adamantylidenbenzofulven und 209 mg (1.802 mmol) Natriumamalgam (20% Na) **Zr2c** als brauner Feststoff isoliert.

Ausbeute: 168 mg (37 %)

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 1.39 (m, 1H, Ad-CH), 1.79 (s, 15 H, $(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$), 1.82-1.95 (m, 6H, Ad- CH_2), 2.10 (m, 1H, Ad-CH), 2.23-2.32 (m, 1H Ad-CH/2H Ad- CH_2), 2.72 (m, 1H, Ad CH_2), 2.82 (m, 1H, Ad- CH_2), 2.91 (m, 1H, Ad-CH), 3.74 (d, J = 2.94 Hz, 1H, H2), 5.59 (d, J = 2.84 Hz, 1H, H3), 6.83 (m, 2H, H7/H8), 7.11 (m, 1H, H9), 7.64 (m, 1H, H6).

^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 12.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 29.1, 30.3, 34.4, 37.5 (Adamantyl-CH), 38.9, 39.0, 39.2, 44.2, 46.0 (Adamantyl- CH_2), 101.4 (C3), 114.9 (C10), 115.5 (C2), 120.4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 121.3 (C4), 123.0 (C9), 124.8 (C8), *, 127.9 (C7), 130.4 (C6), 134.5 (C1).

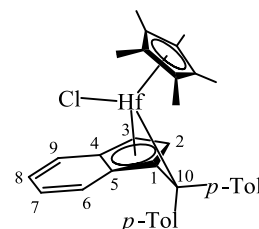
*Signal von C5 liegt unter dem Lösungsmittel.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 508 (100) $[\text{M}]^+$, 248 (91) $[\text{AdBzFv}]^+$, 135 (6) $[\text{Cp}^*]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2900 (m), 2845 (m), 1444 (w), 1376 (w), 1346 (w), 1098 (w), 1020 (w), 955 (w), 833 (w), 755 (m), 764 (m), 744 (w).

Darstellung von Hf2a

Analog der Arbeitsvorschrift von **Zr1a** wird aus 500 mg (1.19 mmol) Cp^*HfCl_3 , 367 mg (1.19 mmol) 10,10-Di-*p*-tolylbenzofulven und 274 mg (2.38 mmol) Natriumamalgam (20% Na) **Hf2a** als roter Feststoff isoliert.



Ausbeute: 633 mg (81%) Schmelzpunkt: 150 °C

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 1.72 (s, 15H, $(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$), 2.11 (s, 3H, CH_3), 2.22 (s, 3H, CH_3), 4.84 (d, J = 2.83 Hz, 1H, H2), 5.67 (d, J = 2.70 Hz, 1H, H3), 6.42 (d, J = 8.87 Hz, 1H, H6), 6.53 (m, 1H, H7), 6.81 (m, 1H, H8), 6.97 (m, 4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.04 (d, J = 7.89 Hz, 1H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.11 (d, J = 8.47 Hz, 1H, H9), 7.47 (m, 2H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.86 (d, J = 7.85 Hz, 1H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$).

^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 11.9 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 21.2 (CH_3), 21.5 (CH_3), 98.7 (C3), 112.3 (C2), 115.0 (C10), 115.3 (C4), 119.6 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 123.0 (C9), 125.3 (C7), 128.5 (C_6H_4), *, 128.7 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 128.8 (C8), 130.1 (C6), 130.3 (*meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 133.7

(C1), 134.5 (*i*-C₆H₄-CH₃), 135.8 (C₆H₄-CH₃), 136.4 (*i*-C₆H₄-CH₃), 137.1 (*ortho*-C₆H₄-CH₃), 144.1 (*i*-C₆H₄-C10), 144.9 (*i*-C₆H₄-C10).

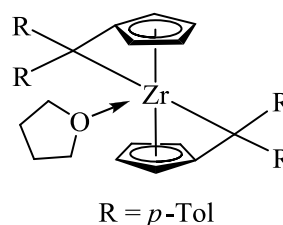
* Signal von C5 liegt unter dem Lösungsmittel.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 658 (29) [M]⁺, 311 (100) [(*p*Tol)₂BzFv + 3H]⁺, 309 (28) [(*p*Tol)₂BzFv + H]⁺

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2971 (w), 2909(w), 1505 (m), 1447 (m), 1377 (m), 1304 (w), 1260 (w), 1109 (m), 1066 (m), 1021 (m), 809 (s), 795 (m), 741 (m), 698 (m), 651 (m), 573 (s).

Darstellung von Zr4a

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 3.2 g (13.7 mmol) frisch sublimiertes ZrCl₄ (170 °C, 1*10⁻³ mbar), 7.09 g (27.5 mmol) 6,6-Di-*p*-tolylfulven und 6.31 g (54.9 mmol) Natriumamalgam (20% Na) vorgelegt und mit 125 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird zwei Tage gerührt. Anschließend wird zur Abtrennung des entstandenen Quecksilbers und Natriumchlorids die rote Reaktionslösung mittels einer Teflonkanüle über eine P4-Fritte (Celite) filtriert. Die Lösung wird im Hochvakuum bis zur Trockene eingengt und das erhaltene Rohprodukt mit 100 ml Pentan über Sand bei 55 °C extrahiert. Schließlich wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und **Zr4a** als roter Feststoff erhalten.



Ausbeute: 4.4 g (47 %) Schmelzpunkt: 154 °C (Zers.)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 0.42 (m, 2H, CH₂-THF), 0.62 (m, 2H, CH₂-THF), 2.11 (s, 6H, CH₃), 2.23 (s, 6H, CH₃), 2.53 (m, 2H, CH₂-THF), 2.96 (m, 2H, CH₂-THF), 4.17 (m, 2H, C₅H₄), 4.39 (m, 2H, C₅H₄), 5.72 (m, 2H, C₅H₄), 6.43 (m, 2H, C₅H₄), 6.84 (d, J = 7.46 Hz, 4H, *meta*-C₆H₄-CH₃), 7.04 (d, J = 7.41 Hz, 4H, *meta*-C₆H₄-CH₃), 7.51 (d, J = 7.88 Hz, 4H, *ortho*-C₆H₄-CH₃), 7.63 (d, J = 7.26 Hz, 4H, *ortho*-C₆H₄-CH₃).

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 21.2 (CH₃), 21.5 (CH₃), 25.6 (CH₂-THF), 76.1 (CH₂-THF), 92.2 (C₅H₄), 99.1 (C₅H₄), 102.6 (C₅H₄), 103.4 (C_{exo}), 114.7 (C₅H₄), 127.1 (*ortho*-C₆H₄-CH₃), 128.8 (*meta*-C₆H₄-CH₃), 128.9 (*meta*-C₆H₄-CH₃), 129.2 (C_{ipso}), 132.0

(*i*-C₆H₄-CH₃), 133.1 (*ortho*-C₆H₄-CH₃), 134.3 (*i*-C₆H₄-CH₃), 144.1 (*i*-C₆H₄-C_{exo}), 145.0 (*i*-C₆H₄-C_{exo}).

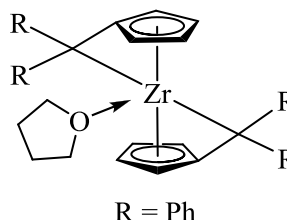
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 606 (100) [M - THF]⁺, 515 (6) [M - THF - *p*-Tol]⁺, 438 (53) [M - THF - (*p*-Tol)₂Fv]⁺, 258 (49) [(*p*-Tol)₂Fv]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3014 (w), 2962 (w), 2917 (w), 1606 (w), 1502 (m), 1442 (m), 1289 (w), 1248 (w), 1155 (w), 1113 (w), 1040 (m), 867 (w), 790 (s), 743 (s), 675 (m), 596 (m).

Ber. für C₄₄H₄₄OZr: C 77.71, H 6.52. Gef.: C 77.47, H 6.92.

Darstellung von Zr4b

Analog der Arbeitsvorschrift von **Zr4a** wird aus 1.86 g (8.0 mmol) frisch sublimiertem ZrCl₄, 3.68 g (16.0 mmol) Diphenylfulven und 3.68 g (32.0 mmol) Natriumamalgam (20% Na) **Zr4b** als roter Feststoff isoliert.



Ausbeute: 717 mg (14 %) Schmelzpunkt: 166 °C (Zers.)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 0.35 (m, 2H, CH₂-THF), 0.54 (m, 2H, CH₂-THF), 2.38 (m, 2H, CH₂-THF), 2.82 (m, 2H, CH₂-THF), 4.13 (m, 2H, C₅H₄), 4.33 (m, 2H, C₅H₄), 5.68 (m, 2H, C₅H₄), 6.34 (m, 2H, C₅H₄), 6.76 (t, J = 7.17 Hz, 2H, *para*-C₆H₅), 6.97 (m, 4H, *meta*-C₆H₅), 7.06 (t, J = 7.30 Hz, 2H, *para*-C₆H₅), 7.21 (m, 4H, *meta*-C₆H₅), 7.56 (d, J = 7.14 Hz, 4H, *ortho*-C₆H₅), 7.66 (d, J = 7.60 Hz, 4H, *ortho*-C₆H₅).

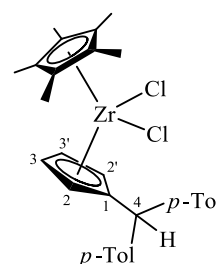
¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 25.5 (CH₂-THF), 76.1 (CH₂-THF), 92.6 (C₅H₄), 99.3 (C₅H₄), 102.7 (C₅H₄), 103.9 (C_{exo}), 115.1 (C₅H₄), 123.2 (*para*-C₆H₅), 125.4 (*para*-C₆H₅), 127.0 (*ortho*-C₆H₅), 128.1 (*meta*-C₆H₅), 128.3 (*meta*-C₆H₅), 129.0 (C_{ipso}), 133.1 (*ortho*-C₆H₅), 146.6 (*i*-C₆H₅-C_{exo}), 147.6 (*i*-C₆H₅-C_{exo}).

MS (CI, *i*-Butan): m/z (%) = 551 (62) [M + H - THF]⁺, 231 (100) [DiPhFv + H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3057 (w), 3025 (w), 1596 (w), 1490 (w), 1449 (w), 1262 (w), 1156 (w), 1053 (w), 1031 (w), 790 (m), 726 (s), 697 (s), 621 (m).

Darstellung von Zr5

In einen Schlenkkolben werden unter Schutzgas 2.0 g (3.84 mmol) **Zr1a** vorgelegt und in 25 ml THF gelöst. Nach der Zugabe von 3.84 ml (3.84 mmol) 1 molarer HCl/Et₂O-Lösung erfolgt ein Farbwechsel der Lösung von rot nach gelb. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden gerührt und danach bis zur Trockene eingeeengt. **Zr5** wird als gelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 1.89 g (88 %) Schmelzpunkt: 125 °C (Zers.)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 1.71 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.08 (s, 6H, CH₃), 5.88 (m, 2H, H2/H2'), 5.71 (m, 2H, H3/H3'), 6.12 (s, 1H, H4), 6.96 (d, J = 7.91 Hz, 4H, *meta*-C₆H₄-CH₃), 7.27 (d, J = 7.99 Hz, 4H, *ortho*-C₆H₄-CH₃).

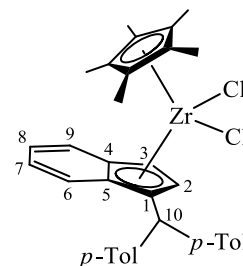
¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 12.6 (C₅(CH₃)₅), 21.3 (CH₃), 51.9 (C4), 117.1 (C2/C2'), 113.6 (C3/C3'), 124.4 (C₅(CH₃)₅), 129.7 (*meta*-C₆H₄-CH₃), 130.1 (*ortho*-C₆H₄-CH₃), 136.3 (*i*-C₆H₄-CH₃), 140.2 (C1), 142.3 (*i*-C₆H₄-C4).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 556 (2) [M]⁺, 518 (14) [M - HCl]⁺, 421 (100) [M - Cp*]⁺, 259 (7) [(*p*-Tol)₂Fv + H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2916 (w), 1509 (w), 1450 (w), 1377 (w), 1261 (w), 1186 (w), 1186 (w), 1111 (w), 1054 (w), 1022 (w), 953 (w), 850 (m), 807 (m), 764 (w), 711 (w), 669 (w), 650 (w), 576 (w).

Darstellung von Zr6a

In einen Schlenkkolben werden unter Schutzgas 1.0 g (1.75 mmol) **Zr2a** vorgelegt und in 20 ml THF gelöst. Nach der Zugabe von 1.75 ml (1.75 mmol) 1 molarer HCl/Et₂O-Lösung erfolgt ein Farbwechsel der Lösung von rot nach gelb. Die Reaktionslösung wird bis zur Trockene eingeeengt, der resultierende Rückstand mit 100 ml *n*-Hexan versetzt und heiß filtriert. Die Lösung wird bei 0 °C gelagert und **Zr6a** in Form von gelben Kristallen isoliert.



Ausbeute: 888 mg (83 %) Schmelzpunkt: 179 °C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 1.68 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.96 (s, 3H, CH_3), 2.11 (s, 3H, CH_3), 5.83 (m, 1H, H2), 5.84 (m, 1H, H3), 6.40 (s, 1H, H10), 6.76 (d, J = 7.86 Hz, 2H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 6.83 (m, 1H, H7), 6.88 (d, J = 7.99 Hz, 2H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 6.99 (d, J = 7.78 Hz, 2H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.11 (m, 1H, H8), 7.21 (m, 1H, H9), 7.45 (m, 2H *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ / 1H H6).

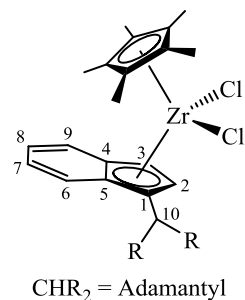
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 12.6 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 21.2 (CH_3), 21.4 (CH_3), 51.1 (C10), 97.0 (C3), 114.3 (C2), 124.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 125.5 (C6), 126.0 (C9), 126.0 (C1), 126.1 (C7), 128.3 (C8), 128.9 (*ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 129.8 (2 x *meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 130.9 (*ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 131.1 (C5), 134.4 (C4), 136.0 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 136.5 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 140.7 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C10}$), 142.8 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C10}$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 606 (39) $[\text{M}]^+$, 568 (12) $[\text{M} - \text{HCl}]^+$, 471 (76) $[\text{M} - \text{Cp}^*]^+$, 309 (14) $[\text{C}_9\text{H}_6\text{CH}(p\text{-Tol})_2]^+$, 295 (100) $[\text{M} - \text{C}_9\text{H}_6\text{CH}(p\text{-Tol})_2]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2915 (w), 2857 (s), 1509 (m), 1451(m), 1377 (m), 1112 (m), 1022 (m), 808 (s), 785 (s), 764(s), 745 (s), 669(m), 574(s).

Darstellung von Zr6b

In einen Schlenkkolben werden unter Schutzgas 227 mg (0.45 mmol) **Zr2c** vorgelegt und in 10 ml THF gelöst. Nach der Zugabe von 0.45 ml (0.45. mmol) 1 molarer HCl/Et₂O-Lösung erfolgt ein Farbwechsel der Lösung von rotbraun nach gelb. Die Reaktionslösung wird bis zur Trockene eingengt, der resultierende Rückstand mit 10 ml *n*-Hexan versetzt und heiß filtriert. Aus der Lösung kann bei RT **Zr6b** in Form von gelben Kristallen isoliert werden.



Ausbeute: 143 mg (59 %) Schmelzpunkt: 182 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 1.36 (m, 1H, Adamantyl-CH), 1.50 (m, 1H, Adamantyl-CH), 1.69-1.80 (m, 5H, Adamantyl-CH), 1.81 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.92-2.30 (m, 7H, Adamantyl-CH), 4.06 (s, 1H, H10), 5.78 (d, J = 2.86 Hz, 1H, H3), 5.95

(d, $J = 2.87$ Hz, 1H, H2), 7.04 (m, 1H, H8), 7.16 (m, 2H, H6/H7), 7.64 (d, $J = 8.63$ Hz, 1H, H9).

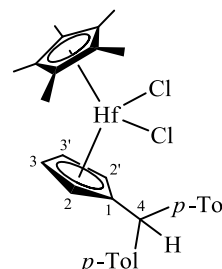
^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: $\delta = 12.9$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 28.7 (Adamantyl-CH), 28.9 (Adamantyl-CH), 32.0 (Adamantyl-CH), 32.9 (Adamantyl-CH₂), 34.1 (Adamantyl-CH), 34.4 (Adamantyl-CH₂), 38.6 (Adamantyl-CH₂), 39.7 (Adamantyl-CH₂), 40.4 (Adamantyl-CH₂), 44.7 (C10), 96.7 (C3), 112.3 (C2), 124.1 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 125.1 (C9), 125.9 (C7/C8), 126.1 (C4), 128.1 (C6), 132.3 (C5), 133.7 (C1).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 546 (43) $[\text{M}]^+$, 508 (7) $[\text{M} - \text{HCl}]^+$, 411 (3) $[\text{M} - \text{Cp}^*]^+$, 295 (98) $[\text{M} - \text{C}_9\text{H}_6\text{CH}(\text{Ad})]^+$, 250 (6) $[\text{C}_9\text{H}_6\text{CH}(\text{Ad}) + \text{H}]^+$, 135 (9) $[\text{Cp}^*]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2909 (w), 2847 (w), 1510 (w), 1450 (w), 1378 (w), 1259 (m), 1236 (m), 1185 (m), 1111 (m), 1022 (m), 982 (m), 852 (m), 807 (m), 765 (m), 738 (m), 649 (w), 622 (w), 576 (w).

Darstellung von Hf5

In einen Schlenkkolben werden unter Schutzgas 626 mg (1.03 mmol) **Hf1a** vorgelegt und in 10 ml THF gelöst. Nach der Zugabe von 1.0 ml (1.03 mmol) 1 molarer HCl/Et₂O-Lösung erfolgt ein Farbwechsel der Lösung von orange nach gelb. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden gerührt und danach bis zur Trockene eingengt. **Hf5** wird als hellgelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 536 mg (81 %) Schmelzpunkt: 121 °C

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: $\delta = 1.78$ (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.08 (s, 6H, CH_3), 5.65 (m, 2H, H3/H3'), 5.83 (m, 2H, H2/H2'), 6.15 (s, 1H, H4), 6.97 (d, $J = 7.88$ Hz, 4H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.27 (d, $J = 7.96$ Hz, 4H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$).

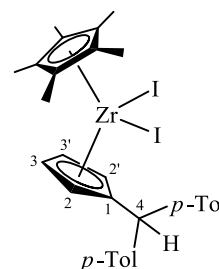
^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: $\delta = 12.4$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 21.3 (CH_3), 51.9 (C4), 112.0 (C3/C3'), 115.8 (C2/C2'), 122.3 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 129.7 (*meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 130.1 (*ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 136.2 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 138.5 (C1), 142.4 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C4}$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 644 (2) $[M]^+$, 608 (2) $[M - HCl]^+$, 509 (100) $[M - Cp^*]^+$, 259 (1) $[C_5H_4CH(p-Tol)_2]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2916 (w), 2860 (w), 1510 (m), 1450 (w), 1377 (w), 1186 (w), 1111 (w), 1054 (w), 1022 (w), 953 (w), 850 (w), 808 (s), 764 (s), 576 (m).

