Pentafulvenzirconiumkomplexe

Edukte neuartiger Zirconiumderivate mit Chelatliganden

Vom Fachbereich Chemie der

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

angenommene Dissertation

von Diplom-Chemiker Bernard Bahlmann, geb. am 10.08.1962 in Dinklage.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus in der Zeit von November 1998 bis Oktober 2001 im Fachbereich Chemie der *Carl von Ossietzky* Universität Oldenburg angefertigt.

Erstreferent: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Korreferent: Prof. Dr. Manfred Weidenbruch

Tag der Disputation: 17.12.2001

Mein besonderer Dank gilt *Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus* für die interessante Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft sowie die Bereitstellung optimaler Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. Manfred Weidenbruch danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Allen Mitarbeitern des AK Beckhaus danke ich für das angenehme Arbeitsklima und für die freundliche Unterstützung in allen Fragen.

Herrn Wolfgang Saak und Herrn Detlef Haase danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Allen Mitarbeitern der Serviceabteilungen danke ich für ihre Hilfe, ohne die diese Arbeit nicht hätte vollendet werden können.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Synthesewege zur Darstellung kationischer Komplexe	
	des Typs $[Cp_2MR]^+$ $(M = Ti, Zr)$	5
2.1.1	Oxidative M-R-Bindungsspaltung	5
2.1.2	Protolytische M-R-Bindungsspaltung	6
2.1.3	Abstraktion von Alkylgruppen durch starke Lewissäuren	8
2.1.4	Halogenabstraktion	9
2.2	Maßgerechte Darstellung kationischer Komplexe	10
2.2.1	Darstellung kationischer Komplexe aus Verbindungen mit	
	Cyclopentadienylliganden	10
2.2.2	Darstellung kationischer Komplexe aus Verbindungen mit funktio-	
	nalisierten Cyclopentadienylliganden (Chelat-Verbindungen)	14
2.2.	2.1 Darstellung von Verbindungen mit funktionalisierten	
	Cyclopentadienylliganden	14
2.2.	.2.2 Darstellung der kationischen Komplexe	21
3	Ergebnisse und Diskussion	23
3.1	Synthese von Zirconiumfulvenkomplexen	23
3.1.1	Darstellung des Fulvenkomplexes [Cp*Fv*ZrPh] 48	24
3.1.2	Darstellung der Zirconiumfulvenkomplexe	
	$Cp_2Zr[C_5H_4=C(C_6H_4-CH_3-p)_2]$ 49 und $Cp_2Zr[C_5H_4=C(C_6H_4-F-p)_2]$ 50	25
3.2	Reaktionen von Zirconiumfulvenkomplexen mit	
	Verbindungen mit einer polaren C-X-Mehrfachbindung	27
3.2.1	Reaktion des Fulvenkomplexes [Cp*Fv*ZrPh] 48 mit	
	Carbonylverbindungen	28
3.2.2	Reaktion des Fulvenkomplexes [Cp*Fv*ZrPh] 48 mit Aceton	32

3.2.3	Untersuchungen zum Insertionsverhalten	38
3.2.4	Reaktionen der Fulvenkomplexe Cp ₂ Zr[C ₅ H ₄ =C(C ₆ H ₄ -CH ₃ -p) ₂] 49	
	und $Cp_2Zr[C_5H_4=C(C_6H_4-F-p)_2]$ 50 mit Carbonylverbindungen	43
3.2	4.1 Reaktionen der Fulvenkomplexe $Cp_2Zr[C_5H_4=C(C_6H_4-CH_3-p)_2]$ 49	
	und $Cp_2Zr[C_5H_4=C(C_6H_4-F-p)_2]$ 50 mit Carbonylverbindungen im	
	Molverhältnis 1:2	43
3.2	4.1.1 Synthese und Charakterisierung der Bis-Insertionsverbindungen	
	37 und 38	44
3.2	4.1.2 Synthese und Charakterisierung der Bis-Insertionsverbindung 39	49
3.2	4.1.3 Synthese und Charakterisierung der Bis-Insertionsverbindung 40	53
3.2	4.1.4 Diskussion der Strukturdaten der Bis-Insertionsverbindungen 37-39	56
3.2	4.1.5 Umsetzung des Fulvenkomplexes $Cp_2Zr[C_5H_4=C(C_6H_4-F-p)_2]$ 50	
	mit 4,4'-Dimethylbenzophenon im Molverhältnis 1:2	59
3.2	4.2 Reaktionen des Fulvenkomplexes $Cp_2Zr[C_5H_4=C(C_6H_4-CH_3-p)_2]$ 49	
	mit Carbonylverbindungen im Molverhältnis 1:1	61
3.2	4.3 Mechanistische Überlegungen zum Reaktionsverhalten der	
	Fulvenkomplexe 49 und 50 gegenüber Carbonylverbindungen	67
3.3	Reaktion des Fulvenkomplexes 48 mit 1,4-Butandiol -	
	Synthese und Charakterisierung von 41	72
3.4	Synthese und Charakterisierung von N,N-Dimethyl-	
	anilinium- und N,N-Diisopropylaniliniumtetrakis-	
	(pentafluorphenyl)borat	76
3.5	Untersuchung der Reaktivität der Insertionsverbindungen 33	
J.J		
	und 34 gegenüber der Lewissäure B(C ₆ F ₅) ₃ und gegenüber	0.0
	Ammoniumreagenzien $[R^1R^2_2NH][BR^3_4]$ $(R^3 = C_6H_5, C_6F_5)$	80
3.5.1	Umsetzung der Insertionsverbindung 33 mit der Lewissäure B(C ₆ F ₅) ₃	81
3.5.2	Umsetzung der Insertionsverbindungen 33 und 34 mit Ammonium-	
	reagenzien $[R^1R^2_2NH][BR^3_4]$ $(R^3 = C_6H_5, C_6F_5)$	83

Inhaltsverzeichnis

4	Zusammenfassung	94
5	Experimenteller Teil	100
5.1	Allgemeines	100
5.1.1	Arbeiten unter Inertgasatmosphäre	100
5.1.2	Analytik	100
5.1.3	Trocknung der Lösungsmittel	101
5.1.4	Ausgangsverbindungen	102
5.2	Einzelbeschreibungen der Versuche	104
5.2.1	Synthese von $(Cp^*)(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4CH_2CHPhO)ZrPh$	104
5.2.2	Synthese von $(Cp^*)(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4CH_2CPh_2O)ZrPh$	105
5.2.3	Synthese von $(Cp^*)(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4CH_2C(p-CH_3-Ph)_2O)ZrPh$	106
5.2.4	Synthese von 36	107
5.2.5	Synthese von 37	109
5.2.6	Synthese von 38	110
5.2.7	Synthese von 39	112
5.2.8	Synthese von 40	114
5.2.9	Synthese von 41	115
5.2.10	Synthese von N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat	
	$[(CH_3)_2NH(C_6H_5)][B(C_6F_5)_4]$ 42	116
5.2.11	$Synthese\ von\ N, N-Diisopropylanilinium tetrak is (pentafluor phenyl) borat$	
	$[((CH_3)_2CH)_2NH(C_6H_5)][B(C_6F_5)_4]$ 43	117
5.2.12	Synthese von 44a, 44b	118
5.2.13	Synthese von 45	119
6	Literaturverzeichnis	121
7	Kristallographischer Anhang	127

Abkürzungsverzeichnis

Abb. Abbildung

COSY correlated spectroscopy

Cp Cyclopentadienyl

Cp* Pentamethylcyclopentadienyl

d Dublett

de Diastereomerenüberschuss

DME Dimethoxyethan

Et Ethyl

Fp Festpunkt

Fv Fulven

Fv* Tetramethylfulven

h Stunde

HV Hochvakuum

Ind Indenyl

IR Infrarot

L Ligand

m meta

M Metall

Me Methyl

MMA Methylmethacrylat

MS Massenspektrometrie

m/z Masse/Ladungs-Verhältnis

NMR Nuclear Magnetic Resonance

NOE Nuclear-Overhauser-Effect

o ortho

p para

Ph Phenyl

Inhaltsverzeichnis

RT Raumtemperatur

s. siehe

s Singulett

t Triplett

Tab. Tabelle

^tBu *tert.*-Butyl

tert. Tertiär

THF Tetrahydrofuran

THT Tetrahydrothiophen

TMS Tetramethylsilan

vgl. vergleiche

Z Formeleinheiten pro Zelle

Zers. Zersetzung

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Mit der Synthese des Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid im Jahr 1953 gelang Wilkinson [1, 2] die Darstellung des ersten gewinkelten Metallocens, welche als sogenannte bent-Metallocene Eingang in die Literatur gefunden haben. Diese bent-Metallocene der allgemeinen Form [Cp₂ML₂] sind in ihren elektronischen und sterischen Eigenschaften durch die Wahl des Metalls, dessen Oxidationsstufe, die Art und Anordnung der Cycopentadienylliganden sowie die Wahl der Liganden L vielfältig variierbar. [3, 4]

Bent-Metallocene finden in der Olefin-Polymerisation als Katalysatoren eine bedeutende Anwendung. Während in den klassischen heterogenen *Ziegler-Natta*-Katalysatoren eine Vielzahl nicht einheitlicher aktiver Stellen auf der Oberfläche vorliegen, erfolgt die homogen katalysierte Polymerisation von Olefinen mit Metallocenverbindungen an einheitlichen Katalysatorzentren mit definierter Koordinationssphäre (single site catalyst).^[5] Mit diesen Systemen ist es möglich, die Stereochemie der Polymere zu steuern, um so die physikalischen Eigenschaften in gewünschter Art und Weise zu beeinflussen.^[6-8]

Durch zahlreiche Untersuchungen wurde und wird das Verständnis über die bei der Polymerisation ablaufenden Reaktionsmechanismen in Bezug auf das Wachstum und die Taktizität der Polymerkette verbessert. [7 - 9] Als aktive Komponente in der Olefinpolymerisation ist heute eine kationische Vierzehn-Elektronen-Spezies (s. Abb. 1) vom Typ $[Cp_2MR]^+$ (M = Ti, Zr) allgemein anerkannt. [6 - 8]

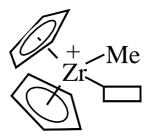


Abb. 1: Aktive Komponente der Olefinpolymerisation mit freier Koordinationsstelle

Diese Kationen vom Typ [Cp₂MR]⁺ sind auf verschiedenen Syntheserouten zugänglich. So gelang Jordan 1986 durch Reaktion von Cp₂ZrMe₂ in Acetonitril mit dem Einelektronen-Oxidationsmittel AgBPh4 die Darstellung des kationischen Komplexes [Cp₂ZrMe(CH₃CN)][BPh₄].^[10] Seitdem sind vorrangig Systeme entwickelt worden, die auf der Verwendung von Ammoniumreagenzien wie [Me₂PhNH][B(C₆F₅)₄]oder starken Lewissäuren wie $B(C_6F_5)_3$ oder bilden $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ basieren. Dabei sich Ionenpaare Typs des $[Cp_2MR]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ oder zwitterionische Komplexe wie $[Cp_2Zr(Me)(\mu-1)]^+$ Me)B(C₆F₅)₃], aus denen die aktive Spezies durch Dissoziation in Ionenpaare entsteht.^[11] Um eine Koordination des Anions an der gebildeten freien Koordinationsstelle des Metalls zu verhindern, werden nichtkoordinierende Anionen des Typs BR_4^- ($R = o-C_6H_4CF_3$, $p-C_6H_4F$, C_6F_5 u.a.) verwendet.

Durch Funktionalisierung des Cylopentadienylliganden wird die Klasse der Verbindungen, die zur Erzeugung kationischer Komplexe geeignet sind, wesentlich erweitert. Der Ersatz des Cylopentadienylliganden durch O-, P-, S- und N-funktionalisierte Cyclopentadienylliganden führt durch Koordination der funktionellen Gruppe am Metallatom zu Chelat-Verbindungen.^[12, 13] Um zu elektrophileren Metallzentren zu gelangen, wird ein Cyclopentadienylligand durch Cp-äquivalente Systeme (z.B. sterisch anspruchsvolle Amide) ersetzt. Es enstehen gespannte Systeme (constrained geometry catalyst, CGC), die hochaktive Katalysatoren sind (s. Abb. 2).^[14]

Abb. 2: Beispiel für einen CGC-Kataysator (z.B. X = Benzyl)

Eine weitere Möglichkeit, zu σ - π -Chelat-Verbindungen zu gelangen, besteht darin, Moleküle mit Mehrfachbindungen (X = Y: z.B. Aldehyde, Ketone, Isocyanate) in Fulvenkomplexe zu insertieren (s. Abb. 3).^[15]

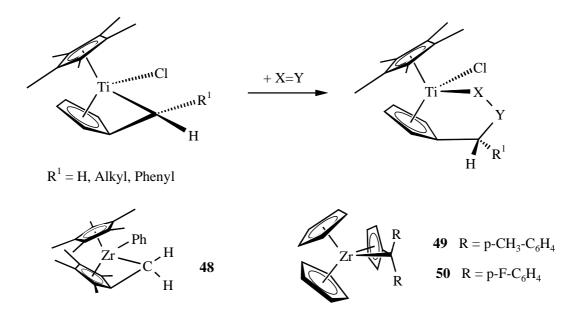


Abb. 3: Darstellungsprinzip von Chelatkomplexen mit σ - π -Liganden - sowie potentiell verfügbare Fulvenkomplexe 48 - 50

Im Rahmen dieser Arbeit sollen σ - π -Chelatkomplexe des Zirconiums ausgehend von bekannten bzw. im Arbeitskreis neu synthetisierten Fulvenkomplexen dargestellt und charakterisiert werden. Dabei sollen sowohl Insertionsreaktionen an dem Fulvenkomplex **48** als auch an den formal 20-Elektronen-Komplexen **49** und **50** getestet werden.

Die Insertion unsymmetrisch substituierter Verbindungen mit Mehrfachbindungen verläuft i. d. R. hoch stereoselektiv und führt in fast allen Fällen zur Bildung nur eines von zwei möglichen Diastereomeren (s. Abb. 4).^[15]

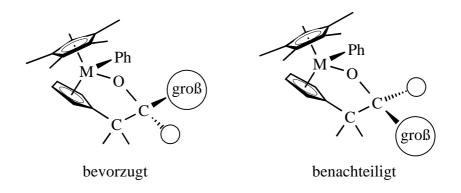


Abb. 4: Anordnung sterisch anspruchsvoller Substituenten (M = Zr)

Daran anschließend wird untersucht, ob sich aus diesen Verbindungen mit Ammoniumreagenzien (z.B. [Me₂PhNH][B(C₆F₅)₄]) oder mit Lewissäuren (z.B. B(C₆F₅)₃) kationische Komplexe synthetisieren lassen (s. Abb. 5). Von Interesse ist dabei auch, ob die so gebildete Koordinationsstelle am Metall frei bleibt oder durch Koordination des Anions bzw. von Lösungsmittelmolekülen besetzt ist. Durch die Wahl des Heteroatoms und der Ringgröße des σ - π -Chelatliganden lässt sich der Elektronenhaushalt im Kation steuern.

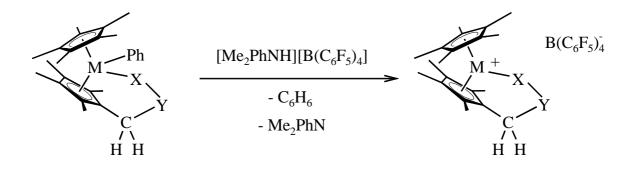


Abb. 5: Darstellung kationischer Komplexe mit σ - π -Chelatliganden

2 Grundlagen

2.1 Synthesewege zur Darstellung kationischer Komplexe des Typs $[Cp_2MR]^+ \, (M=Ti,\, Zr)$

Seit ihrer Entdeckung als aktive Spezies in der homogenen Olefinpolymerisation in den achtziger Jahren hat die Chemie kationischer Komplexe der 4. Nebengruppe enorme Fortschritte gemacht. Die Vierzehn-Elektronen-Teilchen des allgemeinen Typs $[Cp_2MR]^+$ (M=Ti, Zr) sind hochreaktiv, weil sie koordinativ und elektronisch ungesättigt sind. Die hohe Reaktivität spiegelt sich unter anderem in der meist leicht erfolgenden Addition von Lewisbasen (z.B. THF, Acetonitril) wider. Mit der Stabilisierung des Kations geht gleichzeitig ein Verlust der freien Koordinationsstelle am Metall und damit der katalytischen Aktivität einher. Es sind mehrere Verfahren für die Darstellung dieser kationischen Spezies entwickelt worden.

2.1.1 Oxidative M-R-Bindungsspaltung

Mit Einelektronen-Oxidationsmitteln wie AgBPh₄ oder [Cp₂Fe][BPh₄] können in Gegenwart von Donorliganden zahlreiche kationische Komplexe aus Metallocenen (z.B. Cp₂MR₂) hergestellt werden (s. Abb. 6). Die Oxidation der M-R-Bindung führt unter Abspaltung des Radikals R zur Bildung des Kations, welches durch die Lewisbase (z.B. Lösungsmittel) stabilisiert wird.

$$Cp_{2}ZrMe_{2} + AgBPh_{4} \xrightarrow{CH_{3}CN} [Cp_{2}ZrMe(CH_{3}CN)] [BPh_{4}]$$

$$- Ag$$

$$- 1/2 C_{2}H_{6}$$

$$Cp_{2}ZrMe_{2} + [Cp_{2}Fe] [BPh_{4}] \xrightarrow{THF} [Cp_{2}ZrMe(THF)] [BPh_{4}]$$

$$- Cp_{2}Fe$$

$$- 1/2 C_{2}H_{6}$$

Abb. 6: Darstellung kationischer Komplexe (durch Oxidation)

Der Einsatz von AgBPh₄ macht Acetonitril als Lösungsmittel notwendig. Dies ist problematisch, da Acetonitril stark an den Komplex koordiniert wird und somit kaum wieder aus dem Komplex zu verdrängen ist. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass Acetonitril in die M-R-Bindung des Kations insertieren kann. Die Verwendung von [Cp₂Fe][BPh₄] oder des thermisch stabileren [(C₅H₄Me)₂Fe][BPh₄] erfolgt in weniger stark koordinierenden Lösungsmitteln wie THF, CH₂Cl₂ und Toluol und findet daher eine breitere Anwendung.^[16]

2.1.2 Protolytische M-R-Bindungsspaltung

Die Protolyse von M-R-Bindungen in Metallocenen (z.B. Cp₂MR₂) stellt eine bedeutende für die **Synthese** Route kationischer Komplexe dar. Ammoniumreagenzien des Typs [R¹R²2NH][BR₄] finden für die meist schnell verlaufende Protolyse eine breite Anwendung. Als Nebenprodukte werden aus dem Metallocen der Kohlenwasserstoff und aus dem Ammoniumreagenz das jeweilige Amin R¹R²₂N frei. Damit das Amin nicht an das Metall koordiniert, werden Ammoniumverbindungen eingesetzt, die auf sterisch anspruchsvollen Aminen basieren (z.B. R¹ = Me, Ph; R² = Ph, Me u.a.). Zur Vermeidung einer Koordination des Anions werden nichtkoordinierende oder nur schwach koordinierende Anionen des Typs $[BR_4]^-$ verwendet $(R = C_6H_5, p-C_6H_4F, C_6F_5 u.a.)$, wobei die perfluorierten Anionen dieser Anforderung am ehesten gerecht werden.

Kann das Lösungsmittel als Lewisbase fungieren, entstehen durch Lösungsmittelmoleküle stabilisierte Kationen, wie z. B. bei der von *Teuben* in Tetrahydrothiophen (THT) durchgeführten Reaktion (s. Abb. 7).^[17]

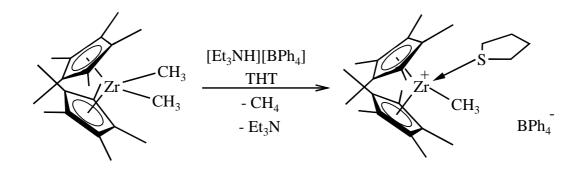


Abb. 7: Durch Lewisbase stabilisiertes Kation

Ist keine Lewisbase vorhanden, so versuchen die hochreaktiven Kationen (14 Valenzelektronen) ihre elektronischen und koordinativen Defizite auf andere Art und Weise auszugleichen, sei es durch Koordination des Anions, des Amins oder durch C-H-Aktivierungen.^[16]

Die C-H-Aktivierungsreaktion des durch Protolyse gebildeten Kations $[Cp*_2ZrMe]^+$ mit dem Anion $[BPh_4]^-$ führt bei der von *Hlatky* und *Turner* beschriebenen Reaktion zu einem durch Röntgenstrukturanalyse belegten Zwitterion (s. Abb. 8).^[18]

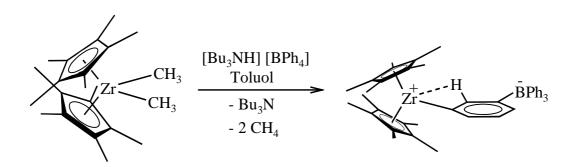


Abb. 8: Stabilisierung eines zwitterionischen Komplexes durch C-H-Aktivierung

Auch wird die Koordination des Amins, wie beispielsweise bei $[Cp_2ZrMe(NMe_2Ph)][B(p-C_6H_4F)_4]$, oder eine Zr-F-Wechselwirkung zwischen Kation und Anion z. B. $[Cp_2ZrMe][B(p-C_6H_4F)_4]$ beschrieben. [19]

2.1.3 Abstraktion von Alkylgruppen durch starke Lewissäuren

Die Alkylgruppenabstraktion aus Metallocenen Cp₂MR₂ durch starke Lewissäuren findet eine breite Anwendung in der Synthese der Kationen Cp₂MR⁺. Die Reaktionen sind in unpolaren Lösungsmitteln (Benzol, Toluol) durchführbar, wodurch eine Koordination des Lösungsmittels am elektrophilen Metallzentrum vermieden werden kann.

Vielfältige Verwendung findet das Tritylkation $[CPh_3]^+$ in Verbindungen mit nichtkoordinierenden Anionen wie $[BPh_4]^-$ oder $[B(C_6F_5)_4]^-$, z. B. bei der Darstellung von *ansa*-Metallocen-Kationen (s. Abb. 9). [16, 20]

$$Et(Ind)_{2}ZrMe_{2} \xrightarrow{ [CPh_{3}][B(C_{6}F_{5})_{4}] } = [Et(Ind)_{2}ZrMe][B(C_{6}F_{5})_{4}]$$

$$- MeCPh_{3}$$

Abb. 9: Herstellung von $[Et(Ind)_2ZrMe][B(C_6F_5)_4]$ mittels Methylgruppenabstraktion durch Lewissäuren

Häufig finden auch neutrale Lewissäuren wie Tris(pentafluorphenyl)boran $B(C_6F_5)_3$ Anwendung. Mit $Cp*_2ZrMe_2$ und $B(C_6F_5)_3$ erhielt *Marks* einen Komplex, in dem das Anion schwach über die Methylgruppe am Zirconium koordiniert ist (s. Abb. 10). Diese Wechselwirkung ist bei der Verwendung neutraler Lewissäuren häufiger zu beobachten. Sie erhöht die Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen und stabilisiert das hoch elektrophile Metallzentrum. Andererseits sind die

Wechselwirkungen meist nur so schwach, dass die zu polymerisierenden Olefine noch in der Lage sind, das Anion aus der Koordination zu verdrängen.

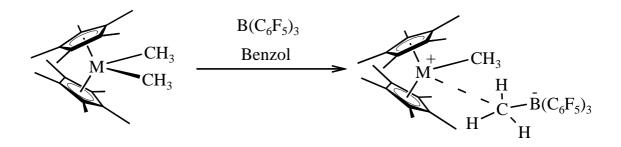


Abb. 10: Darstellung der kationischen Spezies durch Reaktion mit einer neutralen Lewissäure

2.1.4 Halogenabstraktion

Dieser Syntheseweg wurde zu Beginn der Entwicklung kationischer Komplexe beschritten. *Jordan* führte 1986 die in Abb. 11 gezeigte Synthese durch. Nachteilig ist dabei zum einen der Einsatz von Acetonitril (vgl. Abschnitt 2.1.1) zum anderen die Verwendung von Anionen wie PF₆ oder BF₄, da hier häufig eine Fluoridabstraktion beobachtet wird.

$$Cp_{2}ZrMeCl + AgPF_{6} \xrightarrow{CH_{3}CN} [Cp_{2}ZrMe(CH_{3}CN)] [PF_{6}]$$

$$- AgCl$$

Abb. 11: Darstellung der kationischen Spezies durch Halogenabstraktion

2.2 Maßgerechte Darstellung kationischer Komplexe

Für die Darstellung kationischer Komplexe werden Verbindungen eingesetzt, die sich in ihrer Struktur und in der Anzahl der Valenzelektronen unterscheiden können. Neben Metallocenen vom Bis-Cyclopentadienyltyp (16 Valenzelektronen) finden auch Mono-Cyclopentadienylverbindungen (formal 12 Valenzelektronen), sowie Verbindungen mit funktionalisierten Cyclopentadienylliganden Verwendung. Auch sind z.B. Metallocene vom Typ Cp₂MR₂ durch die Wahl der Liganden R vielfältig variierbar.

2.2.1 Darstellung kationischer Komplexe aus Verbindungen mit

Cyclopentadienylliganden

Metallocene des Typs Cp_2MR_2 (16 Valenzelektronen) standen zunächst im Mittelpunkt der Chemie kationischer Komplexe. Die Darstellung der Kationen $[Cp_2MR]^+$ (14 Valenzelektronen) erfolgt mit Ammoniumreagenzien $[R^1R^2_2NH][B(C_6F_5)_4]$ oder Lewissäuren wie $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ und $B(C_6F_5)_3$ (vgl. Abb. 7, 9, 10).

Bei der Reaktion von $Cp^*(C_5Me_4CH_2)ZrX$ (X=Cl, Ph, Me) mit der Lewissäure $B(C_6F_5)_3$ erhielt *Piers* zwitterionische Komplexe, in denen das Zirconiumzentrum durch eine schwache Wechselwirkung mit einem *ortho-*Fluor-Atom des $CH_2B-(C_6F_5)_3$ -Gegenions stabilisiert wird (s. Abb. 12). Setzt man diesen Betainkomplex mit Ketonen um, so bilden sich 1:1 Addukte, in denen das Sauerstoffatom des Ketons " η^1 -end-on" an das Metallzentrum gebunden ist. [23, 24]

Abb. 12: Darstellung eines zwitterionischen Komplexes nach Piers

Durch Reaktion des Butadienkomplexes des Zirconiums $\mathbf{1}$ mit Trispentafluorphenylboran $B(C_6F_5)_3$ (s. Abb. 13) konnte *Erker* das zwitterionische Metallocen $\mathbf{2}$ synthetisieren. [25, 26]

$$\begin{bmatrix} Cp_2Zr & & \\ &$$

Abb. 13: Darstellung des zwitterionischen Komplexes **2** durch Umsetzung mit der Lewissäure $B(C_6F_5)_3$

Ein charakteristisches Merkmal in der Struktur von **2** ist die schwache Koordination eines *ortho*-Fluor-Atoms an das Metallzentrum, wodurch sich ein metallacyclischer Komplex bildet. Diese Wechselwirkung ist ein häufiges in zwitterionischen Komplexen auftretendes Strukturmotiv.

Verbindungen mit einer Cyclopentadienylgruppe des Typs CpMR₃ sind ebenfalls in ihrer Reaktivität gegenüber Lewissäuren untersucht worden. Die Reaktion von Cp*MMe₃ (M = Ti, Zr, Hf) mit B(C₆F₅)₃ führt für M = Ti, Zr unter Beteiligung des Lösungsmittels zu einem η^6 -Aren-Komplex **3**, in dem die Ionen voneinander getrennt sind, oder für M = Ti zu einem Komplex **4**, in dem die Ionen über eine Methylgruppe verbrückt sind (s. Abb. 14). [27]

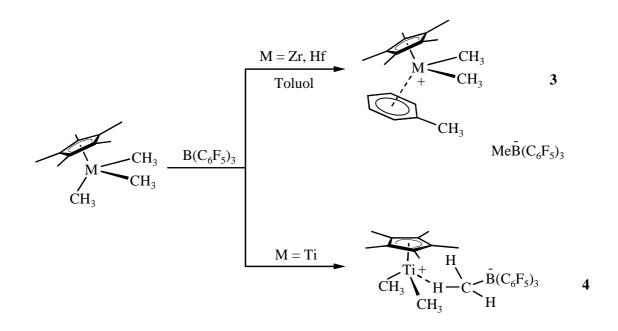


Abb. 14: Reaktion von $Cp*MR_3$ mit $B(C_6F_5)_3$

Bis heute sind von den Metallen Zirconium und Hafnium einige Verbindungen der Zusammensetzung (η⁵-C₅H₅)₃MR synthetisiert worden. So stellte *Erker* durch Reaktion von Cp₂Zr(CH₃)Cl mit NaCp die Verbindung (η⁵-C₅H₅)₃ZrCH₃ (**5**) dar. Durch Abstraktion der Methylgruppe aus **5** (formal 20 Valenzelektronen) gelang *Erker* die Darstellung kationischer Komplexe (s. Abb. 15).^[28, 29]

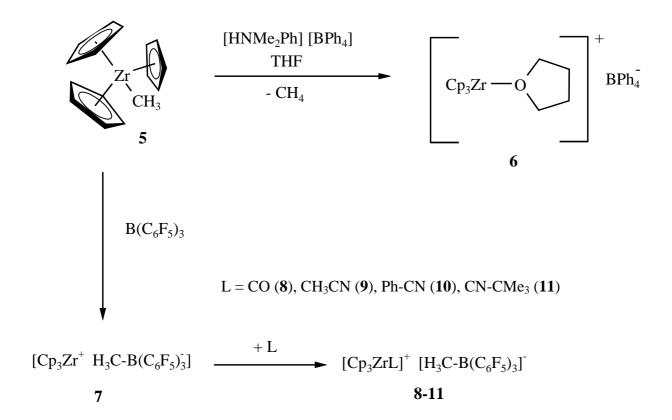


Abb. 15: Darstellung kationischer Komplexe aus (η⁵-C₅H₅)₃ZrCH₃ durch CH₃-Abstraktion

Durch Reaktion von Cp₃ZrCH₃ (5) mit N,N-Dimethylaniliniumtetraphenylborat bei tiefen Temperaturen in THF gelang die Darstellung eines durch THF stabilisierten [Cp₃Zr(THF)]⁺ Kations (6). Die Bildung eines nicht ligandstabilisierten Kations aus 5 und der Lewissäure B(C₆F₅)₃ durch Übertragung der Methylgruppe vom Zirconium zum Bor ist NMR-spektroskopisch belegt. Versuche, die Verbindung 7 zu isolieren, scheiterten aber an der bei der Aufarbeitung einsetzenden Zersetzung. Durch Addition von Liganden (Kohlenmonoxid, Acetonitril, Benzonitril und tert-Butylisocyanid) an Verbindung 7 konnten die Verbindungen 8-11 isoliert und charakterisiert werden. Von $[Cp_3Zr(CO)]^+[CH_3B(C_6F_5)_3]^-$ (8) und $[Cp_3Zr(CNCMe_3)]^+[CH_3B(C_6F_5)_3]^-$ (11) konnte die Kristallstruktur durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Dabei zeigt sich, dass in den ligandstabilisierten [Cp₃ZrL]⁺-Komplexen die η⁵-Koordination der drei Cp-Liganden erhalten bleibt.

2.2.2 Darstellung kationischer Komplexe aus Verbindungen mit funktionalisierten Cyclopentadienylliganden (Chelat-Verbindungen)

In Verbindungen wie Cp_3MR (M = Zr, Hf) oder Cp_2MR_2 (M = Ti, Zr, Hf; 16 Valenzelektronen) wird die Zahl der Valenzelektronen und damit die Elektrophilie des Metallzentrums wesentlich durch die Cyclopentadienylliganden (6 Elektronen-Donor) bestimmt. Eine Erhöhung der Elektrophilie am Metallzentrum sollte grundsätzlich die katalytischen Eigenschaften dieser Prokatalysatoren verbessern können. Eine Möglichkeit, die Zahl der Valenzelektronen zu reduzieren, ist der Ersatz eines Cyclopentadienylliganden durch O-, S-, N- und P-Donorsysteme. In den von Dow und Exxon entwickelten CGC-Katalysatoren (constrained geometry catalyst) ist dieser formale Ersatz eines Cp-Liganden verglichen mit Metallocenen Cp₂MR₂ verwirklicht. Aufgrund der niedrigen Valenzelektronenzahl von formal 12 ist das Metallzentrum in den CGC-Katalysatoren stark elektrophil. [14, 30, 31] Bereits in der Einleitung wurden Beispiele von Verbindungen funktionalisierten Cyclopentadienylliganden erwähnt. Im folgenden Abschnitt werden Darstellungsvarianten für diese Verbindungsklasse vorgestellt.

2.2.2.1 Darstellung von Verbindungen mit funktionalisierten Cyclopentadienylliganden

Für die Synthese von CGC-Katalysatoren sind verschiedene Varianten entwickelt worden. Am Anfang der Entwicklung standen Verbindungen des Typs (η^5 : η^1 - $C_5H_4SiMe_2NCMe_3$)TiX₂ (X=Cl, Me). Sie sind durch Reaktion des Lithiumsalzes des dianionischen Liganden mit TiCl₃ · 3 THF und anschließender Oxidation des Metalls darstellbar. Aus dem Dichlorid kann durch Alkylierung mit Methyllithium bei tiefen Temperaturen die entsprechende Dimethylverbindung hergestellt werden (s. Abb. 16). [32]

Abb. 16: Synthese des CGC-Katalysators **12**

Die Verknüpfung des Cp-Ringes mit der Amidogruppe durch eine Siliciumbrücke in Verbindungen wie 12 ist für deren Stabilität nicht unerheblich. Die zu 12 analogen Verbindungen, in denen die Brücke aus einem Kohlenstoffatom besteht (d.h. formaler Ersatz des Si durch C), unterliegen häufig Eliminierungsreaktionen unter Ausbildung der entsprechenden Fulvenkomplexe. Eine Verlängerung der Brücke zwischen dem Cp-Ring und der Amidogruppe auf zwei oder mehr Kohlenstoffatome führt zu deutlich stabileren Verbindungen, die durch die in Abb. 17 gezeigte Darstellung zugänglich sind. [33, 34]

$$(CH_{2})_{n}-NHR + TiCl_{4} + 2 Et_{3}N$$

$$-2 Et_{3}NHCl$$

$$Toluol$$

$$R \ddot{u}ckflu \beta$$

$$-2 Et_{3}NHCl$$

$$t-Bu$$

$$13$$

Abb. 17: CGC-Katalysator mit Kohlenstoffbrücke (n = 2, 3)

Die kurzen Ti-N-Abstände von etwa 1.87 Å in den Verbindungen 12 und 13 und die trigonal planare Anordnung am Stickstoff weisen darauf hin, dass das freie

Elektronenpaar des Stickstoffatoms in einer $N(p_{\pi}) \rightarrow M(d_{\pi})$ -Wechselwirkung mit dem Metallatom steht. Die Komplexe **12** und **13** (formal 12 Valenzelektronen) sind daher eher als 14-Elektronenkomplexe zu betrachten.