Darstellung von Zr7

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 500 mg (0.898 mmol) **Zr5** und 352 mg (0.898 mmol) BI_3 vorgelegt und in 20 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit 40 ml *n*-Hexan gewaschen und **Zr7** als grau-grüner Feststoff erhalten.



Ausbeute: 483 mg (73 %) Schmelzpunkt: 197 °C (Zersetzung)

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 1.81 (s, 15H, $C_5(CH_3)_5$), 2.09 (s, 6H, CH_3), 5.65 (m, 2H, H2/H2'), 6.25 (m, 2H, H3/H3'), 6.34 (s, 1H, H4), 6.98 (d, J = 7.83 Hz, 4H, *meta*- $C_6H_4-CH_3$), 7.34 (d, J = 7.96 Hz, 4H, *ortho*- $C_6H_4-CH_3$).

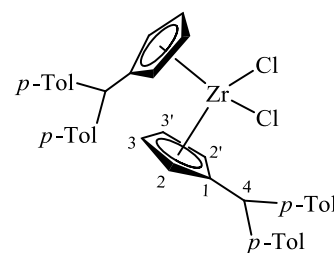
^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 15.0 ($C_5(CH_3)_5$), 21.4 (CH_3), 53.9 (C4), 112.5 (C2/C2'), 118.7 (C3/C3'), 125.3 ($C_5(CH_3)_5$), 129.8 (*meta*- $C_6H_4-CH_3$), 130.2 (*ortho*- $C_6H_4-CH_3$), 136.4 (*i*- $C_6H_4-CH_3$), 138.0 (C1), 142.4 (*i*- C_6H_4-C4).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 737 (0.3) $[M]^+$, 611 (100) $[M - I]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3020 (w), 2913 (w), 1508 (m), 1476 (m), 1448 (m), 1426 (m), 1377 (m), 1186 (w), 1112 (w), 1069 (w), 1042 (m), 1020 (m), 852 (w), 807 (s), 785 (w), 763 (s), 575 (s).

Darstellung von Zr8

In einen Schlenkkolben werden unter Schutzgas 200 mg (0.329 mmol) **Zr4a** vorgelegt und in 10 ml THF gelöst. Nach der Zugabe von 0.66 ml (0.658 mmol) 1 molarer HCl/Et₂O-Lösung erfolgt ein Farbwechsel der Lösung von rot nach gelb. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden gerührt und danach bis zur Trockene eingengt. Zu dem gelben Feststoff werden 25 ml *n*-Hexan gegeben und diese heiß filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels kann **Zr8** als gelber Feststoff isoliert werden.



Ausbeute: 172 mg (78 %) Schmelzpunkt: 125 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K) [ppm]: δ = 2.28 (s, 12H, CH₃), 5.53 (s, 2H, H4), 5.77 (m, 4H, H2/H2'), 6.01 (m, 4H, H3/H3'), 6.97 (d, *J* = 8.03 Hz, 8H, *ortho*-C₆H₄-CH₃), 7.05 (d, *J* = 7.96 Hz, 8H, *meta*-C₆H₄-CH₃).

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃, 300 K) [ppm]: δ = 21.2 (CH₃), 50.9 (C4), 115.6 (C2/C2'), 116.1 (C3/C3'), 129.0 (*ortho*-C₆H₄-CH₃), 129.3 (*ortho*-C₆H₄-CH₃), 136.4 (*i*-C₆H₄-CH₃), 137.0 (C1), 141.0 (*i*-C₆H₄-C4).

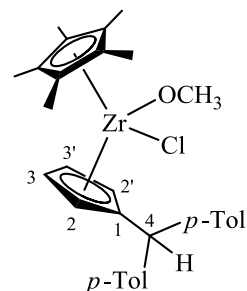
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 642 (27) [M - HCl]⁺, 421 (100) [M - C₅H₄CH(*p*-Tol)₂]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3050 (w), 3022 (m), 2947 (s), 2919 (s), 2855 (m), 1509 (s), 1453 (m), 1413 (m), 1375 (m), 1261 (w), 1109 (m), 1068 (m), 1040 (m), 1021 (m), 886 (w), 825 (s), 810 (s), 762 (s).

Ber. für C₄₀H₃₈Cl₂Zr x 0.5 C₆H₁₄: C 71.34, H 6.27. Gef.: C 71.24, H 6.15.

Darstellung von Zr9

In einen Schlenkkolben werden unter Schutzgas 350 mg (0.673 mmol) **Zr1a** vorgelegt und in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Nach der Zugabe von 0.03 ml (0.673 mmol) Methanol erfolgt ein Farbwechsel der Lösung von rot nach gelb. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden gerührt und anschließend filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels kann **Zr9** als gelber Feststoff isoliert werden.



Ausbeute: 157 mg (42 %) Schmelzpunkt: 58 °C (diffuses Schmelzverhalten.)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 1.77 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.08 (s, 3H, CH_3), 2.10 (s, 3H, CH_3), 3.61 (s, 3H, OCH_3), 5.64 (m, 1H, H_3/H_3'), 5.66 (m, 1H, H_2/H_2'), 5.74 (m, 1H, H_2/H_2'), 5.98 (m, 1H, H_3/H_3'), 6.11 (s, 1H, H_4), 6.97 (m, 4H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.29 (d, J = 7.98 Hz, 2H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.35 (d, J = 7.98 Hz, 2H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$).

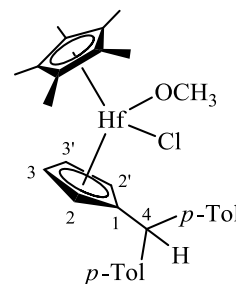
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 12.0 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 21.3 (CH_3), 51.5 (C4), 62.0 (OCH_3), 109.7 (C2/C2'), 111.5 (C2/C2'), 114.2 (C3/C3'), 115.2 (C3/C3'), 121.3 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 129.6 (*ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 130.1 (*meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 135.9 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 136.0 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 137.6 (C1), 142.8 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_4$), 143.0 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_4$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 550 (0.3) $[\text{M}]^+$, 415 (64) $[\text{M} - \text{Cp}^*]^+$, 260 (100) $[(p\text{-Tol})_2\text{Fv} + 2\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2966 (m), 2903 (m), 2807 (m), 1260 (m), 1109 (s), 1076 (s), 1051(s), 853 (w), 800 (s), 763 (m), 686 (w), 576 (w).

Darstellung von Hf9

In einen Schlenkkolben werden unter Schutzgas 250 mg (0.412 mmol) **Hf1a** vorgelegt und in 10 ml *n*-Hexan gelöst. Nach der Zugabe von 0.02 ml (0.412 mmol) Methanol erfolgt ein Farbwechsel der Lösung von orange nach gelb. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. **Hf9** wird als hellgelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 163 mg (62 %) Schmelzpunkt: 60 °C (diffuses Schmelzverhalten)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 1.81 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.08 (s, 3H, CH_3), 2.10 (s, 3H, CH_3), 3.69 (s, 3H, OCH_3), 5.59 (m, 1H, H_3/H_3'), 5.67 (m, 1H, H_2/H_2'), 5.72 (m, 1H, H_2/H_2'), 5.95 (m, 1H, H_3/H_3'), 6.09 (s, 1H, H_4), 6.97 (m, 4H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.30 (d, J = 8.08 Hz, 2H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.32 (d, J = 8.18 Hz, 2H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$).

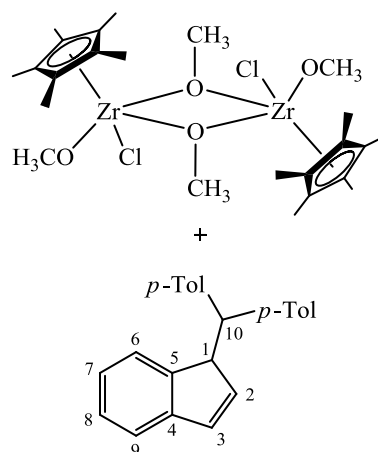
^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 11.9 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 21.3 (CH_3), 51.5 (C4), 61.3 (OCH_3), 109.8 (C2/C2'), 110.1 (C2/C2'), 112.5 (C3/C3'), 113.7 (C3/C3'), 119.7 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 129.6 (*meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 130.1 (*ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 136.0 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 136.1 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 136.8 (C1), 142.9 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C4}$), 143.0 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C4}$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 640 (1) $[\text{M}]^+$, 505 (98) $[\text{M} - \text{Cp}^*]^+$, 260 (100) $[(p\text{-Tol})_2\text{Fv} + 2\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2914 (w), 2809 (w), 1509 (w), 1447 (w), 1377 (w), 1261 (w), 1137 (m), 1110 (m), 1022 (m), 806 (s), 763 (s), 723 (m), 576 (m).

Darstellung von Zr10

In einen Schlenkkolben werden unter Schutzgas 300 mg (0.526 mmol) **Zr2a** vorgelegt und in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Nach der Zugabe von 0.043 ml (1.052 mmol) Methanol erfolgt ein Farbwechsel von rot nach gelb. Die resultierende Suspension wird zwei Stunden gerührt und anschließend über eine Isolierfritte filtriert. Aus der Mutterlauge kann bei - 30 °C ein hellgelber kristalliner Feststoff erhalten werden. Anschließend wird die Mutterlauge dekantiert und der Rückstand dreimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und bis zur Trockene eingengt. Bei dem kristallinen Feststoff handelt es sich um



die Abgangsgruppe $\text{C}_9\text{H}_7\text{CH}(p\text{-Tol})_2$ (**30**, Ausbeute: 40 mg (25 %)). Die Mutterlauge wird ebenfalls trockengezogen und **Zr10** wird als hellgelber Feststoff erhalten, der sich jedoch vom Nebenprodukt **30** nicht vollständig trennen lässt, aufgrund der guten Löslichkeit.

Zr10:

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 1.98 (s, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 3.72 (s, 6H, OCH_3), 3.95 (s, 6H, OCH_3).

30:

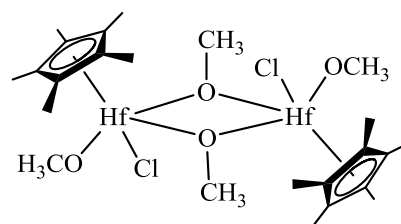
^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 2.08 (s, 3H, CH_3), 2.11 (s, 3H, CH_3), 3.67 (d, J = 10.63 Hz, 1H, H10), 4.26 (d, J = 10.61 Hz, 1H, H1), 6.35 (dd, J = 5.63 Hz, 1H, H3), 6.65 (dd, J = 5.62 Hz, 1H, H2), 6.76 (d, J = 7.55 Hz, 1H, H6), 6.90 (t, J = 7.49 Hz, 1H, H7),

6.93 (d, $J = 7.86$ Hz, 2H, *meta*-C₆H₄-CH₃), 6.98 (d, $J = 7.85$ Hz, 2H, *meta*-C₆H₄-CH₃), 7.14 (m, 5H, *ortho*-C₆H₄-CH₃/H₈), 7.24 (d, $J = 7.45$ Hz, 1H, H₉).

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: $\delta = 21.3$ (CH₃), 21.4 (CH₃), 54.2 (C10), 55.2 (C1), 121.8 (C9), 125.2 (C6), 125.2 (C7), 127.5 (C8), 128.4 (*ortho*-C₆H₄), 129.1 (*ortho*-C₆H₄), 129.8 (*meta*-C₆H₄), 129.8 (*meta*-C₆H₄), 131.9 (C2), 136.1 (*i*-C₆H₄-CH₃), 136.4 (*i*-C₆H₄-CH₃), 139.6 (C3), 142.3 (*i*-C₆H₄-C10), 142.5 (*i*-C₆H₄-C10), 145.6 (C4), 147.2 (C5).

Darstellung von Hf10

In einen Schlenkkolben werden unter Schutzgas 500 mg (0.760 mmol) **Hf2a** vorgelegt und in 12 ml *n*-Hexan gelöst. Nach der Zugabe von 0.06 ml (1.52 mmol) Methanol erfolgt ein Farbwechsel von rot nach gelb. Die resultierende Suspension wird zwei Stunden gerührt und anschließend über eine Isolierfritte filtriert. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und bis zur Trockene eingengt. **Hf10** wird als weißer Feststoff erhalten.



Ausbeute: 210 mg (67 %) Schmelzpunkt: 250 °C (Zers.)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: $\delta = 2.03$ (s, 30H, C₅(CH₃)₅), 3.72 (s, 6H, OCH₃), 4.04 (s, 6H, OCH₃).

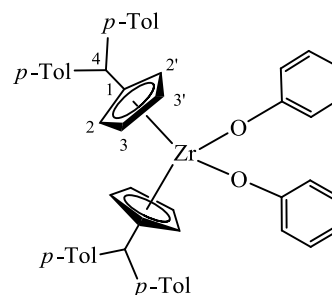
¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: $\delta = 11.4$ (C₅(CH₃)₅), 59.7 (OCH₃), 60.3 (OCH₃), 121.7 (C₅(CH₃)₅).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 687 (14) [M - Cp*]⁺, 412 (55) [Cp*HfCl(OCH₃)₂]⁺, 135 (15) [Cp*]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2917 (w), 2813 (w), 1506 (w), 1455 (w), 1380 (w), 1164 (m), 1136 (s), 1005 (m).

Darstellung von Zr11

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 300 mg (0.441 mmol) **Zr4a** und 83 mg (0.882 mmol) Phenol vorgelegt und in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die resultierende gelbe Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel bis zur Trockene eingengt. **Zr11** wird als gelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 224 mg (64%) Schmelzpunkt: 65 °C (diffuses Schmelzverhalten)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 2.07 (s, 12H, CH_3), 5.60 (s, 2H, H4), 5.81 (m, 4H, H3/H3'), 5.92 (m, 4H, H2/H2'), 6.88 (m, 14H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ /*para*- $\text{O-C}_6\text{H}_5$ /*ortho*- $\text{O-C}_6\text{H}_5$), 7.13 (d, J = 7.92 Hz, 8H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.22 (m, 4H, *meta*- $\text{O-C}_6\text{H}_5$).

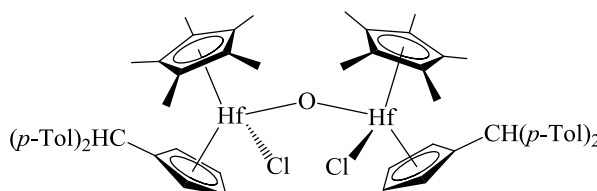
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 21.3 (CH_3), 51.2 (C4), 111.7 (C3/C3'), 113.5 (C2/C2'), 119.5 (*ortho*- $\text{O-C}_6\text{H}_5$), 120.1 (*para*- $\text{O-C}_6\text{H}_5$), 129.7 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 129.7 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 130.2 (*meta*- $\text{O-C}_6\text{H}_5$), 136.3 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 138.2 (C1), 142.4 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C4}$), 165.7 (*i*- $\text{O-C}_6\text{H}_5$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 701 (9) [$\text{M} - \text{OC}_6\text{H}_5$] $^+$, 535 (100) [$\text{M} - (\text{p-Tol})_2\text{Fv}$] $^+$, 259 (87) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{p-Tol})_2$] $^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2963 (w), 2911 (w), 1587 (m), 1509 (w), 1477 (m), 1260 (s), 1094 (m), 1020 (m), 801 (s), 755 (m).

Darstellung von Hf12

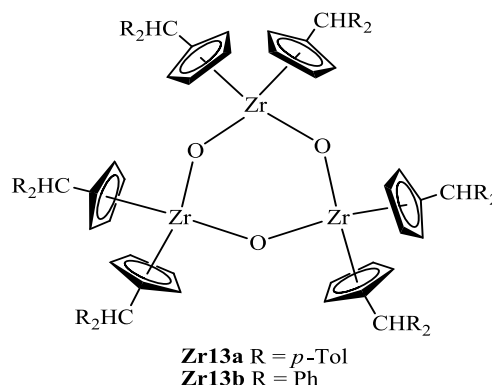
Eine *n*-Hexan Lösung von **Hf1a** wurde mit geringen Mengen von H_2O versetzt. Direkt aus der Reaktionslösung kann **Hf12** bei -20 °C in Form von gelben Kristallen isoliert werden.



Darstellung von Zr13a-b

Eine *n*-Hexan Lösung von **Zr4a** bzw. **Zr4b** wurde mit geringen Mengen von H₂O versetzt. Direkt aus der Reaktionslösung kann **Zr13a** bzw. **Zr13b** in Form von farblosen Kristallen isoliert werden.

Schmelzpunkt: 279 °C



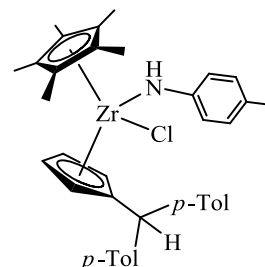
NMR-Untersuchungen waren nicht möglich, aufgrund der schlechten Löslichkeit in allen gängigen organischen Lösungsmitteln.

Zr13a: MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 259 (100) [(*p*-Tol)₂Fv + H]⁺.

Zr13a: IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3726 (w), 3630 (w), 3016 (w), 2876 (w), 1509 (m), 1039 (w), 1021(w), 791 (w), 761 (m), 717 (s), 685 (w), 646 (w), 605 (w), 574 (m).

Darstellung von Zr14

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 1.5 g (2.883 mmol) **Zr1a** und 309 mg (2.883 mmol) *p*-Methylanilin vorgelegt und in 25 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die resultierende gelbe Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und anschließend die Mutterlauge dekantiert. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **Zr14** wird als gelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 1.36 g (75 %) Schmelzpunkt: 111 °C

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 1.66 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.10 (s, 3H, CH₃), 2.16 (s, 3H, CH₃), 5.40 (m, 1H, C₅H₄), 5.69 (m, 1H, C₅H₄), 5.86 (m, 1H, C₅H₄), 5.95 (s, 1H, C_{exo}H), 6.24 (m, 1H, C₅H₄), 6.49 (s, 1H, NH), 6.90 (m, 4H, NH-C₆H₄-CH₃), 6.94 (d, J = 7.84 Hz, 2H, *meta*-C₆H₄-CH₃), 6.97 (d, J = 7.80 Hz, 2H, *meta*-C₆H₄-CH₃), 7.19 (d, J = 7.97 Hz, 2H, *ortho*-C₆H₄-CH₃), 7.34 (d, J = 7.95 Hz, 2H, *ortho*-C₆H₄-CH₃).

^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 12.18 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 21.14 (Amid- CH_3), 21.30 (CH_3), 21.34 (CH_3), 51.70 (C_{exo}), 107.49 (C_5H_4), 111.44 (C_5H_4), 111.56 (C_5H_4), 119.13 (C_5H_4), 120.72 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 121.58 (C_6H_4), 129.24 (*i*- C_6H_4 - CH_3 Amid), 129.59 (C_6H_4), 129.64 (C_6H_4), 129.70 (C_6H_4), 129.75 (C_6H_4), 130.38 (C_6H_4), 135.97 (*i*- C_6H_4 - CH_3), 136.19 (*i*- C_6H_4 - CH_3), 137.55 (C_{ipso}), 142.26 (*i*- C_6H_4 - C_{exo}), 143.91 (*i*- C_6H_4 - C_{exo}), 154.25 (*i*-NH- C_6H_4).