Weniger im Blickpunkt des Interesses als die N-funktionalisierten CGC-Katalysatoren standen bisher die Verbindungen mit O-, S- und P-funktionalisierten Cp-Liganden. Das Sauerstoffatom des Alkoxidliganden kann über ein σ - und zwei π -Orbitale an das Metallatom gebunden sein und somit als Donor bis zu sechs Elektronen zur Verfügung stellen. Jedoch wird das Sauerstoffatom des Alkoxidliganden aufgrund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs gewöhnlich als Vier-Elektronen-Ligand angesehen.

Marks et. al. gelang die Synthese des Titankomplexes **29** durch Reaktion von 2-(Tetramethylcyclopentadien)-4-methylphenol (**14**) mit Ti(CH₂Ph)₄ (s. Abb. 18). Die Ti-O-Bindungslänge von 1.85 Å und der Ti-O-C-Bindungswinkel von 126.6 ° deuten auf den partiellen Doppelbindungscharakter der Ti-O-Bindung hin. Der Titankomplex **29** zeigte als Katalysator mittlere bis hohe Aktivitäten bei der Polymerisation von Ethen, Propen und Styrol. ^[35]

Abb. 18: Reaktion von Ti(CH₂Ph)₄ zum Alkoxid-Chelat-Komplex 29

In einer anderen Syntheseroute werden substituierte Cyclopentadienide **16** mit Cyclopentadienyltitantrichlorid CpTiCl₃ zu Titankomplexen **17** umgesetzt (s. Abb. 19). Diese reagieren bei milden Temperaturen (60 - 80 °C), oder durch Zugabe von

LiBr bei Raumtemperatur, unter Abspaltung von MeCl bzw. MeBr zu den Alkoxidkomplexen 18. Wird den Edukten bereits zu Beginn der Reaktion eine äquivalente Menge LiBr zugesetzt, so erfolgt eine direkte Bildung der Alkoxidkomplexe 18. [36]

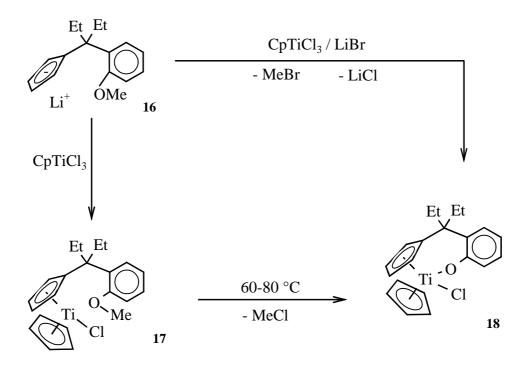


Abb. 19: Darstellung des Titan-Alkoxid-Komplexes 18

Teuben synthetisierte den Titankomplex **21** durch Thermolyse des in Toluol gelösten Trichlorides **19** im Autoklaven bei 225 °C (s. Abb. 20). Die Reaktion verläuft unter Abspaltung von Methylchlorid. Auch aus dem silylierten Cyclopentadien **20** ist durch Reaktion mit TiCl₄ der Titankomplex **21** unter gleichzeitiger Bildung von Me₃SiCl und PhCH₂Cl darstellbar. Aus den Dichloriden **21** lassen sich die entsprechenden Dialkylverbindungen durch Reaktion mit Alkyllithium- oder Grignard-Verbindungen synthetisieren.

OMe
$$Cl \cdot Ti \cdot Cl$$

$$R = H, CH_2CH = CH_2$$

$$- MeCl$$

$$225 \circ C$$

$$TiCl_4$$

$$- PhCH_2Cl$$

$$- PhCH_2Cl$$

Abb. 20: Darstellung des Titan-Chelat-Komplexes **21** mit einer Kohlenstoffbrücke (n = 3)

Neben den in den Abbildungen 18 - 20 angeführten Synthesen, die mitunter eine recht aufwendige Ligandsynthese erfordern, sind derartige Alkoxidkomplexe auch durch Insertion von Aldehyden oder Ketonen in Fulvenkomplexe darstellbar.

Einer der ersten Beiträge auf diesem Gebiet stammt von *Teuben* aus dem Jahr 1985. Durch eine 1,2-Insertion der Carbonyleinheit von Acetophenon in eine der beiden Ti-CH₂- σ -Bindungen des Titankomplexes **23** gelang die Darstellung von **24** (s. Abb. 21). Eine effiziente Stereokontrolle durch die zweite Ti-CH₂- σ -Bindung während der Insertion des Ketons führt zur selektiven Bildung nur eines Diastereomers. Dieser Komplex **24** stellt einen Grenzfall dar, da metrische Daten der Kristallstruktur und NMR-Daten eher für einen sp²-hybridisierten Kohlenstoff der Ti-CH₂- σ -Bindung, in die keine Insertion erfolgt ist, sprechen. Eine η^2 an das Titan gebundene exocyclische Doppelbindung lässt einen η^5 -koordinierten Cp-Ring nicht zu. [39]

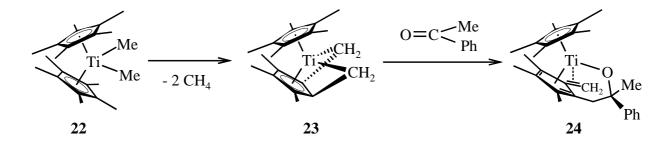


Abb. 21: Insertionsreaktion des Fulvenkomplexes **23** mit Acetophenon

Analoge Insertionsreaktionen von Aldehyden und Ketonen in eine Ti-CH₂-σ-Bindung konnte *Erker* bei dem Titankomplex **25** beobachten (s. Gleichung 1). Die Insertion von Acetaldehyd, Benzaldehyd, Acetophenon oder Methylvinylketon in die Ti-CH₂-σ-Bindung von **25** verläuft stereoselektiv und führt in allen Fällen zur Bildung nur eines der beiden möglichen Diastereomeren. Bei den gebildeten Titankomplexen **26** ist eine *cis*-Anordnung der Phenylgruppe am Metall und des sterisch anspruchsvolleren Substituenten am stereogenen Kohlenstoff des Rings bevorzugt.^[40]

Ph

$$Ti$$
 Ph $+ (R^1)(R^2)C=O$ Ti Ph $R^1 = H; R^2 = Me, Ph$ $R^1 = Me; R^2 = Ph, CH=CH_2$
25

Gleichung 1

Das Substitutionsmuster am Fulvenliganden ist bei den durch Thermolyse dargestellten Fulvenkomplexen wie 25 wenig variabel. Eine auch von *Stroot* entwickelte Syntheseroute ermöglicht die direkte Koordination freier Fulvene an

Cyclopentadienylmetall-Fragmenten unter reduktiven Bedingungen; dadurch ergibt sich eine breite Variationsmöglichkeit für das Substituentenmuster am Fulvenliganden (s. Gleichung 2).^[47]

Gleichung 2

Auf diesem Weg ist der Titanfulvenkomplex **47** diastereomerenrein darstellbar. Die Umsetzung von **47** mit Verbindungen mit polaren C–X-Mehrfachbindungen führt in der Regel zur Insertion der C–X-Einheit (X = N, O) in die Ti–C6-Bindung. Werden symmetrische Carbonylverbindungen (R⁴ = R⁵) eingesetzt, wird die Bildung zweier Diastereomere beobachtet. Diese werden durch die relative Anordnung des Wasserstoffatoms am exocyclischen Kohlenstoff des Fulvenliganden (H6) zu dem am Titan gebundenen Chloratom unterschieden (*trans*- oder *cis*-Anordnung, s. Abb. 22). Die Bildung der Diastereomeren konnte von *Stroot* als Folge eines seitendifferenzierenden Angriffs der Carbonylverbindung auf das Titanzentrum erklärt werden. [47, 75]

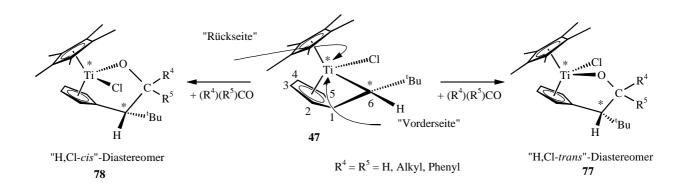


Abb. 22: Darstellung von Titankomplexen mit σ - π -Chelatliganden

Das Diastereomeren-Verhältnis von 77/78 lässt sich durch die elektronischen und sterischen Eigenschaften der verwendeten Carbonylverbindungen steuern. Häufig ist eine Diastereomerentrennung durch selektive Kristallisation möglich.

2.2.2.2 Darstellung der kationischen Komplexe

Für die Darstellung dieser kationischen Komplexe stehen die gleichen Synthesewege zur Verfügung wie für die Darstellung kationischer Komplexe aus Verbindungen vom Cyclopentadienyltyp (vgl. Abschnitt 2.2.1).

Durch Reaktion des Titankomplexes **27** mit Ammoniumreagenzien $[HNR_3][B(C_6F_5)_4]$ ist der kationische CGC-Katalysator **28** darstellbar (s. Abb. 23). Das durch die Protolyse freigesetzte neutrale Amin koordiniert in diesem Fall an das kationische Metallzentrum. Aus elektronischer Sicht ist das Kation in **28** mit formal nur 12 Valenzelektronen eine hoch ungesättigte Verbindung. [41]

Abb. 23: Kationischer CGC-Komplex durch CH₃-Abstraktion

In einem NMR-Versuch bei -60°C konnte *Marks* durch Reaktion des Titan-Alkoxidkomplexes **29** mit $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ die Bildung des kationischen Titankomplexes **30** nachweisen (s. Abb. 24). Ebenso folgt aus den NMR-Daten, dass der verbleibende Benzylligand η^2 -koordiniert ist. Im präparativen Maßstab konnte der Komplex **30** nicht isoliert werden, da bei höheren Temperaturen

Zersetzungsreaktionen auftreten. Der in situ erzeugte Titankomplex **30** stellt einen hochaktiven Katalysator für die Polymerisation von Ethen, Propen und Styrol dar. [35, 42]

Abb. 24: Abstraktion einer Benzylgruppe durch das Tritylkation

Durch Reaktion des Dibenzylkomplexes **31** mit der Lewissäure $B(C_6F_5)_3$ in Brombenzol synthetisierte *Hessen* den Titankomplex **32** (s. Abb. 25). Die NMR-Spektren belegen, dass das Anion nicht am Metallzentrum koordiniert ist. Der Benzylligand in **32** ist bei tiefen Temperaturen (-35 °C) η^2 -koordiniert, während sich bei höheren Temperaturen (50 °C) aus den 1 H-NMR-Daten keine Hinweise für eine η^2 -Koordination ergeben. In Brombenzol gelöst ist der Komplex **32** bei Raumtemperatur einige Tage stabil. $^{[37,43]}$

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & \\ PhH_2C & & \\ \hline PhH_2C & & \\ \hline & & \\$$

Abb. 25: Benzylgruppenabstraktion durch neutrale Lewissäure

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese von Zirconiumfulvenkomplexen

Fulvene (lat.: fulvus = rotgelb) sind ungesättigte, cyclische Kohlenwasserstoffe mit einer ungeraden Zahl von Ring-Kohlenstoffatomen und einer exocyclischen C=C-Doppelbindung, die eine durchlaufende Konjugation bewirkt. Vor allem das fünfgliedrige Pentafulven findet vielfältige Anwendung in der Synthese von Fulvenkomplexen. Auch in der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich Fulvenkomplexe mit einem Pentafulvenliganden behandelt.

Die elektronische Struktur der Pentafulvene lässt sich durch zwei mesomere Grenzstrukturen **46a** und **46b** beschreiben. Während die Röntgenstrukturdaten auf das Vorliegen der Grenzstruktur **46a** hinweisen, lässt sich die Reaktivität der Pentafulvene besser durch die dipolare Grenzstruktur **46b** erklären (s. Abb. 26). [45]

Abb. 26: Mesomere Grenzstrukturen eines Pentafulvens

Für die Darstellung von Zirconiumfulvenkomplexen ist die thermisch induzierte H-Eliminierung aus alkylsubstituierten Cyclopentadienylkomplexen, vorzugsweise den Bis(pentamethylcyclopentadienyl)verbindungen des Zirconiums, ein häufig genutzter Syntheseweg.

Eine andere Möglichkeit wurde von *Penkhues* aus unserer Arbeitsgruppe weiterentwickelt.^[46] *Penkhues* konnte zeigen, dass der von *Heinrichs*^[15] entwickelte Syntheseweg zur Darstellung von Monocyclopentadienylfulvenkomplexen aus Monocyclopentadienylverbindungen des Titans und Zirconiums unter reduktiven Bedingungen (s. Abb. 27) auch auf die Darstellung von Bis(cyclopentadienyl)zirconiumfulvenkomplexen aus Bis(cyclopentadienyl)zirconiumhalogeniden übertragbar ist (s. Abb. 29).

Abb. 27: Synthese des Fulvenkomplexes 47 unter reduktiven Bedingungen [47]

Die im Rahmen dieser Arbeit nach diesen beiden Varianten dargestellten Zirconiumfulvenkomplexe und deren Folgereaktionen werden im Folgenden vorgestellt.

3.1.1 Darstellung des Fulvenkomplexes [Cp*Fv*ZrPh] 48

Der Zirconiumfulvenkomplex **48** ist nach einer Vorschrift von *Marks* durch Thermolyse von Cp*₂Zr(C₆H₅)₂ darstellbar (s. Abb. 28).^[48] Die Reaktion verläuft in Toluol bei 110 °C unter Eliminierung von Benzol. Der Mechanismus der Benzoleliminierung führt zu einem hochreaktiven η²-Arin-Intermediat, das anschließend eine Umlagerung unter intramolekularer C-H-Aktivierung eingeht und so den Zirconiumfulvenkomplex **48** bildet. Das ¹H-NMR-Spektrum von **48** weist zwei charakteristische Dubletts für die diastereotopen Wasserstoffe der Methylengruppe bei 2.07 und 2.25 ppm mit einer Kopplungskonstanten von

 $^2J(H,H) = 6.6$ Hz auf. Die deutliche Hochfeldverschiebung des Signals des *ortho*-Wasserstoffs am Phenylsubstituenten bei 6.01 ppm weißt auf eine agostische Wechselwirkung mit dem Metallzentrum hin. Der Kohlenstoff der Methylengruppe liegt im 13 C-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 63.5 ppm. Die Kopplungskonstante von $^1J(C,H) = 144.8$ Hz spricht dafür, dass der Kohlenstoff in dieser Verbindung sp 2 -hybridisiert vorliegt.

Abb. 28: Darstellung von [Cp*Fv*ZrPh] **48** durch Thermolyse von Cp*₂ZrPh₂

3.1.2 Darstellung der Zirconiumfulvenkomplexe

$$Cp_2Zr[C_5H_4=C(C_6H_4-CH_3-p)_2]$$
 49 und $Cp_2Zr[C_5H_4=C(C_6H_4-F-p)_2]$ 50

Neben weiteren Fulvenkomplexen gelang *Penkhues* aus unserer Arbeitsgruppe auch die Synthese der Fulvenkomplexe **49** und **50** (s. Abb. 29). [46]

$$Zr \stackrel{Cl}{\longleftarrow} + \frac{+ Mg}{- MgCl_2} \qquad + \frac{+ Mg}{- MgCl_2}$$

$$49 \quad R = p-CH_3-C_6H_4$$

$$50 \quad R = p-F-C_6H_4$$

Abb. 29: Synthese der Fulvenkomplexe 49 und 50

Die Synthese von **49** und **50** erfolgt in THF bei RT aus Cp₂ZrCl₂, Magnesium und den Fulvenen Bis(*p*-methylphenyl)fulven bzw. Bis(*p*-fluorphenyl)fulven. Nach 12 h Rühren wird die dunkelgrüne Lösung bis zur Trockne eingeengt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und die nun dunkelrote Lösung filtriert. Es wird wieder zur Trockne eingeengt, der Rückstand mit n-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Beide Verbindungen werden als gelbe Feststoffe mit einer Ausbeute von 88 % **(49)** bzw. 72 % **(50)** erhalten.

Die ¹H-NMR-Spektren der beiden Verbindungen weisen für die 10 Protonen der Cyclopentadienylliganden jeweils Singuletts auf (für **49** bei 5.13 ppm und für **50** bei 5.03 ppm). Auch für die 6 Protonen der beiden Methylgruppen in **49** tritt bei 2.16 ppm nur ein Singulett auf, analog dazu tritt für die beiden Fluoratome in **50** nur ein Signal bei -118.1 ppm im ¹⁹F-NMR-Spektrum auf. Diese NMR-Daten belegen ebenso wie die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen die hohe Symmetrie der Verbindungen **49** und **50**.

Die Komplexierung des Fulvens führt zu einer Hochfeldverschiebung der Signale im 13 C-NMR-Spektrum gegenüber der freien Form. Dies wirkt sich am deutlichsten auf das exocyclische Kohlenstoffatom aus. In den freien Fulvenen liegen die Signale für die exocyclischen Kohlenstoffatome bei etwa 150 ppm. Durch die Komplexierung der Fulvene an das Zirconium in den Verbindungen **49** und **50** wird es um fast 50 ppm zu höherem Feld verschoben (103.8 ppm (**49**), 101.1 ppm (50)). Die η^6 -Koordination der Fulvene in den Verbindungen **49** und **50** ist durch die Ergebnisse von *Penkhues* (NMR-Spektren, Festkörperstruktur) nachgewiesen. $[^{46}]$

3.2 Reaktionen von Zirconiumfulvenkomplexen mit Verbindungen mit einer polaren C-X-Mehrfachbindung

Eine Möglichkeit, Zirconiumverbindungen mit funktionalisierten Cyclopentadienylliganden darzustellen, besteht darin, Moleküle mit polaren C-X-Mehrfachbindungen (X = N, O, S) in Zirconiumfulvenkomplexe zu insertieren. Dabei reagiert gemäß Abb. 30 in der Regel das nucleophile Heteroatom mit dem elektrophilen Metallzentrum und der elektrophile Kohlenstoff des Insertionssubstrates mit dem nucleophilen, exocyclischen Kohlenstoff des koordinierten Fulvens.^[15]

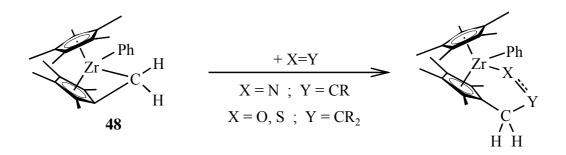


Abb. 30: Insertionsreaktionen des Zirconiumfulvenkomplexes 48

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Reaktionen des Zirconiumfulvenkomplexes **48** mit den symmetrischen Carbonylverbindungen Aceton, Benzophenon, 4,4'-Dimethylbenzophenon und der unsymmetrischen (prochiralen) Carbonylverbindung Benzaldehyd vorgestellt. Die Reaktion des Fulvenkomplexes **48** mit Aceton wird getrennt von den anderen diskutiert, da die Reaktion zu einem von den anderen abweichenden Ergebnis führt.

Daran schließen sich die Ergebnisse der Reaktionen der Zirconiumfulvenkomplexe **49** und **50** mit Carbonylverbindungen an (Abschnitt 3.2.4).

3.2.1 Reaktion des Fulvenkomplexes [Cp*Fv*ZrPh] 48 mit Carbonylverbindungen

Der Fulvenkomplex **48** wird mit den symmetrischen Carbonylverbindungen Benzophenon, 4,4'-Dimethylbenzophenon und der unsymmetrischen (prochiralen) Carbonylverbindung Benzaldehyd umgesetzt (s. Abb. 31). Durch Insertion der Carbonyleinheit in die Zr-CH₂-Bindung werden in allen drei Fällen in hohen Ausbeuten die metallacyclischen Insertionsprodukte **33**, **34** und **35** als weiße oder hellgelbe Feststoffe erhalten. Bei der Reaktion von **48** mit dem unsymmetrischen (prochiralen) Benzaldehyd wird ein zusätzliches (zweites) stereogenes Zentrum gebildet.

Die Insertion des Benzaldehyds ist hoch stereoselektiv und führt zur Bildung nur eines Diastereomeren. Dies stellt eine Bestätigung der Ergebnisse von *Heinrichs* dar, der bei der Insertion unsymmetrisch substituierter Aldehyde und Ketone in den Fulvenkomplex **48** in fast allen Fällen die Bildung nur eines Diastereomeren beobachtete.^[15]

33
$$R^1 = H$$
 $R^2 = Ph$
34 $R^1 = R^2 = Ph$
35 $R^1 = R^2 = p-CH_3-C_6H_4$

Abb. 31: Reaktion des Fulvenkomplexes 48 mit Carbonylverbindungen

Bei den gebildeten metallacyclischen Insertionsprodukten **33** - **35** ist eine *cis*-Anordnung der Phenylgruppe am Metall und des sterisch anspruchsvollen Substituenten R² am stereogenen Zentrum am Kohlenstoff des Rings bevorzugt (s. Abb. 32). Die Bildung der Insertionsprodukte **33** - **35** erfolgt jeweils nach Präkoordination der Carbonylverbindung an den koordinativ ungesättigten Fulvenkomplex (**51** in Abb.32). Dabei ist die Anordnung sterisch anspruchsvoller Substituenten nach außen günstig und führt zur bevorzugten Produktbildung (**52a**) mit der schon eingangs erwähnten *cis*-Anordnung von R² und der Phenylgruppe.

Abb. 32: Stereoselektivität der Carbonylinsertion

Gegenüber dem Fulvenkomplex **48** sind die diastereotopen Wasserstoffe der Methylengruppe in den Insertionsprodukten **33** - **35** im 1 H-NMR-Spektrum deutlich zu tieferem Feld verschoben. Die Kopplungskonstanten 2 J(H,H) der Methylenwasserstoffe der Insertionsprodukte sind annähernd doppelt so groß wie im Fulvenkomplex **48** (s. Tab. 1). Diese Effekte sind auf die Änderung der Hybridisierung des Methylenkohlenstoffs von sp 2 im Edukt **48** zu sp 3 in den Insertionsprodukten, und auf den Einfluss des elektronegativen Sauerstoffs zurückzuführen.

Auffallend im ¹³C-NMR-Spektrum ist die deutliche Hochfeldverschiebung des Signals des Kohlenstoffatoms der Methylengruppe in den Insertionsprodukten **33** - **35** gegenüber dem Fulvenkomplex **48** um etwa 26 ppm. Dies ist, wie auch die ¹H-

NMR-Daten, ein weiterer Beleg für die sp³-Hybridisierung des Kohlenstoffatoms der Methylengruppe in den Insertionsprodukten **33** - **35**.

Tab. 1: Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstante [Hz] der Insertionsprodukte **33 - 35** und des Fulvenkomplexes **48**.

Vanlain dans a	¹ H-NMR	² <i>J</i> (H,H)	¹³ C-NMR	¹³ C-NMR
Verbindung	$C_5(CH_3)_4$ - CH_2	$C_5(CH_3)_4$ - CH_2	$C_5(CH_3)_4$ - CH_2	$-O-C(R^1)(R^2)-$
48	2.07, 2.25	6.6	63.5	-
33	2.69, 2.89	13.7	36.6	95.7
34	3.65, 3.88	14.2	38.1	107.4
35	3.69, 3.91	14.1	38.1	107.5

Die Festkörperstruktur von **35** konnte durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestimmt werden (s. Abb. 33).

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **35** bestätigt den auf Grund der NMR-Daten erwarteten Aufbau der Carbonylinsertionsprodukte.

Das Zirconiumatom in **35** ist pseudotetraedrisch koordiniert. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2 aufgeführt. Die Abstände Zr-Ct1 bzw. Zr-Ct2 liegen mit etwa 2.25 Å im erwarteten Bereich. Der Zr-O-Abstand ist mit 2.0017(18) Å deutlich kürzer als eine Zirconium-Sauerstoff-Einfachbindung, deren Werte im Bereich von etwa 2.2 Å liegen. Das weist darauf hin, dass die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs eine $O(p_{\pi}) \rightarrow Zr(d_{\pi})$ -Wechselwirkung mit dem Zirconium eingehen. Die C-O-Bindungslänge von 1.424(3) Å liegt im Bereich typischer C-O-Einfachbindungen.

Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Verbindung **35**.

Bindungslängen		Bindung	Bindungswinkel		
Zr-O(1)	2.0017(18)	Zr-O(1)-C(21)	134.52(15)		
O(1)-C(21)	1.424(3)	O(1)-C(21)-C(20)	108.7(2)		
C(20)-C(21)	1.569(4)	C(11)-C(20)-C(21)	112.4(2)		
C(11)-C(20)	1.499(4)	Ct1-Zr-Ct2	139.97		
Zr-C(36)	2.296(3)	O(1)-Zr-C(36)	98.36(9)		
Zr-Ct1	2.263				
Zr-Ct2	2.247				

Ct1: Zentrum C1-C5 Ct2: Zentrum C11-C15

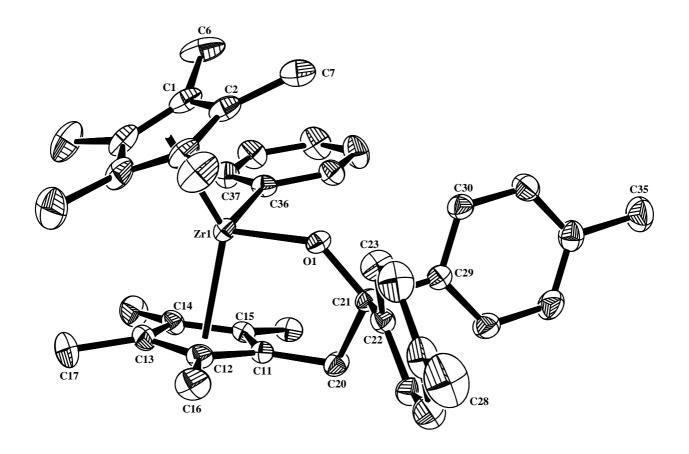


Abb. 33: Festkörperstruktur der Insertionsverbindung 35

Während die C11-C20-Bindung mit 1.499(4) Å einer C-C-Einfachbindung entspricht, zeigt sich die Ringspannung des Metallacyclus in einer signifikanten

Verlängerung der C20-C21-Bindung auf 1.569(4) Å. Die Ringspannung spiegelt sich auch im Zr-O(1)-C(21) Bindungswinkel wider, der mit 134.52(15) ° im typischen Bereich dessen liegt, was für entsprechende Winkel in fünfgliedrigen Metallacyclen gefunden wird. Die anderen in Tabelle 2 aufgeführten Bindungswinkel zeigen das Vorliegen tetraedrischer Geometrien.

3.2.2 Reaktion des Fulvenkomplexes [Cp*Fv*ZrPh] 48 mit Aceton

Wird eine rote Lösung des Fulvenkomplexes [Cp*Fv*ZrPh] **48** in Hexan mit Aceton im Verhältnis 1:1 umgesetzt, so hellt sich zwar die stark rote Lösung auf, die Rotfärbung bleibt aber deutlich erhalten. Eine gelbe Lösung, wie sie wie bei den Insertionsprodukten **33 - 35** (vgl. 3.2.1) zu erwarten ist, wird nicht erhalten. Da offensichtlich noch Edukt **48** vorhanden ist, wird nochmals Aceton zugegeben, so dass **48** und Aceton im Verhältnis 1:2 vorliegen (s. Abb. 34). Die Lösung färbt sich nun schnell gelb. Nach Einengen der Lösung konnte **36** bei -15 °C in Form weißer Kristalle erhalten werden.

Abb. 34: Synthese der Bis-Insertionsverbindung 36

Das 1 H-NMR-Spektrum von **36** (s. Abb. 36) zeigt für die 15 Protonen der Methylgruppen des Cp*-Liganden ein Singulett bei $\delta = 1.87$ ppm. Ein erstes Indiz für die Reaktion von **48** mit zwei Äquivalenten Aceton sind die 8 Singuletts, die

den 4 Methylgruppen des komplexierten Fulvens sowie den 4 Methylgruppen des abreagierten Acetons zuzuordnen sind. Bei einer Reaktion von **48** mit Aceton im Verhältnis 1:1 analog den Reaktionen, die zu den Insertionsprodukten **33 - 35** (vgl. 3.2.1) führen, sollten 6 Signale für die Methylgruppen beobachtet werden (ohne Cp*). Für die beiden Protonen der Methylengruppe treten bei δ = 2.23 und 2.40 ppm zwei Dubletts auf, was eine analoge Reaktionsweise zu der von *Teuben* bei der Reaktion von Cp*Fv*TiCl mit zwei Äquivalenten Benzaldehyd beobachteten ausschließt. Für eine exocyclische Methylengruppe ist im 1 H-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung im Bereich von $\delta \approx 5$ ppm zu erwarten, wie sie auch von *Teuben* für die exocyclische Methylengruppe von **53** mit δ = 4.70 ppm gefunden wurde (s. Abb. 35). [51]

Abb. 35: Bis-Insertionsverbindung

Da im 13 C-NMR-Spektrum (s. Abb. 37) das Signal bei δ = 184.0 ppm eindeutig dem *ipso*-Kohlenstoffatom der an das Zirconium gebundenen Phenylgruppe zuzuordnen ist, ist auch eine Insertion von Aceton in die Zr-Ph- σ -Bindung auszuschließen. Während in den Insertionsprodukten 33 - 35 die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffringatome des Metallacyclus bei Werten von etwa 115 ppm (3 C), 124 ppm (1C) und 134 ppm (1C) liegen, treten im 13 C-NMR-Spektrum von 36 vier Signale im olefinischen Bereich (136-146 ppm) auf.

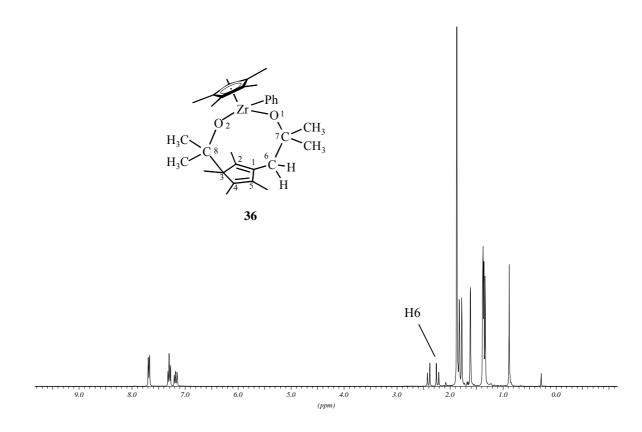


Abb. 36: ¹H-NMR-Spektrum der Bis-Insertionsverbindung **36**

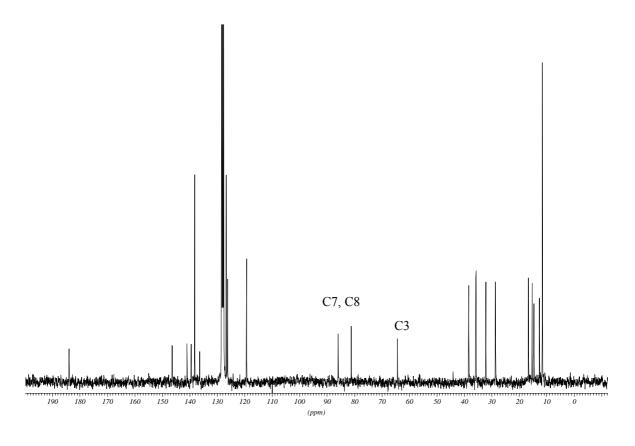


Abb. 37: ¹³C-NMR-Spektrum der Bis-Insertionsverbindung **36**

Im 13 C-NMR-Spektrum der Verbindungen **33** - **35** ist im Bereich 50-110 ppm nur das Signal für das Carbonylkohlenstoffatom vorhanden. Von den drei Signalen, die in diesem Bereich von Verbindung **36** auftreten, sind die beiden bei 81.2 und 86.0 ppm den beiden Carbonylkohlenstoffatomen zuzuordnen. Auch das Signal bei 64.3 ppm bestärkt die Annahme, dass eines der beiden Acetonmoleküle eine Reaktion mit einem Kohlenstoffatom des Fünfrings des komplexierten Fulvens eingegangen ist, wobei sich unter Verlust der η^5 -Koordinierung des Fulvenfünfrings ein Metallacyclus mit einem Cyclopentadiensystem gebildet hat. Dieses Signal ist dem nicht olefinischen Kohlenstoffatom des Cyclopentadienrings zuzuordnen.

Im Massenspektrum (EI) ist der Molekül-Ionenpeak von **36** ([M⁺]: 552) mit einer relativen Intensität von 3% nachweisbar. Da zudem das Isotopenmuster des Molekül-Ionenpeaks mit dem berechneten Isotopenmuster übereinstimmt, ist ein weiterer Beleg für die Reaktion von **48** mit zwei Äquivalenten Aceton vorhanden. Die Fragmentierung verläuft auch über die Abspaltung des insertierten Acetons, wie die Fragment-Ionen [M⁺- Aceton] (9 %) und [M⁺- 2 Aceton] (15 %) zeigen. Die Fragment-Ionen mit der größten relativen Intensität sind das [M⁺- Aceton - CH₃]-Ion (93 %) und das [M⁺- Cp*]-Ion (100 %).

Eine Bestätigung der bisherigen Ausführungen liefert das IR-Spektrum des Bis-Insertionsproduktes **36**. Es treten zwei sehr starke Banden bei v = 1028 und 1005 cm⁻¹ auf, die aus den C-O-Valenzschwingungen resultieren.