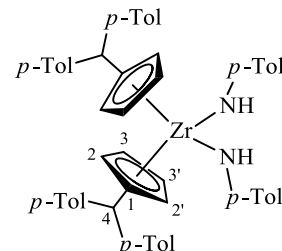
^{15}N (C_6D_6 , 51 MHz) [ppm]: δ = 191.73

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 625 (7) $[\text{M}]^+$, 519 (100) $[\text{M} - \text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3]^+$, 259 (30) $[(p\text{-Tol})_2\text{Fv} + \text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2955 (w), 2912 (w), 2862 (w), 1606 (w), 1504 (s), 1455 (w), 1426 (w), 1387 (w), 1377 (w), 1255 (s), 1213 (w), 1109 (w), 1072 (w), 1052 (w), 1028 (w), 855 (w), 837 (w), 815 (s), 763 (s), 577 (m).

Darstellung von Zr15a

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 300 mg (0.441 mmol) **Zr4a** und 94.6 mg (0.882 mmol) *p*-Methylanilin vorgelegt und in 15 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die resultierende gelbe Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend die Mutterlauge dekantiert. Der Rückstand wird zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **Zr15a** wird als gelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 350 mg (97 %) Schmelzpunkt: 139 °C

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 2.09 (s, 12H, CH_3 Toly), 2.26 (s, 6H, CH_3 Amid), 5.27 (s, 2H, H4), 5.33 (m, 4H, H3/H3'), 5.83 (m, 4H, H2/H2'), 6.24 (s, 2H, NH), 6.93 (m, 8H Toly-CH, 4 H Amid-CH), 7.04 (d, J = 8.04 Hz, 4H, Amid-CH), 7.08 (d, J = 7.90 Hz, 8H, Toly-CH).

^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 21.2 (CH_3 Amid), 21.3 (CH_3 Toly), 51.8 (C4), 110.6 (C3/C3'), 112.3 (C2/C2'), 119.5 (*ortho*- C_6H_4 Amid), 127.3 (*i*- C_6H_4 - CH_3 Amid), 129.5 (C1), 129.6 (C_6H_4 Toly), 129.7 (C_6H_4 Toly), 130.0 (*meta*- C_6H_4 Amid), 136.5 (*i*- C_6H_4 -C4), 142.5 (*i*- C_6H_4 -C4), 153.9 (*i*- C_6H_4 -NH).

^{15}N (C_6D_6 , 51 MHz) [ppm]: δ = 167.7

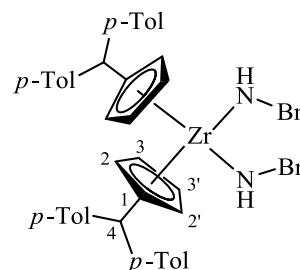
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 716 (12) [$\text{M} - p\text{-Toluidin}]^+$, 607 (44) [$\text{M} - 2 p\text{-Toluidin} - \text{H}]^+$, 260 (17) [$(p\text{-Tol})_2\text{Fv} + 2\text{H}]^+$, 107 (82) [$p\text{-Toluidin}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3220 (w), 3018 (w), 2919 (w), 2859 (w), 2361 (w), 2341 (w), 1606 (w), 1502 (m), 1488 (w), 1377 (w), 1296 (w), 1262 (m), 1250 (m), 1204 (w), 1180 (w), 1106 (w), 1042 (w), 1022 (w), 946 (w), 879 (w), 853 (w), 809 (m), 761 (w).

Ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{Zr}$: C 78.88, H 6.62, N 3.41. Gef.: C 76.39, H 6.96, N 2.98.

Darstellung von Zr15b

In einem Schlenkrohr werden 500 mg (0.735 mmol) **Zr4a** vorgelegt und in 10 ml *n*-Hexan gelöst. Zu der dunkelroten Lösung werden 157.5 mg (1.47 mmol) Benzylamin hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. **Zr15b** wird als gelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 500 mg (83 %) Schmelzpunkt: 130 °C

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 2.09 (s, 12H, CH_3 Toly), 3.78 (t, J = 8.07 Hz, 2H, NH), 4.42 (d, J = 8.07 Hz, 4H, CH_2), 5.42 (s, 2H, H4), 5.60 (m, 4H, C2/C2'), 5.67 (m, 4H, C3/C3'), 6.93 (d, J = 7.88 Hz, 8H, *meta*- C_6H_4 - CH_3), 7.10 (d, J = 8.02 Hz, 8H, *ortho*- C_6H_4 - CH_3), 7.18 (m, 2H, *para*- C_6H_5), 7.31 (t, J = 7.63 Hz, 4H, *meta*- C_6H_5), 7.36 (d, J = 7.07 Hz, 4H, *ortho*- C_6H_5).

^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 21.3 (CH_3 Toly), 52.0 (C4), 58.7 (CH_2), 108.8 (C2/C2'), 111.9 (C3/C3'), 126.8 (*para*- C_6H_5), 128.0 (*ortho*- C_6H_5), 129.0 (*meta*- C_6H_5),

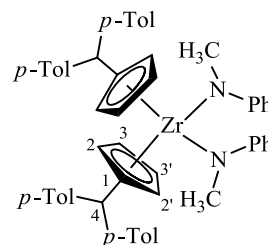
129.6 (Tolyl CH), 129.8 (Tolyl CH), 130.6 (C1), 136.2 (*i*-C₆H₄-CH₃), 143.1 (*i*-C₆H₄-C4), 147.2 (*i*-C₆H₅-CH₂).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 713 (4) [M - BnAm]⁺, 622 (100) [M - BnAm - C₇H₇]⁺, 260 (35) [(*p*-Tol)₂Fv + 2H]⁺, 106 (69) [BnAm-H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3020 (w), 2963 (m), 2918 (w), 1600 (m), 1509 (m), 1492 (w), 1450 (m), 1370 (w), 1260 (s), 1185 (w), 1088 (s), 1021 (s), 864 (m), 796 (s), 762 (s), 727 (s), 697 (s), 604 (m), 575 (s).

Darstellung von Zr16a

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 300 mg (0.441 mmol) **Zr4a** in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Nach Zugabe von 0.96 ml (0.882 mmol) *N*-Methylanilin erfolgt ein Farbwechsel von rot nach orange. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. **Zr16a** wird als orangener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 251 mg (69 %) Schmelzpunkt: 118 °C

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 2.07 (s, 12H, CH₃ Tolyl), 3.16 (s, 6H, NCH₃), 5.18 (s, 2H, H4), 5.82 (m, 8H, C₅H₄), 6.90 (m, 8H *meta*-C₆H₄-CH₃/ 4H *ortho*-C₆H₅/ 2H *para*-C₆H₅), 7.09 (d, J = 8.01 Hz, 8H, *ortho*-C₆H₄-CH₃), 7.24 (m, 4H, *meta*-C₆H₅).

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 21.3 (CH₃ Tolyl), 47.7 (NCH₃), 53.0 (C4), 110.5 (C3/C3'), 114.0 (C2/C2'), 120.9 (*para*-C₆H₅), 123.2 (*ortho*-C₆H₅), 129.0 (*para*-C₆H₅), 129.4 (*ortho*-C₆H₄-CH₃), 129.7 (*meta*-C₆H₄-CH₃), 133.6, (C1) 136.2 (*i*-C₆H₄-CH₃), 143.3 (*i*-C₆H₄-C4), 162.5 (*i*-C₆H₅-N).

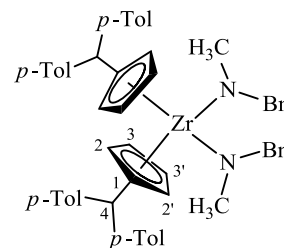
¹⁵N (C₆D₆, 51 MHz) [ppm]: δ = 158.5

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 608 (100) [M - 2 Me-N-Ph]⁺, 260 (20) [(*p*-Tol)₂Fv + H]⁺, 106 (35) [*N*-Methylanilin - H]⁺, 107 (30) [*N*-Methylanilin]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3019 (w), 2963(w), 2919(w), 2858(w), 1587 (m), 1509(m), 1481(m), 1457(w), 1260, (m) 1184(w), 1094(m), 1036(m), 1020(m), 800 (s), 761(s), 698 (m), 575 (m).

Darstellung von Zr16b

In einem Schlenkrohr werden 500 mg (0.735 mmol) **Zr4a** vorgelegt und in 10 ml *n*-Hexan gelöst. Zu der dunkelroten Lösung werden 178.1 mg (1.47 mmol) *N*-Methylbenzylamin hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. **Zr16b** wird als gelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 440 mg (70%) Schmelzpunkt: 120 °C

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 2.09 (s, 12H, CH_3 Toly), 2.77 (s, 6H, NCH_3), 4.33 (s, 4H, CH_2), 5.28 (s, 2H, H4), 5.97 (m, 4H, C_2/C_2'), 6.09 (m, 4H, C_3/C_3'), 6.91 (d, J = 7.89 Hz, 8H, *meta*- C_6H_4 - CH_3), 7.14 (m, 8H *ortho*- C_6H_4 - CH_3 ; 2H *para*- C_6H_5), 7.28 (t, J = 7.60 Hz, 4H, *meta*- C_6H_5), 7.35 (d, J = 7.23 Hz, 4H, *ortho*- C_6H_5).

^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 21.3 (CH_3 Toly), 45.7 (NCH_3), 52.9 (C4), 66.2 (CH_2), 109.9 (C_3/C_3'), 114.9 (C_2/C_2'), 126.8 (*para*- C_6H_5), *, 128.4 (*ortho*- C_6H_5), 128.9 (*meta*- C_6H_5), 129.3 (*ortho*- C_6H_4 - CH_3), 129.8 (*meta*- C_6H_4 - CH_3), 136.2 (*i*- C_6H_4 - CH_3), 143.5 (*i*- C_6H_4 -C4), 143.7 (*i*- C_6H_5 - CH_2).

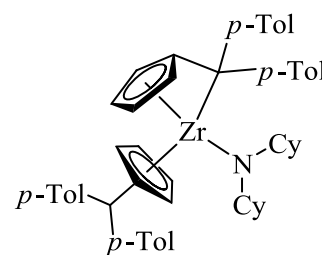
*C1 liegt unter dem Lösungsmittelsignal

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 608 (100) $[\text{M} - (\text{N-MeBnAm})_2]^+$, 349 (9) $[\text{M} - (\text{N-MeBnAm})_2 - (\text{p-Tol})_2\text{CpH}]^+$, 260 (43) $[(\text{p-Tol})_2\text{Fv} + 2\text{H}]^+$, 120 (68) $[\text{N-MeBnAm}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3021 (w), 2963 (w), 2918 (w), 2857 (w), 2770 (w), 1509 (m), 1492 (w), 1449 (m), 1410 (w), 1342 (w), 1260 (m), 1186 (w), 1093 (s), 1020 (s), 993 (m), 872 (w), 852 (w), 793 (s), 762 (s), 728 (s), 697 (s), 647 (m), 575 (m).

Darstellung von Zr17

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 400 mg (0.588 mmol) **Zr4a** in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Nach Zugabe von 0.12 ml (0.588 mmol) Dicyclohexylamin erfolgt ein Farbwechsel von rot nach gelb. Die resultierende Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend die Mutterlauge dekantiert.



Der Rückstand wird dreimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **Zr17** wird als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 272 mg (59%) Schmelzpunkt: 181 °C

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 0.61-1.72 (20H, Cy), 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 6H, CH₃), 2.20 (s, 3H, CH₃), 2.49 (m, 2 H, Cy-NCH), 4.70 (m, 1H, C₅H₄ Fv), 4.78 (m, 1H, C₅H₄ Cp), 5.04 (m, 1H, C₅H₄ Fv), 5.06 (m, 1H, C₅H₄ Cp), 5.34 (s, 1H, C_{exo}H), 5.79 (m, 1H, C₅H₄ Fv), 6.48 (m, 1H, C₅H₄ Cp), 6.57 (m, 1H, C₅H₄ Cp), 6.63 (m, 1H, C₅H₄ Fv), 6.93 (m, 4H, *meta*-C₆H₄-CH₃ Cp), 6.95 (d, *J* = 7.79 Hz, 2H, *meta*-C₆H₄-CH₃ Fv), 6.98 (d, *J* = 7.79 Hz, 2H, *meta*-C₆H₄-CH₃ Cp), 7.03 (d, *J* = 7.87 Hz, 2H, *meta*-C₆H₄-CH₃ Fv), 7.12 (d, *J* = 7.95 Hz, 2H, *ortho*-C₆H₄-CH₃ Cp), 7.18 (d, unterhalb Benzol, 2H, *meta*-C₆H₄-CH₃ Cp), 7.69 (d, *J* = 7.97 Hz, 2H, *ortho*-C₆H₄-CH₃ Fv), 7.78 (d, *J* = 8.01 Hz, 2H, *ortho*-C₆H₄-CH₃ Fv).

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 21.3 (CH₃), 26.9 (Cy CH₂), 27.7 (Cy CH₂), 28.1 (Cy CH₂), 35.7 (Cy CH₂), 37.7 (Cy CH₂), 52.5 (C_{exo} Cp), 58.1 (Cy NCH), 103.4 (C_{exo} Fv), 107.4 (C₅H₄ Cp), 109.3 (C₅H₄ Fv), 109.5 (C₅H₄ Cp), 110.8 (C₅H₄ Fv), 111.1 (C₅H₄ Cp), 112.6 (C₅H₄ Fv), 112.8 (C₅H₄ Cp), 112.9 (C₅H₄ Fv), 123.8 (C_{ipso} Fv), 125.3 (C_{ipso} Cp), 129.1 (Tolyl CH), 129.2 (Tolyl CH), 129.4 (Tolyl CH), 129.6 (3x Tolyl CH), 129.7 (Tolyl CH), 129.8 (Tolyl CH), 134.2 (*i*-C₆H₄-CH₃ Fv), 134.3 (*i*-C₆H₄-CH₃ Fv), 136.1 (*i*-C₆H₄-CH₃ Cp), 136.4 (*i*-C₆H₄-CH₃ Cp), 143.2 (*i*-C₆H₄-C_{exo} Cp), 143.8 (*i*-C₆H₄-C_{exo} Fv), 144.2 (*i*-C₆H₄-C_{exo} Cp), 146.4 (*i*-C₆H₄-C_{exo} Fv).

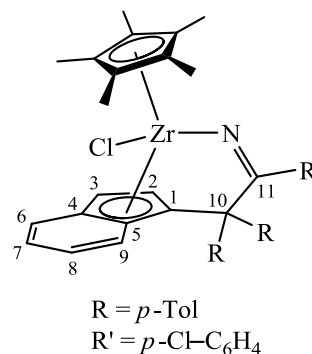
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 787 (4) [M]⁺, 606 (100) [M - HNCy₂]⁺, 438 (62) [M - (*p*-Tol)₂Fv - Tol]⁺, 258 (8) [(*p*-Tol)₂Fv]⁺, 181 (6) [HNCy₂]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3076 (m), 3018 (m), 2922 (m), 2848 (m), 2360 (m), 2341 (m), 1505 (m), 1467 (m), 1445 (m), 1376 (w), 1312 (m), 1249 (m), 1184 (m), 1158 (m), 1144 (m), 1108 (m), 1021 (m), 945 (m), 891 (m), 864 (m), 847 (m), 819 (m), 802 (s), 789 (s), 761 (s), 744 (s), 667 (m), 575 (s).

Ber. für C₅₂H₅₉NZr: C 79.13, H 7.53, N 1.77. Gef.: C 79.19, H 8.09, N 1.57.

Darstellung von Zr18

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 362 mg (0.551 mmol) **Zr2a** und 75.7 mg (0.551 mmol) *p*-Chlorbenzonitril vorgelegt und in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die resultierende hellrote Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend die Mutterlauge dekantiert. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **Zr18** wird als hellroter Feststoff erhalten.



Ausbeute: 279 mg (64 %) Schmelzpunkt: 220 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 1.90 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.13 (s, 3H, CH₃), 5.62 (m, 1H, H2), 5.88 (m, 1H, H3), 6.76 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, *meta*-C₆H₄-CH₃), 6.92 (d, *J* = 7.65 Hz, 2H, *meta*-C₆H₄-Cl), 6.94 (m, 1H, H7), 6.97 (m, 1H, H9), 7.00 (m, 1H, H8), 7.02 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, *meta*-C₆H₄-CH₃), 7.14 (m, 1H, H6), 7.40 (d, *J* = 7.74 Hz, 2H, *ortho*-C₆H₄-CH₃), 7.54 (d, überlagert, 2H, *ortho*-C₆H₄-Cl), 7.56 (d, überlagert, 2H, *ortho*-C₆H₄-CH₃).

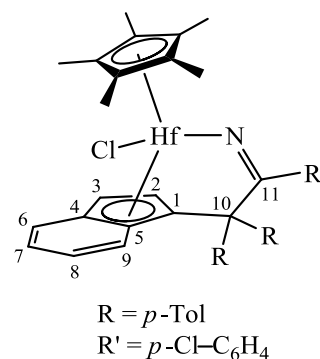
¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 12.6 (C₅(CH₃)₅), 21.2 (CH₃), 21.2 (CH₃), 70.1 (C10), 94.5 (C2), 118.1 (C3), 121.9 (C₅(CH₃)₅), 124.0 (C6), 125.1 (C1), 125.5 (C8), 126.8 (C7), 127.4 (C9), 128.3 (*meta*-C₆H₄-Cl), 129.1 (*meta*-C₆H₄-CH₃), 129.3 (C5), 129.6 (*meta*-C₆H₄-CH₃), 130.4 (*ortho*-C₆H₄-CH₃), 132.0 (*ortho*-C₆H₄-Cl), 132.8 (*ortho*-C₆H₄-CH₃), 135.6 (*i*-C₆H₄-Cl), 136.4 (C4), 136.9 (*i*-C₆H₄-CH₃), 137.1 (*i*-C₆H₄-CH₃), 139.5 (*i*-C₆H₄-C10), 140.8 (*i*-C₆H₄-C11), 143.0 (*i*-C₆H₄-C10), 193.5 (C11).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 568 (7) [M - Cl - *p*-Chlorbenzonitril]⁺, 308 (100) [(*p*-Tol)₂BzFv]⁺, 137 (58) [*p*-Chlorbenzonitril]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2970 (w), 2912 (w), 2359 (w), 2342 (w), 1717 (w), 1698 (w), 1653 (w), 1636 (w), 1509 (m), 1456 (w), 1397(w), 1377(w), 1349(w), 1318(w), 1261(w), 1197(w), 1175 (w), 1091 (m), 1022 (m), 1014 (m), 813 (m) 785(s) 744 (m), 728 (w), 677 (w), 655 (w), 639 (w), 613 (w), 577 (w).

Darstellung von Hf18

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 300 mg (0.456 mmol) **Hf2a** und 62.7 mg (0.456 mmol) *p*-Chlorbenzonitril vorgelegt und in 15 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die resultierende hellrote Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend die Mutterlauge dekantiert. Der Rückstand wird viermal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **Hf18** wird als hellroter Feststoff erhalten.