Die Festkörperstruktur von 36 konnte durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestimmt werden (s. Abb. 38). Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse bestätigt nicht nur das überraschende Reaktionsverhalten von 48 gegenüber Aceton, sondern es gibt auch Aufschluss darüber, mit welchem Kohlenstoffatom im Ring des komplexierten Fulvens die Reaktion zur Bis-Insertionsverbindung 36 erfolgt ist. Ein Acetonmolekül insertiert also genau so,

wie es für die Carbonylverbindungen bei Bildung der Insertionsprodukte **33 - 35** festgestellt wurde. Die Reaktion mit einem weiteren Acetonmolekül führt nun zur Bildung eines neungliedrigen Ringsystems, das einen Cyclopentadienring enthält. Das Zirconiumatom in **36** ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3 aufgeführt. Der Abstand Zr-Ct1 liegt mit etwa 2.24 Å im erwarteten Bereich.

Tab. 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **36**.

Bindungslängen		Bindung	Bindungswinkel		
Zr-O(1)	1.9389(10)	C(21)-O(1)-Zr(1)	164.14(9)		
Zr-O(2)	1.9401(10)	C(24)-O(2)-Zr(1)	161.35(9)		
O(1)-C(21)	1.4160(17)	O(1)-C(21)-C(16)	109.72(12)		
O(2)-C(24)	1.4193(17)	O(2)-C(24)-C(13)	106.94(11)		
C(16)-C(21)	1.572(2)	C(11)-C(16)-C(21)	115.62(12)		
C(13)-C(24)	1.589(2)	O(1)- $Zr(1)$ - $O(2)$	119.95(4)		
C(11)-C(16)	1.499(2)	O(1)-Zr(1)-C(27)	99.10(5)		
C(11)-C(12)	1.342(2)	O(2)-Zr(1)-C(27)	98.02(5)		
C(14)-C(15)	1.347(2)				
Zr-C(27)	2.2888(15)				
Zr-Ct1	2.235				

Ct1: Zentrum C1-C5

Die Zr-O-Abstände sind mit etwa 1.94 Å deutlich kürzer als eine Zirconium-Sauerstoff-Einfachbindung, deren Werte im Bereich von etwa 2.2 Å liegen, und auch kürzer als der Zr-O-Abstand (2.0017 Å(18)) in **35**. Das weist darauf hin, dass in **36** die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs in einer stärkeren $O(p_{\pi}) \rightarrow Zr(d_{\pi})$ -Wechselwirkung mit dem Zirconium stehen als in **35**. Diese stärkere Wechselwirkung wird auch dadurch ermöglicht, dass die Bindungswinkel C(21)-O(1)-Zr(1), C(24)-O(2)-Zr(1) bei Werten von 164.14(9) ° und 161.35(9) ° liegen, während der entsprechende Winkel in **35** bei 134.52(15) ° liegt. Somit ist eine

Beschreibung von **36** als 12-Elektronen-Komplex sicherlich nicht gerechtfertigt. Betrachtet man die Sauerstoffatome als 4-Elektronendonor, so kann die Bis-Insertionsverbindung **36** als 16-Elektronen-Komplex beschrieben werden.

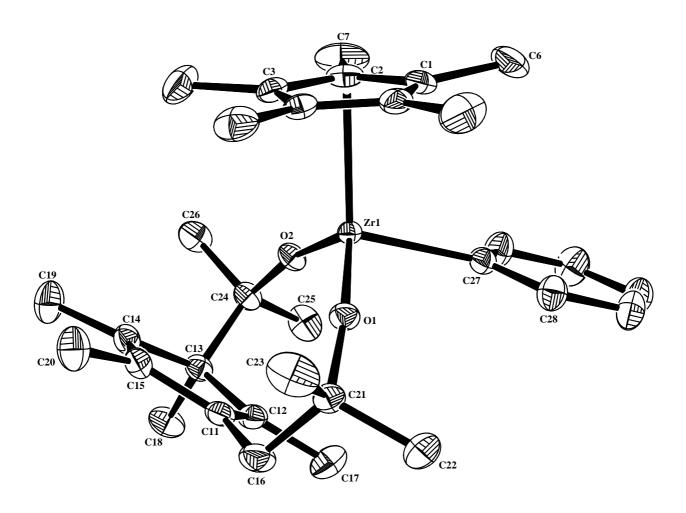


Abb. 38: Festkörperstruktur der Bis-Insertionsverbindung 36

Die C-O-Bindungslängen liegen im Bereich typischer C-O-Einfachbindungen. Die C11-C16-Bindung entspricht einer C-C-Einfachbindung. Nimmt man die gegenüber C-C-Einfachbindungen auf 1.572(2) Å für C(16)-C(21) verlängerte Bindung als Indiz für die Ringspannung des Metallacyclus, so unterliegt der im Vergleich zu 35 deutlich größere Metallacyclus von 36 immer noch einer Ringspannung. Ebenso ist die Bindungslänge für C(13)-C(24) mit 1.589(2) Å sogar geringfügig größer als für C(16)-C(21).

Die C(11)-C(12)- und C(14)-C(15)-Bindung liegen mit Bindungslängen von 1.342(2) Å bzw. 1.347(2) Å im Bereich von C=C-Doppelbindungen. Da es sich bei den anderen drei C-C-Bindungen des Fünfrings eindeutig um Einfachbindungen handelt, ist das Vorliegen eines Cyclopentadienrings im Bis-Insertionsprodukt unstrittig.

Wird die Reaktion des Fulvenkomplexes **48** mit Aceton im NMR-Rohr bei RT in C_6D_6 im Verhältnis 1:0,7 durchgeführt, so zeigen die 1 H- und die 13 C-NMR-Daten eindeutig, dass neben nicht umgesetztem Edukt **48** beinahe ausschließlich das Bis-Insertionsprodukt **36** vorhanden ist. Ein zu den Insertionsprodukten **33** - **35** analoges (Mono-)Insertionsprodukt des Acetons wird nicht beobachtet. Offensichtlich erfolgt die Insertion eines zweiten Moleküls Aceton in den Fulvenkomplex **48** wesentlich schneller als die des ersten Moleküls Aceton.

3.2.3 Untersuchungen zum Insertionsverhalten

Für die Koordination der Liganden in pseudotetraedrischen *bent*-Metallocenen des Typs Cp₂MR₂ werden acht der neun vorhandenen Valenzorbitale des Übergangsmetalls M benötigt. Das verbleibende, neunte Orbital bestimmt die chemische Reaktivität des Komplexes. Für dieses Orbital waren lange Zeit zwei unterschiedliche räumliche Anordnungen in der Diskussion. *Ballhausen* und *Dahl* formulierten die Lage dieses Orbitals in einer *zentralen* Position zwischen den σ-Liganden (R) – wie für Cp₂ZrMe₂ in Abb. 39 (**54B**) gezeigt. Hingegen schlug *Alcock* eine *laterale* Anordnung entlang der z-Achse vor (**54A** in Abb. 39). Heute werden die Ergebnisse spektroskopischer und neuerer theoretischer Untersuchungen zugunsten der *lateralen* Anordnung **54A** gewertet. Im Cp₂ZrMe₂ (16-Elektronen-Komplex) ist dieses neunte Orbital nicht besetzt (Akzeptororbital).

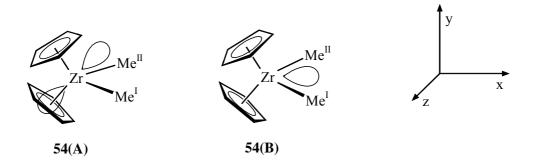


Abb. 39: *Laterale* (**54A**) und *zentrale* (**54B**) Anordnung des Akzeptororbitals in Cp₂ZrMe₂

Auf Grund der Ergebnisse kinetischer Untersuchungen der Umsetzung von Cp₂ZrMe₂ mit Kohlenmonoxid beschreiben *Erker* et al. den ersten Schritt dieser Reaktion als Koordination des CO durch ein Akzeptororbital in lateraler Position (55) (s. Abb. 40, Reaktionsweg B).

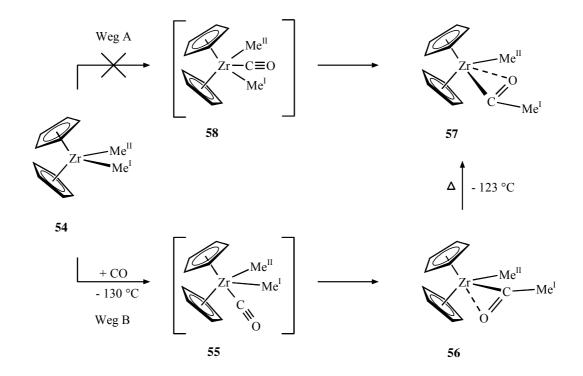


Abb. 40: Von *Erker* et. al. beschriebener Reaktionmechanismus der Reaktion von **54** mit Kohlenmonoxid

Eine sich anschließende Umlagerung führt zur Bildung der η^2 -Acylverbindung **56** (kinetisch kontrolliertes Produkt). Durch eine thermisch induzierte Umlagerung wandelt sich **56** in den thermodynamisch günstigeren Komplex **57** um (thermodynamisch kontrolliertes Produkt). Eine Bildung des strukturell gesicherten Komplexes **57** über den Reaktionsweg A (**58**, CO in zentraler Position) schließen die Autoren auf Grund der Ergebnisse aus.

Als Primärschritt der Carbonylinsertionen in Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen wird allgemein eine "end-on" Koordination angenommen. Eine solche Koordinationsform sollte im vorliegenden Fall zu einer verminderten Haptizität des Fulvenligandens führen. Es sollen daher Carbonylverbindungen geringer Reaktivität untersucht werden. Von Metallcarbonylen ist bekannt, dass diese ähnlich wie CO₂ oder Ketene metallzentrierte C-C-Kopplungen mit Arinen bzw. Dienen einzugehen vermögen.^[49, 50]

Konkret gilt es zu untersuchen, ob der Fulvenkomplex [Cp*Fv*ZrPh] **48** in der Lage ist, Wolframhexacarbonyl W(CO)₆ über eine Carbonylgruppe "end-on" (s. **59** in Abb. 41) zu koordinieren. Dazu werden der Fulvenkomplex **48** und W(CO)₆ im Verhältnis 1:1 in Toluol-d₈ in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 24 h auf 110 °C erhitzt. Aus den bei RT aufgenommenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren geht hervor, dass eine vollständige Umsetzung der Edukte stattgefunden hat. Ein "end-on" koordiniertes Wolframhexacarbonyl wie in **59** ist auf Grund des ¹H-NMR-Spektrums auszuschließen. Im aromatischen Bereich sollten für eine frei drehbare Phenylgruppe 3 Signalgruppen mit der Intensität 2:2:1 oder 5 Signale gleicher Intensität, falls die freie Drehbarkeit nicht gegeben ist, auftreten. Beobachtet werden hingegen 4 Signale gleicher Intensität. Da im ¹³C-NMR-Spektrum bei 11.1 ppm nur 1 Signal für die Methylgruppen gefunden wird, sind nicht genügend Signale für die Methylgruppen vorhanden, wie sie für **59** mit einem Cp*-Liganden und einem Fulvensystem C₅Me₄=CH₂ erforderlich sind. Die bisherigen Ausführungen schließen ebenso eine Bildung von **60** durch Insertion einer

Carbonyleinheit in Analogie zu den Insertionsreaktionen des Fulvenkomplexes **48** mit Carbonylverbindungen aus (s. Abschnitt 3.2.1, Abb. 31).

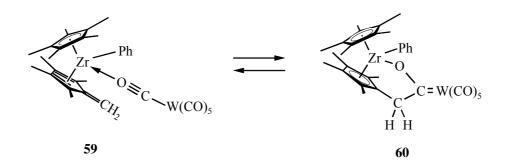


Abb. 41: Mögliche Reaktionsprodukte der Umsetzung von [Cp*Fv*ZrPh] **48** mit Wolframhexacarbonyl W(CO)₆

Stattdessen wird die Bildung des Carbenkomplexes **62** durch die ¹H- und die ¹³C-NMR-Spektren eindeutig bestätigt (s. Abb. 42). ^[63] Die 4 Signale im aromatischen Bereich bei 6.46 ppm (1 H, Dublett), 6.98 und 7.16 ppm (1 H, Triplett), sowie 8.83 ppm (1 H, Dublett) sind den 4 Protonen der ehemaligen Phenylgruppe zuzuordnen. Das Signal bei 1.54 ppm (30 H, Singulett) für die Methylgruppen und die beiden Signale im ¹³C-NMR-Spektrum bei 11.1 ppm (Methylgruppen von Cp*) und 122.6 ppm (Kohlenstoffringatome von Cp*) zeigen klar, dass in **62** zwei völlig intakte Cp*-Liganden vorliegen. Mit einem Wert von 324.7 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum ist auch das Carben-Kohlenstoffatom von **62** nachgewiesen. Für die verbliebenen 5 CO-Gruppen finden sich zwei Signale bei 201.1 und 204.4 ppm. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den von *Erker* gefundenen überein. Der Ersatz der Cp*- durch Cp-Liganden in **62** führt zu der von *Erker* ausgehend von Cp₂ZrPh₂ synthetisierten Verbindung. ^[63]

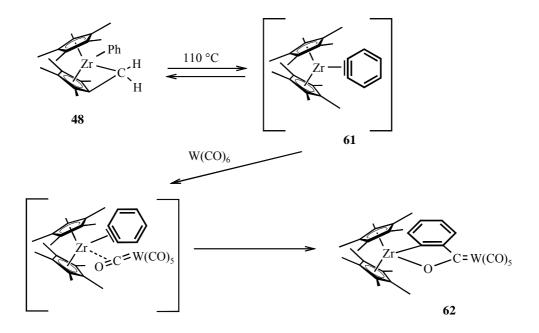


Abb. 42: Reaktion des Fulvenkomplexes [Cp*Fv*ZrPh] **48** mit W(CO)₆ zum Carbenkomplex **62**

Die Darstellung des Fulvenkomplexes **48** aus $Cp*_2ZrPh_2$ verläuft über das η^2 -Arin-Intermediat **61** (s. Abschnitt 3.1.1, Abb. 28). Aus dem gebildetem Fulvenkomplex **48** wird nun bei erhöhter Temperatur im Sinne einer Rückreaktion zumindest partiell das η^2 -Arin-Intermediat **61** gebildet. Es besteht bei erhöhter Temperatur ein Gleichgewicht zwischen dem Fulvenkomplex **48** und dem η^2 -Arin-Intermediat **61**, welches durch Reaktion mit $W(CO)_6$ letztendlich zur vollständigen Abreaktion des Fulvenkomplexes **48** führt.

3.2.4 Reaktionen der Fulvenkomplexe $Cp_2Zr[C_5H_4=C(C_6H_4-CH_3-p)_2]$ 49 und $Cp_2Zr[C_5H_4=C(C_6H_4-F-p)_2]$ 50 mit Carbonylverbindungen

In den voranstehenden Abschnitten wurden Reaktionen von Monocyclopentadienyl-Fulven-Zirconiumkomplexen beschrieben. Diese können formal als 16-Elektronen-Komplexe (Zr(IV)) aufgefasst werden. Nachfolgend wird das Verhalten der formalen 20-Elektronen-Komplexe **49** und **50** auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede untersucht. Von besonderem Interesse ist dabei, ob bei den Reaktionen von **49** und **50** mit Carbonylverbindungen im Molverhältnis 1:1 die Carbonylverbindungen in die Metall-Kohlenstoffbindung des Zirconiums zum Fulvenhenkelkohlenstoff insertiert werden, und so auf diesem Weg Verbindungen mit einem funktionalisierten Cyclopentadienylliganden darstellbar sind.

Auf Grund des Ergebnisses der Reaktion des Fulvenkomplexes Cp*Fv*ZrPh 48 mit Aceton ist auch das Reaktionsverhalten der Fulvenkomplexe 49 und 50 bei Umsetzungen mit zwei Äquivalenten der Carbonylverbindungen untersucht worden, um festzustellen, ob auch hier Bis-Insertionen wie bei der Umsetzung von 48 mit Aceton erfolgen.

3.2.4.1 Reaktionen der Fulvenkomplexe $Cp_2Zr[C_5H_4=C(C_6H_4-CH_3-p)_2]$ 49 und $Cp_2Zr[C_5H_4=C(C_6H_4-F-p)_2]$ 50 mit Carbonylverbindungen im Molverhältnis 1:2

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Reaktionen der Fulvenkomplexe **49** und **50** mit zwei Äquivalenten der Carbonylverbindungen vorgestellt. Als symmetrische Carbonylverbindungen werden die Ketone Aceton, 3-Pentanon, 4,4'-Dimethylbenzophenon und als unsymmetrische Carbonylverbindung

Benzaldehyd eingesetzt. Von diesen Substraten stellt sicherlich das 4,4'-Dimethylbenzophenon die Verbindung mit dem größten sterischen Anspruch dar.

3.2.4.1.1 Synthese und Charakterisierung der Bis-Insertionsverbindungen 37 und 38

Werden gelbe Lösungen der Fulvenkomplexe **49** bzw. **50** in Toluol bei RT mit zwei Äquivalenten Aceton umgesetzt, dann tritt im Verlauf der Reaktion kurzzeitig eine rote Lösung auf. Nach 2 h Rühren liegt eine nur noch schwach gelbe Lösung vor. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen des Rückstandes mit Hexan werden die weißen Bis-Insertionsverbindungen **37** bzw. **38** aus einem Hexan-Toluol-Gemisch (Verhältnis 4:1) in kristalliner Form erhalten (s. Abb. 43).

Abb. 43: Synthese der Bis-Insertionsverbindungen **37** und **38**

Während in den ¹H-NMR-Spektren der Edukte **49** und **50** für die beiden Cp-Liganden nur je ein Singulett auftritt, zeigen die ¹H-NMR-Spektren der Bis-Insertionsverbindungen je zwei Singuletts bei 6.00 und 6.20 ppm für **37**, bzw. 5.96 und 6.08 ppm für **38** (s. Abb. 44 für Verbindung **37**).

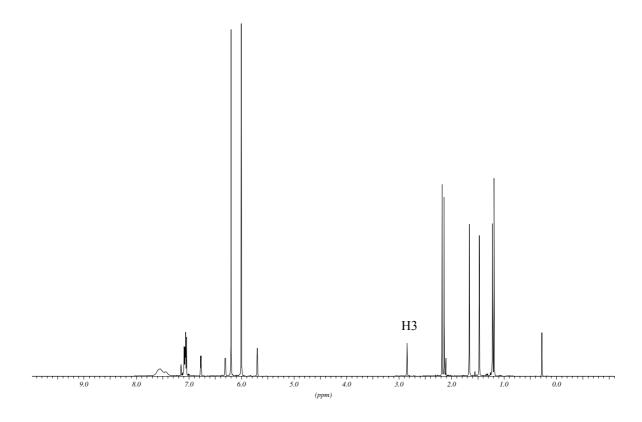


Abb. 44: ¹H-NMR-Spektrum der Bis-Insertionsverbindung **37**

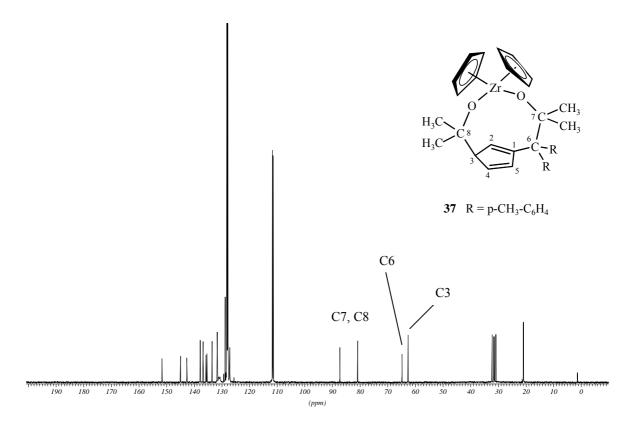


Abb. 45: ¹³C-NMR-Spektrum der Bis-Insertionsverbindung **37**

Im ¹H-NMR-Spektrum von **37** treten für die 6 Methylgruppen 4 Singuletts im Bereich 1.18 – 1.66 ppm (CH₃ der zwei insertierten Acetonmoleküle), sowie zwei bei 2.15 ppm (CH₃ der Tolylgruppen) auf. Für die 4 Methylgruppen von **38** werden 3 Singuletts bei 1.16 (6 H), 1.28 und 1.44 ppm (je 3 H) beobachtet. Damit sind die für eine Insertion von zwei Acetonmolekülen erforderlichen Methylgruppensignale vorhanden. Durch ein C,H-COSY-NMR sind die chemischen Verschiebungen des Protons H3 und des entsprechenden Kohlenstoffatoms C3 des Cyclopentadienrings eindeutig bestimmbar. Für das Proton H3 treten bei 2.84 ppm (37) bzw. 2.80 ppm (38) je ein Signal auf, während für das C3 mit 62.7 ppm für 37 und 38 gleiche Werte gefunden werden. Diese Daten bestätigen, dass das C3-Atom nun in einer sp³-Hybridisierung vorliegt. Die drei weiteren Protonen H2, H4, H5 des Cyclopentadienrings liegen mit Werten von 5.70, 6.31, 6.77 ppm (37) und 5.96, 6.26, 6.55 ppm (38) im olefinischen Bereich. Auf die für eine exakte Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu den Protonen H2, H4, H5 notwendigen "NOESY-Experimente" wurde verzichtet. Auch die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome C1, C2, C4 und C5 (für 37 s. Abb. 45) des Cyclopentadienrings für 37 und 38 im ¹³C-NMR-Spektrum liegen mit 133-151 ppm in einem Bereich, wie er für Kohlenstoffatome mit sp²-Hybridisierung erwartet werden kann. Die zwei Signale der Carbonylkohlenstoffatome von 37 treten ebenso wie die von **38** bei Werten von etwa 81 und 87 ppm auf.

Im Massenspektrum (EI) sind die Molekül-Ionenpeaks von **37** ([M⁺]: 594), bzw. **38** ([M⁺]: 602) zwar nur mit einer relativen Intensität von 1 % bzw. 2 % nachweisbar. Da aber die Isotopenmuster der Molekül-Ionenpeaks mit den berechneten Isotopenmustern sehr gut übereinstimmen, ist ein weiterer Beleg für die Reaktion von **49** bzw. **50** mit zwei Äquivalenten Aceton vorhanden. Die Fragmentierungen verlaufen auch über die Abspaltung des insertierten Aceton, wie die Fragment-Ionen [M⁺- Aceton] (4 bzw. 2 %) und [M⁺- 2 Aceton] (25 % für **37**) zeigen. Weiterhin wird für beide Verbindungen die Abspaltung des

Cyclopentadienylliganden [M⁺-2 Aceton-Cp] (35 % für **37**, 38 % für **38**) sowie des Fulvenliganden [M⁺-Aceton- $\{C_5H_4=C(C_6H_4-R-p)_2\}$; R= CH₃, F)] (87 % für **37**, 100 % für **38**) beobachtet. Mit relativen Intensitäten von etwa 65 % sind für **37** und **38** das Fragment-Ion [Cp₂Zr⁺] nachgewiesen.

Eine Bestätigung der bisherigen Ausführungen liefern die IR-Spektren der Bis-Insertionsprodukte 37 und 38. Es treten je zwei sehr starke Banden bei $\nu = 1020$ und 995 cm⁻¹ auf, die aus den C-O-Valenzschwingungen resultieren.

Die Festkörperstruktur von **37** und **38** konnte durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestimmt werden. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse bestätigt die zweifache Insertion von Aceton und gibt zugleich Aufschluss darüber, mit welchem Kohlenstoffatom im Ring des komplexierten Fulvens die Reaktion zu den Bis-Insertionsverbindungen **37** und **38** erfolgt ist (s. Abb. 46 und Abb. 47).

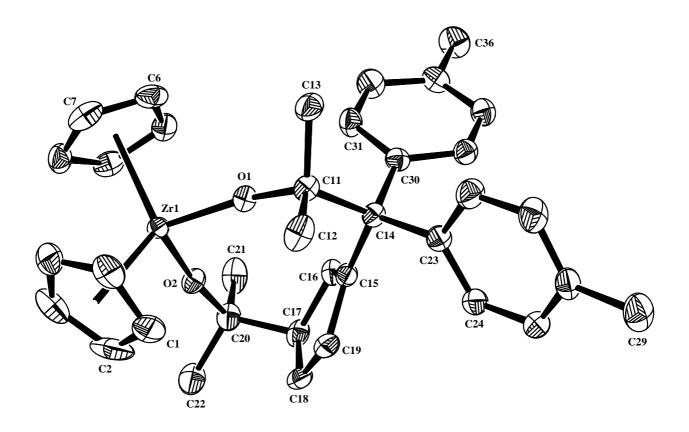


Abb. 46: Festkörperstruktur der Bis-Insertionsverbindung 37

Die Bis-Insertionsverbindung **37** kristallisiert in der Raumgruppe P2₁/n. Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle. **38** kristallisiert in der Raumgruppe P**1** und die Elementarzelle enthält 2 Moleküle.

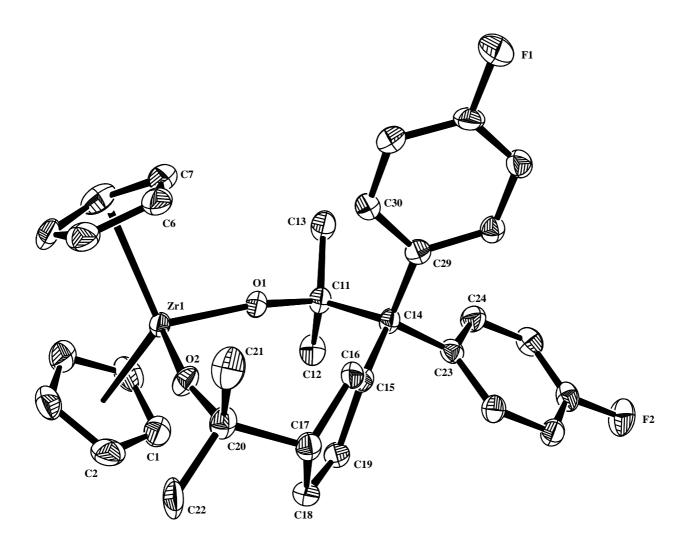


Abb. 47: Festkörperstruktur der Bis-Insertionsverbindung 38

Tabelle 4 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Bis-Insertionsverbindungen **37** und **38**. Die ausführliche Strukturdiskussion erfolgt in Abschnitt 3.2.4.1.3.

Tab. 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Bis-Insertionsverbindungen **37** und **38**.

Bindungslängen			Bindungswinkel			
	37	38	37 38			
Zr(1)-O(1)	1.959(2)	1.957(2)	C(11)-O(1)-Zr(1) 168.42(19) 170.0(2)			
Zr(1)-O(2)	1.9374(19)	1.935(3)	C(20)-O(2)-Zr(1) 169.4(2) 167.7(2)			
O(1)- $C(11)$	1.408(4)	1.417(4)	O(1)-C(11)-C(14) 108.2(2) 107.5(3)			
O(2)-C(20)	1.401(3)	1.420(5)	O(2)-C(20)-C(17) 108.1(2) 108.3(3)			
C(11)-C(14)	1.634(4)	1.634(5)	C(15)-C(14)-C(11) 106.2(2) 106.0(3)			
C(17)-C(20)	1.555(4)	1.567(5)	O(2)-Zr(1)-O(1) 101.77(8) 102.25(10)			
C(14)-C(15)	1.522(4)	1.523(5)	Ct1-Zr-Ct2 124.05 123.80			
C(15)-C(16)	1.344(4)	1.335(5)				
C(18)-C(19)	1.323(5)	1.320(6)				
Zr-Ct1	2.261	2.277				
Zr-Ct2	2.287	2.302				

Ct1: Zentrum C1-C5 Ct2: Zentrum C6-C10

3.2.4.1.2 Synthese und Charakterisierung der Bis-Insertionsverbindung 39

In einer zur Synthese der Verbindungen 37 und 38 analogen Reaktionsführung wird der Fulvenkomplex 49 mit zwei Äquivalenten 3-Pentanon in Toluol umgesetzt. Die zunächst gelbe Lösung wird im Verlauf der Reaktion rot. Die Rotfärbung bleibt für einen deutlich längeren Zeitraum bestehen als bei der zuvor beschriebenen Reaktion mit Aceton, verschwindet aber mit fortschreitender Reaktion wieder, so dass zum Ende der Reaktion wieder eine gelbe Lösung vorliegt. Die Reaktionszeit ist mit 24 h im Vergleich zur Umsetzung mit Aceton deutlich länger. In kristalliner Form wird die weiße Bis-Insertionsverbindung 39 aus Benzol erhalten (s. Abb. 48).

Abb. 48: Synthese der Bis-Insertionsverbindung 39

Im ¹H-NMR-Spektrum von **39** treten für die beiden Cp-Liganden wie auch für **37** und 38 zwei Singuletts bei 6.05 und 6.26 ppm auf. Für die 4 Methylgruppen der zwei insertierten Pentanonmoleküle werden 4 Tripletts von 0.27 bis 0.98 ppm beobachtet. Ebenso treten für die 8 Protonen der CH₂-Gruppen im Bereich 1.40-2.66 ppm 8 Signale auf. Auch die zwei Singuletts bei 2.12 und 2.17 ppm (CH₃ der Tolylgruppen) zeigen, dass die Tolylgruppen nicht äquivalent sind. Das Signal des Protons H3 ist mit 2.92 ppm um etwa 0.1 ppm gegenüber 37 und 38 zu tiefem Feld verschoben. Das Signal des Kohlenstoffatoms C3 von 39 ist mit 57.8 ppm um etwa 5 ppm gegenüber 37 und 38 zu hohem Feld verschoben. Die chemischen Verschiebungen der drei weiteren Protonen H2, H4. sowie H5 Kohlenstoffatome C1, C2, C4 und C5 des Cyclopentadienrings liegen im olefinischen Bereich, was die sp³-Hybridisierung des C3-Atoms und die sp²-Hybridisierung der Kohlenstoffatome C1, C2, C4 und C5 belegt. Die zwei Signale der Carbonylkohlenstoffatome von 39 treten bei Werten von 86.5 und 92.2 ppm auf und sind damit im Vergleich zu 37 und 38 zu tiefem Feld verschoben.

Im Massenspektrum (EI) ist der Molekül-Ionenpeak von **39** ([M⁺]: 650) mit einer relativen Intensität von 5 % nachweisbar. Wie bereits bei **37** und **38** beobachtet, verläuft auch die Fragmentierung von **39** auch über die Abspaltung der insertierten Carbonylverbindung sowie des Cyclopentadienylliganden, wie die Fragment-Ionen

[M⁺-(C₂H₅)₂CO] (35 %), [M⁺-{(C₂H₅)₂CO}-Cp] (36 %) zeigen. Weiterhin wird die Abspaltung des Fulvenliganden beobachtet [M⁺-{(C₂H₅)₂CO}-{C₅H₄=C(C₆H₄-CH₃-p)₂}] (100 %). Das Kation des Fulvenliganden [C₅H₄=C(C₆H₄-CH₃-p)₂⁺] ist mit einer relativen Intensität von 32 % nachgewiesen. Die Abspaltung einer Ethylgruppe aus **39** ist durch das Fragment-Ion [M⁺-C₂H₅] (10 %) belegt.

Auch hier belegt das IR-Spektrum des Bis-Insertionsproduktes **39** durch die zwei sehr starken Banden bei v = 1050 und 1022 cm⁻¹, die aus den C-O-Valenzschwingungen resultieren, die zweifache Insertion des Pentanons.

Die Festkörperstruktur von **39** konnte durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestimmt werden (s. Abb. 49).

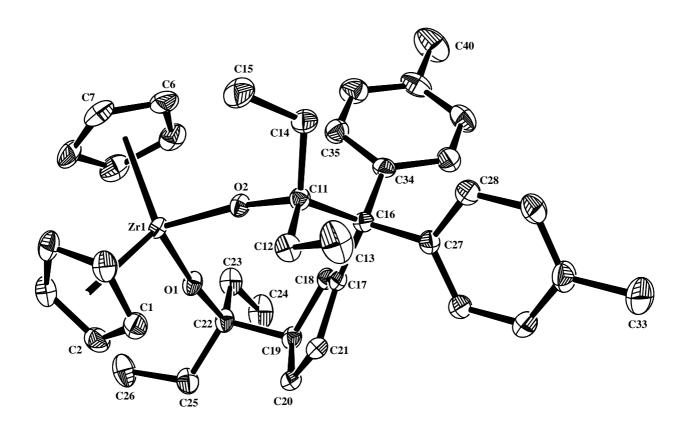


Abb. 49: Festkörperstruktur der Bis-Insertionsverbindung 39

Die Bis-Insertionsverbindung **39** kristallisiert aus Benzol in der Raumgruppe PĪ. Die Elementarzelle enthält 2 Komplexmoleküle und 3 Benzolmoleküle. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse bestätigt die zweifache Insertion von 3-Pentanon und gibt zugleich Aufschluss darüber, mit welchem Kohlenstoffatom im Ring des komplexierten Fulvens die Reaktion zur Bis-Insertionsverbindung **39** erfolgt ist.

Tabelle 5 zeigt ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Bis-Insertionsverbindung **39**. Die ausführliche Strukturdiskussion erfolgt in Abschnitt 3.2.4.1.3 zusammen mit der von **37** und **38**. Eine Anmerkung: Das mit O(1) in der Festkörperstruktur von **39** bezeichnete Sauerstoffatom (s. Abb. 49) ist in den Festkörperstrukturen von **37** und **38** mit O(2) bezeichnet worden (s. Abb. 46, 47).

Tab. 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Verbindung **39**.

Bindungslängen		Bindungswinkel		
Zr(1)-O(1)	1.9329(11)	C(22)-O(1)-Zr(1)	171.69(9)	
Zr(1)-O(2)	1.9584(10)	C(11)- $O(2)$ - $Zr(1)$	170.17(9)	
O(1)-C(22)	1.4047(18)	O(2)-C(11)-C(16)	107.17(11)	
O(2)-C(11)	1.4268(17)	O(1)-C(22)-C(19)	107.71(11)	
C(11)-C(16)	1.625(2)	C(17)-C(16)-C(11)	106.43(11)	
C(19)-C(22)	1.566(2)	O(1)- $Zr(1)$ - $O(2)$	101.74(4)	
C(16)-C(17)	1.5358(19)	Ct1- Zr-Ct2	123.03	
C(17)-C(18)	1.338(2)			
C(20)-C(21)	1.331(2)			
Zr-Ct1	2.272			
Zr-Ct2	2.302			

Ct1: Zentrum C1-C5 Ct2: Zentrum C6-C10

3.2.4.1.3 Synthese und Charakterisierung der Bis-Insertionsverbindung 40

In einer zur Synthese der Verbindungen 37 - 39 analogen Reaktionsführung wird der Fulvenkomplex 49 mit zwei Äquivalenten Benzaldehyd umgesetzt (s. Abb. 50). Auch hier erfolgt ein Farbwechsel der zunächst gelben Lösung über eine kurzzeitige Rotfärbung wieder zu gelb. Die Reaktionszeit ist mit 2 h ähnlich wie bei der Umsetzung mit Aceton, und damit erheblich kürzer als die Reaktionszeit von 49 mit Pentanon. Von diesen drei Carbonylverbindungen zeigt damit das Pentanon die geringste Reaktivität gegenüber dem Fulvenkomplex 49. Von der weißen Bis-Insertionsverbindung 40 konnten keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden.

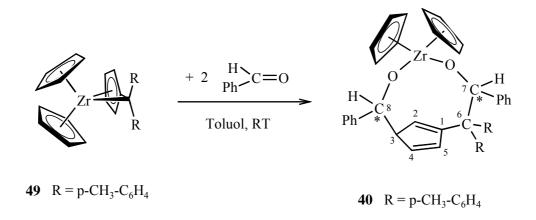


Abb. 50: Synthese der Bis-Insertionsverbindung **40**

Ebenso wie für die Komplexe **37** - **39** treten im ¹H-NMR-Spektrum von **40** zwei Singuletts bei 5.97 und 6.06 ppm für die beiden Cp-Liganden auf. Die beiden Singuletts bei 2.08 und 2.19 ppm, die den Methylgruppen der Tolylgruppen von **40** zuzuordnen sind, zeigen, dass die Tolylgruppen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für **37** und **39** in spektroskopischer Hinsicht nicht äquivalent sind. Das Signal des Protons H3 ist mit 3.52 ppm um etwa 0.6 ppm gegenüber **37** - **39** (2.8 - 2.9 ppm) deutlich zu tiefem Feld verschoben. Das Kohlenstoffatom C3 des Cyclopentadienrings von **40** hat eine chemische Verschiebung bei einem Wert von

62.0 ppm, wie er auch für die Verbindungen **37** und **38** (62.6 ppm) gefunden wurde. Die chemischen Verschiebungen der drei weiteren Protonen H2, H4, H5, sowie der Kohlenstoffatome C1, C2, C4 und C5 des Cyclopentadienrings bestätigen die Ergebnisse, der bereits in den Abschnitten 3.2.4.1.1 und 3.2.4.1.2 dazu geführten Diskussion. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **40** zeigt für die beiden Carbonylkohlenstoffatome zwei Signale bei 83.4 und 93.0 ppm und sind damit im Vergleich zu **37** und **38** zu tiefem Feld verschoben. Die chemische Verschiebung eines der beiden Protonen H7 bzw. H8 liegt bei 5.37 ppm, die des anderen bei 5.50 ppm (s. Tab. 6).

Eine bei der Reaktion von **49** mit dem unsymmetrischen Benzaldehyd mögliche Bildung von zwei Diastereomeren wird nicht beobachtet. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren belegen die ausschließliche Bildung eines Bis-Insertionsproduktes **40**. Legt man als Begründung für die hohe Diastereoselektivität im Insertionsverhalten einen stufenweisen Mechanismus zugrunde, so muss auch für den zweiten Schritt eine sterisch bedingte Einschränkung der Benzaldehydkoordination angenommen werden (vgl. Abschnitte 3.2.4.2 und 3.2.4.3).

Die zweifache Insertion von Benzaldehyd unter Bildung von **40** wird auch durch das Massenspektrum bestätigt. Im Massenspektrum (EI) ist der Molekül-Ionenpeak von **40** ([M⁺]: 690) mit einer relativen Intensität von 7 % nachweisbar. Zudem besteht zwischen dem Isotopenmuster des Molekül-Ionenpeaks und dem berechneten Isotopenmuster eine gute Übereinstimmung. Auch die Fragmentierung von **40** verläuft über die Abspaltung der insertierten Carbonylverbindung, sowie des Cyclopentadienylliganden, wie die Fragment-Ionen [M⁺-C₆H₅CHO] (4 %), [M⁺-2 {C₆H₅CHO}] (19 %), [M⁺-2 {C₆H₅CHO}-Cp] (7 %) zeigen. Das Fragment-Ion [M⁺-2 {C₆H₅CHO}] entspricht dem Molekülkation des eingesetzten Eduktes **49**. Weiterhin wird die Abspaltung des Fulvenliganden beobachtet [M⁺-{C₆H₅CHO}-{C₅H₄=C(C₆H₄-CH₃-p)₂}] (100 %). Das Kation des Fulvenliganden

 $[C_5H_4=C(C_6H_4-CH_3-p)_2^+]$ ist mit einer relativen Intensität von 39 % nachgewiesen, das Fragment-Ion $[Cp_2Zr^+]$ mit 98 %.

Tabelle 6 zeigt zusammenfassend ausgewählte chemische Verschiebungen der dargestellten Verbindungen 37 - 40 und der als Edukte eingesetzten Fulvenkomplexe 49 und 50. Während für die Protonen der Cp-Liganden in 49 und 50 ein Singulett auftritt, sind in den Verbindungen 37 - 40 die beiden Cp-Liganden in spektrokopischer Hinsicht nicht äquivalent (zwei Singuletts).

Tab. 6: Ausgewählte ¹H- und ¹³C-NMR-Daten [ppm] der Bis-Insertionsprodukte **37 - 40** und der Fulvenkomplexe **49** und **50**.

Verbindung	H2,	H5	H3, H4	Ср	C3	C6	C7, C8
49	4.4	19	5.49	5.13		103.8	
50	4.2	26	5.44	5.03		101.1	
	Н3	H2	, H4, H5	Ср	C3	C6	C7, C8
37	2.84	5.70,	6.31, 6.77	6.00, 6.20	62.7	64.8	80.9, 87.3
38	2.80	5.47,	6.26, 6.55	5.96, 6.08	62.7	64.3	81.0, 86.8
39	2.92	5.34,	6.31, 7.09	6.05, 6.26	57.8	65.7	86.5, 92.2
40	3.52	5.94,	6.27, 6.81	5.97, 6.06	62.0	63.0	83.4 93.0

Die chemischen Verschiebungen zu den Protonen H2, H4, H5 sowie zu C7, C8 für 37 - 40 stellen keine exakte Zuordnung dar. Auf die Durchführung der dazu notwendigen NMR-Messungen wurde verzichtet. Die Nummerierung der Atome erfolgt wie in Abb. 50 gezeigt.

Der Verlust der η^6 -Koordination des komplexierten Fulvens in **49** und **50** hat deutliche Auswirkungen. So liegen die chemischen Verschiebungen der Protonen H2 - H5 in **49** und **50** bei etwa 4.4 und 5.5 ppm. In den Verbindungen **37 - 40** liegen diese für das Proton H3 und das Kohlenstoffatom C3 bei Werten, wie sie für ein sp³-hybridisiertes Kohlenstoffatom eines Cyclopentadiens beobachtet werden. Durch die Ausbildung des Cyclopentadiensystems in **37 - 40** liegen die Signale der Protonen H2, H4, H5 mit Werten von 5.3 - 7.0 ppm im Bereich cyclischer Diene und sind gegenüber **49** und **50** tieffeldverschoben. Ähnliches gilt für die

Ringkohlenstoffatome. Die chemischen Verschiebungen der C1 - C5 in **49** und **50** liegen im Bereich von 109 bis 118 ppm, die der C1, C2, C4 und C5 in **37** - **40** liegen mit 133-153 ppm im Bereich cyclischer Diene und sind ebenso wie die Protonen gegenüber **49** und **50** tieffeldverschoben. Das Signal des exocyclischen Kohlenstoffatoms C6 ist in allen Fällen gegenüber **49** und **50** um 35 - 40 ppm hochfeldverschoben.

Das IR-Spektrum der Verbindung **40** belegt durch die zwei C-O-Valenzschwingungsbanden bei $\nu = 1094$ und 1059 cm⁻¹ die zweifache Insertion von Benzaldehyd.

3.2.4.1.4 Diskussion der Strukturdaten der Bis-Insertionsverbindungen 37-39

In Abb. 51 sind die Bis-Insertionsverbindungen **37 - 39**, deren Strukturdaten in diesem Abschnitt diskutiert werden, sowie zum Vergleich die Bis-Insertionsverbindung **36** (s. Abschnitt 3.2.2) noch einmal bildlich wiedergegeben.

$$R = p-CH_3-C_6H_4$$
: 37 $R^1 = CH_3$
39 $R^1 = C_2H_5$
 $R = p-F-C_6H_4$: 38 $R^1 = CH_3$

Abb. 51: Bis-Insertionsverbindungen 36 - 39

Das Zirconium in **37** - **39** ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 7 aufgeführt. Die Abstände Zr-Ct1 und Zr-Ct2 liegen mit 2.27 Å - 2.30 Å im erwarteten Bereich, wobei der Zr-Ct2-Abstand jeweils der geringfügig größere ist.

Tab. 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Bis-Insertionsverbindungen **36 - 39**. Die Nummerierung der Atome erfolgt wie in Abb. 51 gezeigt.

	37	38	39	36
Zr-O1	1.959(2)	1.957(2)	1.9584(10)	1.9389(10)
Zr-O2	1.9374(19)	1.935(3)	1.9329(11)	1.9401(10)
O1-C7	1.408(4)	1.417(4)	1.4268(17)	1.4160(17)
O2-C8	1.401(3)	1.420(5)	1.4047(18)	1.4193(17)
C7-C6	1.634(4)	1.634(5)	1.625(2)	1.572(2)
C8-C3	1.555(4)	1.567(5)	1.566(2)	1.589(2)
C6-C1	1.522(4)	1.523(5)	1.5358(19)	1.499(2)
C1-C2	1.344(4)	1.335(5)	1.338(2)	1.342(2)
C4-C5	1.323(5)	1.320(6)	1.331(2)	1.347(2)
Zr-Ct1	2.261	2.277	2.272	2.235
Zr-Ct2	2.287	2.302	2.302	
Zr-O1-C7	168.42(19)	170.0(2)	170.17(9)	164.14(9)
Zr-O2-C8	169.4(2)	167.7(2)	171.69(9)	161.35(9)
O1-C7-C6	108.2(2)	107.5(3)	107.17(11)	109.72(12)
O2-C8-C3	108.1(2)	108.3(3)	107.71(11)	106.94(11)
C7-C6-C1	106.2(2)	106.0(3)	106.43(11)	115.62(12)
O1-Zr-O2	101.77(8)	102.25(10)	101.74(4)	119.95(4)
Ct1-Zr-Ct2	124.05	123.80	123.03	

Ct1: Zentrum Cp1 (37-39) bzw. Cp* (36) Ct2: Zentrum Cp2

Die Zr-O1-Abstände sind mit durchschnittlich 1.958 Å nur wenig länger als die Zr-O2-Abstände mit 1.935 Å, während in **36** beide Abstände nahezu identisch sind (je etwa 1.94 Å). Daher kann - wie schon für **36** in Abschnitt 3.2.2 diskutiert - ein Zr-O-Doppelbindungsanteil durch $O(p_{\pi}) \rightarrow Zr(d_{\pi})$ -Wechselwirkungen der freien

Elektronenpaare des Sauerstoffs mit dem Zirconium angenommen werden. Derartige Zr-O-Abstände finden sich durchaus in Zirconiumalkoxiden. Auch das zweikernige Zirconium-Alkoxid **41** weist Zr-O-Abstände von 1.94 Å auf (s. Kapitel 3.3). Die Zr-O-Abstände in **37 - 39** sind aber noch deutlich länger als eine Zr=O-Doppelbindung, deren Bindungslänge z.B. in (η⁵-C₅Me₄Et)₂(C₅H₅N)Zr=O bei 1.804 Å liegt. He C-O-Bindungslängen in **37 - 39** liegen mit Werten von 1.401(3) - 1.4268(17) Å im Bereich typischer C-O-Einfachbindungen. Die C1-C6-Bindung entspricht einer C-C-Einfachbindung. Nimmt man die in **37 - 39** gegenüber C-C-Einfachbindungen (1.53 Å) auf etwa 1.63 Å für C7-C6 deutlich verlängerten Bindungen als Indiz für die Ringspannung der Metallacyclen, so unterliegen selbst die neungliedrigen Metallacyclen **37 - 39** einer Ringspannung. Im Vergleich dazu ist dieser Effekt in **36** (1.572 Å für C7-C6) weniger stark ausgeprägt. Auch die Bindungslängen in **37 - 39** für die C8-C3-Bindungen sind mit ungefähr 1.56 Å geringfügig länger als C-C-Einfachbindungen.

Die C1-C2- und C4-C5-Bindungen in **37** - **39** liegen mit Bindungslängen von durchschnittlich 1.33 Å im Bereich von C=C-Doppelbindungen. Da es sich bei den anderen drei C-C-Bindungen (C1-C5, C2-C3, C3-C4) des Fünfrings um Einfachbindungen handelt, ist zweifelsfrei nachgewiesen, dass in den Bis-Insertionsprodukten **37** - **39** ein Cyclopentadienring vorhanden ist.

Die Bindungswinkel Zr-O1-C7, Zr-O2-C8 in **37** - **39** sind mit Werten zwischen 167.7(2) ° und 171.69(9) ° noch einmal deutlich größer (um etwa 4-10 °) als die stumpfen Winkel in Verbindung **36**. In Verbindung **38** ist im Unterschied zu den Verbindungen **37** und **39** der Bindungswinkel Zr-O1-C7 größer als der Bindungswinkel Zr-O2-C8. Die sehr großen Winkel in **37** - **39** sollten eine stärkere Überlappung der p-Orbitale des Sauerstoffs mit den d-Orbitalen des Zirconiums möglich machen, und damit zu einer kürzeren Zr-O-Bindungslänge führen. Dennoch ist die Zr-O1-Bindung in **37** - **39** länger als in **36**, während es sich für die Zr-O2-Bindung umgekehrt und wie erwartet verhält. In einem von *Erker* synthetisierten siebengliedrigen Metallacyclus liegt der entsprechende Zr-O-C-

Winkel bei 150.5(4) ° und trotz des erheblich kleineren Winkels liegt der Zr-O-Abstand mit 1.946(4) Å im Bereich der Zr-O-Bindungsabstände von **37** - **39**. ^[65] Für einen fünfgliedrigen Metallacyclus wurde ein Zr-O-C-Winkel von 126.8(4) ° ermittelt (Zr-O-Abstand 2.082(7) Å). ^[50] Die Zr-O-C-Winkel in den Metallacyclen sind in erheblichem Maß von der Ringgröße des Metallacyclus abhängig. Wie die Ausführungen zeigen, gibt es zwar eine Tendenz, dass in größeren Ringsystemen (sieben- und neungliedrig) deutlich kürzere Zr-O-Abstände zu finden sind als in kleineren (z.B. vier- oder fünfgliedrigen). Eine einfache Korrelation, wie je größer der Ring bzw. je größer der Zr-O-C-Bindungswinkel desto kürzer ist der Zr-O-Abstand, ist nicht zu erkennen.

Die Aufweitung der Zr-O-C-Winkel in **37 - 39** gegenüber **36** auf etwa 170 ° führt zu einem wesentlich spitzeren O1-Zr-O2-Bindungswinkel in **37 - 39** von etwa 102° gegenüber nahezu 120 ° in **36**. Der Winkel Ct1-Zr-Ct2 in **37 - 39** liegt bei etwa 123.5 °, in den Fulvenkomplexen **49** und **50** hingegen bei etwa 118°.

3.2.4.1.5 Umsetzung des Fulvenkomplexes $Cp_2Zr[C_5H_4=C(C_6H_4-F-p)_2]$ 50 mit 4,4'-Dimethylbenzophenon im Molverhältnis 1:2

Die Umsetzung soll Aufschluss darüber geben, ob bei einer Änderung insbesondere der sterischen Eigenschaften der eingesetzten Carbonylverbindung die Bildung der Bis-Insertionsverbindungen erfolgt.

Wird eine gelbe Lösung des Fulvenkomplexes **50** in C₆D₆ bei RT mit zwei Äquivalenten 4,4'-Dimethylbenzophenon in einem NMR-Rohr-Experiment umgesetzt, dann tritt im Verlauf der Reaktion eine rote Lösung auf. Nach 12 h liegt eine schwach gelbe Lösung vor, von der ¹H-, ¹³C- und C,H-COSY-NMR-Spektren aufgenommen werden.

Abb. 52: Versuch zur Darstellung der Bis-Insertionsverbindung 63

Für das Carbonylkohlenstoffatom von nicht umgesetztem 4,4'-Dimethylbenzophenon ist im ¹³C-NMR-Spektrum kein Signal vorhanden. Aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren geht deutlich hervor, dass eine vollständige Umsetzung des Fulvenkomplexes **50** stattgefunden hat. Eine Freisetzung von Bis(*p*-fluorphenyl)fulven [C₅H₄=C(C₆H₄-F-*p*)₂] aus **50** ist auf Grund der Spektren auszuschließen. Für diesen Fall wäre zudem die Bildung einer roten Lösung zu erwarten. Der Farbverlauf der Reaktion ist zwar ähnlich wie bei den Reaktionen, die zur Bildung der Bis-Insertionsverbindungen **37** - **40** führen, dennoch ist auf Grund der ¹H-, ¹³C- und C,H-COSY-NMR-Spektren die Bildung einer Bis-Insertionsverbindung **63** auszuschließen (s. Abb. 52).

Ein Signal, wie es für das Proton H3 in den Verbindungen **37 - 40** im Bereich 2.8-3.5 ppm beobachtet wird, ist im ¹H-NMR-Spektrum nicht vorhanden. Stattdessen treten bei 4.24 und 4.34 ppm zwei Signale auf, deren Intensität je einem Proton entspricht. Zudem sollte für ein Proton H3 in einer Verbindung **63** die chemische Verschiebung nicht bei so tiefem Feld zu erwarten sein. Weiterhin sind im Bereich von etwa 2.0 - 2.3 ppm, in dem die Signale der Methylgruppen auftreten, 6 Signale vorhanden, die für das Vorliegen von mindestens zwei Produkten sprechen, da für ein Produkt **63** maximal 4 Signale in diesem Bereich vorhanden sein sollten. Versuche, im präparativen Maßstab ein einheitliches Produkt zu isolieren, waren

erfolglos. Eindeutige Aussagen über die bei der Umsetzung des Fulvenkomplexes 50 mit 4,4'-Dimethylbenzophenon gebildeten Reaktionsprodukte und damit über den genauen Reaktionsverlauf sind mit den vorhandenen Daten nicht möglich.

3.2.4.2 Reaktionen des Fulvenkomplexes $Cp_2Zr[C_5H_4=C(C_6H_4-CH_3-p)_2]$ 49 mit Carbonylverbindungen im Molverhältnis 1:1

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Reaktionen des Fulvenkomplexes **49** mit Carbonylverbindungen im Molverhältnis 1:1 vorgestellt. Mit der unsymmetrischen Carbonylverbindung Benzaldehyd und der symmetrischen Carbonylverbindung 3-Pentanon werden zwei Substrate verwendet, deren Reaktion mit den Fulvenkomplex **49** im Molverhältnis 1:2 zu den Bis-Insertionsverbindungen **40** (s. Abb. 50) und **39** (s. Abb. 48) führt.

Als weitere Carbonylverbindungen R¹R²C=O werden Substrate gewählt, mit denen durch elektronenziehende Substituenten R¹ bzw. R² wie Cl, CCl₃ und CF₃ Carbonylverbindungen mit einer veränderten Reaktivität der Carbonylgruppe im Vergleich zu Aldehyden und Ketonen vorliegen. Neben Benzoylchlorid und Trifluoracetophenon ist auch Trichlortrifluoraceton mit dem Fulvenkomplex **49** umgesetzt worden.

Bei keiner der Umsetzungen des Fulvenkomplexes **49** mit Carbonylverbindungen im Molverhältnis 1:1 erfolgt eine Mono-Insertion der Carbonylverbindung in die Metall-Kohlenstoffbindung des Zirconiums zum Fulvenhenkelkohlenstoff unter Bildung einer Insertionsverbindung vom Typ **64** (s. Abb. 53). Die erwartete Bildung von Verbindungen mit einem funktionalisierten Cyclopentadienylliganden und zwei weiteren Cyclopentadienylliganden, wie es in den Insertionsverbindungen vom Typ **64** realisiert wäre, ist auf diesem Syntheseweg nicht möglich.

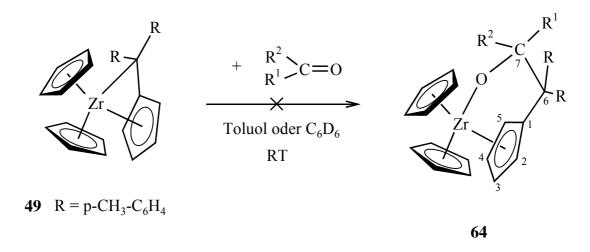


Abb. 53: Versuche zur Darstellung einer Insertionsverbindung vom Typ 64

Der durch die unterschiedlichen Reaktivitäten der eingesetzten Carbonylverbindungen resultierende Einfluss auf das Reaktionsverhalten wird nachfolgend näher beschrieben.

• Umsetzung des Fulvenkomplexes 49 mit Benzaldehyd:

Die Reaktion wird als NMR-Rohr-Versuch in C₆D₆ durchgeführt. Nach 4 h werden von der gelben Lösung ¹H-, ¹³C- und C,H-COSY-NMR-Spektren aufgenommen. Freies Benzaldehyd ist nicht nachzuweisen. Die Spektren belegen, dass neben nicht abreagiertem Fulvenkomplex **49** die Bis-Insertionsverbindung **40** vorliegt (s. Abschnitt 3.2.4.1.3). Da nur wenige Signale geringer Intensität in den Spektren auftreten, die weder **49** noch **40** zuzuordnen sind, ist davon auszugehen, das bei der Umsetzung des Fulvenkomplexes **49** mit Benzaldehyd im Molverhältnis 1:1 die Hälfte von **49** in einer schnellen Reaktion zu **40** abreagiert (s. Abb. 54). Die Bildung einer Mono-Insertionsverbindung vom Typ **64** (vgl. Abb. 53) ist nicht erfolgt.

Abb. 54: Umsetzung von 49 mit Benzaldehyd im Molverhältnis 1:1

• Umsetzung des Fulvenkomplexes 49 mit 3-Pentanon:

Die Reaktion wird als NMR-Rohr-Versuch in C_6D_6 durchgeführt. Im Unterschied zur zuvor beschriebenen Umsetzung mit Benzaldehyd liegt bei der Umsetzung von **49** mit 3-Pentanon nach 12 h eine rote Lösung vor, von der 1 H- und 13 C-NMR-Spektren aufgenommen werden. Die rote Farbe der Lösung wird auf Grund NMR-spektroskopischer Untersuchungen nicht von aus **49** freigesetztem Bis(p-methylphenyl)fulven [C_5H_4 = $C(C_6H_4$ - CH_3 - $p)_2$] hervorgerufen. Durch einen Vergleich der Spektren mit denen der Bis-Insertionsverbindung **39** ist auch die Bildung von **39** auszuschließen, während bei der analogen Reaktion von **39** mit Benzaldehyd im Molverhältnis 1:1 die Hälfte des eingesetzten Fulvenkomplexes zur Bis-Insertionsverbindung **40** abreagiert (s. Abb. 48, 54).

Bei der Reaktion des Fulvenkomplexes **49** mit Isobuttersäuremethylester im Molverhältnis 1:1 gelang *Penkhues* die Synthese der Verbindung **65** mit einer Ausbeute von 98 %. [46] Die Mono-Insertion des Isobuttersäuremethylester führt allerdings zu einem Verlust der η^5 -Koordination des Fulvenfünfrings unter Bildung eines σ an das Metall gebundenen Cyclopentadienrings. Ein analoges

Reaktionsverhalten bei der Reaktion von **49** mit 3-Pentanon unter Bildung der Verbindung **66** erfolgt nicht (s. Abb. 55).

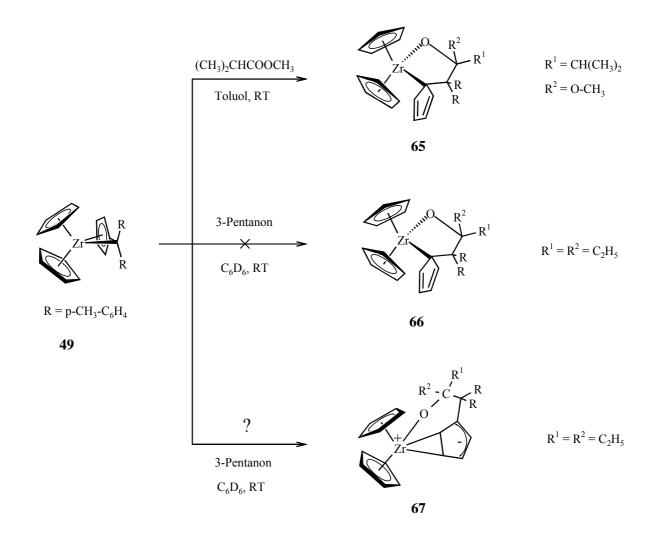


Abb. 55: Umsetzung von **49** mit Isobuttersäuremethylester bzw. 3-Pentanon im Molverhältnis 1:1

Die chemischen Verschiebungen der 4 Protonen des Cyclopentadienrings in **65** liegen mit Werten von 6.27 - 6.62 ppm im erwarteten Bereich. In diesem Bereich finden sich im ¹H-NMR-Spektrum der Umsetzung von **49** mit 3-Pentanon nicht die für die 4 Protonen eines Cyclopentadienrings erforderlichen Signale. Gegen eine Bildung einer Mono-Insertionsverbindung vom Typ **64** (vgl. Abb. 53), die im ¹³C-NMR-Spektrum im Bereich von 50-100 ppm zwei Signale für die Kohlenstoffatome C6 und C7 aufweisen sollte, spricht, dass im ¹³C-NMR-

Spektrum der Umsetzung von **49** mit 3-Pentanon in diesem Bereich 3 Signale auftreten. Welche Verbindung bei der Reaktion des Fulvenkomplexes **49** mit 3-Pentanon im Molverhältnis 1:1 überwiegend entsteht, ist anhand der vorliegenden ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren nicht zweifelsfrei zu entscheiden. Möglicherweise bildet sich durch Insertion von 3-Pentanon in die Metall-Kohlenstoffbindung des Zirconiums zum Fulvenhenkelkohlenstoff ein zwitterionischer Komplex **67** (s. Abb. 55), der als Intermediat auf dem Weg der Bildung der Bis-Insertionsverbindung **39** aufzufassen ist. Auf die mögliche Bildung eines Intermediats wie **67** wird im Zusammenhang mit einem möglichen Mechanismus, der die Bildung der Bis-Insertionsverbindungen **37** - **40** und der Mono-Insertionsverbindung **65** (wie von *Penkhues* beobachtet) zu erklären versucht, im nächsten Abschnitt noch näher eingegangen.

• Umsetzung des Fulvenkomplexes **49** mit Benzoylchlorid, Trifluoracetophenon und Trichlortrifluoraceton:

Die **Fulvenkomplexes** 49 mit Reaktionen des Benzoylchlorid **68**. Trifluoracetophenon 69 und Trichlortrifluoraceton 70 werden als NMR-Rohr-Versuche in C₆D₆ durchgeführt. Bei jeder der Umsetzungen der gelben Lösung des Fulvenkomplexes 49 in C₆D₆ mit den Carbonylverbindungen 68 - 70 tritt ein schneller Farbwechsel nach rot ein. Nach 3 h werden von den roten Lösungen ¹Hund ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen. Bei jeder dieser drei Umsetzungen sind in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren Signale für freies Bis(p-methylphenyl)fulven $[C_5H_4=C(C_6H_4-CH_3-p)_2]$ **71** vorhanden. In diesen Fällen ist die rote Farbe der Lösungen, die bei der Umsetzung von 49 mit den Carbonylverbindungen 68 - 70 auftritt, durch die Freisetzung des Bis(p-methylphenyl)fulvens 71 aus dem Fulvenkomplex 49 bedingt (s. Abb. 56), was die Bildung einer Mono-Insertionsverbindung vom Typ 64 (vgl. Abb. 53) ausschließt. Im Unterschied dazu wird die rote Farbe der Lösung bei der Umsetzung von **49** mit 3-Pentanon nicht durch freigesetztes Bis(*p*-methylphenyl)fulven **71** hervorgerufen.

$$+ \frac{R^{2}}{R^{1}} C = 0$$

$$+ \frac{R^{2}}{R^{1}$$

Abb. 56: Umsetzung von 49 mit den Carbonylverbindungen 68 - 70

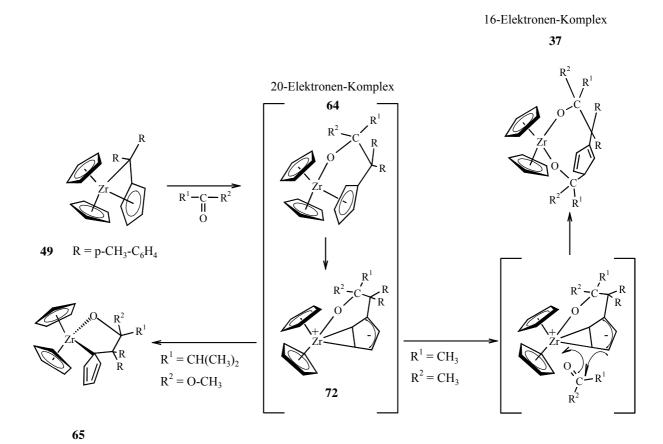
Signale, die dem Fulvenkomplex **49** oder den freien Carbonylverbindungen **68 - 70** zuzuordnen wären, sind in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren nicht vorhanden. Die neben dem Fulven **71** gebildeten Reaktionsprodukte konnten nicht identifiziert werden. Möglicherweise bilden sich nach einer Primärkoordination der Carbonylverbindungen **68 - 70** an das Metallzentrum, die auf Grund der höheren Reaktivität von **68 - 70** gegenüber Aldehyden und Ketonen von einer Freisetzung des Bis(*p*-methylphenyl)fulvens **71** begleitet ist, Reaktionsprodukte, die formal einem Cp₂Zr-Fragment entsprechen, das durch eine "η-end-on" Koordinierung des Sauerstoffs der Carbonylverbindungen **68 - 70** stabilisiert ist. ^[24] Auch Wechselwirkungen des Metallzentrums mit den Cl- oder F-Atomen der Carbonylverbindungen **68 - 70** könnten einen Beitrag zur Stabilisierung leisten.

3.2.4.3 Mechanistische Überlegungen zum Reaktionsverhalten der Fulvenkomplexe 49 und 50 gegenüber Carbonylverbindungen

Wie die bisherigen Ausführungen zu den Ergebnissen der Umsetzungen der Fulvenkomplexe **49** und **50** mit den Carbonylverbindungen zeigen, wird der Verlauf der Reaktion von der Reaktivität der eingesetzten Carbonylverbindung erheblich beeinflusst.

In Abb. 57 ist ein Reaktionsmechanismus, der eine mögliche Erklärung für die Bildung der von *Penkhues* synthetisierten Mono-Insertionsverbindung **65** und der Bis-Insertionsverbindungen **37 - 40** ist, wiedergegeben (der Fulvenkomplex **50** und die Bis-Insertionsverbindungen **38 - 40** sind wegen einer besseren Übersichtlichkeit in Abb. 57 nicht aufgeführt).

Die Darstellung der Verbindung **65** rechtfertigt die Annahme, dass in den Fällen der Synthese von **65** sowie **37** - **40** zunächst eine Insertion der Carbonylgruppe der eingesetzten Carbonylverbindungen in die Metall-Kohlenstoffbindung des Zirconiums zum Fulvenhenkelkohlenstoff erfolgt. Auch die nicht erfolgreichen Versuche, durch Umsetzung von **49** mit Carbonylverbindungen im Molverhältnis 1:1 eine Insertionsverbindung vom Typ **64** zu synthetisieren (s. Abschnitt 3.2.4.3), sind ein Beleg dafür, dass **64** als formaler 20-Elektronen-Komplex als ein nicht beständiges Intermediat aufzufassen ist. Aus **64** könnte sich durch ring-slippage ein zwitterionischer Komplex **72** bilden, in dem die Haptizität des Fulvenfünfrings von η^5 nach η^2 reduziert ist.



16-Elektronen-Komplex

Abb. 57: Möglicher Mechanismus bei der Bildung der Mono-Insertionsverbindung **65** und der Bis-Insertionsverbindung **37**

Die für das Intermediat **72** angenommene η^2 -Koordination des Fulvenfünfrings ist für vergleichbare Komplexe in der Literatur beschrieben. *Lawless* stellte durch Reaktion von Di-*tert*-butylcyclopentadienylkalium mit Zirconocendihalogeniden die orangen Verbindungen **73** und **74** dar, von denen **74** strukturell charakterisiert werden konnte (s. Abb. 58). [67]

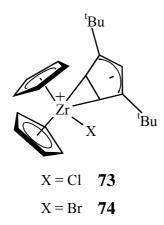


Abb. 58: Zr-Komplexe **73** und **74** mit einem η^2 koordinierten Cyclopentadienylliganden

In Carbonylverbindungen besitzt die Carbonylgruppe am Kohlenstoff elektrophile und am Sauerstoff nucleophile (basische) Eigenschaften. Diese Eigenschaften werden durch die Induktions- (I) und Mesomerieeffekte (M) der an den Carbonylkohlenstoff gebundenen Gruppen (wie NR₂, OR, X) bestimmt. Die Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffs und damit die Reaktivität der Carbonylverbindungen gegenüber Nukleophilen wächst in der Reihe (X=Halogen, Säurerest)

$$CO_2 < -C(NR_2)O < -C(OR)O < -C(R)O < -C(H)O < -C(X)O.^{[66]}$$

Wird als Carbonylverbindung der Isobuttersäuremethylester mit **49** im Molverhältnis 1:1 umgesetzt, tritt eine Stabilisierung des Intermediats **72** unter Bildung der Mono-Insertionsverbindung **65** ein, die formal als 16-Elektonen-Komplex aufzufassen ist. Bei den gegenüber Estern reaktiveren Ketonen und Aldehyden nehmen die Reaktionen einen anderen Verlauf (s. Abschnitt 3.2.4.1 und 3.2.4.2). Bei der Umsetzung von **49** mit 3-Pentanon im Molverhältnis 1:1 tritt, wie schon erwähnt, weder die Bildung einer zu **65** analogen Verbindung auf, noch

erfolgt bereits die Bildung der Bis-Insertionsverbindung 39, deren Bildung erst bei der Umsetzung im Molverhältnis 1:2 beobachtet wird. Möglicherweise bleibt die Reaktion im Falle des 3-Pentanons (bei 1:1) auf der Stufe des Intermediats 72 stehen. Warum eine bei einem nicht vorhandenen zweiten Äquivalent 3-Pentanon analoge Reaktion zu der des Esters unterbleibt, ist mit den vorhandenen Ergebnissen an dieser Stelle nicht zu entscheiden. Die höhere Reaktivität der Aldehyde gegenüber Estern und Ketonen zeigt sich darin, dass bei der Umsetzung von 49 mit Benzaldehyd im Molverhältnis 1:1 bereits die Bildung der Bis-Insertionsverbindung 40 eintritt. Mit Benzaldehyd unabhängig vom Molverhältnis, sowie mit 3-Pentanon und Aceton im Molverhältnis 1:2 führt die zweite Insertionsreaktion mit dem Intermediat 72 zu den stabilen Bis-Insertionsverbindungen 37 - 40, die formal als 16-Elektonen-Komplexe aufzufassen sind (s. Abb. 57). Zwar konnten die Reaktionsprodukte bei der Umsetzung des Fulvenkomplexes 50 mit zwei Äquivalenten 4,4'-Dimethylbenzophenon nicht identifiziert werden. Dass die Bildung einer zu 37 - 40 analogen Bis-Insertionsverbindung nicht erfolgt (s. Abschnitt 3.2.4.1.5), könnte zum einen in einer im Vergleich zu Aceton und 3-Pentanon niedrigeren Reaktivität des 4,4'-Dimethylbenzophenons zum anderen in dem sterischen Anspruch der beiden Tolylgruppen ihre Ursache haben.