Ausbeute: 210 mg (58 %) Schmelzpunkt: 240 °C

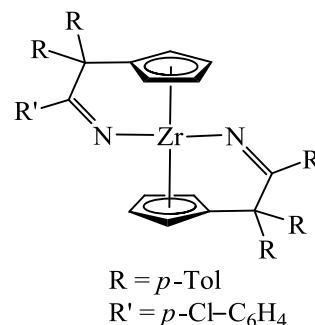
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 1.99 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.14 (s, 3H, CH₃), 5.63 (m, 1H, H2), 5.89 (m, 1H, H3), 6.70 (d, *J* = 8.79 Hz, 1H, H6), 6.80 (d, *J* = 7.93 Hz, 2H, *meta*-C₆H₄-CH₃), 6.85 (m, 1H, H7), 6.89 (m, 1H, H8), 6.92 (d, *J* = 8.48 Hz, 2H, *meta*-C₆H₄-Cl), 7.03 (d, *J* = 7.87 Hz, 2H, *meta*-C₆H₄-CH₃), 7.07 (d, *J* = 8.37, 1H, H9), 7.49 (d, *J* = 8.02 Hz, 2H, *ortho*-C₆H₄-CH₃), 7.59 (d, *J* = 8.01 Hz, 2H, *ortho*-C₆H₄-CH₃), 7.65 (d, *J* = 8.43 Hz, 2H, *ortho*-C₆H₄-Cl).

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 12.4 (C₅(CH₃)₅), 21.2 (CH₃), 21.2 (CH₃), 70.1 (C10), 93.2 (C2), 117.1 (C3), 120.5 (C₅(CH₃)₅), 123.7 (C6), 125.0 (C1), 125.4 (C7), 127.0 (C8), 127.2 (C9), 128.1 (C5), 128.3 (*meta*-C₆H₄-Cl), 129.2 (*meta*-C₆H₄-CH₃), 129.6 (*meta*-C₆H₄-CH₃), 130.3 (*ortho*-C₆H₄-CH₃), 132.2 (*ortho*-C₆H₄-Cl), 132.8 (*ortho*-C₆H₄-CH₃), 135.6 (*i*-C₆H₄-Cl), 136.7 (C4), 137.0 (*i*-C₆H₄-CH₃), 137.2 (*i*-C₆H₄-CH₃), 139.4 (*i*-C₆H₄-C10), 142.1 (*i*-C₆H₄-C10), 142.2 (*i*-C₆H₄-C11), 193.0 (C11).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3025 (w), 2952 (w), 2915 (w), 2866 (w), 1594 (m), 1580 (m), 1562 (m), 1510 (w), 1484 (w), 1450 (w), 1377 (w), 1347 (w), 1198 (w), 1174 (w), 1089 (m), 1014 (w), 981 (w), 926 (w), 835 (m), 813 (m), 801 (m), 784 (s), 747 (m), 728 (w), 667 (w), 656 (m), 640 (m), 621 (m).

Darstellung von Zr19

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 300 mg (0.441 mmol) **Zr4a** und 121.3 mg (0.882 mmol) *p*-Chlorbenzonitril vorgelegt und in 15 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die resultierende orange Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend die Mutterlauge dekantiert. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **Zr19** wird als orangener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 371 mg (88%) Schmelzpunkt: 197 °C

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 2.04 (s, 6H, CH₃), 2.16 (s, 6H, CH₃), 5.30 (m, 2H, C₅H₄), 5.44 (m, 2H, C₅H₄), 5.84 (m, 2H, C₅H₄), 6.93 (d, *J* = 8.39 Hz, 4H, *meta*-C₆H₄-Cl), 6.95 (m, 2H, C₅H₄), 9.98 (d, *J* = 7.86 Hz, 4H, *meta*-C₆H₄-CH₃), 7.01 (d, *J* = 7.83 Hz, 4H, *meta*-C₆H₄-CH₃), 7.58 (d, *J* = 7.77 Hz, 4H, *ortho*-C₆H₄-CH₃), 7.71 (d, *J* = 8.37 Hz, 4H, *ortho*-C₆H₄-Cl), 7.77 (d, *J* = 7.81 Hz, 4H, *ortho*-C₆H₄-CH₃).

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 21.2 (CH₃), 21.3 (CH₃), 69.9 (C_{exo}), 107.0 (C₅H₄), 109.5 (C₅H₄), 109.9 (C₅H₄), 118.0 (C₅H₄), 128.2 (*meta*-C₆H₄-Cl), 129.2 (*meta*-C₆H₄-CH₃), 129.6 (*meta*-C₆H₄-CH₃), 130.7 (*ortho*-C₆H₄-CH₃), 131.9 (*ortho*-C₆H₄-CH₃), 132.4 (*ortho*-C₆H₄-Cl), 135.8 (*i*-C₆H₄-Cl), 136.9 (*i*-C₆H₄-CH₃), 137.1 (*i*-C₆H₄-CH₃), 139.0 (*i*-C₆H₄-CN), 140.3 (*i*-C₆H₄-C_{exo}), 140.4 (*i*-C₆H₄-C_{exo}), 148.9 (C_{ipso}), 192.4 (N=C).

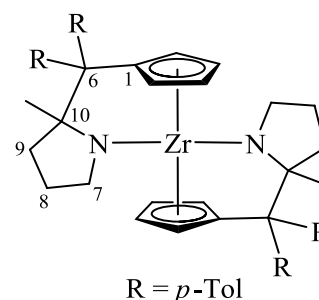
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 743 (0.4) [M - *p*-Chlorbenzonitril]⁺, 485 (0.4) [M - *p*-Chlorbenzonitril - (*p*-Tol)₂Fv]⁺, 258 (23) [(*p*-Tol)₂Fv]⁺, 137 (100) [*p*-Chlorbenzonitril]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3109 (w), 3015 (w), 2921 (w), 2360 (w), 1577 (m), 1559 (m), 1510 (m), 1481 (m), 1189 (m), 1168 (m), 1092 (m), 1057 (m), 1022 (m), 985 (m), 915 (w), 890 (w), 863 (w), 827 (m), 806 (m), 793 (m), 777 (s), 732 (m), 708 (m), 680 (m), 661 (m), 640 (m), 620 (m), 587 (m).

Ber. für C₅₄H₄₄Cl₂N₂Zr x C₄H₈O: C 72.93, H 5.49, N 2.93. Gef. C 73.38, H 5.65, N 2.89.

Darstellung von Zr20

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 500 mg (0.735 mmol) **Zr4a** in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Nach Zugabe von 0.14 ml (1.47 mmol) 2-Methyl-1-pyrrolin erfolgt ein Farbwechsel von rot nach orange. Die resultierende Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend die Mutterlauge dekantiert. Der Rückstand wird dreimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **Zr20** wird als hellgelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 210 mg (37%) Schmelzpunkt: 200 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 1.47 (s, 6H, Pyrrolin CH_3), 1.63 (m, 2H, H9), 1.74 (m, 2H, H8), 1.86 (m, 2H, H8), 2.15 (s, 6H, Toly CH_3), 2.22 (s, 6H, Toly CH_3), 2.55 (m, 2H, H9), 3.41 (m, 2H, H7), 3.81 (m, 2H, H7), 4.95 (m, 2H, C_5H_4), 5.26 (m, 2H, C_5H_4), 5.96 (m, 2H, C_5H_4), 6.59 (d, J = 7.62 Hz, 2H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 6.85 (m, 2H C_5H_4 , 2H *meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.00 (d, J = 7.33 Hz, 2H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.06 (d, J = 8.15 Hz, 2H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.13 (d, J = 8.06 Hz, 2H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.35 (d, J = 8.17 Hz, 2H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.77 (d, J = 7.90 Hz, 2H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 8.15 (d, J = 7.71 Hz, 2H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 20.9 (Toly CH_3), 21.0 (Toly CH_3), 27.6 (C8), 33.8 (Pyrrolin CH_3), 39.3 (C9), 56.2 (C7), 61.6 (C6), 95.3 (C10), 101.8 (C_5H_4), 110.3 (C_5H_4), 110.6 (C_5H_4), 111.2 (C_5H_4), 126.7 (*meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 128.4 (*meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 128.8 (*meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 129.1 (*meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 130.0 (*ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 130.8 (*ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 131.3 (*ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 131.7 (*ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 135.5 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 135.7 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 144.2 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C6}$), 145.7 (C1), 146.2 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C6}$).

^{15}N (C_6D_6 , 51 MHz) [ppm]: δ = 197.0

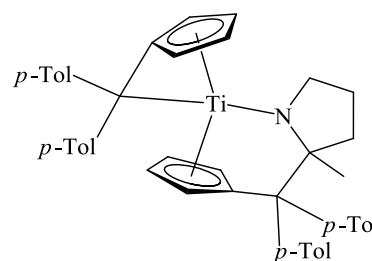
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 772 (1) $[\text{M}]^+$, 757 (11) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 689 (13) $[\text{M} - \text{Pyrrolin}]^+$, 606 (100) $[\text{M} - 2 \text{ Pyrrolin}]^+$, 514 (5.9) $[\text{M} - (p\text{-Tol})_2\text{Fv}]^+$, 260 (15) $[(p\text{-Tol})_2\text{Fv} + 2\text{H}]^+$, 83 (55) $[\text{Pyrrolin}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2963 (m), 2929 (m), 2866 (w), 2778 (w), 1508 (m), 1477 (m), 1365 (w), 1313 (w), 1297 (w), 1260 (w), 1215 (w), 1191 (w), 1100 (m), 1038 (m), 1022 (m), 1022 (m), 1002 (m), 962 (w), 929 (w), 901 (w), 860 (m), 835 (m), 801 (s), 787 (s), 755 (m), 585 (w), 563 (w).

Ber. für C₅₀H₅₄N₂Zr: C 77.57, H 7.03, N 3.62. Gef.: C 77.19, H 7.69, N 3.39.

Darstellung von Ti20

In einem Schlenkrohr werden 200 mg (0.354 mmol) Bis(pentafulven)titankomplex **16b** vorgelegt und in 10 ml *n*-Hexan gelöst. Zu der grünen Lösung werden 29.4 mg (0.354 mmol) 2-Methyl-1-pyrrolin hinzugegeben, worauf sich die Lösung dunkelrot verfärbt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, wobei ein ockerfarbener



Feststoff ausfällt. Dieser wird über eine Isolierfritte filtriert und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt liegt als Diastereomerengemisch im Verhältnis 1:4 vor.

Ausbeute: 150 mg (65 %) Schmelzpunkt: 160 °C (Zersetzung)

Diastereomer A (75 %):

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 1.45 (m, CH₂), 1.57 (s, 3 H, CH₃), 1.62 (m, CH₂), 2.12 (s, 6 H, Tolyl CH₃), 2.16 (s, 3 H, Tolyl CH₃), 2.23 (s, 3 H, Tolyl CH₃), 2.52 (m, 1 H, CH₂), 2.90 (m, 1 H, CH₂), 3.56 (m, 1 H, CH₂), 3.90 (m, 1 H, C₅H₄ Cp), 4.36 (m, 1 H, C₅H₄ Cp), 4.58 (m, 1 H, C₅H₄ Fv), 4.87 (m, 1 H, C₅H₄ Cp), 5.12 (m, 1 H, C₅H₄ Fv), 5.41 (m, 1 H, C₅H₄ Fv), 5.90 (m, 1 H, C₅H₄ Fv), 6.64 (d, *J* = 7.13 Hz, 1 H, Tolyl CH), 6.84 (d, *J* = 7.02 Hz, 1 H), 6.89 (d, *J* = 7.94 Hz, 1 H, Tolyl CH), 6.96 (m, 4 H, Tolyl CH), 7.07 (d, *J* = 8.17 Hz, 1 H, Tolyl CH), 7.18 (m, 1 H, Tolyl CH), 7.20 (m, 1 H, C₅H₄ Cp), 7.25 (d, *J* = 8.17 Hz, 1 H, Tolyl CH), 7.46 (m, 4 H, Tolyl CH), 7.87 (d, *J* = 7.14 Hz, 1 H, Tolyl CH), 7.98 (d, *J* = 7.72 Hz, 1 H, Tolyl CH).

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 20.9 (Tolyl CH₃), 21.0 (Tolyl CH₃), 21.1 (Tolyl CH₃), 26.9 (CH₂), 33.9 (CH₃), 38.4 (CH₂), 61.0 (CH₂), 61.9 (C_{exo} Cp), 97.6 (Pyrrolin C), 102.3 (C₅H₄ Cp), 106.4 (C₅H₄ Cp), 107.1 (C₅H₄ Fv), 107.3 (C₅H₄ Cp), 109.4 (C₅H₄ Fv), 109.6 (C₅H₄ Cp), 112.4 (C_{exo} Fv), 115.0 (C₅H₄ Fv), 116.1 (C₅H₄ Fv), 126.3 (C_{ipso} Fv), 127.0 (Tolyl CH), 128.4 (Tolyl CH), 128.5 (Tolyl CH), 128.6 (Tolyl CH), 128.9

(Tolyl CH), 129.1 (Tolyl CH), 130.7 (Tolyl CH), 131.2 (Tolyl CH), 131.3 (Tolyl CH), 132.2 (Tolyl CH), 133.6 (Tolyl C), 134.5 (Tolyl C), 135.8 (Tolyl C), 136.0 (Tolyl C), 142.4 (Tolyl C), 143.0 (C_{ipso} Cp), 143.8 (Tolyl C), 144.2 (Tolyl C), 145.6 (Tolyl C).

^{15}N (C_6D_6 , 51 MHz) [ppm]: $\delta = 298.4$

Diastereomer B (25 %):

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: $\delta = 1.08$ (s, 3 H, CH_3), 1.45 (m, CH_2), 1.62 (m, CH_2), 2.03 (s, 3 H, Tolyl CH_3), 2.19 (s, 3 H, Tolyl CH_3), 2.20 (s, 3 H, Tolyl CH_3), 2.21 (s, 3 H, Tolyl CH_3), 2.63 (m, 1 H, CH_2), 2.81 (m, 1 H, CH_2), 3.00 (m, 1 H, CH_2), 3.61 (m, 1 H, C_5H_4 Cp), 4.47 (m, 1 H, C_5H_4 Cp), 4.57 (m, 1 H, C_5H_4 Fv), 4.99 (m, 1 H, C_5H_4 Fv), 5.45 (m, 1 H, C_5H_4 Fv), 5.88 (m, 1 H, C_5H_4 Fv), 6.09 (m, 1 H, C_5H_4 Cp), 6.14 (m, 1 H, C_5H_4 Cp), 6.75 (d, $J = 8.01$ Hz, 2 H, Tolyl CH), 7.04 (m, 2 H, Tolyl CH), 7.12 (d, $J = 7.59$ Hz, 2 H, Tolyl CH), 7.16 (m, 2 H, Tolyl CH), 7.28 (m, 2 H, Tolyl CH), 7.50 (m, 2 H, Tolyl CH), 7.75 (d, $J = 7.91$ Hz, 2 H, Tolyl CH), 8.00 (m, 2 H, Tolyl CH).

^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: $\delta = 21.1$ (Tolyl CH_3), 26.5 (CH_2), 35.1 (CH_3), 39.6 (CH_2), 58.6 (CH_2), 61.7 (C_{exo} Cp), 96.4 (Pyrrolin C), 102.1 (C_5H_4 Cp), 105.4 (C_5H_4 Cp), 107.5 (C_5H_4 Cp), 108.3 (C_5H_4 Fv), 109.8 (C_5H_4 Fv), 110.9 (C_5H_4 Cp), 112.4 (C_{exo}), 115.1 (C_5H_4 Fv), 115.6 (C_5H_4 Fv), 126.2 (Tolyl CH), 126.6 (C_{ipso} Fv), 127.0 (Tolyl CH), 128.8 (Tolyl CH), 129.2 (Tolyl CH), 129.9 (Tolyl CH), 130.9 (Tolyl CH), 131.3 (Tolyl CH), 131.7 (Tolyl CH), 132.7 (Tolyl C), 133.9 (Tolyl C), 135.2 (Tolyl C), 135.8 (Tolyl C), 136.2 (Tolyl C), 143.5 (C_{ipso} Cp), 143.8 (Tolyl C), 143.9 (Tolyl C), 146.1 (Tolyl C).

Die restlichen Tolyl C-Signale sind überlagert mit denen des anderen Diastereomers.

^{15}N (C_6D_6 , 51 MHz) [ppm]: $\delta = 286.5$

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 646 (88) $[\text{M-H}]^+$, 563 (100) $[\text{M-Pyrrolin-H}]^+$, 260 (33) $[(p\text{-Tol})_2\text{Fv} + 2\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3012 (w), 2984 (w), 2946 (w), 2918 (w), 2871 (w), 1504 (s), 1452 (m), 1394 (w), 1364 (w), 1314 (w), 1192 (w), 1162 (w), 1048 (m), 1002 (w), 930 (w), 901 (w), 862 (s), 830 (s), 810 (s), 789 (s), 741 (s), 571 (s), 558 (m).

Darstellung von Zr21

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 400 mg (0.769 mmol) **Zr1a** und 140 mg (0.769 mmol) Benzophenon vorgelegt und in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die resultierende hellgelbe Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend die Mutterlauge dekantiert. Der Rückstand wird viermal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **Zr21** wird als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 322 mg (58 %) Schmelzpunkt: 231°C (Zers.)

Die NMR-Spektren zeigen ein Gemisch zweier Produkte im Verhältnis 1:2.

^1H -NMR (500 MHz, Toluol- d_8 , 243 K) [ppm]:

Verbindung im Überschuss δ = 1.87 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 4.80 (m, 1 H, C_5H_4), 5.11 (m, 1 H, C_5H_4), 6.09 (m, 1 H, C_5H_4), 6.50 (m, 1 H, C_5H_4).

Verbindung im Unterschuss δ = 1.82 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 5.18 (m, 1 H, C_5H_4), 5.85 (m, 1 H, C_5H_4), 6.23 (m, 1 H, C_5H_4), 6.55 (m, 1 H, C_5H_4).

Aryl-*H* beider Verbindungen δ = 6.46, 6.71, 6.78-7.20, 7.36-7.40, 7.45, 7.59, 7.77, 7.82, 7.87, 8.13, 8.16.

Die Signale der CH_3 -Gruppen können nicht eindeutig zugeordnet werden, da sie vom Lösungsmittelsignal überlagert werden

^{13}C -NMR (125.7 MHz, Toluol- d_8 , 243 K) [ppm]:

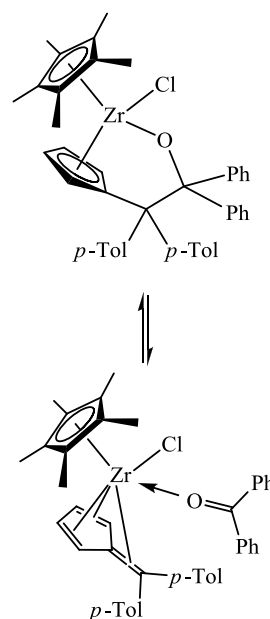
Verbindung im Überschuss δ = 12.2 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 20.9 (CH_3), 68.4 (C_{exo}), 107.0 (C_5H_4), 111.8 (C_5H_4), 115.1 (C_5H_4), 118.6 (C_5H_4), 121.9 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

Verbindung im Unterschuss δ = 11.9 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 20.8 (CH_3), 69.8 (C_{exo}), 103.2 (C_5H_4), 109.1 (C_5H_4), 116.0 (C_5H_4), 126.4 (C_5H_4), 121.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

Aryl-*C* beider Verbindungen: δ = 125.3, 125.6, 128.9, 126.4-128.2, 129.0, 129.3, 129.7, 130.4, 132.8, 133.1, 133.7, 133.9, 134.0, 135.3, 135.9.