Bei den Umsetzungen von **49** mit Benzoylchlorid **68**, Trifluoracetophenon **69** und Trichlortrifluoraceton **70** im Molverhältnis 1:1 wird die Freisetzung von Bis(*p*-methylphenyl)fulven **71** beobachtet (s. Abb. 56). Dies lässt den Schluss zu, dass eine C-C-Bindung zwischen dem Carbonylkohlenstoffatom und dem exocyclischen Kohlenstoffatom des komplexierten Fulvens gar nicht geknüpft wird. Offensichtlich führen die Carbonylverbindungen **68** - **70** auf Grund ihrer hohen Reaktivität, die durch die elektronenziehenden Gruppen (Cl, CF₃ bzw. CCl₃) bedingt ist, zu einem anderen Reaktionsverlauf (s. Abschnitt 3.2.4.2) als er in Abb. 57 dargestellt ist. Auch mit den Carbonylverbindungen **68** - **70** gelang nicht die Synthese einer Insertionsverbindung vom Typ **64**, die formal einen 20-Elektronen-

Komplex darstellt. Die Idee, die diesen Umsetzungen zugrunde lag, war, Elektronendichte vom Zirconium in den formal 20-Elektronen-Komplexen des Typs **64** durch die elektronenziehenden Gruppen abzuziehen, und so eine Stabilisierung und letztlich die Synthese einer Verbindung des Typs **64** bewirken zu können.

3.3 Reaktion des Fulvenkomplexes 48 mit 1,4-Butandiol -

Synthese und Charakterisierung von 41

Mehrkernige homonucleare Zirconiumkomplexe haben eine gewisse Bedeutung in katalytischen Reaktionen erlangt. So wurden z.B. von *Roesky* sauerstoffverbrückte zweikernige Komplexe des Zirconiums durch Reaktion von Zirconocendichloriden mit 1,4-Hydrochinonen dargestellt. Das dabei gebildete HCl wird mit Aminen (Triethylamin bzw. Pyridin) abgefangen (s. Abb. 59).^[68]

Abb. 59: Darstellung des zweikernigen Zirconium-Alkoxids-Komplexes **75** nach *Roesky*

Die Reaktionen des Fulvenkomplexes **48** mit Alkoholen sind bereits von *Heinrichs* untersucht worden.^[15] Durch Protonierung des nucleophilen Fulvenhenkelkohlenstoffatoms und Koordinierung des Alkoxidrestes an das Metall bilden sich Komplexe des Typs Cp*₂Zr(OR)Ph.

Durch Reaktion des Fulvenkomplexes **48** mit 1,4-Butandiol lässt sich zeigen, dass auch zweikernige Zirconium-Alkoxids-Komplexe auf diesem Syntheseweg darstellbar sind (s. Abb. 60).

Eine rote Lösung des Fulvenkomplexes **48** in Toluol wird bei RT mit 0,5 Äquivalenten 1,4-Butandiol umgesetzt. Am Ende der Reaktion liegt eine gelbe Lösung vor. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen des Rückstandes mit Hexan wird der weiße, zweikernige Zirconium-Alkoxids-Komplexe **41** aus

einem Hexan-Toluol-Gemisch (Verhältnis 4:1) in kristalliner Form erhalten (s. Abb. 60).

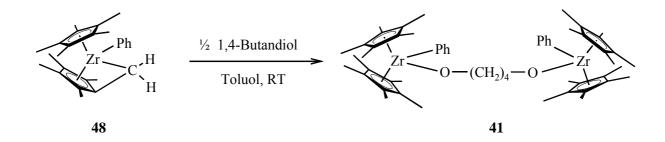


Abb. 60: Darstellung des zweikernigen Zirconium-Alkoxids 41

Die NMR-Daten von **41** liegen bei Werten, wie sie für vergleichbare Verbindungen gefunden wurden. Das 1 H-NMR-Spektrum von **41** zeigt für die 60 Protonen der Methylgruppen der Cp*-Liganden ein Singulett bei $\delta = 1.79$ ppm. Für die Methylgruppen der Cp*-Liganden in Cp* $_{2}$ Zr(OEt)Ph **76** fand *Heinrichs* einen Wert von $\delta = 1.75$ ppm. Die chemische Verschiebung der Protonen, die an das sauerstoffgebundene Kohlenstoffatom gebunden sind, liegt bei 4.32 ppm (in **76** bei 4.16 ppm). Das Signal der an den Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffatome von **41** tritt im 13 C-NMR-Spektrum bei 70.7 ppm auf (in **76** bei 64.1 ppm).

Im Massenspektrum (EI) ist der Molekül-Ionenpeak von **41** ($[M^+]$: 962) nicht nachweisbar. Das um eine Masse-Ladungseinheit kleinere Fragment-Ion ($[M^+-1]$: 961) ist mit einer relativen Intensität von 1 % nachweisbar. Da zwischen dem Isotopenmuster des Fragment-Ions ($[M^+-1]$: 961) und dem berechneten Isotopenmuster eine gute Übereinstimmung besteht, ist ein Beleg für die Bildung der zweikernigen Verbindung **41** vorhanden. In geringem Maße wird auch die Abspaltung einer Phenylgruppe beobachtet $[M^+-C_6H_5]$ (2 %). Das Fragment-Ion mit der größten relativen Intensität ist $[Cp*_2Zr^+]$ -Ion (100 %).

Die Festkörperstruktur der zweikernigen Verbindung **41** konnte durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestimmt werden. **41** kristallisiert in der Raumgruppe PĪ (s. Abb. 61).

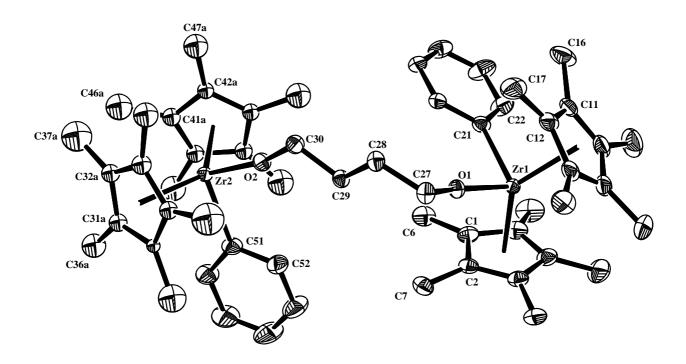


Abb. 61: Festkörperstruktur des zweikernigen Zirconium-Alkoxids 41

Das Zirconiumatom in **41** ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 8 aufgeführt. In Verbindung **41** sind die Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden [C31-C50] fehlgeordnet und wurden auf zwei Positionen, die zu jeweils 50 % besetzt sind, verfeinert. Die Abstände Zr1-Ct1, Zr1-Ct2, Zr2-Ct3 und Zr2-Ct4 liegen mit 2.27 Å – 2.33 Å im erwarteten Bereich. Der Zr1-O1-Abstand und der Zr2-O2-Abstand sind mit etwa 1.94 Å deutlich kürzer als eine Zirconium-Sauerstoff-Einfachbindung. Die Zr-O-Abstände in **41** sind aber noch deutlich länger als eine Zr=O-Doppelbindung, deren Bindungslänge z.B. in $(\eta^5-C_5Me_4Et)_2(C_5H_5N)Zr=O$ bei 1.804 Å liegt. Daher kann - wie schon für **36** in Abschnitt 3.2.2 diskutiert - ein Zr-O-Doppelbindungsanteil durch $O(p_\pi) \rightarrow Zr(d_\pi)$ -Wechselwirkungen der freien

Elektronenpaare des Sauerstoffs mit dem Zirconium angenommen werden. Derartige Zr-O-Abstände finden sich auch in anderen Zirconiumalkoxiden. [64, 65] Die Zr-O-Abstände der Bis-Insertionsverbindung **36** (s. Abschnitt 3.2.2 und Tab. 3) weisen nahezu gleiche Werte wie die Zr-O-Abstände in Verbindung **41** auf. Auch die Zr-O-C-Bindungswinkel der Verbindungen liegen bei ähnlichen Werten. Während für **36** Werte von etwa 164 ° und 161 ° gefunden werden, liegen die Bindungswinkel Zr1-O1-C27 und Zr2-O2-C30 in der zweikernigen Verbindung **41** bei 163.5 ° und 164.2 °. In den beiden Verbindungen **36** und **41** korrelieren Zr-O-Bindungswinkel und Zr-O-Abstände gut miteinander. Die beiden C-O-Bindungslängen in **41** liegen mit Werten von 1.398(5) und 1.401(5) Å im Bereich typischer C-O-Einfachbindungen. Die Winkel O1-Zr1-C21 und O2-Zr2-C51 liegen mit 96.59(14) bzw. 96.14(15) ° bei Werten, wie sie in Zirconocenverbindungen gefunden werden. [69] Auch die beiden Winkel Ct1-Zr1-Ct2 und Ct3-Zr2-Ct4 weisen mit je etwa 136.4 ° typische Werte auf.

Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Verbindung **41**.

Bindungslängen		Bindung	Bindungswinkel		
Zr(1)-O(1)	1.940(3)	C(27)-O(1)-Zr(1)	163.5(3)		
Zr(2)-O(2)	1.941(3)	C(30)-O(2)-Zr(2)	164.2(3)		
O(1)-C(27)	1.398(5)	O(1)-Zr(1)-C(21)	96.59(14)		
O(2)-C(30)	1.401(5)	O(2)-Zr(2)-C(51)	96.14(15)		
Zr(1)-C(21)	2.294(4)	O(1)-C(27)-C(28)	112.8(3)		
Zr(2)-C(51)	2.291(4)	O(2)-C(30)-C(29)	112.9(3)		
Zr1-Ct1	2.285	Ct1-Zr1-Ct2	136.63		
Zr1-Ct2	2.270	Ct3-Zr2-Ct4	136.16		
Zr2-Ct3	2.315				
Zr2-Ct4	2.330				

Ct1: Zentrum C1-C5 Ct2: Zentrum C11-C15 Ct3: Zentrum C31a-C35a Ct4: Zentrum C41a-C45a

3.4 Synthese und Charakterisierung von N,N-Dimethylaniliniumund N,N-Diisopropylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat

In den Umsetzungen zur Erzeugung kationischer Komplexe (s. Abschnitt 3.5) werden auch Ammoniumreagenzien mit perfluorierten, nichtkoordinierenden Anionen eingesetzt. Um eine Koordinierung des im Zuge der Protonierung aus dem Ammoniumsalz freigesetzten Amins an das Metall zu vermeiden, werden Ammoniumsalze eingesetzt, die auf sterisch anspruchsvollen Aminen basieren. Im Folgenden werden kurz die Synthese und Charakterisierung von N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat 42 und N,N-Diisopropylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat 43 beschrieben. Verlaufen die Protonierungen erfolgreich, so wird aus dem Ammoniumsalz 43 mit dem N,N-Diisopropylanilin ein Amin frei, das auf Grund des sterischen Anspruchs der beiden Isopropylgruppen weit weniger zur Koordination an das Metall neigen sollte als ein aus 42 freigesetztes N,N-Dimethylanilin.

N,N-Dimethylanilin bzw. N,N-Diisopropylanilin und eine entsprechende Menge an konzentrierter Salzsäure werden in wenig entgastem Wasser zu den Hydrochloriden der Amine umgesetzt. Diese Lösungen werden zu einer Lösung von $\text{Li}[B(C_6F_5)_4]$ in entgastem Wasser gegeben, wodurch das N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat **42** bzw. das N,N-Diisopropylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat **43** als weiße Feststoffe ausfallen (s. Abb. 62). Der Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Zur vollständigen Entfernung des Wassers wird 2 Tage im Hochvakuum und 6 h bei 100 °C im Hochvakuum getrocknet.

$$[R_2PhNH]Cl + Li[B(C_6F_5)_4]$$
 \rightarrow $[R_2PhNH][B(C_6F_5)_4] + LiCl$
42 $R = CH_3$
43 $R = (CH_3)_2CH$

Abb. 62: Darstellung der Verbindungen 42 und 43

Von den Verbindungen **42** und **43** sind ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in CD₂Cl₂ aufgenommen worden. Das ¹H-NMR-Spektrum von **42** zeigt neben den Signalen für die Protonen der Phenylgruppe (7.38 - 7.68 ppm) ein Singulett bei 3.44 ppm für die beiden Methylgruppen des Kations von **42**. Das Signal der Methylgruppen des Kations im ¹³C-NMR-Spektrum tritt bei einer chemischen Verschiebung von 49.0 ppm auf. Im ¹H-NMR-Spektrum von **43** liegen die Signale für die Protonen der Phenylgruppe des Kations bei 7.41-7.62 ppm. Für die vier Methylgruppen des Kations von **43** treten zwei Dubletts bei chemischen Verschiebungen von 1.31 und 1.44 ppm auf. Die chemische Verschiebung der beiden Methin-Protonen der Isopropylgruppen liegt bei einem Wert von 4.17 ppm. Für die beiden Methin-Kohlenstoffatome des Kations wird im ¹³C-NMR-Spektrum ein Signal bei 58.4 ppm beobachtet. Die zwei Signale, die den vier Methylgruppen des Kations zuzuordnen sind, weisen chemischen Verschiebungen von 17.5 und 19.5 ppm auf. Für das Anion [B(C₆F₅)₄] von **42** und **43** liegen die chemischen Verschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum bei Werten, wie sie in der Literatur beschrieben sind. ^[71]

Die Festkörperstruktur von **43** konnte durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestimmt werden. $[((CH_3)_2CH)_2NH(C_6H_5)][B(C_6F_5)_4]$ **43** kristallisiert in der Raumgruppe Pbca (s. Abb. 63).

Tabelle 9 zeigt ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung **43**. Die N-C-Bindungen weisen Bindungslängen auf, wie sie auch für ähnliche Ammoniumsalze in der Literatur beschrieben sind.^[72] Der N1-C7-Abstand liegt bei

1.448 Å und ist geringfügig länger als eine C_{sp2} -N-Einfachbindung (1.38 Å). Die N1-C1-Bindung des Stickstoffatoms zu einer der Isopropylgruppen liegt mit 1.452 Å im Bereich einer C_{sp3} -N-Einfachbindung (1.47 Å). Mit 1.555 Å für die N1-C4-Bindung ist die Bindung zu der anderen Isopropylgruppe um 0.1 Å länger als die N1-C1-Bindung.

Tab. 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **43**.

Bindungslängen		Bindung	Bindungswinkel		
N(1)-C(1)	1.452(14)	C(7)-N(1)-C(1)	116.8(10)		
N(1)- $C(4)$	1.555(14)	C(7)-N(1)-C(4)	117.0(8)		
N(1)-C(7)	1.448(12)	C(1)-N(1)-C(4)	115.6(11)		
C(1)- $C(3)$	1.515(16)	C(19)-B(1)-C(13)	102.0(8)		
C(1)- $C(2)$	1.536(15)	C(19)-B(1)-C(31)	114.5(8)		
C(4)- $C(6)$	1.536(19)	C(13)-B(1)-C(31)	114.2(8)		
C(4)-C(5)	1.557(17)	C(19)-B(1)-C(25)	113.3(8)		
B(1)-C(19)	1.629(14)	C(13)-B(1)-C(25)	112.0(8)		
B(1)-C(13)	1.634(15)	C(31)-B(1)-C(25)	101.3(7)		
B(1)-C(31)	1.698(14)	C(18)-C(13)-C(14)	109.0(9)		
B(1)-C(25)	1.714(14)	C(30)-C(25)-C(26)	114.7(10)		
F(8)-C(22)	1.327(10)	C(28)-C(29)-C(30)	118.5(11)		
F(13)-C(28)	1.397(12)	C(31)-C(32)-C(33)	122.4(9)		
F(5)-C(18)	1.432(12)	C(21)-C(20)-C(19)	126.9(9)		
C(28)-C(29)	1.303(16)	C(17)-C(18)-C(13)	129.4(11)		
C(13)-C(14)	1.439(14)				

Die C-C-Abstände in den Isopropylgruppen liegen mit durchschnittlich 1.53 Å im Bereich typischer C-C-Einfachbindungen. Die Bindungswinkel C-N-C in **43** sind mit 115.6 ° - 117.0 ° zwar größer als Tetraederwinkel, liegen aber im Bereich literaturbekannter Werte.^[72] Die B-C-Abstände von 1.63-1.71 Å im Anion von **43** stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Bindungslängen überein.^[73, 74] Die C-F-Bindungslängen liegen mit Werten von 1.327 bis 1.397 Å im erwarteten

Bereich. Mit einer durchschnittlichen Bindungslänge von 1.37 Å sind die C-F-Bindungen geringfügig länger als C_{sp2} -F-Einfachbindungen (1.34 Å). Eine Ausnahme stellt die C18-F5-Bindung mit einer Länge von 1.432 Å dar. Die signifikante Verlängerung gegenüber einer C_{sp2} -F-Einfachbindungen, sowie der durchschnittlichen Bindungslänge der C-F-Bindungen in **43** ist möglicherweise auf in geringem Ausmaß auftretende Wechselwirkungen des Fluoratoms mit dem Kation zurückzuführen. Die C-C-Bindungslängen in den C_6F_5 -Ringen mit Werten von 1.303 bis 1.439 Å, sowie die C-C-C-Bindungswinkel mit Werten von 109.0 ° bis 129.4 ° (kleinster bzw. größter Winkel) belegen, dass die Kohlenstoffatome eines jeden C_6F_5 -Ringes nicht in einer Ebene liegen.

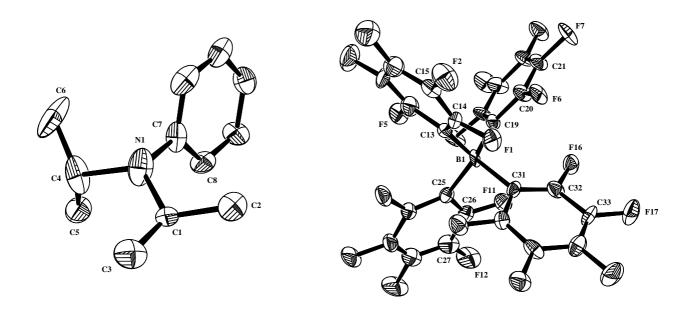


Abb. 63: Festkörperstruktur des Ammoniumsalzes **43** (ohne H-Atome)

3.5 Untersuchung der Reaktivität der Insertionsverbindungen 33 und 34 gegenüber der Lewissäure $B(C_6F_5)_3$ und gegenüber Ammoniumreagenzien $[R^1R^2_2NH][BR^3_4]$ $(R^3=C_6H_5,C_6F_5)$

Wie bereits in Abschnitt 2.1 und 2.2.2.2 erwähnt, sind Reaktionen von Metallocenverbindungen mit Lewissäuren (vgl. Abb. 10, 25) und mit Ammoniumreagenzien des Typs $[R^1R^2{}_2NH][B(C_6F_5)_4]$ (vgl. Abb. 7, 23) vielfältig genutzte Verfahren zur Darstellung kationischer Komplexe. Solche Kationen wie $[Cp_2MR]^+$ (M=Ti, Zr) sind heute als aktive Komponente (vgl. Abb.1) in der Olefinpolymerisation allgemein anerkannt. Diese Kationen sind als Katalysatoren nicht oder nur im beschränkten Maß zur Polymerisation funktionalisierter Olefine (z. B. Methylmethacrylat (MMA)) befähigt. Als Katalysatoren für die Polymerisation funktionalisierter Olefine sind auch Verbindungen mit funktionalisierten Cyclopentadienylliganden wie **27** und **29** (vgl. Abb. 23, 24) in den Blickpunkt des Interesses gerückt (s. Abb. 64).

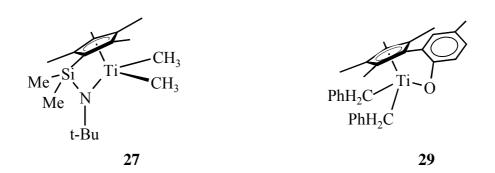


Abb. 64: CGC-Katalysator 27 und Ti-Alkoxid-Komplex 29

Über die Ergebnisse zur Erzeugung kationischer Komplexe aus den Insertionsverbindungen **33** und **34** (s. Abb. 65) durch Umsetzungen mit der Lewissäure $B(C_6F_5)_3$ und Ammoniumreagenzien $[R^1R^2_2NH][BR^3_4]$ ($R^3 = C_6H_5$,

C₆F₅) wird im Folgenden berichtet. Ziel ist es, durch Abstraktion der Phenylgruppe in **33** und **34** kationische Komplexe zu synthetisieren.

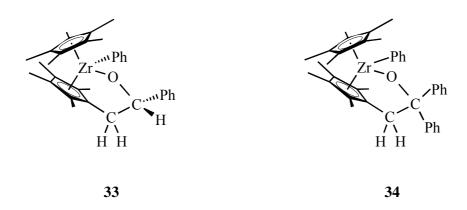


Abb. 65: Insertionsverbindungen 33 und 34

3.5.1 Umsetzung der Insertionsverbindung 33 mit der Lewissäure B(C₆F₅)₃

 $(Cp^*)(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4CH_2CHPhO)ZrPh$ **33** und Tris(pentafluorphenyl)boran $B(C_6F_5)_3$ werden im Molverhältnis 1:1 in einem NMR-Rohr in 0,8 ml C_6D_6 gelöst. Nach 12 h werden von der leicht gelblichen Lösung 1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen.

Aus den bei RT aufgenommenen NMR-Spektren geht deutlich hervor, dass eine vollständige Umsetzung der Edukte stattgefunden hat. Die nahezu unveränderte Lage des Signals für das *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylgruppe bei 192.0 ppm im 13 C-NMR-Spektrum gegenüber 192.2 ppm im Edukt **33** schließt zwei Möglichkeiten aus. Während *Hessen* bei der Reaktion der Ti-Dibenzylverbindung **31** mit B(C₆F₅)₃ (s. Abb. 25) die Abstraktion eines Benzylliganden beobachtete, ist hier in Analogie dazu eine erwartete Abstraktion der Phenylgruppe durch Tris(pentafluorphenyl)boran B(C₆F₅)₃ unter Bildung eines kationischen Komplexes [(Cp*)(η^5 : η^1 -C₅Me₄CH₂CHPhO)Zr]⁺[PhB(C₆F₅)₃]⁻ **79** nicht erfolgt. Auch eine

Koordination der Lewissäure $B(C_6F_5)_3$ am *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylgruppe unter Bildung eines zwitterionischen Komplexes **80** (s. Abb. 66), in dem das Anion schwach am Zirconium koordiniert ist, hat nicht stattgefunden. Derartige zwitterionischen Komplexe, vorzugsweise durch Reaktion eines Alkylliganden mit einer Lewissäure wie $B(C_6F_5)_3$ gebildet, sind literaturbekannt (vgl. Abb. 10). [21, 80]

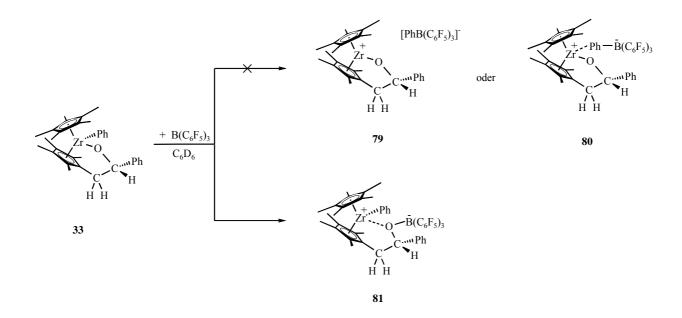


Abb. 66: Umsetzung der Insertionsverbindung **33** mit der Lewissäure B(C₆F₅)₃

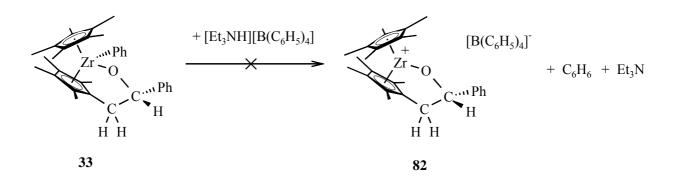
Eine mögliche Alternative stellt der Angriff der Lewissäure $B(C_6F_5)_3$ am Sauerstoffatom in **33** dar. Die Wechselwirkungen zwischen dem Sauerstoffatom und dem Tris(pentafluorphenyl)boran in **81** sind aber als schwach einzustufen, da die chemischen Verschiebungen im 13 C-NMR-Spektrum der Umsetzung von **33** mit $B(C_6F_5)_3$ um nicht mehr als 2 ppm von den chemischen Verschiebungen des Eduktes **33** abweichen.

3.5.2 Umsetzung der Insertionsverbindungen 33 und 34 mit Ammoniumreagenzien $[R^1R^2_2NH][BR^3_4]$ $(R^3=C_6H_5,C_6F_5)$

• Umsetzung der Insertionsverbindung **33** mit [Et₃NH][B(C₆H₅)₄]

Je ein Äquivalent $(Cp^*)(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4CH_2CHPhO)ZrPh$ **33** und $[Et_3NH][B(C_6H_5)_4]$ werden in THF gelöst. Die schwach gelbliche Lösung wird 3 Tage bei RT gerührt. Eine Farbänderung der Lösung tritt nicht auf. Nach Einengen der Lösung bis zur Trockne werden von dem Rückstand 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 aufgenommen.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren weisen lediglich Signale auf, die den beiden Edukten **33** und [Et₃NH][B(C₆H₅)₄] zuzuordnen sind. Die Abstraktion der Phenylgruppe in **33** durch Protonierung unter Freisetzung von Benzol ist nicht erfolgt (s. Gleichung 3). Offenbar ist die Säurestärke der eingesetzten Ammoniumverbindung [Et₃NH][B(C₆H₅)₄] für eine Abstraktion der Phenylgruppe nicht ausreichend groß.



Gleichung 3

• Reaktion der Insertionsverbindungen 33 und 34 mit dem Ammoniumreagenz $[Me_2PhNH][B(C_6F_5)_4]$ 42 - Synthese und Charakterisierung von 44a, 44b und 45

Das Ammoniumreagenz [Me₂PhNH][B(C_6F_5)₄] **42** besitzt gegenüber dem in der obigen Umsetzung verwendeten [Et₃NH][B(C_6H_5)₄] zwei bedeutende Vorteile. Der gewichtigere Unterschied liegt in der größeren Säurestärke von **42**, die durch den -I-Effekt der Phenylgruppe bedingt ist. Zudem zeichnet sich das Anion [B(C_6F_5)₄] durch einen stärker nichtkoordinierenden Charakter gegenüber dem nicht fluorierten Anion [B(C_6H_5)₄] aus.

Die Insertionsverbindungen 33 bzw. 34 werden mit je einem Äquivalent des Ammoniumsalzes 42 in Dichlormethan 12 h bei RT gerührt. In beiden Fällen wird der zu Beginn der Reaktion schwache Gelbton der Lösung intensiver. Gegen Ende der Reaktion liegt eine hellblaue Lösung sehr schwacher Extinktion vor. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen des Rückstandes mit Hexan werden gelbe Feststoffe erhalten. Im Fall der Insertionsverbindung 33, die am Carbonylkohlenstoffatom ein stereogenes Zentrum aufweist, wird die Bildung zweier Diastereomere 44a und 44b beobachtet. Versuche, die Diastereomere 44a und 44b zu trennen, waren nicht erfolgreich. Bei der Umsetzung der Insertionsverbindung 34, die am Carbonylkohlenstoffatom kein stereogenes Zentrum aufweist, bilden sich auf auf Grund dessen keine Diastereomeren, sondern es bildet sich ausschließlich ein Produkt, der kationische Komplex 45 (s. Abb. 67 und 68).

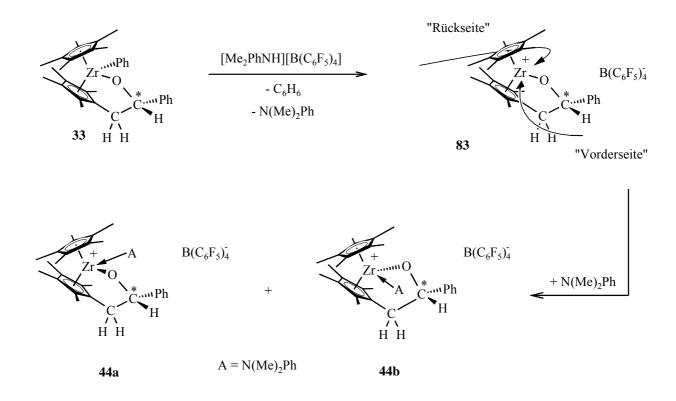


Abb. 67: Reaktion der Insertionsverbindung **33** mit [Me₂PhNH][B(C₆F₅)₄]

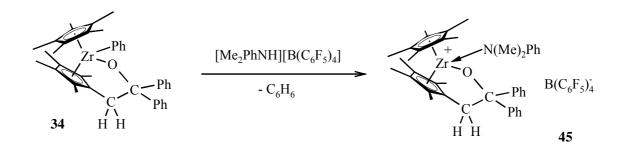


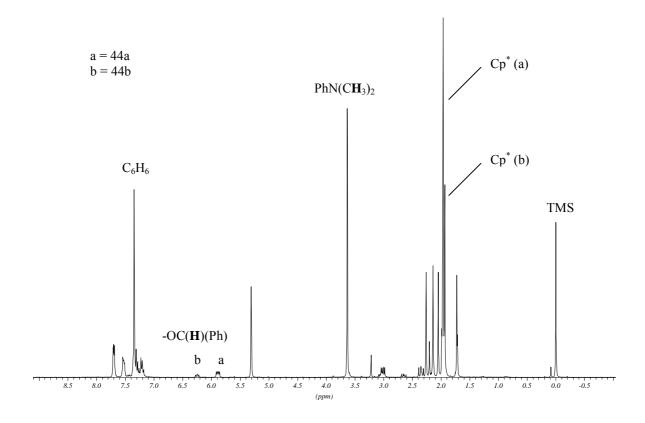
Abb. 68: Reaktion der Insertionsverbindung **34** mit [Me₂PhNH][B(C₆F₅)₄]

Von den erhaltenen Feststoffen werden in CD₂Cl₂ ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren und von **45** zusätzlich ein C,H-COSY-NMR-Spektrum aufgenommen. In den Edukten **33** bzw. **34** liegen die chemischen Verschiebungen des *ipso*-C-Atoms der Phenylgruppe bei etwa 192 bzw. 190 ppm. In den ¹³C-NMR-Spektren von **44a**, **44b** bzw. **45** sind in diesem Bereich Signale für das *ipso*-C-Atom der

Phenylgruppe nicht vorhanden. Dies lässt den Schluss zu, dass die Abstraktion der Phenylgruppe bei 33 bzw. 34 unter Bildung der kationischen Komplexe 44a, 44b bzw. 45 erfolgt ist.

Um dieses Resultat zu bestätigen, werden die Reaktionen von 33 bzw. 34 mit dem Ammoniumsalz 42 in abgeschmolzenen NMR-Rohren in CD₂Cl₂ durchgeführt. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren dieser Umsetzungen zeigen in beiden Fällen intensive Signale bei 7.35 ppm (¹H-NMR) und 128.7 ppm (¹³C-NMR), die dem durch die Protonierung der Phenylgruppe freigesetztem Benzol zuzuordnen sind (s. Abb. 69, 70) – ein eindeutiger Beleg für die Bildung der kationischen Komplexe 45 44a, **44b** bzw. durch Abstraktion der Phenylgruppe aus den Insertionsverbindungen 33 bzw. 34 (s. Abb. 67, 68).