Quartäre C_q beider Verbindungen: δ = 118.2, 109.5, 135.4, 135.6, 136.7, 141.9, 142.9, 143.0, 148.8, 148.9, 149.5, 149.9, 152.6, 153.6.

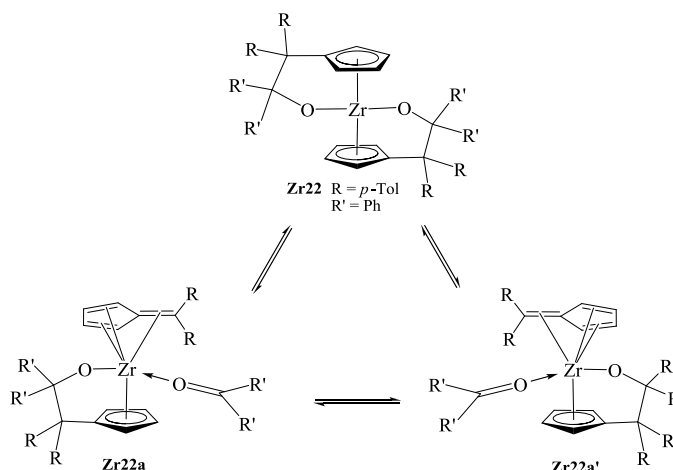
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 701 (2) $[\text{M}]^+$, 518 (100) $[\text{M} - \text{Benzophenon}]^+$, 384 $[\text{M} - \text{Benzophenon} - \text{Cp}^* + \text{H}]^+$, 260 (33) $[(p\text{-Tol})_2\text{Fv} + 2\text{H}]^+$, 182 (2) $[\text{Benzophenon}]^+$.



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3054 (w), 2916 (w), 1509 (w), 1489 (w), 1444 (w), 1377 (w), 1150 (w), 1068 (w), 1036 (w), 1021 (w), 1004 (s), 974 (w), 954 (w), 914 (w), 874 (w), 818 (s), 792 (s), 758(s), 744 (s), 714 (s), 701 (m), 636 (m).

Darstellung von Zr22

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 500 mg (0.735 mmol) **Zr4a** und 268 mg (1.47 mmol) Benzophenon vorgelegt und in 15 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die resultierende hellgelbe Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend die Mutterlauge dekantiert. Der Rückstand wird viermal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **Zr22** wird als farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 435 mg (61%) Schmelzpunkt: 238 °C (Zers.)

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Produkte im Verhältnis 1(**Zr22**):2(**Zr22a**/**Zr22a'**)

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: **Zr22** δ = 2.09 (s, 6H, CH_3), 2.20 (s, 6H, CH_3), 4.72 (m, 2H, C_5H_4), 5.02 (m, 2H, C_5H_4), 6.34 (m, 2 H, C_5H_4), 6.92 (m, 2H, C_5H_4); **Zr22a**/**Zr22a'** δ = 2.03 (s, 6H, CH_3), 2.17 (s, 3H, CH_3), 2.18 (s, 3H, CH_3), 5.12 (m, 1H, C_5H_4), 5.53 (m, 1H, C_5H_4), 5.56 (m, 1H, C_5H_4), 5.63 (m, 1H, C_5H_4), 5.76 (m, 1H, C_5H_4), 5.97 (m, 1H, C_5H_4), 6.50 (m, 1H, C_5H_4), 6.75 (m, 1H, C_5H_4); **Zr22**/**Zr22a**/**Zr22a'** Aryl-H 6.64, 6.87-7.13, 7.25-7.31, 7.61, 7.75, 7.77, 7.83, 7.88, 7.94, 8.11, 8.32, 8.36, 8.59.

^{13}C -NMR-Untersuchungen waren nicht möglich, aufgrund der schlechten Löslichkeit.

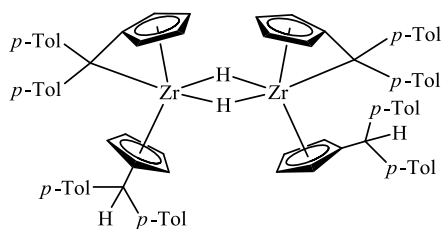
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 788 (2) [$\text{M} - \text{Benzophenon}$] $^+$, 606 (53) [$\text{M} - 2 \text{ Benzophenon}$] $^+$, 258 (16) [$(p\text{-Tol})_2\text{Fv}$] $^+$, 182 (61) [Benzophenon] $^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3053 (w), 3024 (w), 2921 (w), 2846 (w), 1508 (w), 1488 (w), 1442 (w), 1149 (w), 1068 (w), 1024 (m), 1009 (s), 916 (w), 867 (w), 815 (m), 791 (m), 744 (s), 709 (s), 686 (s), 635 (m), 618 (m), 585 (m).

Ber. für $C_{66}H_{56}O_2Zr$: C 81.52, H 5.80. Gef.: C 81.64, H 5.98.

Darstellung von Zr23a

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas zu 330 mg (0.485 mmol) **Zr4a** 35 ml *n*-Hexan gegeben. Die Suspension wird 30 Minuten lang mit molekularem Wasserstoff begast. Die resultierende rot-orange Lösung wird bis auf 5 ml eingengt. Nach mehreren Tagen bilden



sich bei Raumtemperatur gelb-orangene Kristalle. Die Lösung wird dekantiert und die Kristalle dreimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 111 mg (38%) Schmelzpunkt: 214 °C (Zersetzung)

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = -3.24 (s, 2H, $(\mu-H)_2$), 2.09 (s, 6H, CH_3), 2.12 (s, 6H, CH_3), 2.14 (s, 6H, CH_3), 2.28 (s, 6H, CH_3), 4.37 (m, 2H, C_5H_4 Fv), 4.67 (m, 2H, C_5H_4 Fv), 4.78 (m, 2H, C_5H_4 Cp), 4.80 (m, 2H, C_5H_4 Cp), 4.85 (m, 2H, C_5H_4 Cp), 4.89 (m, 2H, C_5H_4 Cp), 5.23 (s, 2H, $C_{exo}H$), 6.51 (m, 2H, C_5H_4 Fv), 6.91 (d, J = 7.82 Hz, 4H, *meta*- C_6H_4 - CH_3 Fv), 6.95 (d, J = 8.04 Hz, 4H, *meta*- C_6H_4 - CH_3 Cp), 6.96 (m, 2H, C_5H_4 Fv), 7.08 (d, J = 8.09 Hz, 4H, *meta*- C_6H_4 - CH_3 Fv), 7.11 (d, J = 7.99 Hz, 4H, *meta*- C_6H_4 - CH_3 Cp), 7.13 (d, J = 7.80 Hz, 4H, *ortho*- C_6H_4 - CH_3 Cp), 7.43 (d, J = 7.94 Hz, 4H, *ortho*- C_6H_4 - CH_3 Cp), 7.50 (d, J = 7.81 Hz, 4H, *ortho*- C_6H_4 - CH_3 Fv), 7.73 (d, J = 7.82 Hz, 4H, *ortho*- C_6H_4 - CH_3 Fv).

^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: δ = 21.3 (CH_3), 21.3 (CH_3), 21.4 (CH_3), 21.5 (CH_3), 52.3 (C_{exo} Cp), 101.3 (C_5H_4 Cp), 104.3 (2 x C_5H_4 Cp), 104.8 (C_5H_4 Fv), 107.2 (C_5H_4 Fv), 108.2 (C_{exo} Fv), 109.1 (C_5H_4 Fv), 110.6 (C_5H_4 Fv), 115.7 (C_5H_4 Cp), 124.0 (C_{ipso} Cp), 124.6 (C_{ipso} Fv), 128.1 (*ortho*- C_6H_4 - CH_3), 128.4 (*meta*- C_6H_4 - CH_3), 129.2 (*meta*- C_6H_4 - CH_3), 129.3 (*ortho*- C_6H_4 - CH_3), 129.6 (*ortho*- C_6H_4 - CH_3), 129.7 (*meta*- C_6H_4 - CH_3), 130.1 (*meta*- C_6H_4 - CH_3), 133.5 (*ortho*- C_6H_4 - CH_3), 133.8 (*i*- C_6H_4 - CH_3), 134.6 (*i*- C_6H_4 - CH_3), 135.6 (*i*- C_6H_4 - CH_3), 136.7 (*i*- C_6H_4 - CH_3), 142.2 (*i*- C_6H_4 - C_{exo}), 143.5 (*i*- C_6H_4 - C_{exo}), 144.8 (*i*- C_6H_4 - C_{exo}), 147.6 (*i*- C_6H_4 - C_{exo}).

(Phenyl CH), 129.4 (Phenyl CH), 129.5 (Phenyl CH), 129.5 (*ortho*-C₆H₅ Fv), 144.8 (*i*-C₆H₅-C_{exo}), 145.8 (*i*-C₆H₅-C_{exo}), 147.2 (*i*-C₆H₅-C_{exo}), 150.2 (*i*-C₆H₅-C_{exo}).

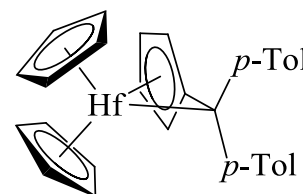
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1101 (12) $[M - 5 H]^+$, 550 (100) $[(C_5H_4C(Ph)_2)_2Zr]^+$, 396 (71) $[(C_5H_4C(Ph)_2)_2Zr - C_5H_4CH(Ph)]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3054 (w), 3025 (w), 1595 (w), 1489 (m), 1449 (m), 1400 (w), 1273 (m), 1160 (w), 1079 (w), 1031 (w), 983 (w), 864 (s), 798 (s), 738 (s), 698 (s).

Ber. für C₇₂H₆₀Zr₂: C 78.07, H 5.46. Gef.: C 78.45, H 5.61.

Darstellung von Hf24

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas 752 mg (1.786 mmol) Cp₂Hf(*n*-Bu)₂ und 461 mg (1.786 mmol) 6,6-Di-*p*-tolylfulven vorgelegt und in 25 ml *n*-Hexan aufgenommen.



Die Lösung wird 24 Stunden bei 60 °C gelagert. Anschließend wird die Lösung auf 10 ml eingengt, wobei ein gelb-orangener Feststoff ausfällt. Die Lösung wird dekantiert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. **Hf24** wird als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 490 mg (48 %) Schmelzpunkt: 181 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 2.19 (s, 6H, CH₃), 4.51 (m, 2H, C₅H₄), 5.23 (s, 10H, Cp), 5.44 (m, 2H, C₅H₄), 7.06 (d, J = 7.68 Hz, 4H, *meta*-C₆H₄-CH₃), 7.73 (d, J = 7.83 Hz, 4H, *ortho*-C₆H₄-CH₃).

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 21.3 (CH₃), 104.9 (C_{exo}), 107.9 (C₅H₄), 109.1 (C₅H₄), 109.5 (Cp), 116.9 (C_{ipso}), 129.2 (*meta*-C₆H₄-CH₃), 130.5 (*ortho*-C₆H₄-CH₃), 134.4(*i*-C₆H₄-CH₃), 146.9 (*i*-C₆H₄-C_{exo}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 568 (5) $[M]^+$, 503 (13) $[M - Cp]^+$, 310 (36) $[M - (p-Tol)_2Fv]^+$, 258 (100) $[(p-Tol)_2Fv]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2917 (w), 1558 (m), 1542 (w), 1507 (w), 1446 (m), 1377 (w), 1363 (w), 1314 (w), 1261 (w), 1178 (w), 1109 (w), 1014 (m), 802 (s), 762 (s), 720 (m), 635 (w), 574 (m).

6. Kristallographischer Anhang

Tabelle 6-1: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **HfI** (NBHF1).

Summenformel	C ₂₈ H ₄₀ Cl ₆ Hf ₂
Molmasse [g/mol]	946.28
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.55x0.43x0.20
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.1037(2) α = 90 b = 14.8737(5) β = 96.6600(10) c = 13.6294(4) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	1631.69(8)
Z	2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.926
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.866
F(000)	908
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.53 bis 40.27
Anzahl der gemessenen Reflexe	40494
Unabhängige Reflexe	10143 [R(int) = 0.0506]
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	8175
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.3348 und 0.1166
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	10143/0/169
Goodness-of-fit an F ²	1.048
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0735
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0774
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	2.484 und -2.547

Tabelle 6-2: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **ZrII** (HE178).

Summenformel	C ₁₀ H ₁₅ I ₃ Zr
Molmasse [g/mol]	607.14
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.58x0.15x0.10
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.6283(13) α = 90 b = 7.2741(4) β = 91.282(12) c = 15.9009(16) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	1575.9(2)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2.559
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.545
F(000)	1096
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.56 bis 28.30
Anzahl der gemessenen Reflexe	23179
Unabhängige Reflexe	3637 [R(int) = 0.069]
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	2245
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.5606 und 0.1156
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	3637/0/132
Goodness-of-fit an F ²	0.857
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0436, wR2 = 0.1053
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0687, wR2 = 0.1081
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	1.981 und -0.883

Tabelle 6-3: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr1a** (HE117a).

Summenformel	C ₃₀ H ₃₃ ClZr
Molmasse [g/mol]	520.23
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.63x0.04x0.01
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.0441(12) α = 90 b = 20.715(2) β = 114.077(7) c = 12.0682(12) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2520.8(5)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.371
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.558
F(000)	1080
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.82 bis 27.17
Anzahl der gemessenen Reflexe	28211
Unabhängige Reflexe	5560 [R(int) = 0.1419]
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	3002
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.9956 und 0.7192
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	5560/0/295
Goodness-of-fit an F ²	1.005
Entgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0637, wR2 = 0.1274
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1498, wR2 = 0.1583
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0.861 und -0.783

Tabelle 6-4: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr2a** (TBFVZRCL).

Summenformel	C ₃₇ H ₄₂ ClZr
Molmasse [g/mol]	613.38
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.36x0.34x0.04
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.7059(3) α = 90 b = 11.2389(3) β = 101.164(2) c = 27.5961(9) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	3257.60(16)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.251
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.442
F(000)	1284
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.67 bis 34.75
Anzahl der gemessenen Reflexe	48288
Unabhängige Reflexe	12380 [R(int) = 0.0840]
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	6577
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.9843 und 0.8578
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	12380/9/351
Goodness-of-fit an F ²	0.995
Entgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0534, wR2 = 0.1243
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1408, wR2 = 0.1653
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0.680 und -0.825

Tabelle 6-5: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr2b** (HE127).

Summenformel	C ₃₂ H ₃₁ ClZr
Molmasse [g/mol]	542.24
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.41x0.31x0.09
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>I</i> 2/a
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 21.4879(6) α = 90 b = 9.0701(2) β = 91.7250(10) c = 26.8525(11) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	5231.1(3)
Z	8
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.377
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.541
F(000)	2240
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.46 bis 30.26
Anzahl der gemessenen Reflexe	34698
Unabhängige Reflexe	7755 [R(int) = 0.0435]
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	5345
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.9519 und 0.8084
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	7755/0/312
Goodness-of-fit an F ²	1.027
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0824
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0737, wR2 = 0.0998
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0.701 und -0.480

Tabelle 6-6: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr2c** (HE99).

Summenformel	C ₂₉ H ₃₅ ClZr
Molmasse [g/mol]	510.24
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.504x0.169x0.110
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.6730(4) α = 104.281(2) b = 15.5214(6) β = 90.222(2) c = 15.6318(6) γ = 104.831(2)
Zellvolumen [Å ³]	2419.72(16)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.401
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.579
F(000)	1064
Gemessener Θ-Bereich [°]	1.98 bis 37.47
Anzahl der gemessenen Reflexe	78900
Unabhängige Reflexe	22249 [R(int) = 0.0292]
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	16666
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.9233 und 0.7481
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	22249/0/569
Goodness-of-fit an F ²	1.045
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0706, wR2 = 0.1792
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0935, wR2 = 0.2001
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	10.416 und -1.065

Tabelle 6-7: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Hf1a** (HE169).

Summenformel	$C_{30}H_{33}ClHf$
Molmasse [g/mol]	607.50
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.14x0.07x0.03
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 11.1436(14)$ $\alpha = 90$ $b = 20.8508(18)$ $\beta = 114.306(12)$ $c = 12.0983(13)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	2561.9(5)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.575
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.191
F(000)	1208
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.86 bis 28.21
Anzahl der gemessenen Reflexe	34733
Unabhängige Reflexe	6209 [R(int) = 0.1685]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2392
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.8846 und 0.5915
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	6209/0/291
Goodness-of-fit an F^2	0.617
Entgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0492$, $wR2 = 0.0702$
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.1318$, $wR2 = 0.0784$
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	1.954 und -0.694

Tabelle 6-8: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr4a** (HE275).

Summenformel	$C_{44}H_{44}OZr$
Molmasse [g/mol]	680.01
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.28x0.14x0.07
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 13.4974(6)$ $\alpha = 90$ $b = 20.1258(8)$ $\beta = 111.590(2)$ $c = 13.4175(6)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	3389.1(3)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.333
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.358
F(000)	1424
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.59 bis 30.12
Anzahl der gemessenen Reflexe	57202
Unabhängige Reflexe	9929 [R(int) = 0.0452]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	7488
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.9754 und 0.9063
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	9929/0/419
Goodness-of-fit an F^2	1.000
Entgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0335$, $wR2 = 0.0712$
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0568$, $wR2 = 0.0801$
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0.460 und -0.366

Tabelle 6-9: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr5** (HE212).

Summenformel	$C_{30}H_{34}Cl_2Zr$
Molmasse [g/mol]	556.69
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.52x0.09x0.07
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 12.0627(4)$ $\alpha = 90$ $b = 26.5290(9)$ $\beta = 108.918(2)$ $c = 17.9563(6)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	5435.8(3)
Z	8
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.360
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.617
F(000)	2304
Gemessener Θ -Bereich [°]	3.07 bis 30.04
Anzahl der gemessenen Reflexe	109878
Unabhängige Reflexe	15830 [R(int) = 0.0628]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	11002
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.9587 und 0.7385
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	15830/0/609
Goodness-of-fit an F^2	1.045
Entgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0354$, $wR2 = 0.0685$
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0740$, $wR2 = 0.0833$
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0.532 und -0.429

Tabelle 6-10: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Hf5** (HE202).

Summenformel	$C_{30}H_{34}Cl_2Hf$
Molmasse [g/mol]	643.96
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.29x0.10x0.03
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 12.0643(2)$ $\alpha = 90$ $b = 26.4969(4)$ $\beta = 108.7370(10)$ $c = 17.9099(3)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	5421.78(15)
Z	8
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.578
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.061
F(000)	2560
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.85 bis 31.13
Anzahl der gemessenen Reflexe	115160
Unabhängige Reflexe	17276 [R(int) = 0.0605]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	12058
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.9018 und 0.3896
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	17276/0/609
Goodness-of-fit an F^2	1.024
Entgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0307$, $wR2 = 0.0489$
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0700$, $wR2 = 0.0591$
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	1.487 und -1.128

Tabelle 6-11: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr7** (HE216).

Summenformel	C ₃₀ H ₃₄ I ₂ Zr
Molmasse [g/mol]	739.59
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.46x0.08x0.06
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.0675(2) α = 79.1700(10) b = 13.9742(2) β = 84.0210(10) c = 34.5704(5) γ = 81.6970(10)
Zellvolumen [Å ³]	5648.06(15)
Z	8
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.740
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.592
F(000)	2880
Gemessener Θ-Bereich [°]	1.80 bis 30.07
Anzahl der gemessenen Reflexe	134522
Unabhängige Reflexe	32544 [R(int) = 0.0735]
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	19014
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.8538 und 0.3813
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	32544/0/1217
Goodness-of-fit an F ²	1.037
Entgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0617, wR2 = 0.1830
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1140, wR2 = 0.2118
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	2.407 und -4.407

Tabelle 6-12: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr8** (VT12).

Summenformel	C ₄₃ H ₄₅ Cl ₂ Zr
Molmasse [g/mol]	723.91
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.30x0.28x0.23
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.9192(5) α = 71.842(2) b = 11.8672(5) β = 81.563(2) c = 16.4574(7) γ = 63.229(2)
Zellvolumen [Å ³]	1809.11(14)
Z	2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.329
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.481
F(000)	754
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.67 bis 35.39
Anzahl der gemessenen Reflexe	68838
Unabhängige Reflexe	16106 [R(int) = 0.0503]
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	13111
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.8954 und 0.8680
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	16106/0/420
Goodness-of-fit an F ²	1.033
Entgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0323, wR2 = 0.0777
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0472, wR2 = 0.0861
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0.554 und -0.374

Tabelle 6-13: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Hf10** (HE295A).

Summenformel	C ₁₂ H ₂₁ ClHfO ₂
Molmasse [g/mol]	411.23
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.51x0.13x0.06
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten [Å,°]	a = 8.3853(3) α = 90 b = 15.3041(5) β = 93.4420(10) c = 10.6860(3) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	1368.86(8)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.995
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.800
F(000)	792
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.66 bis 34.99
Anzahl der gemessenen Reflexe	37344
Unabhängige Reflexe	6032 [R(int) = 0.0216]
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	5059
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.6351 und 0.1099
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	6032/2/164
Goodness-of-fit an F ²	1.092
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0179, wR2 = 0.0384
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0277, wR2 = 0.0420
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0.961 und -0.710

Tabelle 6-14: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Hf12** (he169b).

Summenformel	C ₆₀ H ₆₈ Cl ₂ Hf ₂ O
Molmasse [g/mol]	1233.02
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.44x0.23x0.05
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pca</i> 2 ₁
Gitterkonstanten [Å,°]	a = 31.0245(10) α = 90 b = 13.2920(4) β = 90 c = 27.9471(9) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	11524.8(6)
Z	8
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.421
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.729
F(000)	4912
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.98 bis 30.03
Anzahl der gemessenen Reflexe	266612
Unabhängige Reflexe	33669 [R(int) = 0.0627]
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	29034
Absorptionskorrektur	halb-empirisch
Transmission (max.; min.)	1.0000 und 0.7246
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	33669/1/1268
Goodness-of-fit an F ²	1.130
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0408, wR2 = 0.0731
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0558, wR2 = 0.0779
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	2.068 und -1.642

Tabelle 6-15: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr13a** (hedtzrlu).

Summenformel	$C_{135}H_{149}O_3Zr_3$
Molmasse [g/mol]	2093.20
Temperatur [K]	120(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.30x0.25x0.20
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 14.8072(4)$ $\alpha = 86.7190(10)$ $b = 15.4266(4)$ $\beta = 74.7090(10)$ $c = 25.8025(6)$ $\gamma = 73.9880(10)$
Zellvolumen [Å ³]	5463.9(2)
Z	2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.272
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.335
F(000)	2206
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.37 bis 28.70
Anzahl der gemessenen Reflexe	118642
Unabhängige Reflexe	28214 [R(int) = 0.0498]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	19393
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.9986 und 0.8935
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	28214/0/1324
Goodness-of-fit an F^2	1.005
Entgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0491$, $wR2 = 0.1046$
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0884$, $wR2 = 0.1199$
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	1.095 und -0.670

Tabelle 6-16: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr13b** (HE192).

Summenformel	$C_{132}H_{114}O_3Zr_3$
Molmasse [g/mol]	2021.89
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.23x0.09x0.05
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 16.7198(11)$ $\alpha = 90$ $b = 27.670(2)$ $\beta = 106.583(5)$ $c = 22.9637(16)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	10182.0(13)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.319
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.357
F(000)	4200
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.92 bis 28.05
Anzahl der gemessenen Reflexe	110083
Unabhängige Reflexe	24542 [R(int) = 0.3530]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	7194
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.9841 und 0.9214
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	24542/0/946
Goodness-of-fit an F^2	0.961
Entgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.1129$, $wR2 = 0.2502$
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.3319$, $wR2 = 0.3505$
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	3.113 und -1.058

Tabelle 6-17: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr14** (HE336).

Summenformel	C ₄₁ H ₄₇ ClN ₂ Zr
Molmasse [g/mol]	680.47
Temperatur [K]	120(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.50x0.41x0.36
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 20.8261(8) α = 90 b = 13.2561(5) β = 94.411(2) c = 12.6285(5) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	3476.1(2)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.300
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.422
F(000)	1428
Gemessener Θ-Bereich [°]	1.82 bis 33.14
Anzahl der gemessenen Reflexe	160539
Unabhängige Reflexe	13256 [R(int) = 0.0213]
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	12443
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.8642 und 0.8167
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	13256/0/410
Goodness-of-fit an F ²	1.051
Entgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0225, wR2 = 0.0601
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0243, wR2 = 0.0611
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0.511 und -0.228

Tabelle 6-18: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr15a** (HE308Y).

Summenformel	C ₆₀ H _{66.67} N ₂ Zr
Molmasse [g/mol]	907.04
Temperatur [K]	120(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.30x0.07x0.04
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.4928(4) α = 90 b = 19.5385(6) β = 92.0180(10) c = 17.1184(5) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	4844.4(2)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.244
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.268
F(000)	1923
Gemessener Θ-Bereich [°]	1.58 bis 27.10
Anzahl der gemessenen Reflexe	35406
Unabhängige Reflexe	10682 [R(int) = 0.0565]
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	7241
Absorptionskorrektur	halb empirisch
Transmission (max.; min.)	1.0000 und 0.8837
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	10682/113/636
Goodness-of-fit an F ²	1.007
Entgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0427, wR2 = 0.0862
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0829, wR2 = 0.0993
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0.482 und -0.412

Tabelle 6-19: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr17** (HE321).

Summenformel	C ₅₂ H ₅₉ NZr
Molmasse [g/mol]	789.22
Temperatur [K]	120(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.13x0.09x0.05
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.4761(6) α = 85.164(4) b = 10.5462(6) β = 75.949(4) c = 20.3143(11) γ = 70.229(4)
Zellvolumen [Å ³]	2048.9(2)
Z	2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.279
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.305
F(000)	836
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.05 bis 28.09
Anzahl der gemessenen Reflexe	40194
Unabhängige Reflexe	9870 [R(int) = 0.1403]
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	5319
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.9849 und 0.9626
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	9870/0/491
Goodness-of-fit an F ²	0.972
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0603, wR2 = 0.1023
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1469, wR2 = 0.1291
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0.544 und -0.568

Tabelle 6-20: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Hf18** (HE266).

Summenformel	C ₄₁ H ₃₉ Cl ₂ HfN x C ₇ H ₈
Molmasse [g/mol]	887.26
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.54x0.05x0.04
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 16.7961(4) α = 90 b = 12.0893(3) β = 101.8050(10) c = 19.9160(5) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	3958.47(17)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.489
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.805
F(000)	1792
Gemessener Θ-Bereich [°]	1.98 bis 29.00
Anzahl der gemessenen Reflexe	71584
Unabhängige Reflexe	10477 [R(int) = 0.1401]
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	7478
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.8961 und 0.3117
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	10477/0/477
Goodness-of-fit an F ²	1.044
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0554, wR2 = 0.1097
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0928, wR2 = 0.1239
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	2.059 und -1.726

Tabelle 6-21: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr19** (HE283).

Summenformel	$C_{58}H_{52}Cl_2N_2OZr$
Molmasse [g/mol]	955.14
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.52x0.39x0.30
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 13.9758(4)$ $\alpha = 90$ $b = 9.9089(3)$ $\beta = 93.212(2)$ $c = 16.8678(5)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	2332.26(12)
Z	2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.360
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.394
F(000)	992
Gemessener Θ -Bereich [°]	3.17 bis 32.70
Anzahl der gemessenen Reflexe	72784
Unabhängige Reflexe	8402 [R(int) = 0.1049]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	6912
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.8909 und 0.8222
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	8402/20/301
Goodness-of-fit an F^2	1.064
Entgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0496$, $wR2 = 0.1181$
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0654$, $wR2 = 0.1263$
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0.670 und -0.569

Tabelle 6-22: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr20** (TOFRA).

Summenformel	$C_{56.75}H_{63.50}N_2Zr$
Molmasse [g/mol]	864.82
Temperatur [K]	120(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.28x0.08x0.05
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 24.2847(8)$ $\alpha = 90$ $b = 8.1144(2)$ $\beta = 105.851(2)$ $c = 23.1105(7)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	4380.9(2)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.311
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.292
F(000)	1832
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.74 bis 32.03
Anzahl der gemessenen Reflexe	81103
Unabhängige Reflexe	7626 [R(int) = 0.0511]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	6591
Absorptionskorrektur	halb empirisch
Transmission (max.; min.)	1.0000 und 0.9589
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	7626/2/271
Goodness-of-fit an F^2	1.079
Entgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0370$, $wR2 = 0.0860$
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0475$, $wR2 = 0.0907$
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0.571 und -0.606

Tabelle 6-23: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr21** (HE251).

Summenformel	C ₄₃ H ₄₃ ClOZr
Molmasse [g/mol]	702.44
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.34x0.27x0.19
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.8093(3) α = 68.0360(10) b = 17.3246(4) β = 89.6790(10) c = 18.3276(5) γ = 81.1390(10)
Zellvolumen [Å ³]	3430.47(15)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.360
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.432
F(000)	1464
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.03 bis 35.02
Anzahl der gemessenen Reflexe	132437
Unabhängige Reflexe	30179 [R(int) = 0.0631]
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	22503
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.9240 und 0.8657
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	30179/0/843
Goodness-of-fit an F ²	1.032
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0485, wR2 = 0.1165
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0735, wR2 = 0.1344
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	2.390 und -1.000

Tabelle 6-24: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr22** (HE280).

Summenformel	C ₆₆ H ₅₆ O ₂ Zr
Molmasse [g/mol]	972.33
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.41x0.16x0.04
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> 1
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.4733(2) α = 87.9150(10) b = 9.7913(2) β = 70.6650(10) c = 14.0972(3) γ = 76.8050(10)
Zellvolumen [Å ³]	1200.18(4)
Z	1
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.345
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.277
F(000)	508
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.58 bis 32.63
Anzahl der gemessenen Reflexe	46068
Unabhängige Reflexe	16723 [R(int) = 0.0400]
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	15194
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.9895 und 0.8938
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	16723/3/626
Goodness-of-fit an F ²	1.010
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0673
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0422, wR2 = 0.0700
Absoluter Strukturparameter	-0.005(12)
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0.429 und -0.230

Tabelle 6-25: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr23a** (VT10).

Summenformel	$C_{80}H_{76}Zr_2$
Molmasse [g/mol]	1219.85
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.25x0.18x0.17
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 16.4159(4)$ $\alpha = 90$ $b = 14.2516(4)$ $\beta = 93.4530(10)$ $c = 27.5706(7)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	6438.5(3)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.258
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.367
F(000)	2544
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.82 bis 32.66
Anzahl der gemessenen Reflexe	51640
Unabhängige Reflexe	11589 [R(int) = 0.0441]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	8895
Absorptionskorrektur	keine
Transmission (max.; min.)	0.9396 und 0.9145
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	11589/0/378
Goodness-of-fit an F^2	1.035
Entgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0374$, $wR2 = 0.0861$
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0574$, $wR2 = 0.0955$
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0.580 und -0.355

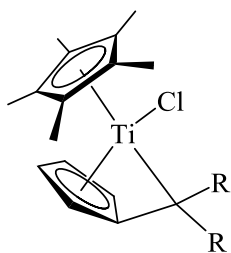
Tabelle 6-26: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr23b** (HE239).

Summenformel	$C_{72}H_{60}Zr_2$
Molmasse [g/mol]	1107.64
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.25x0.20x0.10
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 17.8654(3)$ $\alpha = 90$ $b = 14.4776(3)$ $\beta = 98.0930(10)$ $c = 21.1989(4)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	5428.45(18)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.355
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.428
F(000)	2288
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.76 bis 29.03
Anzahl der gemessenen Reflexe	103510
Unabhängige Reflexe	14414 [R(int) = 0.0775]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	9127
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.9585 und 0.9017
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	14414/0/675
Goodness-of-fit an F^2	1.024
Entgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0461$, $wR2 = 0.0845$
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.1013$, $wR2 = 0.1018$
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	1.298 und -0.728

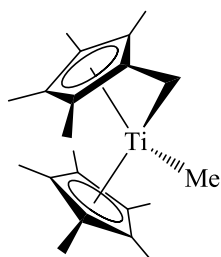
Tabelle 6-27: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Hf24** (HE253).

Summenformel	C ₃₀ H ₂₈ Hf
Molmasse [g/mol]	567.01
Temperatur [K]	153(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.42x.012x0.05
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterkonstanten [Å,°]	a = 7.8496(2) α = 90 b = 15.1799(3) β = 90 c = 19.4415(4) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2316.57(9)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.626
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.517
F(000)	1120
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.49 bis 35.20
Anzahl der gemessenen Reflexe	63515
Unabhängige Reflexe	10280 [R(int) = 0.0747]
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	8410
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0.7990 und 0.2527
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	10280/0/282
Goodness-of-fit an F ²	1.073
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0591
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0525, wR2 = 0.0666
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	1.546 und -1.518

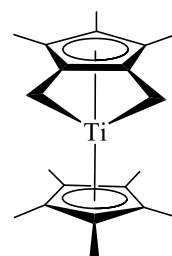
7. Legende nummerierter Verbindungen



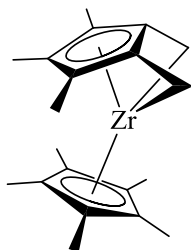
1a R = *p*-Tol
1b CR₂ = Adamantyliden



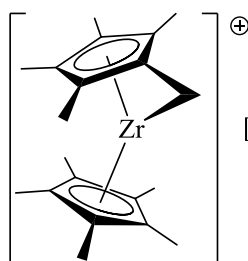
2



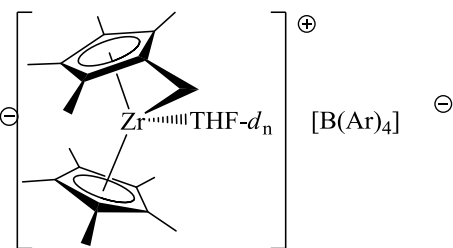
3



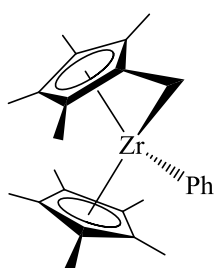
4



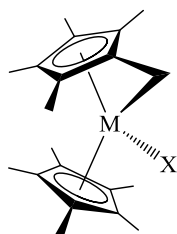
5



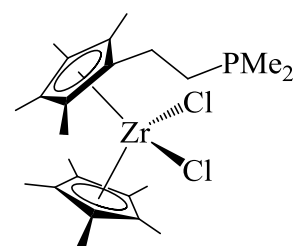
6a Ar = C₆F₅, n = 8
6b Ar = Ph, n = 0



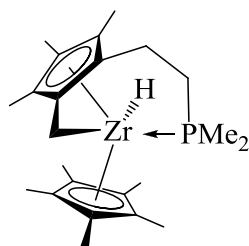
7



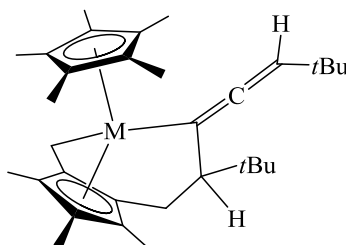
8a M = Hf, X = I
8b M = Zr, X = Cl
8c M = Zr, X = I



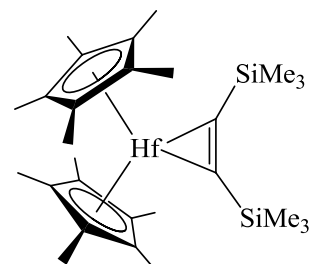
9



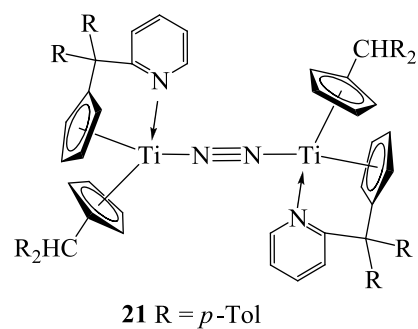
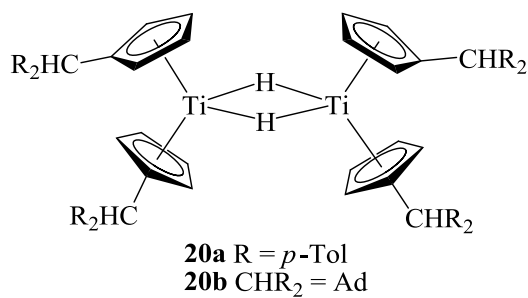
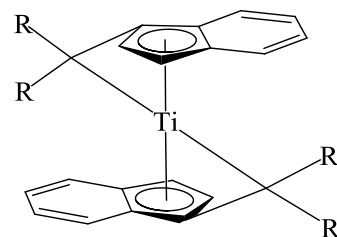
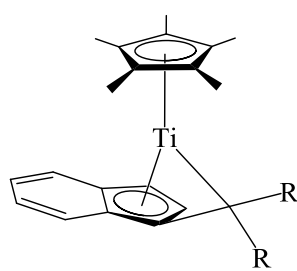
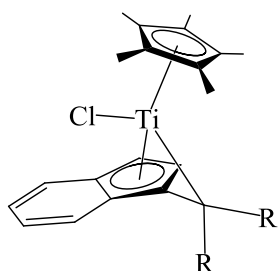
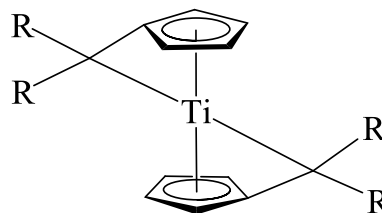
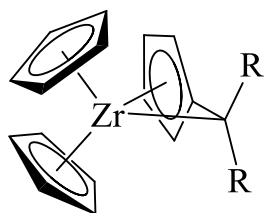
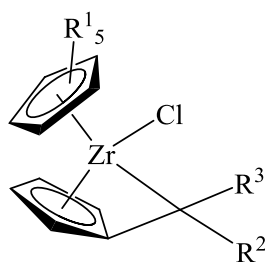
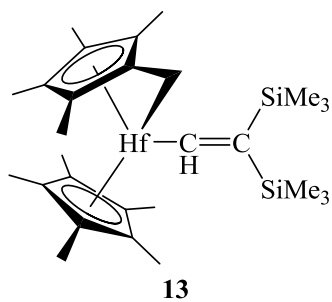
10