Das im Zuge der Protonierung aus dem Ammoniumsalz **42** entstandene Amin koordiniert bei beiden Reaktionen an das durch Abstraktion der Phenylgruppe gebildete hochelektrophile Kation. Während die chemischen Verschiebungen der Methylgruppen von freiem N,N-Dimethylanilin bei Werten von 2.91 ppm (¹H-NMR) und 40.5 ppm (¹³C-NMR) liegen, treten die Signale des koordinierten N,N-Dimethylanilins in den Komplexen **44a, 44b** bzw. **45** bei je etwa 3.6 ppm (¹H-NMR) und 53.5 ppm (¹³C-NMR) auf (Zuordnung durch C,H-COSY-NMR und *J*-moduliertes Spektrum). Die Stabilisierung der Kationen durch Koordinierung der freigesetzten Amine ist ebenso in der Literatur beschrieben, wie die durch die Koordination bedingte Tieffeldverschiebung der Signale. [^{41,82}]



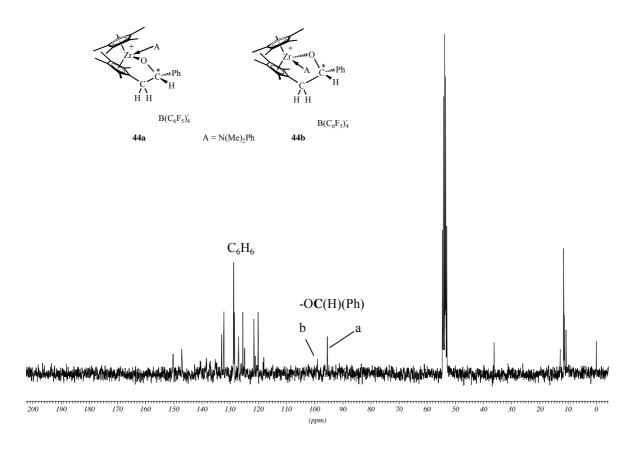


Abb. 69: ¹H-NMR- bzw. ¹³C-NMR-Spektren der Reaktionsprodukte von **33** mit [Me₂PhNH][B(C₆F₅)₄] in CD₂Cl₂ bei RT

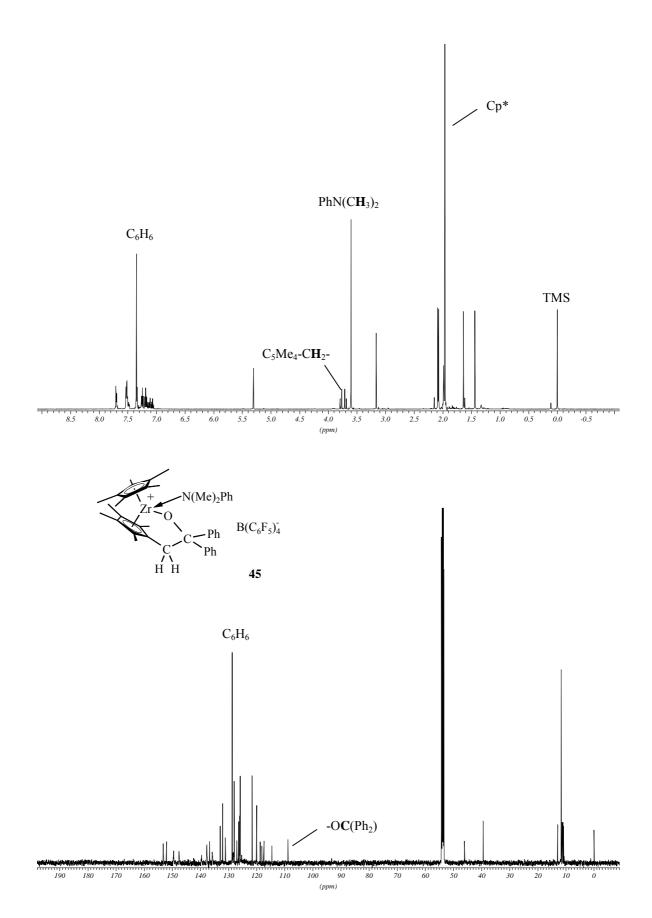


Abb. 70: ¹H-NMR- bzw. ¹³C-NMR-Spektren der Reaktionsprodukte von **34** mit [Me₂PhNH][B(C₆F₅)₄] in CD₂Cl₂ bei RT

In Analogie zu der von *Stroot* beobachteten Bildung von Diastereomeren bei der Insertion von Carbonylverbindungen in Titanfulvenkomplexe als Folge eines seitendifferenzierten Angriffs der Carbonylverbindung auf das Titanzentrum (s. Abb. 22) ist auch hier die Bildung der Diastereomeren **44a**, **44b** erklärbar. Die Koordination des N,N-Dimethylanilins am aus **33** gebildeten Kation **83** kann durch einen Angriff von der "Rückseite" oder von der "Vorderseite" erfolgen (s. Abb. 67). Dadurch kommt es auf Grund des stereogenen Zentrums am Carbonylkohlenstoffatom in **83** zur Bildung der beiden Diastereomeren **44a**, **44b**. Im Unterschied zu **33** verfügt **34** nicht über ein stereogenes Zentrum am Carbonylkohlenstoffatom, wodurch unabhängig vom vorder- bzw. rückseitigen Angriff des N,N-Dimethylanilins die Bildung des kationischen Komplexes **45** eintritt.

Aus dem ¹H-NMR-Spektrum lässt sich ein Diastereomerenverhältnis von 76: 24 für **44a** und **44b** ableiten. Anzumerken ist, dass die Festlegung des durch den rückseitigen Angriff des Amins gebildeten Diastereomeren als **44a** willkürlich erfolgt ist (bzw. vorderseitiger Angriff als **44b**). Die für eine exakte Zuordnung notwendige Bestimmung von NOE-Kontakten ist nicht erfolgt.

In Tabelle 10 sind ausgewählte NMR-Daten der kationischen Komplexe **44a**, **44b**, und **45** sowie der Insertionsverbindungen **33** und **34** dargestellt. Die ¹H-NMR-Spektren von **45** und den beiden Diastereomeren **44a**, **44b** zeigen für die 15 Protonen der Methylgruppen des Cp*-Liganden je ein Singulett bei etwa 1.96 ppm, was einer Tieffeldverschiebung der Signale gegenüber **33** bzw. **34** um 0.2 ppm entspricht. In der Literatur ist z.B. für das durch THF stabilisierte Metallocenkation [Cp*₂ZrPh(THF)][BPh₄] **84** eine chemische Verschiebung für die Protonen der Methylgruppen der Cp*-Liganden von 1.89 ppm angegeben - eine gute Übereinstimmung mit den hier gefundenen Werten. [15, 83]

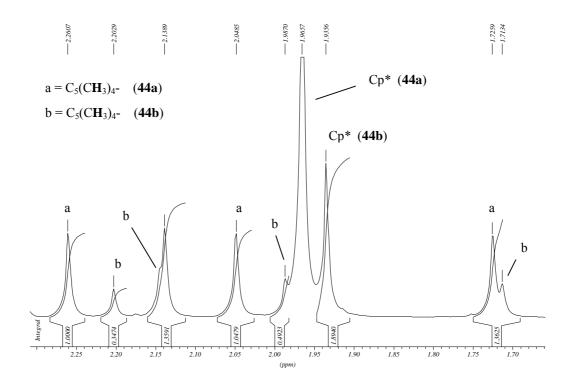


Abb. 71: ¹H-NMR-Spektrum (Ausschnitt) der Reaktionsprodukte von **33** mit [Me₂PhNH][B(C₆F₅)₄]

Auch die Signale der Protonen der 4 Methylgruppen des funktionalisierten Cp*-Liganden sind durch die verringerte Elektronendichte, die ihre Ursache in der Kationisierung hat, gegenüber 33 bzw. 34 um etwa 0.3 ppm tieffeldverschoben. Es werden je 4 Signale für 45 sowie für die beiden Diastereomeren 44a und 44b beobachtet, wobei die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zwischen 44a und 44b nur marginal sind. Eine größere Differenz in den chemischen Verschiebungen ergibt sich mit 5.89 ppm (44a) bzw. 6.26 ppm (44b) für die aldehydischen Protonen der beiden Diastereomeren. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum liegen die Signale der Carbonylkohlenstoffatome mit 95.4 ppm (44a) bzw. 98.9 ppm (44b) bei deutlich verschiedenen Werten. Dass für die Methylgruppen des koordinierten N,N-Dimethylanilins der beiden Diastereomeren 44a und 44b im ¹H-NMR-Spektrum nur ein Signal auftritt, mag daran liegen, dass die Methylgruppen weit genug vom stereogenen Kohlenstoffatom entfernt sind oder dass das Amin frei drehbar ist.

Die Signale des Anions $[B(C_6F_5)_4]^-$ im 13 C-NMR-Spektrum liegen bei den aus der Literatur bekannten Werten. Damit können Wechselwirkungen zwischen dem Kation und dem Anion, die über die coulombschen Kräfte hinausgehen, ausgeschlossen werden.

Die aufgenommenen ¹H- und. ¹³C-NMR-Spektren liefern auch keine Anhaltspunkte, die das oben beschriebene Auftreten der bläulichen Lösung schwacher Extinktion bei den Umsetzungen von **33** bzw. **34** mit dem Ammoniumsalz **42** plausibel machen könnten. Da bei der Reaktion nach Aufarbeitung gelbliche Feststoffe erhalten werden, könnte der beschriebene Effekt auf Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zurückzuführen sein.

Tab. 10: Ausgewählte ¹H- und ¹³C-NMR-Daten [ppm] der kationischen Komplexe **44a**, **44b**, und **45** sowie der Verbindungen **33**, **34**.

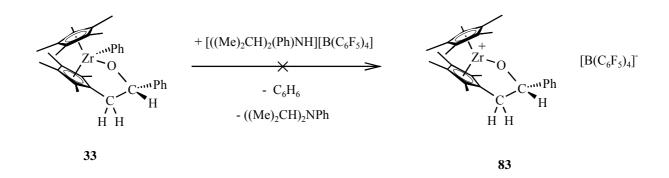
Verbindung	$C_5(CH_3)_5$	$C_5(CH_3)_4$ -	$PhN(CH_3)_2$	-C <i>H</i> -O-	-C-O-
44a	1.96	1.73, 2.04	3.63	5.89	95.4
		2.14, 2.26			
44b	1.93	1.71, 1.98	3.63	6.26	98.9
		2.14, 2.20			
45	1.99	1.44, 1.64	3.60		108.8
		2.07, 2.09			100.0
33	1.73	1.30, 1.63		6.12	95.7
		1.76, 2.02		0.12	
34	1.78	1.29, 1.57		107.4	
		1.69, 1.82			107.4

• Umsetzung der Insertionsverbindung **33** mit dem Ammoniumreagenz $[((CH_3)_2CH)_2PhNH][B(C_6F_5)_4]$ **43**

Mit dem Ammoniumsalz **43** wird eine Verbindung eingesetzt, die im Fall einer erfolgreich verlaufenden Protonierung von **33** mit dem N,N-Diisopropylanilin ein Amin mit einem erhöhten sterischen Anspruch freisetzt, wodurch die Koordination des Amins (wie im obigen Fall mit dem N,N-Dimethylanilin) an das elektrophile Metallzentrum (formal 14-Elektronen-Komplex) vermieden werden könnte.

Die Insertionsverbindung **33** wird mit einem Äquivalent des Ammoniumsalzes **43** in Dichlormethan 3 Tage bei RT gerührt. Ein Farbänderung der Lösung ist nicht feststellbar. Nach Einengen der Lösung bis zur Trockne werden von dem Rückstand ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren in CD₂Cl₂ aufgenommen.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren weisen lediglich Signale auf, die den beiden Edukten **33** und [((CH₃)₂CH)₂PhNH][B(C₆F₅)₄] **43** zuzuordnen sind. Die Abstraktion der Phenylgruppe in **33** durch Protonierung unter Freisetzung von Benzol ist nicht erfolgt (s. Gleichung 4).



Gleichung 4

Da die Säurestärke der Ammoniumverbindung 43 sich nicht wesentlich von der Säurestärke des Ammoniumsalzes 42, mit dem die Protonierung erfolgreich

verläuft (s. Abb. 67, 68), unterscheiden sollte, sind die Ursachen woanders zu suchen. Der Grund für die ausbleibende Abstraktion der Phenylgruppe aus **33** ist wohl in dem erhöhten sterischen Anspruch des Ammoniumsalzes durch die Einführung der Isopropylgruppen zu suchen, wodurch eine Übertragung des Protons auf die Phenylgruppe der Insertionsverbindung **33** bereits nicht mehr erfolgen kann.

4 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ausgehend von Fulvenkomplexen des Zirconiums durch Insertionsreaktionen Zirconiumverbindungen mit funktionalisierten Cyclopentadienylliganden darzustellen und zu charakterisieren. Desweiteren galt es zu untersuchen, ob sich aus den so dargestellten σ - π -Chelatkomplexen des Zirconiums durch Umsetzung mit Ammoniumreagenzien (z.B. [Me₂PhNH][B(C₆F₅)₄]) oder mit der Lewissäure B(C₆F₅)₃ kationische Komplexe synthetisieren lassen.

Bei der Umsetzung des Fulvenkomplexes **48** mit Carbonylverbindungen bilden sich durch Insertion der Carbonyleinheit in die Zr-CH₂-Bindung die metallacyclischen Insertionsprodukte **33** - **35**. Die Insertion der unsymmetrischen Carbonylverbindung Benzaldehyd ($R^1 \neq R^2$) verläuft diastereoselektiv. Die Verbindung **33** wird diastereomerenrein mit einer *cis*-Anordnung der Phenylgruppe am Metall und des sterisch anspruchsvollen Substituenten R^2 = Phenyl erhalten. Für **35** wird im Festkörper eine Zr-O-Bindungslänge (2.0017(18) Å) gefunden, die deutlich kürzer als eine Zr-O-Einfachbindung (ca. 2.2 Å) aber auch deutlich länger als eine Zr-O-Doppelbindung (1.8 Å) ist. Dies lässt sich auf eine $O(p_\pi) \rightarrow Zr(d_\pi)$ -Wechselwirkung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs mit dem Zirconium zurückführen.

Die Reaktion von **48** mit Aceton zeigt ein vom typischen abweichendes Reaktionsverhalten - sie verläuft nicht analog zu den Reaktionen, die zu den Insertionsverbindungen **33** - **35** führen. Der Fulvenkomplex **48** reagiert mit zwei Molekülen Aceton, auch wenn beide Edukte im Molverhältnis 1:1 vorliegen, in der Weise, dass ein Molekül in die Zr-CH₂-Bindung insertiert. Das zweite Molekül Aceton geht eine Reaktion mit einem Kohlenstoffatom des Fünfrings des

komplexierten Fulvens ein, wobei sich unter Verlust der η^5 -Koordinierung des Fulvenfünfrings die Bis-Insertionsverbindung 36 - ein Metallacyclus mit einem Cyclopentadienring - bildet.

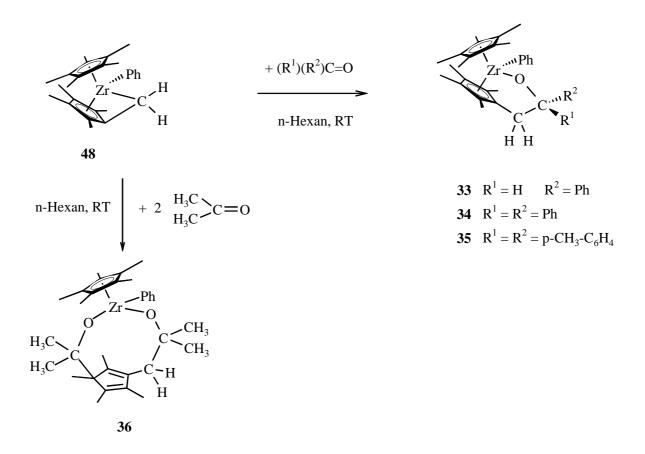


Abb. 72: Reaktion des Fulvenkomplexes **48** mit Carbonylverbindungen

Die beiden Zr-O-Bindungslängen in **36** liegen auf Grund von $O(p_{\pi}) \rightarrow Zr(d_{\pi})$ -Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome mit dem Zirconium bei etwa 1.94 Å. Betrachtet man die Sauerstoffatome als 4-Elektronendonor, so kann **36** als 16-Elektronen-Komplex beschrieben werden.

Neben dem Fulvenkomplex **48** werden auch die von *Penkhues* synthetisierten Fulvenkomplexe **49** und **50**, die formal die ersten Vertreter von 20-Elektronen-Komplexen des zweiwertigen Zirconiums darstellen, in ihrer Reaktivität gegenüber Carbonylverbindungen untersucht.

Versuche, durch Umsetzung des Fulvenkomplexes **49** mit Carbonylverbindungen im Molverhältnis 1:1 über eine Insertion der Carbonylverbindung in die Metall-Kohlenstoffbindung des Zirconiums zum Fulvenhenkelkohlenstoff Insertionsverbindungen vom Typ **64** (formal 20-Elektronen-Komplexe) zu synthetisieren, waren nicht erfolgreich.

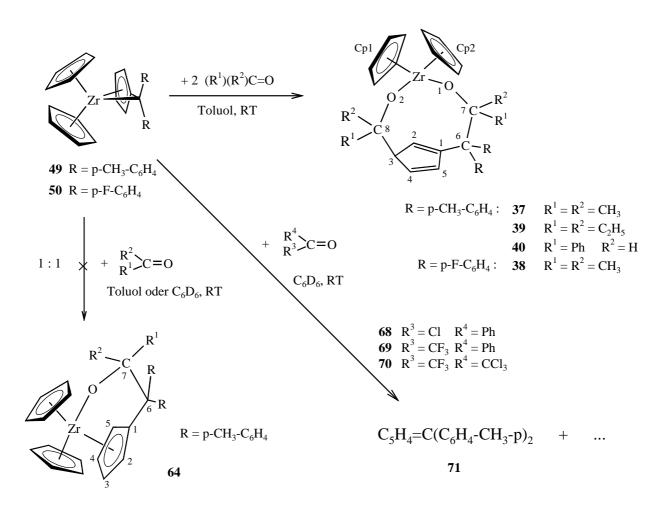


Abb. 73: Umsetzung der Fulvenkomplexe **49** und **50** mit Carbonylverbindungen

Der Reaktionsverlauf hängt von der Reaktivität der eingesetzten Carbonylverbindung ab. Während bei der Reaktion von **49** mit Benzaldehyd im Molverhältnis 1:1 bereits die Bis-Insertionsverbindung **40** gebildet wird, wird bei den Umsetzungen mit Benzoylchlorid **68**, Trifluoracetophenon **69** und Trichlortrifluoraceton **70** der vollständige Abbau des Fulvenkomplex **49** unter

Freisetzung von Bis(*p*-methylphenyl)fulven **71** aus dem Fulvenkomplex **49** beobachtet. Wenn auch der Reaktionsverlauf von **49** mit 3-Pentanon im Molverhältnis 1:1 letztendlich nicht aufgeklärt werden konnte, so erfolgt zweifelsfrei die Bildung der Bis-Insertionsverbindung **39**, wenn **49** und 3-Pentanon im Molverhältnis 1:2 miteinander umgesetzt werden. Analog zur Umsetzung mit 3-Pentanon führt die Reaktion der Fulvenkomplexe **49** und **50** mit Aceton im Molverhältnis 1:2 zur Bildung der Bis-Insertionsverbindungen **37** bzw. **38**.

Ähnlich wie bei der Bildung der Bis-Insertionsverbindungen **36** aus **48** und Aceton, geht auch die Bildung der Bis-Insertionsverbindungen **37** - **40** aus den Fulvenkomplexen **49** bzw. **50** mit dem Verlust der η^5 -Koordinierung des Fulvenfünfrings einher - es entstehen Metallacyclen mit einem Cyclopentadienring. Die Zr-O1-Abstände in **37** - **39** sind mit durchschnittlich 1.958 Å nur wenig länger als die Zr-O2-Abstände mit 1.935 Å. Die Ursache dieser recht kurzen Abstände ist bereits für **36** diskutiert worden. Bedingt durch die Ringgröße der Metallacyclen in **37** - **39** sind die großen Zr-O-C-Bindungswinkel, deren Werte von 167.7(2) ° bis 171.69(9) ° reichen.

Die Reaktion des Fulvenkomplexes **48** mit Alkoholen führt zu einer Protonierung des nucleophilen, exocyclischen Kohlenstoffatoms des Fulven-Liganden unter gleichzeitiger Addition des Alkoxidrestes an das Zirconiumzentrum.

Durch Reaktion des Fulvenkomplexes **48** mit 1,4-Butandiol lässt sich zeigen, dass auch zweikernige Zirconium-Alkoxids-Komplexe wie **41** auf diesem Syntheseweg darstellbar sind.

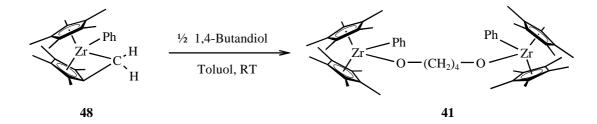


Abb. 74: Darstellung des zweikernigen Zirconium-Alkoxides **41**

Um kationische Komplexe darzustellen, sind die Insertionsverbindungen **33** und **34** mit Ammoniumreagenzien (z.B. $[Me_2PhNH][B(C_6F_5)_4]$) und mit der Lewissäure $B(C_6F_5)_3$) umgesetzt worden.

Versuche, durch Reaktion der Insertionsverbindung **33** mit der Lewissäure $B(C_6F_5)_3$) einen kationischen Komplex **79** durch Abstraktion der Phenylgruppe aus **33** oder eine zwitterionische Verbindung **80** durch Koordination der Lewissäure am *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylgruppe zu synthetisieren, waren nicht erfolgreich. Vermutlich steht die Lewissäure in einer schwachen Wechselwirkung mit dem Sauerstoffatom (s. Abb. 66).

Durch Reaktion der Insertionsverbindungen 33 bzw. 34 mit dem Ammoniumreagenz [Me₂PhNH][B(C₆F₅)₄] gelingt die Darstellung der kationischen Komplexe 44a, 44b bzw. 45. In beiden Fällen wird die Phenylgruppe durch Protonierung aus den Insertionsverbindungen 33 bzw. 34 abstrahiert. Neben der Freisetzung von Benzol erfolgt auch eine Koordinierung des im Zuge der Protonierung aus dem Ammoniumsalz entstandenen Amins an das durch Abstraktion der Phenylgruppe gebildete hochelektrophile Kation. Die Koordination des N,N-Dimethylanilins am aus 33 gebildeten Kation 83 kann durch einen Angriff von der "Rückseite" oder von der "Vorderseite" erfolgen. Dadurch kommt es auf Grund des stereogenen Zentrums am Carbonylkohlenstoffatom in 83 zur Bildung der beiden Diastereomeren 44a, 44b. Im Unterschied zu 33 verfügt 34 nicht über ein

stereogenes Zentrum am Carbonylkohlenstoffatom, wodurch unabhängig vom vorder- bzw. rückseitigen Angriff des N,N-Dimethylanilins die Bildung des kationischen Komplexes **45** eintritt.

Mit $[Et_3NH][B(C_6H_5)_4]$ und $[((CH_3)_2CH)_2PhNH][B(C_6F_5)_4]$ **43** gelang es nicht, kationische Komplexe durch Abstraktion der Phenylgruppe aus **33** zu synthetisieren. Bei $[Et_3NH][B(C_6H_5)_4]$ ist die Säurestärke zu gering, während bei **43** der sterische Anspruch der Isopropylgruppen eine Übertragung des Protons auf die Phenylgruppe von **33** nicht zulässt.

Abb. 75: Reaktion von **33**, **34** mit $[Me_2PhNH][B(C_6F_5)_4]$

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass ausgehend von Fulvenkomplexen des Zirconiums in Reaktionen mit verschiedenen Carbonylverbindungen vielfältige Komplexe mit Chelatliganden aufgebaut werden können.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Arbeiten unter Inertgasatmosphäre

Alle wurden unter Verwendung der Reaktionen Schlenk- (N_2) oder Handschuhboxtechniken (Ar) unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrmals im Hochvakuum ausgeheizt. Lösungsmittel, flüssige und gelöste Substanzen wurden durch ein Septum oder im Stickstoffgegenstrom mit Einwegspritzen oder Edelstahlkanülen zugegeben oder entnommen. Feste Substanzen wurden im Inertgasgegenstrom oder in der Handschuhbox zugegeben oder entnommen. Zur Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen erfolgte die Kühlung durch Kältemischungen (Wasser/Eis: 0 °C; Aceton/Trockeneis: -78 °C).

5.1.2 Analytik

NMR-Spektroskopie

Das Signal der Restprotonen des jeweiligen Lösemittels (1 H-NMR) bzw. das der Kohlenstoffatome des deuterierten Lösemittels (13 C-NMR) wurden als interner Standard verwendet. Die Verschiebungen werden gegen TMS ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Die Kalibrierung der 19 F-NMR-Spektren erfolgte gegen CFCl₃ als externen Standard. Kopplungskonstanten J sind in (Hz) angegeben. Zur Beschreibung der Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen benutzt: s =Singulett, d =Dublett, t =Triplett, q =Quartett, m =Multiplett.

Die Spektren wurden auf den Geräten des Typs *Bruker 300 AVANCE Spektrometer* (¹H: 300 MHz, ¹³C: 75 MHz) und *Bruker 500 AVANCE Spektrometer* (¹H: 500 MHz, ¹³C: 125 MHz) aufgenommen.

Massenspektrometrie

Die Massen der Fragmentionen werden als dimensionslose Zahlen angegeben. Die Signalintensitäten sind auf das Basissignal bezogen in Prozent angegeben. Es werden lediglich die besonders charakteristischen Signale aufgeführt. Die Massenspektren wurden auf einem Gerät vom Typ *Finnigan MAT 95* gemessen.

IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der Spektren wurden die Feststoffe als KBr-Preßling vermessen. Die Angabe der Wellenzahl erfolgt in cm⁻¹. Die Bandenintensitäten werden durch die folgenden Abkürzungen charakterisiert: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak. Zur Aufnahme der Spektren wurde ein *BIO-RAD FTS-7* Spektrometer verwendet (Wellenzahlbereich: 4000 bis 400 cm⁻¹).

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden von den *Analytischen Laboratorien GmbH* in 51789 Lindlar durchgeführt.

5.1.3 Trocknung der Lösungsmittel

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden in einer Umlaufapparatur unter Rückfluss und in Inertgastmosphäre getrocknet und anschließend destilliert.

Experimenteller Teil

Diethylether Natrium / Benzophenon

Tetrahydrofuran Natrium / Kalium / Benzophenon

Dimethoxyethan Natrium / Benzophenon

n-Pentan und n-Hexan Natrium / Kalium

Toluol Natrium / Benzophenon

Dichlormethan Calciumhydrid

5.1.4 Ausgangsverbindungen

Die Substrate, die nicht explizit in ihrer Darstellung beschrieben sind, sind von kommerziellen Anbietern gekauft worden. *n*- Butyllithium (*n*-BuLi) wurde als 1.6 M Lösung in *n*-Hexan, Methyllithium (MeLi) als 1.6 M Lösung in Diethylether eingesetzt.

Phenyllithium PhLi:

Darstellung aus Lithium und Brombenzol in Diethylether. [84]

Pentamethylcyclopentadien Cp*H:

Darstellung aus Diethylketon und Acetaldehyd in drei Stufen. [85]

Pentamethylcyclopentadienyllithium Cp*Li:

Darstellung aus Cp*H und *n*-BuLi. [86]

 $Bis(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}) zirconium dichlorid \ Cp*_2ZrCl_2:$

Darstellung aus Cp*Li und ZrCl₄ in DME. [87]

 $Bis(\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)diphenylzirconium $Cp*_2ZrPh_2$:

Darstellung aus Cp*₂ZrCl₂ und 3 Äquivalenten PhLi in Diethylether.^[48]

 $(\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl)- $(\eta^6$ - tetramethylcyclopentadienyl-methylen)-phenylzirconium Cp*Fv*ZrPh:

Darstellung durch Thermolyse von Cp*₂ZrPh₂.^[48]

 $Bis(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})[\eta^6\text{-bis}(p\text{-methylphenyl})fulven]zirconium$

 $Cp_2Zr[C_5H_4=C(C_6H_4-CH_3-p)_2]$:

Darstellung aus Cp₂ZrCl₂, Mg und Bis(p-methylphenyl)fulven in THF. [46]

 $Bis(\eta^5$ -cyclopentadienyl)[η^6 -bis(p-fluorphenyl)fulven]zirconium

 $Cp_2Zr[C_5H_4=C(C_6H_4-F-p)_2]$:

Darstellung aus Cp_2ZrCl_2 , Mg und Bis(p-fluorphenyl)fulven in THF. [46]

Tris(pentafluorphenyl)boran $B(C_6F_5)_3$:

Darstellung aus Brompentafluorbenzol, n-BuLi und Bortrichlorid in Hexan. [88]

Lithiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat Li[$B(C_6F_5)_4$]:

Darstellung aus Brompentafluorbenzol, *n*-BuLi (je 4 Äquivalente) und Bortrichlorid (1 M Lösung in Hexan) in Diethylether.^[71]

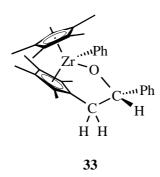
Triethylammoniumtetraphenylborat $[Et_3NH][B(C_6H_5)_4]$:

Darstellung aus $[Et_3NH]Cl$ und Natriumtetraphenylborat $Na[B(C_6H_5)_4]$ in Wasser [81]

5.2 Einzelbeschreibungen der Versuche

Die Verbindungen wurden mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Charakterisierung neuer Verbindungen erfolgte zusätzlich mit Infrarot-Spektroskopie (IR), Massenspektrometrie (MS) und durch Elementaranalyse.

5.2.1 Synthese von (Cp*)(η⁵:η¹-C₅Me₄CH₂CHPhO)ZrPh



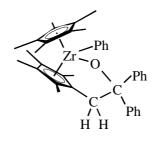
Bei RT wird eine rote Lösung von Cp*Fv*ZrPh (0,67 g; 1,53 mmol) in 60 ml Hexan mit Benzaldehyd (0,163 g; 1,53 mmol) versetzt. Die Lösung wird sofort nach Zugabe des Benzaldehyds hellgelb und noch 30 Minuten bei RT gerührt. Nach Einengen der Lösung auf 10 ml wird der ausgefallene, schwach gelbe Feststoff abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,69 g (82 % d. Th.)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.30, 1.63 (s, 3 H, C₅(CH₃)₄-CH₂), 1.73 (s, 15 H, C₅(CH₃)₅), 1.76, 2.02 (s, 3 H, C₅(CH₃)₄-CH₂), 2.69 (dd, 1 H, ³J(H,H) = 10.4 Hz, ²J(H,H) = 13.7 Hz, C₅(CH₃)₄-CHH), 2.89 (dd, 1 H, ³J(H,H) = 6.0 Hz, ²J(H,H) = 13.7 Hz, C₅(CH₃)₄-CHH), 6.12 (dd, 1 H, ³J(H,H) = 6.0 Hz, ²J(H,H) = 10.4 Hz, -OC(H)(C₆H₅)), 7.06 -7.75 (10 H, Zr-C₆H₅ / -OC(H)(C₆H₅)).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 300 K): $\delta = 10.0$, 10.9 (C₅(*C*H₃)₄-CH₂), 11.1 (C₅(*C*H₃)₅), 11.3, 12.2 (C₅(*C*H₃)₄-CH₂), 36.6 (C₅(CH₃)₄-CH₂), 95.7 (-O-*C*(H)(C₆H₅)), 112.7, 115.1, 115.4 (*C*₅(CH₃)₄-CH₂), 118.6 (*C*₅(CH₃)₅), 124.1 (*C*₅(CH₃)₄-CH₂), 124.6, 125.1 (-O-C(H)(*m*,*p*-*C*₆H₅)), 126.1, 126.7, 127.6 (Zr-*C*₆H₅), 128.5 (-O-C(H)(*o*-*C*₆H₅)), 133.0 (*C*₅(CH₃)₄-CH₂), 136.5, 139.0 (Zr-*C*₆H₅), 148.5 (-O-C(H)(*ipso*-*C*₆H₅)), 192.2 (Zr-*ipso*-*C*₆H₅).

5.2.2 Synthese von $(Cp^*)(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4CH_2CPh_2O)ZrPh$



34

Bei RT wird eine rote Lösung von Cp*Fv*ZrPh (0,502 g; 1,14 mmol) in 60 ml Hexan mit Benzophenon (0,209 g; 1,14 mmol) versetzt. Die Lösung wird 2 h bei RT gerührt. Nach Einengen der gelben Lösung auf 10 ml wird der ausgefallene, schwach gelbe Feststoff abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

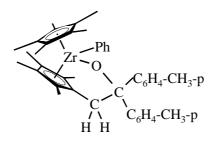
Ausbeute: 0,52 g (73 % d. Th.)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.29, 1.57, 1.69 (s, 3 H, C₅(CH₃)₄-CH₂), 1.78 (s, 15 H, C₅(CH₃)₅), 1.82 (s, 3 H, C₅(CH₃)₄-CH₂), 3.65 (d, 1 H, ²J(H,H) = 14.2 Hz, C₅(CH₃)₄-CHH), 3.88 (d, 1 H, ²J(H,H) = 14.2 Hz, C₅(CH₃)₄-CHH), 7.00-7.70 (15 H, Zr-C₆H₅ / -OC(C₆H₅)₂).

¹³C-NMR (75 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 11.0$, 11.4 ($C_5(CH_3)_4$ -CH₂), 11.7 ($C_5(CH_3)_5$), 12.7 ($C_5(CH_3)_4$ -CH₂), 38.1 ($C_5(CH_3)_4$ -CH₂), 107.4 (-OC(C_6H_5)₂),

113.8, 116.0, 116.2 ($C_5(CH_3)_4$ -CH₂), 119.3 ($C_5(CH_3)_5$), 124.0 ($C_5(CH_3)_4$ -CH₂), 124.2 (Zr- C_6H_5), 125.8, 126.0 (-OC(C_6H_5)₂), 126.2 (Zr- C_6H_5), 127.5 (-OC(C_6H_5)₂), 133.4 ($C_5(CH_3)_4$ -CH₂), 136.3, 137.3 (Zr- C_6H_5), 152.43, 153.9 (-O-C(ipso- C_6H_5)₂), 190.5 (Zr-ipso- C_6H_5).

5.2.3 Synthese von $(Cp^*)(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4CH_2C(Ph-CH_3-p)_2O)ZrPh$



35

Bei RT wird eine rote Lösung von Cp*Fv*ZrPh (0,55 g; 1,26 mmol) in 60 ml Hexan mit 4,4'-Dimethylbenzophenon (0,265 g; 1,26 mmol) versetzt. Nach 45 Minuten ist die Lösung gelborange. Es wird 12 h bei RT gerührt. Nach Einengen der Lösung auf 10 ml wird der ausgefallene, hellgelbe Feststoff abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,51 g (62 % d. Th.)