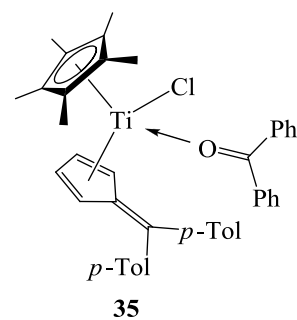
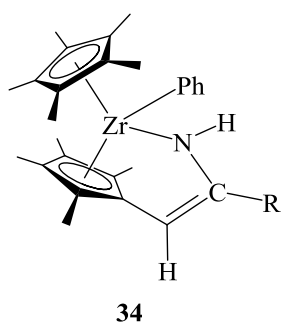
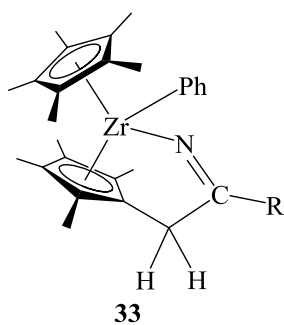
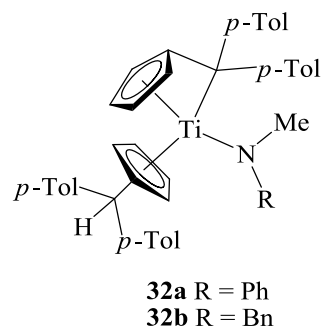
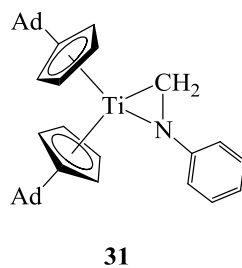
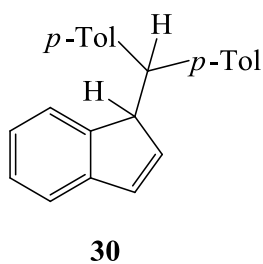
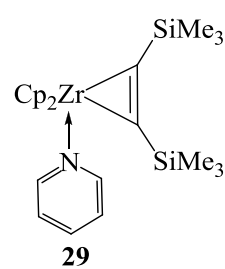
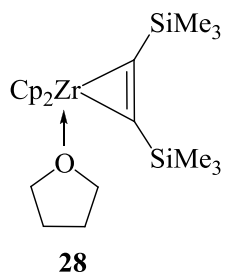
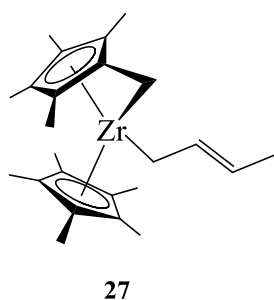
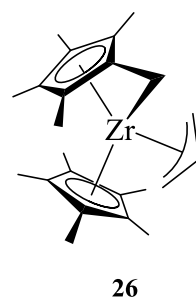
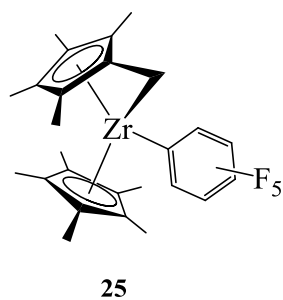
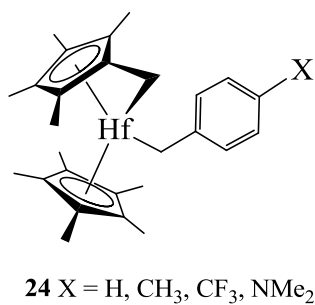
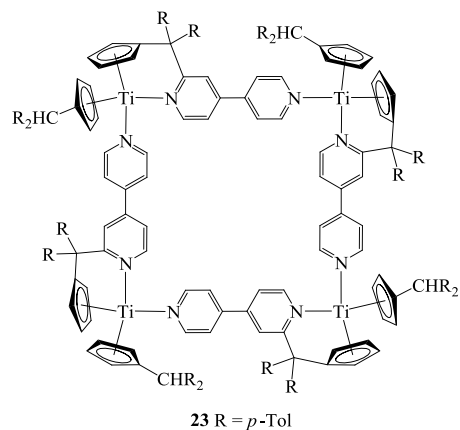
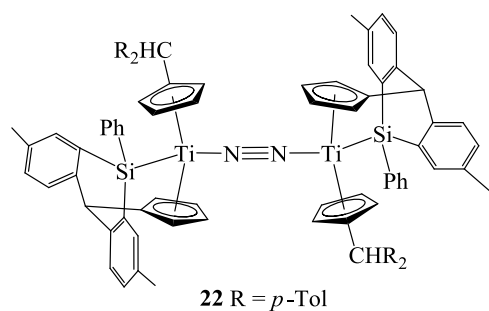


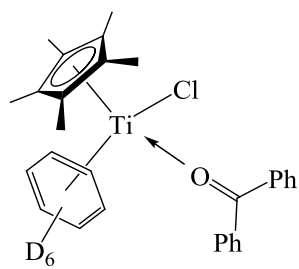
11a M = Zr
11b M = Hf



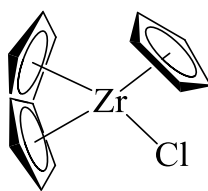
12



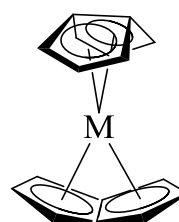




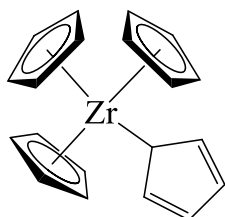
36



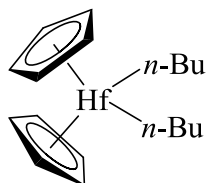
37



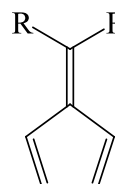
38a M = Zr
38b M = Hf



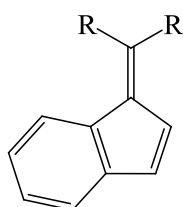
39



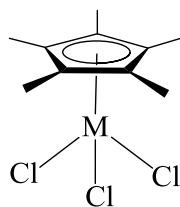
40



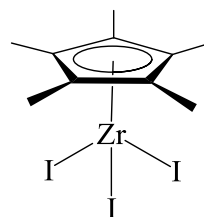
Fv1a R = *p*-Tolyl
Fv1b R = Ph
Fv1c CR₂ = Adamantyliden



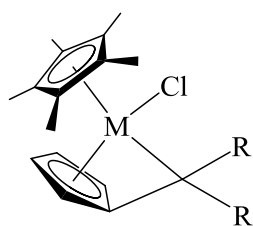
Fv2a R = *p*-Tolyl
Fv2b R = Ph
Fv2c CR₂ = Adamantyliden



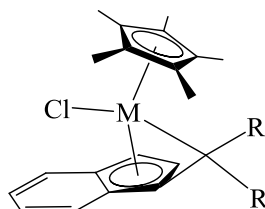
ZrI M = Zr
HfI M = Hf



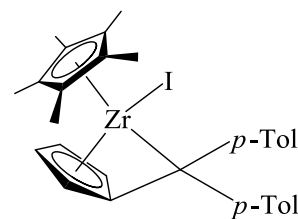
ZrII



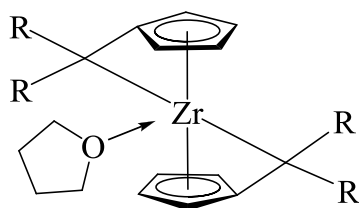
Zr1a M = Zr, R = *p*-Tolyl
Zr1b M = Zr, CR₂ = Adamantyliden
Hf1a M = Hf, R = *p*-Tolyl



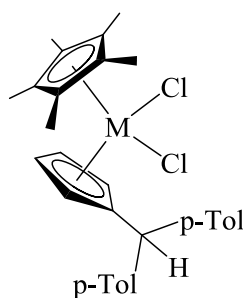
Zr2a M = Zr, R = *p*-Tolyl
Zr2b M = Zr, R = Ph
Zr2c M = Zr, CR₂ = Adamantyliden
Hf2a M = Hf, R = *p*-Tolyl



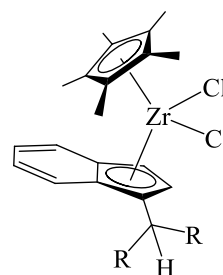
Zr3



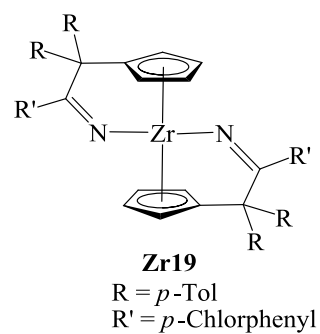
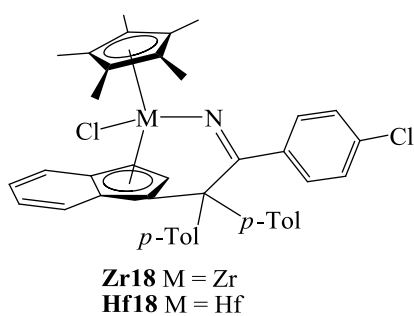
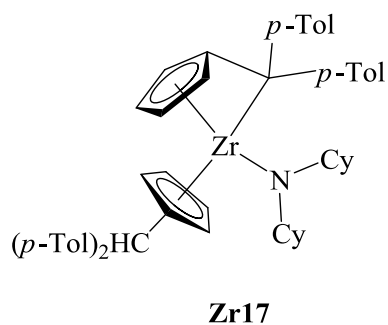
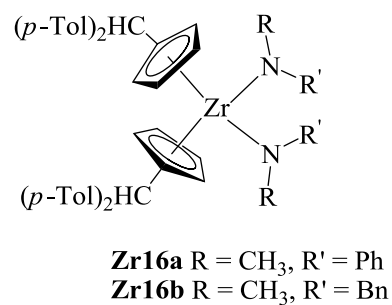
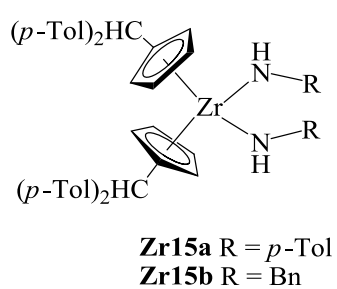
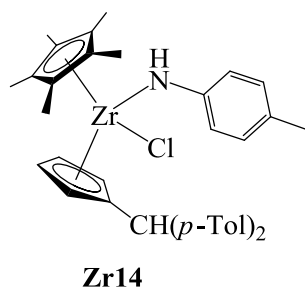
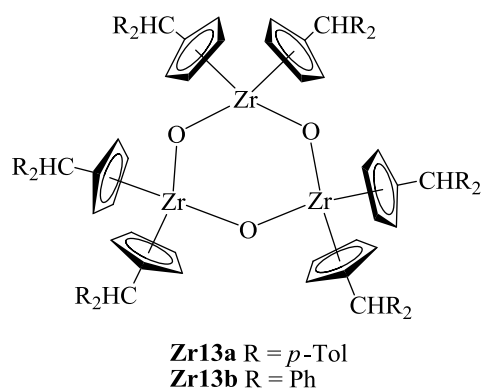
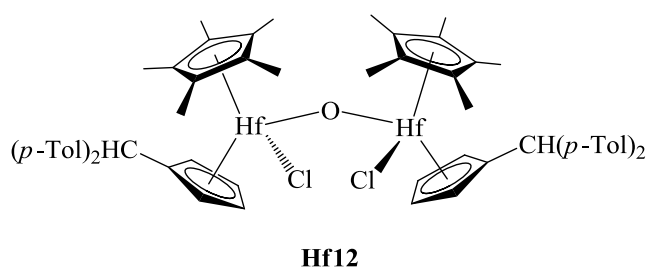
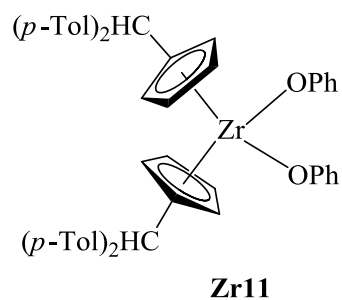
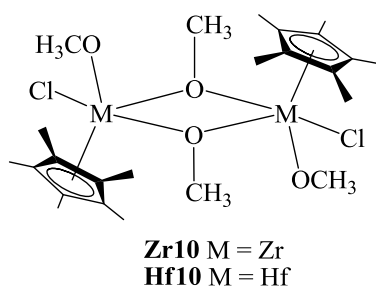
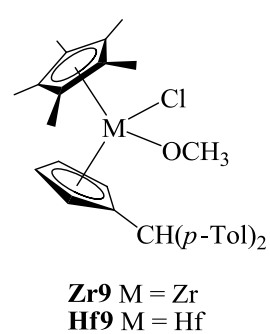
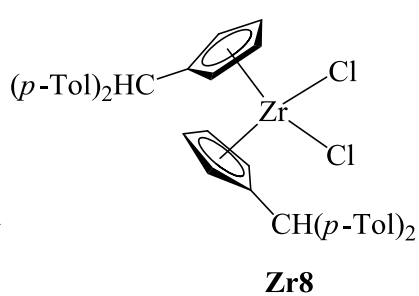
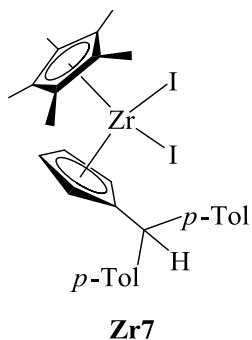
Zr4a R = *p*-Tol
Zr4b R = Ph

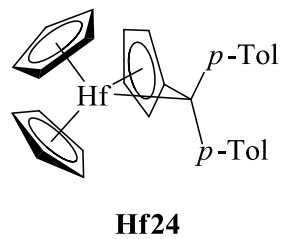
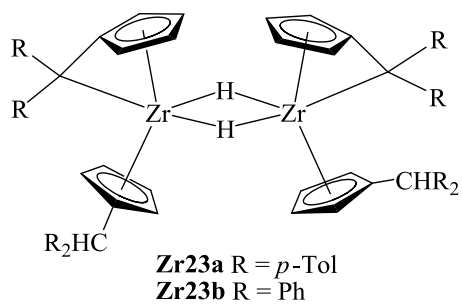
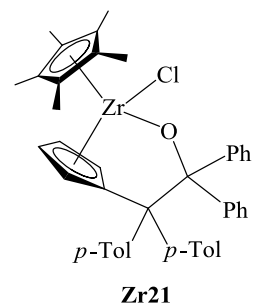
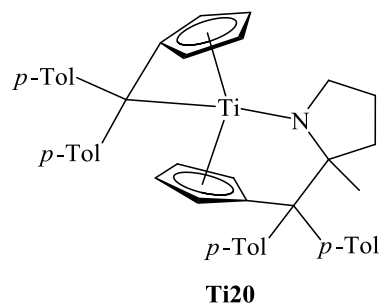
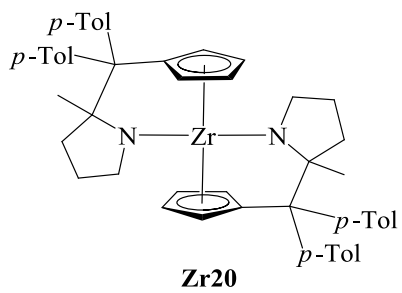


Zr5 M = Zr
Hf5 M = Hf



Zr6a R = *p*-Tol
Zr6b CHR₂ = Ad





8. Literatur- und Quellenverzeichnis

- (1) Wilkinson, G.; Birmingham, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4281-4284.
- (2) Wailes, P. C.; Weigold, H., *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, 405-411.
- (3) Wailes, P. C.; Weigold, H.; Bell, A. P., *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, 373-378.
- (4) Hart, D. W.; Schwartz, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 8115-8116.
- (5) Schwartz, J.; Labinger, J. A., *Angew. Chem.* **1976**, 88, 402-409.
- (6) Jutzi, P.; Edelmann, F.; Bercaw, J. E.; Beckhaus, R.; Negishi, E.; Royo, P.; Okuda, J.; Halterman, R. L.; Janiak, C.; Hoveyda, A. H.; Togni, A.; Manners, I., *Metallocenes*. Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- (7) Negishi, E.; Cederbaum, F. E.; Takahashi, T., *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2829-2832.
- (8) Negishi, E.; Takahashi, T., *Synthesis* **1988**, 1-16.
- (9) Negishi, E.; Holmes, S. J.; Tour, J. M.; Miller, J. A.; Cederbaum, F. E.; Swanson, D. R.; Takahashi, T., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3336-3346.
- (10) Erker, G.; Wicher, J.; Engel, K.; Rosenfeldt, F.; Dietrich, W.; Krüger, C., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6344-6346.
- (11) Erker, G.; Kehr, G.; Fröhlich, R., *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4305-4318.
- (12) Erker, G.; Lecht, R., *J. Organomet. Chem.* **1986**, 311, 45-55.
- (13) Erker, G., *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 797-806.
- (14) Rosenthal, U.; Ohff, A.; Michalik, M.; Görls, H.; Burlakov, V. V.; Shur, V. B., *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1228-1230.
- (15) Rosenthal, U.; Ohff, A.; Baumann, W.; Tillack, A.; Görls, H.; Burlakov, V. V.; Shur, V. B., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 77-83.
- (16) Nitschke, J. R.; Zürcher, S.; Tilley, T. D., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10345-10352.
- (17) Marek, I., *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*. Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
- (18) Marschner, C., *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6892-6894.
- (19) Ritter, S., *Chem. Eng. News* **2007**, 85, 42-43.
- (20) Wiberg, N., *Holleman- Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102 ed.; de Gruyter: Berlin, New York, 2007.
- (21) Bernskoetter, W. H.; Olmos, A. V.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J., *Organometallics* **2006**, 25, 1021-1027.
- (22) Bernskoetter, W. H.; Olmos, A. V.; Pool, J. A.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10696-10697.
- (23) Beweries, T.; Burlakov, V. V.; Bach, M. A.; Peitz, S.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U.; Pathak, B.; Jemmis, E. D., *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7031-7035.
- (24) Beweries, T.; Burlakov, V. V.; Bach, M. A.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U., *Organometallics* **2007**, 26, 247-249.
- (25) Ohki, Y.; Fryzuk, M. D., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 119, 3242-3245.
- (26) Chirik, P. J., *Dalton Trans.* **2007**, 16-25.
- (27) Hustad, P. D.; Kuhlman, R. L.; Arriola, D. J.; Carnahan, E. M.; Wenzel, T. T., *Macromolecules* **2007**, 40, 7061-7064.
- (28) McDade, C.; Green, J. C.; Bercaw, J. E., *Organometallics* **1982**, 1, 1629-1634.
- (29) Beckhaus, R.; Sang, J.; Oster, J.; Wagner, T., *J. Organomet. Chem.* **1994**, 484, 179-190.
- (30) Schock, L. E.; Brock, C. P.; Marks, T. J., *Organometallics* **1987**, 6, 232-241.
- (31) Rosenthal, U.; Pellny, P. M.; Kirchbauer, F. G.; Burlakov, V. V., *Acc. Chem. Res.* **2000**, 119-129.
- (32) Fischer, J. M.; Piers, W. E.; Young, V. G., Jr., *Organometallics* **1996**, 15, 2410-2412.
- (33) Chen, Y. X.; Marks, T. J., *Organometallics* **1997**, 16, 3649-3657.

-
- (34) Edelmann, F. T.; Gießmann, S.; Fischer, A., *Chem. Commun.* **2000**, 2153- 2154.
- (35) Beckhaus, R.; Heinrichs, J.; Becke, S. Katalysatorsystem auf Basis von Fulven-Cyclopentadienyl-Metallkomplexen. DE 198 37 734 PRI 20. 08. 1998.
- (36) Sun, Y.; Spence, R. E. v. H.; Piers, W. E.; Parvez, M.; Yap, G. P. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5132-5143.
- (37) Beckhaus, R.; Lützen, A.; Haase, D.; Saak, W.; Stroot, J.; Becke, S.; Heinrichs, J., *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2112-2115.
- (38) Heinrichs, J., *Dissertation, RWTH Aachen* **1999**.
- (39) Stroot, J.; Friedemann, M.; Lützen, A.; Saak, W.; Beckhaus, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 797-802.
- (40) Stroot, J., *Dissertation, Universität Oldenburg* **2001**.
- (41) Bandy, J. A.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K.; Green, J. C.; Davies, C. E.; Green, M. L. H.; Hazel, N. J.; Izquierdo, A.; Martin-Polo, J. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2037-2049.
- (42) Diekmann, M.; Bockstiegel, G.; Lützen, A.; Friedemann, M.; Haase, D.; Saak, W.; Beckhaus, R., *Organometallics* **2006**, *25*, 339-348.
- (43) Janssen, T.; Severin, R.; Diekmann, M.; Friedemann, M.; Haase, D.; Saak, W.; Doye, S.; Beckhaus, R., *Organometallics* **2010**, *29*, 1806-1817.
- (44) Stroot, J.; Saak, W.; Haase, D.; Beckhaus, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 755-761.
- (45) Stroot, J.; Beckhaus, R.; Saak, W.; Haase, D.; Lützen, A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1729-1737.
- (46) Diekmann, M., *Dissertation, Universität Oldenburg* **2006**.
- (47) Oslage, A., *Dissertation, Universität Oldenburg*, **2010**.
- (48) Meiners, F., *Masterarbeit, Universität Oldenburg*, **2010**.
- (49) Day, J. H., *Chem. Rev.* **1953**, *53*, 167-189.
- (50) Hafner, K.; Häfner, K. H.; König, C.; Kreuder, M.; Ploss, G.; Schulz, G.; Sturm, E.; Vöpel, K. H., *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 35-46.
- (51) Koch, R.; Bölter, E.; Stroot, J.; Beckhaus, R., *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4539-4544.
- (52) Werner, H.; Crisp, G. T.; Jolly, P. W.; Kraus, H. J.; Krüger, C., *Organometallics* **1983**, *2*, 1369-1377.
- (53) Altman, J.; Wilkinson, G., *J. Chem. Soc.* **1964**, 5654-5658.
- (54) Christofides, A.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A., *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 279-292.
- (55) Edelmann, F.; Lubke, B.; Behrens, U., *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1325-1331.
- (56) Wadepohl, H.; Pritzkow, H., *Acta Crystallogr., Sect. C.* **1991**, *C47*, 2061-2063.
- (57) Bercaw, J. E.; Marvich, R. H.; Bell, L. G.; Brintzinger, H. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1219-1238.
- (58) Lee, H.; Bonanno, J. B.; Hascall, T.; Cordaro, J.; Hahn, J.M.; Parkin, G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1365-1368.
- (59) Won, Y. C.; Kwon, H. Y.; Lee, B. Y.; Park, Y. W., *J. Organomet. Chem.* **2003**, *677*, 133-139.
- (60) Halterman, R. L., *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 965-994.
- (61) Paradies, J.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Erker, G., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 15333-15337.
- (62) Quindt, V.; Wallasch, M.; Wolmershäuser, G.; Sitzmann, H., *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 338-342.
- (63) Erker, G.; Mollenkopf, C., *J. Organomet. Chem.* **1994**, *483*, 173-181.
- (64) Erker, G.; Wilker, S.; Krüger, C.; Nolte, M., *Organometallics* **1993**, *12*, 2140-2151.
- (65) Rogers, J. S.; Lachicotte, R. J.; Bazan, G. C., *Organometallics* **1999**, *18*, 3976-3980.
-

-
- (66) Collins, S.; Hong, Y.; Taylor, N. J., *Organometallics* **1990**, 9, 2695-2703.
- (67) Weber, F.; Sitzmann, H.; Schultz, M.; Sofield, C. D.; Andersen, R. A., *Organometallics* **2002**, 21, 3139-3146.
- (68) Sinnema, P. J.; Höhn, B.; Hubbard, R. L.; Shapiro, P. J.; Twamley, B.; Blumenfeld, A.; Vij, A., *Organometallics* **2002**, 21, 182-191.
- (69) Tacke, M., *Organometallics* **1994**, 13, 4124-4125.
- (70) Eisch, J. J.; Shi, X.; Owuor, F. A., *Organometallics* **1998**, 17, 5219-5221.
- (71) Eisch, J. J.; Owuor, F. A.; Shi, X., *Organometallics* **1999**, 18, 1583-1585.
- (72) Schwemlein, H.; Brintzinger, H. H., *J. Organomet. Chem.* **1983**, 254, 69-74.
- (73) Gutmann, S.; Burger, P.; Hund, H.-U.; Hofmann, J.; Brintzinger, H.-H., *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 343-357.
- (74) Koch, T.; Blaurock, S.; Somoza, F. B.; Voigt, A.; Kirmse, R.; Hey-Hawkins, E., *Organometallics* **2000**, 19, 2556-2563.
- (75) Paradies, J.; Fröhlich, R.; Kehr, G.; Erker, G., *Organometallics* **2006**, 25, 3920-3925.
- (76) Eisch, J. J., *Polyhedron* **2005**, 24, 1325-1339.
- (77) Pattiasina, J. W.; Hissink, C. E.; de Boer, J. L.; Meetsma, A.; Teuben, J. H.; Spek, A. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7758-7759.
- (78) Novarino, E.; Guerrero Rios, I.; van der Veer, S.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Bouwkamp, M. W., *Organometallics* **2011**, 30, 92-99.
- (79) Bulls, A. R.; Schäfer, W. P.; Serfas, M.; Bercaw, J. E., *Organometallics* **1987**, 6, 1219-1226.
- (80) Carney, M. J.; Walsh, P. J.; Bergman, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6426-6428.
- (81) Tjaden, E. B.; Stryker, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2083-2085.
- (82) Krut'ko, D. P.; Borzov, M. V.; Veksler, E. N.; Kirsanov, R. S., *Russ. Chem. Bull.* **2008**, 57, 68-77.
- (83) Pellny, P. M.; Kirchbauer, F. G.; Burlakov, V. V.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U., *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 81-90.
- (84) Beweries, T.; Burlakov, V. V.; Peitz, S.; Bach, M. A.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U., *Organometallics* **2007**, 26, 6827-6831.
- (85) Penkhues, M., *Dissertation, Universität Oldenburg* **2001**.
- (86) Rogers, R. D.; Bynum, R. V.; Atwood, J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5238-5239.
- (87) Jonas, K.; Kolb, P.; Kollbach, G.; Gabor, B.; Mynott, R.; Angermund, K.; Heinemann, O.; Krüger, C., *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1793-1796.
- (88) Bockstiegel, G., *Dissertation, Universität Oldenburg* **2003**.
- (89) Scherer, A., *Diplomarbeit, Universität Oldenburg* **2001**.
- (90) Scherer, A., *Dissertation, Universität Oldenburg* **2005**.
- (91) Kraft, S., *Dissertation, Universität Oldenburg* **2004**.
- (92) Kraft, B. M.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D., *Organometallics* **2002**, 21, 727-731.
- (93) Poli, R., *Chem. Rev.* **1991**, 91, 509-551.
- (94) Scherer, A.; Kollak, K.; Lützen, A.; Friedeman, M.; Haase, D.; Saak, W.; Beckhaus, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1003-1010.
- (95) Roddick, D. M.; Fryzuk, M. D.; Seidler, P. F.; Hillhouse, G. L.; Bercaw, J. E., *Organometallics* **1985**, 4, 97-104.
- (96) Wolczanski, P. T.; Bercaw, J. E., *Organometallics* **1982**, 1, 793-799.
- (97) Rogers, R. D.; Benning, M. M.; Kurihara, L. K.; Moriarty, K. J.; Rausch, M. D., *J. Organomet. Chem.* **1985**, 293, 51-60.
- (98) Martin, A.; Mena, M.; Palacios, F., *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, C10-C11.
- (99) Pastor, A.; Kiely, A. F.; Henling, L. M.; Day, M. W.; Bercaw, J. E., *J. Organomet. Chem.* **1997**, 528, 65-75.
- (100) Orpen, A. G.; Brammer, L.; Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Taylor, R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1-S83.
-

-
- (101) Krebs, B.; Henkel, G.; Dartmann, M., *Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, 35, 274-278.
- (102) Lehn, J.-S. M.; Hoffman, D. M., *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4063-4067.
- (103) Hou, Z.; Breen, T. L.; Stephan, D. W., *Organometallics* **1993**, 12, 3158-3167.
- (104) Schweda, E., *Jander/Blasius, Anorganische Chemie I*. Hirzel Verlag: Stuttgart, 2012.
- (105) Schock, L. E.; Brock, C. P.; Marks, T. J., *Organometallics* **1987**, 6, 232-241.
- (106) March, J., *Advanced Organic Chemistry*. 4 ed.; John Wiley & Sons: New York, 1992.
- (107) Schürmann, J., *Masterarbeit, Universität Oldenburg* **2013**.
- (108) Lefeber, C.; Arndt, P.; Tillack, A.; Baumann, W.; Kempe, R.; Burlakov, V. V.; Rosenthal, U., *Organometallics* **1995**, 14, 3090-3093.
- (109) Gately, D. A.; Norton, J. R.; Goodson, P. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 986-996.
- (110) Bochmann, M.; Green, M. L. H.; Powell, A. K.; Saßmannshausen, J.; Triller, M.; Wocadlo, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 43-49.
- (111) Lauterbach, N., *Dissertation, Universität Oldenburg* **2014**.
- (112) Wiberg, N., *Holleman- Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102 ed.; de Gruyter: Berlin, New York, 2007.
- (113) Prout, K.; Cameron, T. S.; Forder, R. A.; Critcheley, S. R.; Denton, B.; Rees, G. V., *Acta Crystallogr., Sect. B* **1974**, B30, 2290-2304.
- (114) Deck, P. A.; Cheng, X.; Stoebenau, E. J.; Slebodnick, C.; Billodeaux, D. R.; Fronczek, F. R., *Organometallics* **2000**, 19, 5404-5409.
- (115) G. L. Soloveichik, T. M. A., V. K. Bel'skii, B. M. Belychev, *Metalloorg. Khim* **1988**, 1, 226-230.
- (116) Bush, M. A.; Sim, G. A., *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2225-2229.
- (117) Veith, M.; Mathur, S.; Mathur, C.; Huch, V., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2101-2108.
- (118) Heyn, R. H.; Stephan, D. W., *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2804-2812.
- (119) Neale, N. R.; Don Tilley, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14745-14755.
- (120) L. Parkanyi, S. S., F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *Z. Kristallogr.* **1993**, 208, 335-337.
- (121) Fronczek, F. R.; Baker, E. C.; Sharp, P. R.; Raymond, K. N.; Alt, H. G.; Rausch, M. D., *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2284-2289.
- (122) Rieth, R. D.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2839-2847.
- (123) Fachinetti, G.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1767-1775.
- (124) Arnold, T.; Braunschweig, H.; Gruss, K., *Acta Crystallogr., Sect. E* **2011**, 67, m391.
- (125) Lee, S. Y.; Bergman, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6396-6406.
- (126) Amor, J. I.; Burton, N. C.; Cuenca, T.; Gomezsal, P.; Royo, P., *J. Organomet. Chem.* **1995**, 485, 153-160.
- (127) Howard, W. A.; Trnka, T. M.; Parkin, G., *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5900-5909.
- (128) Grigsby, W. J.; Olmstead, M. M.; Power, P. P., *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 173-180.
- (129) Hoskin, A. J.; Stephan, D. W., *Organometallics* **2000**, 19, 2621-2624.
- (130) Fandos, R.; Martinez-Ripoll, M.; Otero, A.; Ruiz, M. J.; Rodriguez, A.; Terreros, P., *Organometallics* **1998**, 17, 1465-1470.
- (131) Diamond, G. M.; Jordan, R. F.; Petersen, J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8024-8033.
- (132) Siemeling, U., *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1495-1526.
- (133) Müller, C.; Vos, D.; Jutzi, P., *J. Organomet. Chem.* **2000**, 600, 127-143.
- (134) Axenov, K. V.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Erker, G., *Organometallics* **2009**, 28, 5148-5158.
- (135) Zuckerman, R. L.; Krska, S. W.; Bergman, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 751-761.
-

-
- (136) Diamond, G. M.; Jordan, R. F.; Petersen, J. L., *Organometallics* **1996**, *15*, 4030-4037.
- (137) Wartchow, R.; Doye, S., *J. Organomet. Chem.* **1998**, *566*, 287-291.
- (138) Christoffers, J.; Bergman, R. G., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2423-2425.
- (139) Schreiner, P. R.; Chernish, L. V.; Gunchenko, P. A.; Tikhonchuk, E. Y.; Hausmann, H.; Serafin, M.; Schlecht, S.; Dahl, J. E. P.; Carlson, R. M. K.; Fokin, A. A., *Nature* **2011**, *477*, 308-311.
- (140) Zachmanoglou, C. E.; Docrat, A.; Bridgewater, B. M.; Parkin, G.; Brandow, C. G.; Bercaw, J. E.; Jardine, C. N.; Lyall, M.; Green, J. C.; Keister, J. B., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9525-9546.
- (141) Wailes, P. C.; Weigold, H.; Bell, A. P., *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, C32-C34.
- (142) Jones, S. B.; Petersen, J. L., *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2889-2894.
- (143) Bai, G.; Müller, P.; Roesky, H. W.; Uson, I., *Organometallics* **2000**, *19*, 4675-4677.
- (144) Munhá, R. F.; Ballmann, J.; Veiros, L. F.; Patrick, B. O.; Fryzuk, M. D.; Martins, A. M., *Organometallics* **2012**, *31*, 4937-4940.
- (145) Ballmann, J.; Munhá, R. F.; Fryzuk, M. D., *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1013-1025.
- (146) Hu, S.; Shima, T.; Luo, Y.; Hou, Z., *Organometallics* **2013**, *32*, 2145-2151.
- (147) Chirik, P. J.; Henling, L. M.; Bercaw, J. E., *Organometallics* **2001**, *20*, 534-544.
- (148) Chirik, P. J.; Day, M. W.; Bercaw, J. E., *Organometallics* **1999**, *18*, 1873-1881.
- (149) Horáek, M.; Stepnicka, P.; Kubista, J.; Fejfarová, K.; Gyepes, R.; Mach, K., *Organometallics* **2003**, *22*, 861-869.
- (150) Manriquez, J. M.; McAlister, D. R.; Sanner, R. D.; Bercaw, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6733-6735.
- (151) Larssonneur, A. M.; Choukroun, R.; Jaud, J., *Organometallics* **1993**, *12*, 3216-3224.
- (152) Choukroun, R.; Dahan, F.; Larssonneur, A. M.; Samuel, E.; Petersen, J.; Meunier, P.; Sornay, C., *Organometallics* **1991**, *10*, 374-376.
- (153) Reddy, K. P.; Petersen, J. L., *Organometallics* **1989**, *8*, 547-549.
- (154) Harlan, C. J.; Bott, S. G.; Barron, A. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 637-642.
- (155) Gambarotta, S.; Chiang, M. Y., *Organometallics* **1987**, *6*, 897-899.
- (156) Pindado, G. J.; Thornton-Pett, M.; Bochmann, M., *Chem. Commun.* **1997**, 609-610.
- (157) Calderon, J. L.; Cotton, F. A.; DeBoer, B. G.; Takats, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3592-3597.
- (158) Kulishov, V. I.; Brainina, E. M.; Boki, N. G.; Struchkov, Y. T., *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, 333-334.
- (159) Burlakov, V. V.; Beweries, T.; Bogdanov, V. S.; Arndt, P.; Baumann, W.; Petrovskii, P. V.; Spannenberg, A.; Lyssenko, K. A.; Shur, V. B.; Rosenthal, U., *Organometallics* **2009**, *28*, 2864-2870.
- (160) Jeffery, J.; Probitts, E. J.; Mawby, R. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2423-2427.
- (161) Kice, J. L.; Parham, F. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3792-3797.
- (162) Abrams, M. B.; Yoder, J. C.; Loeber, C.; Day, M. W.; Bercaw, J. E., *Organometallics* **1999**, *18*, 1389-1401.
- (163) Miller, S. A.; Bercaw, J. E., *Organometallics* **2002**, *21*, 934-945.
- (164) Kölle, U.; Fuss, B., *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 743-752.
-

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus der Dissertation sind die auf der folgenden Seite genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder zu Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Aus dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen hervorgegangen:

Publikationen

Hanna Ebert; Vanessa Timmermann; Tim Oswald; Wolfgang Saak; Marc Schmidtman; Marion Friedemann; Detlev Haase; Rüdiger Beckhaus, *Organometallics* **2014**, 33, 1440-1452.

Poster

Hanna Ebert, Wolfgang Saak, Detlev Haase, Rüdiger Beckhaus, „New Fulvene Complexes of Zirconium and Hafnium”, *Norddeutsches Doktorandenkolloquium* 2011, Walsrode.

Vorträge

Hanna Ebert, Wolfgang Saak, Detlev Haase, Rüdiger Beckhaus, „Synthesis and Reactions of Bis(η^5 : η^1 -pentafulvene)zirconium Complexes“, *Norddeutsches Doktorandenkolloquium* 2012, Walsrode.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Hanna Karoline Ebert
Geburtstag: 03.05.1985
Geburtsort: Cuxhaven
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Studium und Schulbildung

12/2009-04/2014 Doktorarbeit auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie;
Doktorvater: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus, Carl von Ossietzky
Universität Oldenburg
04/2009-11/2009 Diplomarbeit auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie,
Anleitung Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus, Carl von Ossietzky
Universität Oldenburg;
10/2004-11/2009 Chemie-Studium an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg,
Abschluss: Diplom
08/1997-07/2004 Lichtenberg Gymnasium (Cuxhaven)
Abschluss: Abitur

Praktische Tätigkeiten

Seit 07/2011 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Carl-von-Ossietzky
Universität Oldenburg
12/2009-06/2011 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Carl-von-Ossietzky Universität
Oldenburg
07/2008-03/2009 Studentische Hilfskraft in der anorganischen Geochemie an der Carl-
von-Ossietzky Universität Oldenburg