In kristalliner Form konnte 35 bei -15 °C aus Hexan erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.33, 1.59, 1.70 (s, 3 H, C₅(CH₃)₄-CH₂), 1.80 (s, 15 H, C₅(CH₃)₅), 1.87 (s, 3 H, C₅(CH₃)₄-CH₂), 2.12 (s, 6 H, (*p*-CH₃-Ph)₂C<), 3.69 (d, 1 H, ²*J*(H,H) = 14.1 Hz, C₅(CH₃)₄-C*H*H), 3.91 (d, 1 H, ²*J*(H,H) = 14.1 Hz, C₅(CH₃)₄-CH*H*), 7.01-7.63 (13 H, Zr-C₆H₅ / (*p*-CH₃-C₆H₄)₂C<).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 300 K): $\delta = 11.1$, 11.4 (C₅(*C*H₃)₄-CH₂), 11.7 (C₅(*C*H₃)₅), 11.8, 12.8 (C₅(*C*H₃)₄-CH₂), 20.9 (*p*-*C*H₃-C₆H₄)₂C<), 38.1 (C₅(CH₃)₄-CH₂), 107.5 (*p*-CH₃-C₆H₄)₂*C*-O-), 113.7, 115.9, 116.2 (*C*₅(CH₃)₄-CH₂), 119.2 (*C*₅(CH₃)₅), 123.9 (*C*₅(CH₃)₄-CH₂), 124.2, 125.7 (Zr-*C*₆H₅), 125.8, 125.9 (*p*-CH₃-*C*₆H₄)₂C<), 127.4 (Zr-*C*₆H₅), 128.6, 128.7 (*p*-CH₃-*C*₆H₄)₂C<), 133.7 (*C*₅(CH₃)₄-CH₂), 135.0, 135.2 (*p*-CH₃-*C*₆H₄)₂C<), 136.3, 137.4 (Zr-*C*₆H₅), 149.9, 151.4 (*ipso-C*₆H₄-CH₃), 190.6 (Zr-*ipso-C*₆H₅).

5.2.4 Synthese von **36**

Zu einer roten Lösung von Cp*Fv*ZrPh (1,21 g; 2,76 mmol) in 60 ml Hexan wird bei RT mit einer Einwegspritze Aceton (0,321 g; 5,52 mmol; 0,406 ml) gegeben. Die Lösung färbt sich schnell gelb und wird weitere 12 h gerührt. Unter Vakuum wird die Lösung auf 20 ml eingeengt und bei -15 °C gelagert. Dabei scheidet sich 36 in Form weißer Kristalle ab, die abfiltriert, mit wenig kaltem Hexan gewaschen und getrocknet werden.

Ausbeute: 0,94 g (61 % d. Th.)

Fp: 142 °C (Zers.)

¹H-NMR (300 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 0.88$ (s, 3 H, $-CH_2C_5(CH_3)_4$ -), 1.33, 1.36, 1.37, 1.38 (s, 3 H, $>C(CH_3)_2$), 1.61, 1.78, 1.82 (s, 3 H, $-CH_2C_5(CH_3)_4$ -), 1.87 (s, 15

H, $C_5(CH_3)_5$), 2.23 (d, 1 H, ${}^2J(H,H) = 14.0$ Hz, $-C_5(CH_3)_4$ -CHH), 2.40 (d, 1 H, ${}^2J(H,H) = 14.1$ Hz, $-C_5(CH_3)_4$ -CHH), 7.18 (1 H, Zr-p-C₆ H_5), 7.30 (1 H, Zr-m-C₆ H_5), 7.68 (1 H, Zr-o-C₆ H_5).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 11.6 (C₅(*C*H₃)₅), 12.7, 14.6, 15.3, 16.6 (-CH₂C₅(*C*H₃)₄-), 28.7, 32.1, 35.7, 35.9 (>C(*C*H₃)₂), 38.4 (-*C*H₂-C₅(CH₃)₄-), 64.3 (-O-C(CH₃)₂-*C*(CH₃)<), 81.2, 86.0 (-O-*C*(CH₃)₂), 119.3 (*C*₅(CH₃)₅), 126.3 (Zr-*p*-*C*₆H₅), 126.7 (Zr-*m*-*C*₆H₅), 136.4 (>*C*=C< in -C₅(CH₃)₄-), 138.2 (Zr-*o*-*C*₆H₅), 139.5, 141.0, 146.4 (>*C*=C< in -C₅(CH₃)₄-), 184.0 (Zr-*ipso*-*C*₆H₅).

IR (KBr, cm⁻¹): v = 3042 (w), 2967 (m), 2930 (m), 2859 (m), 1456 (m), 1377 (s), 1163 (vs), 1059 (s), 1028 (vs), 1005 (vs), 719 (vs), 702 (vs), 359 (s).

MS (EI, m/z, rel. Inten. (%)): 552 [M⁺] (3), 494 [M⁺-Aceton] (9), 479 [M⁺-Aceton -CH₃] (93), 436 [M⁺-2 Aceton] (15), 417 [M⁺-Cp^{*}] (100).

Elementaranalyse für $C_{32}H_{46}O_2Zr$ (M= 553,91 g / mol):

	C	H
Berechnet	69.38	8.37
Gefunden	68.78	8.47

5.2.5 Synthese von **37**

Zu einer gelben Lösung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[η^6 -bis(p-methylphenyl)-fulven]zirconium (0,721 g; 1,5 mmol) in 70 ml Toluol wird bei RT mit einer Einwegspritze Aceton (0,175 g; 3 mmol; 0,23 ml) gegeben. Die Lösung wird im Verlauf der Reaktion kurzzeitig rot. Nach 2 h Rühren bei RT liegt eine schwach gelbe Lösung vor. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit wenig Hexan gewaschen, filtriert und im Hochvakuum getrocknet, wodurch **37** als weißer Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 0,74 g (82 % d. Th.)

In kristalliner Form konnte **37** bei -15 °C aus einem Hexan / Toluol-Gemisch (Verhältnis 4:1) erhalten werden.

Fp: 179 °C (Zers.)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.19, 1.22, 1.47, 1.66 (s, 3 H, >C(CH₃)₂), 2.14, 2.18 (s, 3 H, p-CH₃-C₆H₄-), 2.84 (1 H, -O-C(CH₃)₂-C(H)<), 5.70 (1 H, >C=C(H)- in -C₅H₄-), 6.00, 6.20 (s, 5 H, C₅H₅), 6.31, 6.77 (1 H, >C=C(H)- in -C₅H₄-), 7.04-7.52 (8 H, p-CH₃-C₆H₄-).

¹³C-NMR (125 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 20.9$, 20.9 (p- CH_3 - C_6H_4 -), 30.9, 31.4, 31.7, 32.2 (> $C(CH_3)_2$), 62.7 (- $C(CH_3)_2$ -C(H)<), 64.8 (> $C(C_6H_4$ - CH_3 - $p)_2$), 80.9, 87.3

 $(-O-C(CH_3)_2)$, 111.4, 111.7 (C_5H_5), 127.1, 128.8, 131.7 (ortho, meta - C_6H_4 -), 133.5 (>C=C(H)- in - C_5H_4 -), 135.4, 135.7 (para - C_6H_4 -), 136.8, 137.8 (>C=C(H)- in - C_5H_4 -), 142.67, 144.92 (ipso- C_6H_4 -), 151.61 (>C=C<- in - C_5H_4 -).

IR (KBr, cm⁻¹): v = 2963 (m), 2920 (m), 2859 (m), 1601(m), 1508 (s), 1447 (s), 1352 (s), 1248 (s), 1115 (vs), 1111 (vs), 1026 (vs), 997 (vs), 866 (vs), 777 (vs), 610 (s), 490 (s), 357 (s).

MS (EI, m/z, rel. Inten. (%)): 594 [M⁺] (1), 536 [M⁺-Aceton] (4), 478 [M⁺-2 Aceton] (25), 413 [M⁺-2 Aceton-Cp] (35), 278 [M⁺-Aceton- $\{C_5H_4=C(C_6H_4-CH_3-p)_2\}]$ (87), 220 [Cp₂Zr⁺] (67), 91 [C₆H₄-CH₃⁺] (100).

Elementaranalyse für $C_{36}H_{40}O_2Zr$ (M= 595,90 g / mol):

	C	Н
Berechnet	72.56	6.77
Gefunden	69.28	6.65

5.2.6 Synthese von **38**

Zu einer gelben Lösung von Bis $(\eta^5$ -cyclopentadienyl) $[\eta^6$ -bis(p-fluorphenyl)-fulven $[\pi]$ girconium (0,885 g; 1,81 mmol) in 70 ml Toluol wird bei RT Aceton (0,211 g; 3,62 mmol; 0,27 ml) gegeben. Die Lösung wird im Verlauf der Reaktion kurzzeitig rot. Nach 2 h Rühren bei RT liegt eine schwach gelbe Lösung vor. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit wenig Hexan gewaschen, filtriert und im Hochvakuum getrocknet, wodurch 38 als weißer Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 0,83 g (75 % d. Th.)

In kristalliner Form konnte **38** bei -15 °C aus einem Hexan / Toluol-Gemisch (Verhältnis 4:1) erhalten werden.

Fp: 186 °C (Zers.)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.16 (s, 6 H, >C(CH₃)₂), 1.28, 1.44 (s, 3 H, >C(CH₃)₂), 2.80 (1 H, -O-C(CH₃)₂-C(H)<), 5.47 (1 H, >C=C(H)- in -C₅H₄-), 5.96, 6.08 (s, 5 H, C₅H₅), 6.26, 6.55 (1 H, >C=C(H)- in -C₅H₄-), 6.79-7.36 (8 H, p-F-C₆H₄-).

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 30.8, 31.4, 31.9 (>C(*C*H₃)₂), 62.7 (-O-C(CH₃)₂-*C*(H)<), 64.3 (>*C*(C₆H₄-CH₃-*p*)₂), 81.0, 86.8 (-O-*C*(CH₃)₂), 111.5, 111.7 (*C*₅H₅), 113.1 (²*J*(C,F) = 20.0 Hz, meta -*C*₆H₄-), 133.0 (³*J*(C,F) = 6.5 Hz, ortho - *C*₆H₄-), 134.1, 136.9, 137.2 (>C=*C*(H)- in -C₅H₄-), 141.0, 143.2 (*ipso-C*₆H₄-), 151.1 (>C=*C*<- in -C₅H₄-), 161.8 (¹*J*(C,F) = 241.0 Hz, para -*C*₆H₄-).

IR (KBr, cm⁻¹): v = 2984 (w), 2930 (w), 1603(m), 1506 (s), 1359 (s), 1230 (s), 1170 (vs), 1113 (vs), 1019 (vs), 993 (vs), 785 (vs), 609 (s), 492 (s).

MS (EI, m/z, rel. Inten. (%)): 602 [M⁺] (2), 544 [M⁺-Aceton] (2), 537 [M⁺-Cp] (4), 479 [M⁺-Aceton-Cp] (24), 421 [M⁺-2 Aceton-Cp] (38), 278 [M⁺-Aceton- $\{C_5H_4=C(C_6H_4-F-p)_2\}]$ (100), 220 $[Cp_2Zr^+]$ (65).

Elementaranalyse für $C_{34}H_{34}O_2F_2Zr$ (M= 603,83 g / mol):

	C	Н
Berechnet	67.63	5.67
Gefunden	66.85	5.57

5.2.7 Synthese von **39**

Zu einer gelben Lösung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[η^6 -bis(p-methylphenyl)-fulven]zirconium (0,471 g; 0,98 mmol) in 60 ml Toluol wird bei RT 3-Pentanon (0,169 g; 1,96 mmol; 0,21 ml) gegeben. Die Lösung wird im Verlauf der Reaktion rot, hellt sich aber langsam wieder zu einer gelben Lösung auf. Nach 24 h Rühren bei RT liegt eine schwach gelbe Lösung vor. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit wenig Hexan gewaschen, filtriert und im Hochvakuum getrocknet, wodurch **39** als weißer Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 0,43 g (67 % d. Th.)

In kristalliner Form konnte 39 bei RT aus Benzol erhalten werden.

Fp: 156 °C (Zers.)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 0.27, 0.57, 0.75, 0.98 (t, 3 H, CH₂CH₃), 1.40-1.56 (3 H, CH₂CH₃), 1.64, 1.83, 2.03 (1 H, CH₂CH₃), 2.12, 2.17 (s, 3 H, *p*-CH₃-C₆H₄-), 2.32, 2.66 (1 H, CH₂CH₃), 2.92 (1 H, -O-C(C₂H₅)₂-C(*H*)<), 5.34 (1 H, >C=C(*H*)- in -C₅H₄-), 6.05, 6.26 (s, 5 H, C₅H₅), 6.31, 7.09 (1 H, >C=C(*H*)- in -C₅H₄-), 6.94-7.81 (8 H, *p*-CH₃-C₆H₄-).

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 7.6, 9.0, 9.5, 11.6 (CH₂CH₃), 20.9, 21.0 (p-CH₃-C₆H₄-), 26.9, 30.3, 30.9, 32.3 (CH₂CH₃), 57.8 (-O-C(C₂H₅)₂-C(H)<), 65.7 (>C(C₆H₄-CH₃-p)₂), 86.5, 92.2 (-O-C(C₂H₅)₂), 111.7, 112.1 (C₅H₅), 127.9, 128.3 (ortho, meta - C₆H₄-), 133.1 (>C=C(H)- in -C₅H₄-), 135.3, 136.0 (para-C₆H₄-), 137.8, 138.4 (>C=C(H)- in -C₅H₄-), 142.1, 145.1 (ipso-C₆H₄-), 152.3 (>C=C<- in -C₅H₄-).

IR (KBr, cm⁻¹): v = 2965 (m), 2934 (m), 2878 (m), 1510 (s), 1456 (s), 1321 (s), 1277 (m), 1211 (s), 1144 (s), 1105 (vs), 1051 (vs), 1022 (vs), 984 (vs), 876 (s), 781 (vs), 629 (s), 567 (s), 523 (s), 390 (s).

MS (EI, m/z, rel. Inten. (%)): 650 [M⁺] (5), 621 [M⁺-C₂H₅] (10), 564 [M⁺-(C₂H₅)₂CO] (35), 535 [M⁺-{(C₂H₅)₂CO}-C₂H₅] (47), 499 [M⁺-{(C₂H₅)₂CO}-Cp] (36), 413 [M⁺-2 {(C₂H₅)₂CO}-Cp] (22), 305 [M⁺-{(C₂H₅)₂CO}-{C₅H₄=C(C₆H₄-CH₃-p)₂}] (100), 258 [C₅H₄=C(C₆H₄-CH₃-p)₂⁺] (32).

Elementaranalyse für $C_{40}H_{48}O_2Zr$ (M= 652,04 g / mol):

	C	H
Berechnet	73.68	7.42
Gefunden	71.68	7.66

5.2.8 Synthese von 40

Zu einer gelben Lösung von Bis $(\eta^5$ -cyclopentadienyl) $[\eta^6$ -bis(p-methylphenyl)-fulven]zirconium (0,989~g;~2,06~mmol) in 90 ml Toluol wird bei RT mit einer Einwegspritze Benzaldehyd (0,438~g;~4,12~mmol;~0,42~ml) gegeben. Die Lösung wird im Verlauf der Reaktion kurzzeitig rot. Nach 2 h Rühren bei RT liegt eine nur schwach gelbe Lösung vor. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit wenig Hexan gewaschen, filtriert und im Hochvakuum getrocknet, wodurch **40** als weißer Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 1,12 g (78 % d. Th.)

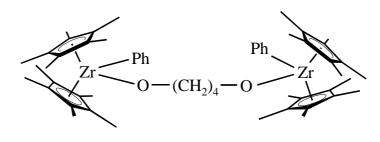
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 2.08, 2.19 (s, 3 H, *p*-C*H*₃-C₆H₄-), 3.52 (1 H, -O-C(H)(Ph)-C(*H*)<), 5.37, 5.50 (-O-C(*H*)(Ph)-), 5.94 (1 H, >C=C(*H*)- in -C₅H₄-), 5.97, 6.06 (s, 5 H, C₅*H*₅), 6.27, 6.81 (1 H, >C=C(*H*)- in -C₅H₄-), 6.85-7.84 (18 H, *p*-CH₃-C₆*H*₄-, -O-C(H)(C₆*H*₅)-).

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 20.9, 21.0 (*p*-*C*H₃-C₆H₄-), 62.0 (-O-C(CH₃)₂-*C*(H)<), 63.0 (>*C*(C₆H₄-CH₃-*p*)₂), 83.4, 93.0 (-O-*C*(H)(Ph)-), 111.6, 112.0 (*C*₅H₅), 125.6, 126.9, 127.2, 127.7, 127.9, 128.3, 128.5, 130.3, 131.9, 132.2 (-*C*₆H₄-, -*C*₆H₅), 133.8 (>C=*C*(H)- in -C₅H₄-), 135.5, 135.9 (*para*-*C*₆H₄-), 136.1, 136.7 (>C=*C*(H)- in -C₅H₄-), 140.8, 142.8, 144.9, 147.7 (*ipso*-*C*₆H₄-, *ipso*-*C*₆H₅), 152.9 (>C=*C*<- in -C₅H₄-).

IR (KBr, cm⁻¹): v = 2920 (m), 2857 (m), 2809 (m), 1601 (m), 1512 (s), 1449 (s), 1341 (m), 1219 (s), 1169 (m), 1144 (m), 1094 (vs), 1059 (vs), 1026 (vs), 914 (s), 889 (s), 856 (s), 791 (vs), 702 (vs), 633 (s), 586 (s), 463 (s), 372 (s).

MS (EI, m/z, rel. Inten. (%)): 690 [M⁺] (7), 584 [M⁺-C₆H₅CHO] (4), 478 [M⁺-2 {C₆H₅CHO}] (19), 413 [M⁺-2 {C₆H₅CHO}-Cp] (7), 326 [M⁺-{C₆H₅CHO}-{C₅H₄=C(C₆H₄-CH₃-p)₂}] (100), 258 [C₅H₄=C(C₆H₄-CH₃-p)₂⁺] (39), 220 [Cp₂Zr⁺] (98), 91 [C₆H₄-CH₃⁺] (91).

5.2.9 Synthese von 41



41

Zu einer roten Lösung von Cp*Fv*ZrPh (0,68 g; 1,54 mmol) in 50 ml Toluol wird bei RT mit einer Edelstahlkanüle eine Lösung von 1,4-Butandiol (0,07 g; 0,77 mmol) in 30 ml Toluol gegeben. Die Lösung färbt sich schnell gelb und wird weitere 12 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit wenig Hexan gewaschen, filtriert und im Hochvakuum getrocknet, wodurch **41** als weißer Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 0,62 g (82 % d. Th.)

In kristalliner Form konnte **41** bei -15 °C aus einem Hexan / Toluol-Gemisch (Verhältnis 4:1) erhalten werden.

¹H-NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 1.68$ (4 H, -OCH₂CH₂-), 1.79 (s, 60 H, $C_5(CH_3)_5$), 4.32 (4 H, -OCH₂CH₂-), 7.14-7.63 (10 H, C_6H_5).

¹³C-NMR (125 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 11.7$ ($C_5(CH_3)_5$), 31.7 (OCH₂CH₂-), 70.7 (-OCH₂CH₂-), 111.9 ($C_5(CH_3)_5$), 124.3, 126.0, 127.2, 138.2, 138.9 (C_6H_5), 190.5 ($ipso-C_6H_5$).

MS (EI, m/z, rel. Inten. (%)): 963 [M⁺-1] (1), 887 [M⁺-C₆H₅] (2), 743 (2), 360 [Cp*₂Zr⁺] (100).

Das gemessene Isotopenmuster des Molekülpeaks ist um eine Masse-Ladungseinheit kleiner als das berechnete Isotopenmuster.

5.2.10 Synthese von N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat $[(CH_3)_2NH(C_6H_5)][B(C_6F_5)_4] \ 42$

In 250 ml entgastem Wasser werden $\text{Li}[B(C_6F_5)_4]$ (9,58 g; 13,96 mmol) gelöst. N,N-Dimethylanilin (1,7 g; 14,02 mmol) und 3 ml konzentrierte Salzsäure werden in 30 ml entgastem Wasser zum Hydrochlorid des Amins umgesetzt. Die Lösung mit dem Hydrochlorid des Amins wird mit einer Edelstahlkanüle zur wässrigen Lösung des $\text{Li}[B(C_6F_5)_4]$ gegeben, wodurch das Produkt als weißer Niederschlag gefällt wird. Es wird 1 h gerührt, dann filtriert und mit Wasser gewaschen. Zum vollständigen Entfernen des Wassers wird 2 Tage im Hochvakuum und 6 h bei 100 °C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält **42** als einen feinen, weißen Feststoff. Ausbeute: 10,41 g (91 % d. Th.)

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 3.44 (s, 6 H, CH₃), 7.38-7.68 (m, 5 H, C₆H₅)

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 49.0 (*C*H₃), 119.6, 132.1, 132.7 (*C*₆H₅), 136.6, 138.6, 148.5 (*C*₆F₅).

5.2.11 Synthese von N,N-Diisopropylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat $[((CH_3)_2CH)_2NH(C_6H_5)][B(C_6F_5)_4] \ 43$

In 300 ml entgastem Wasser werden $\text{Li}[B(C_6F_5)_4]$ (13,38 g; 19,5 mmol) gelöst. N,N-Diisopropylanilin (3,46 g; 19,5 mmol) und 3 ml konzentrierte Salzsäure werden in 30 ml entgastem Wasser zum Hydrochlorid des Amins umgesetzt. Die Lösung mit dem Hydrochlorid des Amins wird mit einer Edelstahlkanüle zur wässrigen Lösung des $\text{Li}[B(C_6F_5)_4]$ gegeben, wodurch das Produkt als weißer Niederschlag gefällt wird. Es wird 1 h gerührt, dann filtriert und mit Wasser gewaschen. Zum vollständigen Entfernen des Wassers wird 2 Tage im Hochvakuum und 6 h bei 100 °C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält **43** als einen feinen, weißen Feststoff.

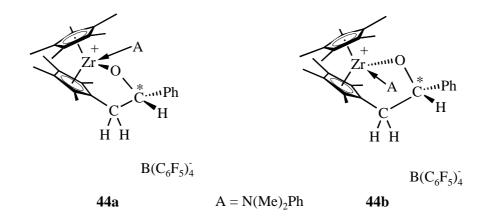
Ausbeute: 15,49 g (92 % d. Th.)

In kristalliner Form konnte 43 bei -15 °C aus Dichlormethan erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 1.31$ (d, 6 H, CH_3), 1.44 (d, 6 H, CH_3), 4.17 (m, 2 H, $CH(CH_3)_2$, 7.41-7.62 (m, 5 H, C_6H_5), 8.38 (s, br, 1 H, N-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): $\delta = 17.5$, 19.5 (*C*H₃), 58.4 (*C*H(CH₃)₂), 124.2, 131.0, 131.7, 133.7 (*C*₆H₅), 136.8, 138.7, 148.7 (*C*₆F₅).

5.2.12 Synthese von 44a, 44b



N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat **42** (0,678 g; 0,846 mmol) werden in 90 ml Dichlormethan gelöst. Das in 40 ml Dichlormethan gelöste (Cp*)(η⁵:η¹-C₅Me₄CH₂CHPhO)ZrPh **33** (0,46 g; 0,846 mmol) wird mit einer Edelstahlkanüle der anderen Lösung hinzugefügt. Es wird 12 h bei RT gerührt. Der zu Beginn der Reaktion schwache Gelbton der Lösung wird im Verlauf intensiver. Gegen Ende der Reaktion liegt eine hellblaue Lösung sehr schwacher Extinktion vor. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit wenig Hexan gewaschen, filtriert und im Hochvakuum getrocknet, wodurch **44** als Diastereomerengemisch in Form eines gelben Feststoffes erhalten wird.

Ausbeute: 0,94 g (82 % d. Th.)

Isomerenverhältnis: 76:24

Hauptisomer:

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): Kation: $\delta = 1.72$ (s, 3 H, C₅(CH₃)₄-CH₂), 1.96 (s, 15 H, C₅(CH₃)₅), 2.13, 2.20, 2.26 (s, 3 H, C₅(CH₃)₄-CH₂), 2.35 (dd, 1 H, C₅(CH₃)₄-CHH), 3.01 (dd, 1 H, C₅(CH₃)₄-CHH), 3.63 (s, 6 H, C₆H₅N(CH₃)₂), 5.89 (dd, 1 H, -OC(H)(C₆H₅)), 7.18-7.71 (m, 10 H, C₆H₅N(CH₃)₂ / -OC(H)(C₆H₅)).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): Kation: δ = 10.7, 11.3, 11.4 (C₅(CH₃)₄-CH₂), 11.5 (C₅(CH₃)₅), 12.8 (C₅(CH₃)₄-CH₂), 36.2 (C₅(CH₃)₄-CH₂), 53.6 (C₆H₅N(CH₃)₂), 95.4 (-O-C(H)(C₆H₅)), 114.8, 118.0 (C₅(CH₃)₄-CH₂), 120.0 (C₆H₅), 121.0 (C₅(CH₃)₄-CH₂), 121.4 (C₅(CH₃)₅), 124.8 (C₅(CH₃)₄-CH₂), 125.4, 127.0, 128.4, 132.2, 133.0 (C₆H₅), 135.1 (C₅(CH₃)₄-CH₂), 148.8 (-O-C(H)(*ipso-C*₆H₅)); Anion: 136.6, 138.5, 148.4 (C₆F₅).

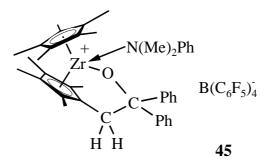
Unterschussisomer:

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): Kation: $\delta = 1.71$ (s, 3 H, C₅(CH₃)₄-CH₂), 1.93 (s, 15 H, C₅(CH₃)₅), 1.98, 2.14, 2.20 (s, 3 H, C₅(CH₃)₄-CH₂), 2.65 (dd, 1 H, C₅(CH₃)₄-CHH), 3.63 (s, 6 H, C₆H₅N(CH₃)₂), 6.26 (dd, 1 H, -OC(H)(C₆H₅)), 7.18-7.71 (m, 10 H, C₆H₅N(CH₃)₂/-OC(H)(C₆H₅)).

Einige Signale dieses Isomers im 1 H-NMR-Spektrum sind von Signalen des Hauptisomers überlagert (z.B. eines der beiden Doppeldubletts der Protonen von $C_5(CH_3)_4$ -CHH).

Die begrenzte Löslichkeit von **44** in Dichlormethan sowie das Diastereomerenverhältnis (76 : 24) führen dazu, dass die Intensitäten der Signale des Unterschussisomers im ¹³C-NMR-Spektrum für eine Wiedergabe an dieser Stelle nicht ausreichen.

5.2.13 Synthese von 45



N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat **42** (0,483 g; 0,6 mmol) werden in 70 ml Dichlormethan gelöst. Das in 40 ml Dichlormethan gelöste $(Cp^*)(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4CH_2CPh_2O)ZrPh$ **34** (0,373 g; 0,6 mmol) wird mit einer Edelstahlkanüle der anderen Lösung hinzugefügt. Es wird 12 h bei RT gerührt. Der zu Beginn der Reaktion schwache Gelbton der Lösung wird im Verlauf intensiver. Gegen Ende der Reaktion liegt eine hellblaue Lösung sehr schwacher Extinktion vor. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit wenig Hexan gewaschen, filtriert und im Hochvakuum getrocknet, wodurch **45** als gelber Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 0,73 g (85 % d. Th.)

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): Kation: $\delta = 1.44$, 1.64 (s, 3 H, C₅(CH₃)₄-CH₂), 1.99 (s, 15 H, C₅(CH₃)₅), 2.07, 2.09 (s, 3 H, C₅(CH₃)₄-CH₂), 3.60 (s, 6 H, C₆H₅N(CH₃)₂), 3.69, 3.77 (d, 1 H, C₅(CH₃)₄-CH₂), 7.07-7.70 (m, 15 H, C₆H₅N(CH₃)₂ / -OC(C₆H₅)₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 10.8, 11.1, 11.4 (C₅(*C*H₃)₄-CH₂), 11.7 (C₅(*C*H₃)₅), 12.9 (C₅(*C*H₃)₄-CH₂), 39.4 (C₅(CH₃)₄-CH₂), 53.5 (C₆H₅N(*C*H₃)₂), 108.8 (-O*C*(C₆H₅)₂), 114.5, 118.0, 118.7 (*C*₅(CH₃)₄-CH₂), 120.0 (*C*₆H₅), 121.6 (*C*₅(CH₃)₅), 125.8, 125.9, 126.0, 126.3 (*C*₆H₅), 127.0 (*C*₅(CH₃)₄-CH₂), 128.0, 128.1, 132.1, 133.0 (*C*₆H₅), 136.7 (*C*₅(CH₃)₄-CH₂), 152.1, 153.2 (-O-C(*ipso-C*₆H₅)₂); Anion: 136.8, 138.7, 148.6 (*C*₆F₅).

6 Literaturverzeichnis

- [1] G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham und F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 1011.
- [2] G. Wilkinson und J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 4281.
- [3] N. J. Long, *Metallocenes An introduction to sandwich complexes*, Blackwell Science, Oxford **1997**, 1-285.
- [4] P. Jutzi, F. Edelmann, J. E. Bercaw, R. Beckhaus, E. Negishi, P. Royo, J. Okuda, R. L. Halterman, C. Janiak, A. H. Hoveyda, A. Togni und I. Manners, *Metallocenes, in: Part 1 Synthesis and Reactivity; Part 2 Applications* (R. L. Halterman und A. Togni, Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim **1998**.
- [5] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, 67, 541.
- [6] M. Aulbach und F. Küber, *Chem. Unserer Zeit*, **1994**, 28, 197.
- [7] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger und R. Waymouth, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1143.
- [8] P. Corradini, G. Guerra, G. Moscardi und M. Vacatello, *Models for the Explanation of the Stereospecific Behavior of Ziegler Natta Catalysts, in: Ziegler Catalysts Recent Scientific Innovations and Technological Improvements* (G. Fink, R. Mülhaupt und H. H. Brintzinger, Hrsg.), Kap. 13, Springer Verlag, Berlin **1995**, 237-249.
- [9] R. H. Grubbs und G. W. Coates, Acc. Chem. Res., 1996, 29, 85.
- [10] R. F. Jordan, C. S. Bajgur, W. E. Dasher und A. L. Rheingold, *Organometallics.*, **1987**, *6*, 1041.
- [11] G. J. Pindado, M. Thornton-Pett, M. Bouwkamp, A. Meetsma, B. Hessen,M. Bochmann, *Angew. Chem.*, 1997, 109, 2457.
- [12] J. Okuda., Comments Inorg. Chem., 1994, 16, 185.

- [13] U. Siemeling, Chem. Rev., 2000, 100, 1495.
- [14] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S.-Y. Lai (Dow Chemical Co.), *EP-B 041681*,
 1990, [*Chem. Abstr.*, 1991, 115, 93163m].
- [15] J. Heinrichs, *Dissertation*, RWTH Aachen, **1999**.
- [16] A. S. Guram, R. F. Jordan in Abel, Stone & Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, **1994**, *12*, 589.
- [17] J. J. W. Eshuis, Y. Y. Tan, J. H. Teuben, J. Mol. Catal., **1990**, 62, 277.
- [18] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Echman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2728.
- [19] A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics.*, **1991**, *10*, 3910.
- [20] J. C. W. Chien, M. D. Rausch, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 8570.
- [21] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 3623.
- [22] R. F. Jordan, W. E. Dasher und S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 1718.
- [23] Y. Sun, R. E. V. H. Spence, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *109*, 2457.
- [24] Y. Sun, W. E. Piers, G. P. A. Yap, Organometallics., 1991, 16, 2509.
- [25] G. Erker, B. Temme, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1867.
- [26] G. Erker, B. Temme, J. Karl, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 919.
- [27] D. J. Gillis, M. J. Tudoret, M. C. Baird, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 2543.
- [28] H. Jacobsen, H. Berke, T. Brackemeyer, T. Eisenblätter, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer und K. Bergander, *Helv. Chim. Acta*, **1998**, *81*, 1692.
- [29] T. Brackemeyer, G. Erker und R. Fröhlich, Organometallics, 1997, 16, 531.
- [30] J. M. Canich, (Exxon Chemical Co.) Eur. Patent Appl. EP 420436-A1,1991, [Chem. Abstr., 1991, 115, 184145y].
- [31] D. D. Devore, F. J. Timmers, D. L. Hasha, R. K. Rosen, T. J. Marks, P. A. Deck, C. L. Stern, *Organometallics*, **1995**, *14*, 3132.

- [32] Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics.*, **1997**, *16*, 3649.
- [33] P. J. Sinnema, L. van der Veen, A. L. Spek, N. Feldman, J. H. Teuben, *Organometallics.*, **1997**, *16*, 4245.
- [34] J. Okuda, F. J. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics.*, **1995**, *14*, 789.
- [35] Y.-X. Chen, P. Fu, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics.*, **1997**, *16*, 5958.
- [36] Y. Qian, J. Huang, X. Chen, G. Li, W. Chen, B. Li, X. Jin, Q. Yang, *Polyhedron*, **1994**, *13*, 1105.
- [37] E. E. C. G. Gielens, J. Y. Tiesnitsch, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics*, **1998**, *17*, 1652.
- [38] S. D. R. Christie, K. W. Man, R. J. Whitby, A. M. Z. Slawin, *Organometallics*, **1999**, *18*, 348.
- [39] J. W. Pattiasina, C. E. Hissink, J. L. de Boer, A. Meetsma, J. H. Teuben, A. L. Spek, , *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 7758.
- [40] G. Erker, U. Korek, Z. Naturforsch, 1989, 44b, 1593.
- [41] J. C. Stevens, D. R. Neithammer, U.S. Patent 5,064,802, 1991; 5,132,380,1992 (Dow Chemical Co.).
- [42] G. Lanza, I. L Fragala, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 8257.
- [43] E. A. Bijpost, R. Duchateau, J. H. Teuben, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1995**, 95, 121.
- [44] M. Neuenschwander, *Chapter 16. Fulvenes, in: The Chemistry of double-bonded functional groups* (S. Patai, Hrsg.), Bd. 2, John Wiley Sons Ltd, Chichester **1989**, 1131-1268.
- [45] L. C. A. de Carvalho, M. Dartiguenave, F. Dahan, Y. Dartiguenave, J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel und H. Iloughmane, *Organometallics*, **1986**, *5*, 2205.
- [46] M. Penkhues, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2001**.

- [47] R. Beckhaus, A. Lützen, D. Haase, W. Saak, J. Stroot, S. Becke und J. Heinrichs, *Angew. Chem.*, 2001, 113, 2112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2001, 40, 2056.
- [48] L. E. Schock, C. P. Brock und T. J. Marks, *Organometallics*, **1987**, *6*, 232.
- [49] G. Erker, Angew. Chem., **1989**, 101, 411.
- [50] G. Erker, U. Dorf, R. Lecht, M. T. Ashby, M. Aulbach, R. Schlund, C. Krüger, R. Mynott, *Organometallics*, **1989**, *8*, 2037.
- [51] R. Fandos, J. H. Teuben, G. Helgesson, S. Jagner, *Organometallics*, **1991**, *10*, 1637.
- [52] J. I. Amor, N. C. Burton, T. Cuenca, P. Gomezsal, P. Royo, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *485*, 153.
- [53] C. J. Ballhausen, J. P. Dahl, Acta Chem. Scand., 1961, 15, 1333.
- [54] N. W. Alcock, J. Chem. Soc., 1967, 2001.
- [55] J. C. Green, M. L. H. Green, C.K. Prout, J. Chem. Soc. Chem. Commun.,1972, 421.
- [56] M. L. H. Green, Pure Appl. Chem., 1972, 30, 373.
- [57] J. C. Green, S. E. Jackson, B. Higginson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 403.
- [58] J. L. Petersen, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 6416.
- [59] J. W. Lauher, R. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., **1976**, 15, 1729.
- [60] G. Erker, Acc. Chem. Res., 1984, 17, 103.
- [61] G. Erker, F. Rosenfeldt, *Angew. Chem.*, **1978**, *90*, 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1978**, *17*, 605.
- [62] G. Erker, F. Rosenfeldt, J. Organomet. Chem., 1980, 188, C1-C4.
- [63] G. Erker, U. Dorf, R. Mynott, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.*, **1985**, 97, 572.
- [64] S. L. Latesky, A. K. McMullen, G. P. Niccolai, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *Organometallics*, **1985**, *4*, 902.

- [65] G. Erker, K. Engel, J. L. Atwood, W. E. Hunter, , *Angew. Chem.*, **1983**, 95, 506.
- [66] S. Hauptman, J. Graefe und H. Remane, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1976**.
- [67] M. M. Corradi, M. M. Duncalf, G. A. Lawless und M. P. Waugh, *Chem. Commun*, **1997**, 203.
- [68] A. Kunzel, M. Sokolow, F. Q. Lin, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, I. Uson, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.*, **1996**, 913.
- [69] R. Beckhaus, J. Sang, J. Oster, T. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 484, 179.
- [70] J. Sang, Dissertation, RWTH Aachen, 1996.
- [71] R. Uhrhammer, D. G. Black, T. G. Gardner, J. D. Olsen und R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8493.
- [72] C. Näther, I. Göbel, H. Bock, E. Herdtweck, *Monatsh. Chem.*, **1997**, *128*, 841.
- [73] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, Organometallics, 1994, 13, 2430.
- [74] L. Jia, X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics*, **1997**, *16*, 842.
- [75] J. Stroot, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2001**.
- [76] W. A. Howard, G. Parkin, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 606.
- [77] W. A. Howard, M. Waters, G. Perkin, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 4917.
- [78] M. Bochmann, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1996, 255.
- [79] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 448.
- [80] M. Bochmann, M. L. H. Green, A. K. Powell, J. Saßmannshausen, M. U. Triller, S. Wocadlo, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.*, **1999**, 43.
- [81] J. Sang, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1992.
- [82] A. D. Horton, J. de With, Organometallics, 1997, 16, 5424.
- [83] E. Bremus, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1998.

- [84] B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorganische Synthesechemie Ein integriertes Praktikum*, zweite Auflage, **1990**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 66.
- [85] F. X. Kohl und P. Jutzi, J. Organomet. Chem., 1983, 243, 119.
- [86] U. Kölle und B. Fuss, Chem. Ber., 1984, 117, 743.
- [87] J. M. Manriquez, D. R. McAlister, E. Rosenberg, A. M. Shiller, K. L. Williamson, S. I. Chan und J. E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 3078.
- [88] A. G. Massey, A. J. Park, , J. Organomet. Chem., 1964, 2, 245.
- [89] G. M. Sheldrick, *SHELX-97 Program for structure solutions*, Universität Göttingen, **1997**.

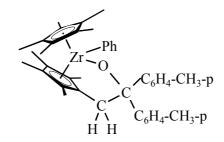
7 Kristallographischer Anhang

Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem *STOE-IPDS Diffraktometer* mit Mo-K α -Strahlung (λ = 71.073 pm) als Röntgenquelle (kristallographische Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Oldenburg). Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97),^[89] die Strukturverfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Quadrate gegen F².

U(eq) gibt die äquivalenten isotropen Versetzungsparameter der anisotrop verfeinerten Atome, berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} , an. Zahlen in Klammern sind geschätzte Standardabweichungen in letzter Stelle.

In Verbindung 41 sind die Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden [C(31) - C(50)] fehlgeordnet und wurden auf zwei Positionen, die zu jeweils 50 % besetzt sind, verfeinert.

Kristalldaten und Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 35.



Kristallsystem	triklin
Kristallabmessungen	0.37 x 0.27 x 0.25
Raumgruppe	P1
a (Å)	10.0441(6)
b (Å)	13.6905(11)
c (Å)	13.7978(12)
α (°)	68.389(10)
β(°)	76.063(9)
γ(°)	83.182(9)
$V(\mathring{A}^3)$	1711.1(2)
Summenformel	$C_{41}H_{48}OZr$
Molmasse (g mol ⁻¹)	648.01
Z	2
Berechnete Dichte (g cm ⁻³)	1.258
Temperatur (K)	193(2)
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	0.351
F (000)	684
Anzahl gemessener Reflexe	20685
Messbereich (°)	2.46 bis 26.08
Absorptionskorrektur	Numerisch
Anzahl unabhängiger Reflexe i. d. Verfeinerung	$5035 \text{ mit I} > 2\sigma(I)$
Parameterzahl	388
R1 $[I > 2\sigma(I)]$	0.0398
$wR2 [I > 2\sigma (I)]$	0.1016
GOF	0.965

Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äqivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Å 2 x 10^3) für **35**.

	X	у	Z	U(eq)
Zr(1)	2160(1)	2921(1)	3077(1)	23(1)
O(1)	2135(2)	1989(1)	2255(1)	26(1)
C(1)	3260(3)	4695(2)	1842(3)	38(1)
C(2)	3892(3)	3903(2)	1416(3)	36(1)
C(3)	4666(3)	3218(2)	2126(3)	35(1)
C(4)	4501(3)	3548(3)	3013(3)	40(1)
C(5)	3618(3)	4453(2)	2834(3)	41(1)
C(6)	2559(4)	5692(3)	1239(4)	60(1)
C(7)	3753(4)	3877(3)	358(3)	49(1)
C(8)	5677(4)	2350(3)	1955(4)	53(1)
C(9)	5390(5)	3170(4)	3819(4)	64(1)
C(10)	3278(5)	5126(3)	3535(4)	62(1)
C(11)	961(3)	1302(2)	4279(2)	24(1)
C(12)	2153(3)	1274(2)	4667(2)	30(1)
C(13)	1977(3)	2066(2)	5130(2)	33(1)
C(14)	689(3)	2587(2)	5011(2)	29(1)
C(15)	49(3)	2107(2)	4498(2)	24(1)
C(16)	3334(4)	480(3)	4682(3)	44(1)
C(17)	2814(5)	2169(3)	5853(3)	55(1)
C(18)	28(4)	3381(3)	5523(3)	47(1)
C(19)	-1395(3)	2324(2)	4324(2)	33(1)
C(20)	699(3)	650(2)	3683(2)	30(1)
C(21)	1538(3)	1011(2)	2500(2)	25(1)
C(22)	2680(3)	192(2)	2321(2)	27(1)
C(23)	3886(3)	515(2)	1583(3)	37(1)
C(24)	4900(4)	-218(3)	1372(3)	46(1)
C(25)	4731(4)	-1287(3)	1888(3)	42(1)
C(26)	3508(4)	-1605(2)	2608(3)	42(1)
C(27)	2489(3)	-885(2)	2809(2)	34(1)
C(28)	5832(5)	-2075(4)	1655(4)	66(1)
C(29)	621(3)	1124(2)	1720(2)	27(1)
C(30)	902(3)	1866(2)	693(2)	32(1)
C(31)	131(4)	1931(2)	-45(2)	39(1)

	X	y	Z	U(eq)
C(32)	-922(4)	1262(2)	204(3)	38(1)
C(33)	-1201(4)	520(3)	1227(3)	42(1)
C(34)	-441(3)	448(2)	1973(3)	36(1)
C(35)	-1733(4)	1333(3)	-614(3)	52(1)
C(36)	376(3)	4054(2)	2555(2)	28(1)
C(37)	-214(3)	4846(2)	2961(2)	35(1)
C(38)	-1337(4)	5468(3)	2657(3)	42(1)
C(39)	-1927(4)	5320(3)	1914(3)	50(1)
C(40)	-1377(4)	4555(3)	1486(3)	48(1)
C(41)	-246(3)	3940(2)	1799(2)	33(1)

Zur Nummerierung s. Abb. 33, S. 31.

Bindungslängen [Å] von 35.

7 _r (1) O(1)	2.0017(19)	C(4) C(5)	1 415(5)
Zr(1)-O(1)	2.0017(18)	C(4)-C(5)	1.415(5)
Zr(1)-C(36)	2.296(3)	C(4)-C(9)	1.499(5)
Zr(1)-C(11)	2.465(3)	C(5)-C(10)	1.524(5)
Zr(1)-C(12)	2.500(3)	C(11)- $C(12)$	1.415(4)
Zr(1)-C(2)	2.540(3)	C(11)- $C(15)$	1.420(3)
Zr(1)-C(3)	2.546(3)	C(11)-C(20)	1.499(4)
Zr(1)-C(15)	2.556(3)	C(12)-C(13)	1.423(4)
Zr(1)-C(4)	2.568(3)	C(12)-C(16)	1.509(4)
Zr(1)-C(5)	2.575(3)	C(13)-C(14)	1.417(4)
Zr(1)-C(1)	2.589(3)	C(13)-C(17)	1.503(4)
Zr(1)-C(13)	2.605(3)	C(14)-C(15)	1.417(4)
Zr(1)-C(14)	2.622(3)	C(14)-C(18)	1.514(4)
O(1)- $C(21)$	1.424(3)	C(15)-C(19)	1.504(4)
C(1)-C(5)	1.409(5)	C(20)-C(21)	1.569(4)
C(1)-C(2)	1.432(4)	C(21)-C(29)	1.532(4)
C(1)-C(6)	1.506(5)	C(21)-C(22)	1.548(4)
C(2)-C(3)	1.401(5)	C(22)-C(23)	1.378(4)
C(2)-C(7)	1.514(5)	C(22)-C(27)	1.392(4)
C(3)-C(4)	1.422(5)	C(23)-C(24)	1.400(4)
C(3)-C(8)	1.518(4)	C(24)-C(25)	1.381(5)

Kristallographischer Anhang

C(25)-C(26)	1.380(5)	C(32)-C(35)	1.513(5)
C(25)-C(28)	1.514(4)	C(33)-C(34)	1.392(5)
C(26)-C(27)	1.386(4)	C(36)-C(41)	1.400(4)
C(29)-C(30)	1.391(4)	C(36)-C(37)	1.404(4)
C(29)-C(34)	1.391(4)	C(37)-C(38)	1.382(4)
C(30)-C(31)	1.392(4)	C(38)-C(39)	1.384(5)
C(31)-C(32)	1.379(5)	C(39)-C(40)	1.382(5)
C(32)-C(33)	1.387(5)	C(40)-C(41)	1.389(4)

Zur Nummerierung s. Abb. 33, S. 31.

Bindungswinkel [°] von **35**.

O(1)- $Zr(1)$ - $C(36)$	98.36(9)	C(12)- $Zr(1)$ - $C(4)$	96.84(10)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(11)$	70.68(8)	C(2)- $Zr(1)$ - $C(4)$	53.33(11)
C(36)- $Zr(1)$ - $C(11)$	102.21(10)	C(3)-Zr(1)-C(4)	32.28(11)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(12)$	86.58(8)	C(15)- $Zr(1)$ - $C(4)$	137.39(10)
C(36)- $Zr(1)$ - $C(12)$	129.88(10)	O(1)- $Zr(1)$ - $C(5)$	135.54(10)
C(11)- $Zr(1)$ - $C(12)$	33.11(9)	C(36)- $Zr(1)$ - $C(5)$	91.58(11)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(2)$	82.92(9)	C(11)- $Zr(1)$ - $C(5)$	148.56(10)
C(36)- $Zr(1)$ - $C(2)$	93.22(10)	C(12)- $Zr(1)$ - $C(5)$	119.00(11)
C(11)- $Zr(1)$ - $C(2)$	150.94(9)	C(2)- $Zr(1)$ - $C(5)$	53.20(11)
C(12)- $Zr(1)$ - $C(2)$	136.74(10)	C(3)-Zr(1)-C(5)	53.00(10)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(3)$	86.71(9)	C(15)- $Zr(1)$ - $C(5)$	130.90(10)
C(36)-Zr(1)-C(3)	124.22(10)	C(4)- $Zr(1)$ - $C(5)$	31.94(10)
C(11)- $Zr(1)$ - $C(3)$	131.03(9)	O(1)- $Zr(1)$ - $C(1)$	111.21(9)
C(12)- $Zr(1)$ - $C(3)$	105.80(10)	C(36)-Zr(1)-C(1)	74.13(10)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(3)$	31.97(11)	C(11)- $Zr(1)$ - $C(1)$	175.99(9)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(15)$	93.49(8)	C(12)- $Zr(1)$ - $C(1)$	149.11(11)
C(36)- $Zr(1)$ - $C(15)$	75.78(9)	C(2)- $Zr(1)$ - $C(1)$	32.40(9)
C(11)- $Zr(1)$ - $C(15)$	32.79(8)	C(3)-Zr(1)-C(1)	52.95(10)
C(12)- $Zr(1)$ - $C(15)$	54.11(9)	C(15)- $Zr(1)$ - $C(1)$	143.29(9)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(15)$	167.86(9)	C(4)- $Zr(1)$ - $C(1)$	52.83(11)
C(3)-Zr(1)-C(15)	159.79(10)	C(5)-Zr(1)-C(1)	31.68(11)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(4)$	117.48(9)	O(1)- $Zr(1)$ - $C(13)$	118.55(8)
C(36)- $Zr(1)$ - $C(4)$	123.04(10)	C(36)-Zr(1)-C(13)	115.47(10)
C(11)- $Zr(1)$ - $C(4)$	129.87(10)	C(11)- $Zr(1)$ - $C(13)$	53.63(9)

C(12)- $Zr(1)$ - $C(13)$	32.29(9)	C(3)-C(4)-C(9)	124.5(3)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(13)$	138.77(11)	C(5)-C(4)-Zr(1)	74.28(19)
C(3)- $Zr(1)$ - $C(13)$	109.80(11)	C(3)-C(4)-Zr(1)	73.01(18)
C(15)- $Zr(1)$ - $C(13)$	52.79(10)	C(9)-C(4)-Zr(1)	130.2(3)
C(4)- $Zr(1)$ - $C(13)$	85.62(11)	C(1)-C(5)-C(4)	108.7(3)
C(5)- $Zr(1)$ - $C(13)$	94.94(11)	C(1)-C(5)-C(10)	126.1(3)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(13)$	126.18(10)	C(4)-C(5)-C(10)	124.7(3)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(14)$	122.98(8)	C(1)-C(5)-Zr(1)	74.71(18)
C(36)- $Zr(1)$ - $C(14)$	84.35(9)	C(4)-C(5)-Zr(1)	73.79(18)
C(11)- $Zr(1)$ - $C(14)$	53.43(8)	C(10)-C(5)-Zr(1)	123.8(2)
C(12)- $Zr(1)$ - $C(14)$	53.27(9)	C(12)-C(11)-C(15)	108.4(2)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(14)$	154.09(10)	C(12)-C(11)-C(20)	127.2(2)
C(3)- $Zr(1)$ - $C(14)$	137.33(10)	C(15)-C(11)-C(20)	124.3(3)
C(15)- $Zr(1)$ - $C(14)$	31.74(9)	C(12)-C(11)-Zr(1)	74.81(16)
C(4)- $Zr(1)$ - $C(14)$	107.09(10)	C(15)-C(11)-Zr(1)	77.11(15)
C(5)- $Zr(1)$ - $C(14)$	100.99(10)	C(20)-C(11)-Zr(1)	112.11(17)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(14)$	123.90(9)	C(11)-C(12)-C(13)	107.6(2)
C(13)- $Zr(1)$ - $C(14)$	31.45(9)	C(11)-C(12)-C(16)	126.1(3)
C(21)- $O(1)$ - $Zr(1)$	134.52(15)	C(13)-C(12)-C(16)	126.1(3)
C(5)-C(1)-C(2)	107.5(3)	C(11)-C(12)-Zr(1)	72.08(15)
C(5)-C(1)-C(6)	126.8(3)	C(13)-C(12)-Zr(1)	77.90(16)
C(2)-C(1)-C(6)	124.9(3)	C(16)-C(12)-Zr(1)	120.3(2)
C(5)-C(1)-Zr(1)	73.62(18)	C(14)-C(13)-C(12)	108.1(3)
C(2)-C(1)-Zr(1)	71.94(16)	C(14)-C(13)-C(17)	124.1(3)
C(6)-C(1)-Zr(1)	127.9(2)	C(12)-C(13)-C(17)	126.3(3)
C(3)-C(2)-C(1)	107.9(3)	C(14)-C(13)-Zr(1)	74.92(16)
C(3)-C(2)-C(7)	128.1(3)	C(12)-C(13)-Zr(1)	69.81(15)
C(1)-C(2)-C(7)	124.0(3)	C(17)-C(13)-Zr(1)	132.3(2)
C(3)-C(2)-Zr(1)	74.26(18)	C(15)-C(14)-C(13)	108.1(2)
C(1)-C(2)-Zr(1)	75.66(17)	C(15)-C(14)-C(18)	126.3(3)
C(7)-C(2)-Zr(1)	117.9(2)	C(13)-C(14)-C(18)	124.7(3)
C(2)-C(3)-C(4)	108.6(3)	C(15)-C(14)-Zr(1)	71.57(15)
C(2)-C(3)-C(8)	127.6(3)	C(13)-C(14)-Zr(1)	73.63(16)
C(4)-C(3)-C(8)	123.3(3)	C(18)-C(14)-Zr(1)	128.8(2)
C(2)-C(3)-Zr(1)	73.77(18)	C(14)-C(15)-C(11)	107.7(2)
C(4)-C(3)-Zr(1)	74.71(17)	C(14)-C(15)-C(19)	126.3(2)
C(8)-C(3)-Zr(1)	123.8(2)	C(11)-C(15)-C(19)	125.7(2)
C(5)-C(4)-C(3)	107.3(3)	C(14)-C(15)-Zr(1)	76.69(17)
C(5)-C(4)-C(9)	126.4(3)	C(11)-C(15)-Zr(1)	70.10(15)

Kristallographischer Anhang

C(19)-C(15)-Zr(1)	123.86(18)	C(30)-C(29)-C(34)	117.5(3)	
C(11)-C(20)-C(21)	112.4(2)	C(30)-C(29)-C(21)	120.3(3)	
O(1)-C(21)-C(29)	110.0(2)	C(34)-C(29)-C(21)	122.0(2)	
O(1)-C(21)-C(22)	109.6(2)	C(31)-C(30)-C(29)	120.8(3)	
C(29)-C(21)-C(22)	105.5(2)	C(32)-C(31)-C(30)	121.8(3)	
O(1)-C(21)-C(20)	108.7(2)	C(31)-C(32)-C(33)	117.5(3)	
C(29)-C(21)-C(20)	111.3(2)	C(31)-C(32)-C(35)	121.0(3)	
C(22)-C(21)-C(20)	111.7(2)	C(33)-C(32)-C(35)	121.5(3)	
C(23)-C(22)-C(27)	117.6(3)	C(32)-C(33)-C(34)	121.3(3)	
C(23)-C(22)-C(21)	120.1(2)	C(29)-C(34)-C(33)	121.1(3)	
C(27)-C(22)-C(21)	122.1(3)	C(41)-C(36)-C(37)	115.2(3)	
C(22)-C(23)-C(24)	120.8(3)	C(41)-C(36)-Zr(1)	118.79(19)	
C(25)-C(24)-C(23)	121.5(3)	C(37)-C(36)-Zr(1)	126.0(2)	
C(24)-C(25)-C(26)	117.3(3)	C(38)-C(37)-C(36)	123.4(3)	
C(24)-C(25)-C(28)	121.3(4)	C(37)-C(38)-C(39)	119.5(3)	
C(26)-C(25)-C(28)	121.4(3)	C(38)-C(39)-C(40)	119.4(3)	
C(25)-C(26)-C(27)	121.6(3)	C(39)-C(40)-C(41)	120.3(3)	
C(26)-C(27)-C(22)	121.1(3)	C(40)-C(41)-C(36)	122.3(3)	

Zur Nummerierung s. Abb. 33, S. 31..

Kristalldaten und Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 36.

Kristallsystem	monoklin
Kristallabmessungen	0.80 x 0.57 x 0.40
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a (Å)	10.5745(5)
b (Å)	17.6607(6)
c (Å)	16.5041(7)
eta (°)	106.102(5)
$V(\mathring{\mathbf{A}}^3)$	2961.3(2)
Summenformel	$C_{32}H_{46}O_2Zr$
Molmasse (g mol ⁻¹)	553.91
Z	4
Berechnete Dichte (g cm ⁻³)	1.242
Temperatur (K)	193(2)
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	0.396
F (000)	1176
Anzahl gemessener Reflexe	21578
Messbereich (°)	2.31 bis 25.94
Absorptionskorrektur	keine
Anzahl unabhängiger Reflexe i. d. Verfeinerung	4908 mit $I > 2\sigma(I)$
Parameterzahl	500
R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0231
$wR2 [I > 2\sigma (I)]$	0.0599
GOF	1.018

Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äqivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Å 2 x 10^3) für **36**.

	X	у	Z	U(eq)
Zr(1)	4085(1)	1414(1)	6887(1)	18(1)
O(1)	4782(1)	2429(1)	6883(1)	25(1)
O(2)	2603(1)	1236(1)	7340(1)	26(1)
C(1)	4874(2)	304(1)	6145(1)	35(1)
C(2)	3490(2)	219(1)	5994(1)	32(1)
C(3)	2876(2)	836(1)	5497(1)	28(1)
C(4)	3871(2)	1308(1)	5337(1)	27(1)
C(5)	5104(2)	978(1)	5733(1)	30(1)
C(6)	5913(3)	-262(2)	6561(2)	62(1)
C(7)	2791(3)	-415(1)	6303(2)	58(1)
C(8)	1417(2)	965(2)	5141(1)	49(1)
C(9)	3641(2)	2012(1)	4802(1)	42(1)
C(10)	6426(2)	1278(2)	5710(2)	56(1)
C(11)	2802(2)	3101(1)	7353(1)	26(1)
C(12)	2675(2)	2666(1)	7993(1)	28(1)
C(13)	1355(2)	2248(1)	7739(1)	26(1)
C(14)	736(2)	2568(1)	6856(1)	29(1)
C(15)	1592(2)	3039(1)	6641(1)	28(1)
C(16)	3946(2)	3597(1)	7340(1)	33(1)
C(17)	3665(2)	2601(1)	8836(1)	44(1)
C(18)	493(2)	2467(1)	8323(1)	40(1)
C(19)	-683(2)	2461(1)	6355(2)	45(1)
C(20)	1351(2)	3489(1)	5841(1)	42(1)
C(21)	5061(2)	3210(1)	7025(1)	27(1)
C(22)	6367(2)	3275(1)	7707(2)	53(1)
C(23)	5167(3)	3578(1)	6210(2)	50(1)
C(24)	1584(2)	1359(1)	7733(1)	27(1)
C(25)	2019(2)	1014(1)	8615(1)	43(1)
C(26)	359(2)	927(1)	7238(1)	38(1)
C(27)	5700(2)	913(1)	7980(1)	26(1)
C(28)	7003(2)	1179(1)	8207(1)	33(1)
C(29)	7973(2)	876(1)	8880(1)	40(1)
C(30)	7678(2)	294(1)	9354(1)	41(1)

Kristallographischer Anhang

	X	У	Z	U(eq)
C(31)	6399(2)	23(1)	9159(1)	45(1)
C(32)	5435(2)	330(1)	8484(1)	37(1)

Zur Nummerierung s. Abb. 38, S. 37.

Bindungslängen [Å] von 36.

Zr(1)-O(1)	1.9389(10)	C(11)- $C(15)$	1.481(2)	
Zr(1)-O(2)	1.9401(10)	C(11)- $C(16)$	1.499(2)	
Zr(1)-C(27)	2.2888(15)	C(12)-C(17)	1.496(3)	
Zr(1)- $C(4)$	2.5122(15)	C(12)-C(13)	1.531(2)	
Zr(1)- $C(3)$	2.5122(15)	C(13)-C(14)	1.530(2)	
Zr(1)-C(2)	2.5504(15)	C(13)-C(18)	1.548(2)	
Zr(1)-C(5)	2.5531(15)	C(13)-C(24)	1.589(2)	
Zr(1)- $C(1)$	2.5688(15)	C(14)-C(15)	1.347(2)	
O(1)- $C(21)$	1.4160(17)	C(14)-C(19)	1.511(2)	
O(2)- $C(24)$	1.4193(17)	C(15)-C(20)	1.501(2)	
C(1)- $C(2)$	1.422(3)	C(16)-C(21)	1.572(2)	
C(1)-C(5)	1.423(3)	C(21)-C(22)	1.525(2)	
C(1)- $C(6)$	1.504(3)	C(21)-C(23)	1.525(3)	
C(2)- $C(3)$	1.409(2)	C(24)-C(25)	1.528(2)	
C(2)- $C(7)$	1.507(2)	C(24)-C(26)	1.530(2)	
C(3)-C(4)	1.423(2)	C(27)-C(32)	1.401(2)	
C(3)-C(8)	1.508(2)	C(27)-C(28)	1.404(2)	
C(4)-C(5)	1.412(2)	C(28)-C(29)	1.392(2)	
C(4)-C(9)	1.506(2)	C(29)-C(30)	1.380(3)	
C(5)-C(10)	1.505(3)	C(30)-C(31)	1.386(3)	
C(11)- $C(12)$	1.342(2)	C(31)-C(32)	1.395(3)	

Zur Nummerierung s. Abb. 38, S. 37.

Bindungswinkel [°] von 36.

O(1)- $Zr(1)$ - $O(2)$	119.95(4)	C(3)-C(2)-C(1)	107.81(14)	
O(1)- $Zr(1)$ - $C(27)$	99.10(5)	C(3)-C(2)-C(7)	125.56(19)	
O(2)- $Zr(1)$ - $C(27)$	98.02(5)	C(1)-C(2)-C(7)	126.63(19)	
O(1)- $Zr(1)$ - $C(4)$	89.58(5)	C(3)-C(2)-Zr(1)	72.35(8)	
O(2)- $Zr(1)$ - $C(4)$	121.76(5)	C(1)-C(2)-Zr(1)	74.58(9)	
C(27)- $Zr(1)$ - $C(4)$	127.61(5)	C(7)-C(2)-Zr(1)	119.00(12)	
O(1)- $Zr(1)$ - $C(3)$	118.04(5)	C(2)-C(3)-C(4)	108.38(14)	
O(2)- $Zr(1)$ - $C(3)$	91.47(5)	C(2)-C(3)-C(8)	126.87(16)	
C(27)- $Zr(1)$ - $C(3)$	129.96(5)	C(4)-C(3)-C(8)	124.65(17)	
C(4)-Zr(1)-C(3)	32.90(5)	C(2)-C(3)-Zr(1)	75.33(9)	
O(1)- $Zr(1)$ - $C(2)$	142.74(5)	C(4)-C(3)-Zr(1)	73.55(8)	
O(2)- $Zr(1)$ - $C(2)$	89.60(5)	C(8)-C(3)-Zr(1)	120.07(12)	
C(27)- $Zr(1)$ - $C(2)$	98.43(6)	C(5)-C(4)-C(3)	107.91(14)	
C(4)- $Zr(1)$ - $C(2)$	53.95(5)	C(5)-C(4)-C(9)	126.22(15)	
C(3)-Zr(1)-C(2)	32.32(6)	C(3)-C(4)-C(9)	125.80(16)	
O(1)- $Zr(1)$ - $C(5)$	92.12(5)	C(5)-C(4)-Zr(1)	75.41(9)	
O(2)- $Zr(1)$ - $C(5)$	142.36(5)	C(3)-C(4)-Zr(1)	73.55(8)	
C(27)- $Zr(1)$ - $C(5)$	95.41(5)	C(9)-C(4)-Zr(1)	119.34(11)	
C(4)-Zr(1)-C(5)	32.36(5)	C(4)-C(5)-C(1)	107.94(14)	
C(3)- $Zr(1)$ - $C(5)$	53.81(5)	C(4)-C(5)-C(10)	125.99(19)	
C(2)- $Zr(1)$ - $C(5)$	53.62(5)	C(1)-C(5)-C(10)	126.07(19)	
O(1)- $Zr(1)$ - $C(1)$	121.97(5)	C(4)-C(5)-Zr(1)	72.23(8)	
O(2)- $Zr(1)$ - $C(1)$	117.66(5)	C(1)-C(5)-Zr(1)	74.48(9)	
C(27)- $Zr(1)$ - $C(1)$	79.12(5)	C(10)-C(5)-Zr(1)	119.98(12)	
C(4)- $Zr(1)$ - $C(1)$	53.64(5)	C(12)-C(11)-C(15)	109.22(13)	
C(3)-Zr(1)-C(1)	53.52(5)	C(12)-C(11)-C(16)	127.06(15)	
C(2)- $Zr(1)$ - $C(1)$	32.26(6)	C(15)-C(11)-C(16)	123.69(15)	
C(5)- $Zr(1)$ - $C(1)$	32.27(6)	C(11)-C(12)-C(17)	125.42(16)	
C(21)-O(1)-Zr(1)	164.14(9)	C(11)-C(12)-C(13)	110.02(14)	
C(24)-O(2)-Zr(1)	161.35(9)	C(17)-C(12)-C(13)	124.55(15)	
C(2)-C(1)-C(5)	107.95(14)	C(14)-C(13)-C(12)	101.50(12)	
C(2)-C(1)-C(6)	126.5(2)	C(14)-C(13)-C(18)	109.33(14)	
C(5)-C(1)-C(6)	125.02(19)	C(12)-C(13)-C(18)	110.98(14)	
C(2)-C(1)-Zr(1)	73.15(9)	C(14)-C(13)-C(24)	112.61(13)	
C(5)-C(1)-Zr(1)	73.26(8)	C(12)-C(13)-C(24)	110.42(12)	
C(6)-C(1)-Zr(1)	125.63(13)	C(18)-C(13)-C(24)	111.59(13)	

C(15)-C(14)-C(19)	124.83(16)	O(2)- $C(24)$ - $C(26)$	108.48(13)
C(15)-C(14)-C(13)	109.73(14)	C(25)-C(24)-C(26)	107.22(15)
C(19)-C(14)-C(13)	124.91(15)	O(2)-C(24)-C(13)	106.94(11)
C(14)-C(15)-C(11)	109.40(14)	C(25)-C(24)-C(13)	113.25(14)
C(14)-C(15)-C(20)	126.55(16)	C(26)-C(24)-C(13)	112.83(14)
C(11)-C(15)-C(20)	123.88(15)	C(32)-C(27)-C(28)	115.44(15)
C(11)-C(16)-C(21)	115.62(12)	C(32)-C(27)-Zr(1)	121.56(11)
O(1)-C(21)-C(22)	107.43(14)	C(28)-C(27)-Zr(1)	122.98(11)
O(1)-C(21)-C(23)	109.50(14)	C(29)-C(28)-C(27)	122.48(16)
C(22)-C(21)-C(23)	110.24(18)	C(30)-C(29)-C(28)	120.39(17)
O(1)-C(21)-C(16)	109.72(12)	C(29)-C(30)-C(31)	119.01(17)
C(22)-C(21)-C(16)	109.33(15)	C(30)-C(31)-C(32)	120.13(18)
C(23)-C(21)-C(16)	110.56(15)	C(31)-C(32)-C(27)	122.53(17)
O(2)-C(24)-C(25)	107.94(13)		

Zur Nummerierung s. Abb. 38, S. 37.

Kristalldaten und Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 37.

Kristallsystem	monoklin
Kristallabmessungen	0.48 x 0.30 x 0.12
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a (Å)	9.7115(4)
b (Å)	21.6453(13)
c (Å)	13.6868(5)
$oldsymbol{eta}$ (°)	90.264(5)
$V(\text{Å}^3)$	2877.0(2)
Summenformel	$C_{36}H_{40}O_2Zr$
Molmasse (g mol ⁻¹)	595.90
Z	4
Berechnete Dichte (g cm ⁻³)	1.376
Temperatur (K)	193(2)
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	0.413
F (000)	1248
Anzahl gemessener Reflexe	27261
Messbereich (°)	2.30 bis 25.86
Absorptionskorrektur	keine
Anzahl unabhängiger Reflexe i. d. Verfeinerung	3804 mit $I > 2\sigma(I)$
Parameterzahl	352
R1 $[I > 2\sigma(I)]$	0.0381
$wR2 [I > 2\sigma (I)]$	0.0850
GOF	0.914

Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äqivalenten isotropen Temperaturfaktoren (\mathring{A}^2 x 10^3) für **37**.

Zr(1)	024(1)			
	924(1)	2010(1)	-2144(1)	18(1)
O(1)	1606(2)	2859(1)	-2024(2)	21(1)
O(2)	1952(2)	1711(1)	-3258(2)	24(1)
C(1)	2686(4)	1728(2)	-834(3)	42(1)
C(2)	2425(4)	1190(2)	-1353(3)	50(1)
C(3)	1061(4)	1009(2)	-1184(3)	43(1)
C(4)	506(4)	1434(2)	-535(3)	35(1)
C(5)	1483(4)	1874(2)	-316(2)	34(1)
C(6)	-1327(3)	2611(2)	-2488(3)	35(1)
C(7)	-1654(3)	2148(2)	-1828(3)	36(1)
C(8)	-1521(3)	1582(2)	-2317(3)	34(1)
C(9)	-1105(3)	1701(2)	-3267(3)	31(1)
C(10)	-975(3)	2338(2)	-3373(3)	31(1)
C(11)	2265(3)	3418(1)	-1787(2)	22(1)
C(12)	3049(3)	3327(2)	-831(2)	31(1)
C(13)	1132(3)	3900(2)	-1607(3)	32(1)
C(14)	3306(3)	3596(1)	-2679(2)	20(1)
C(15)	3842(3)	2986(2)	-3080(2)	21(1)
C(16)	3483(3)	2715(1)	-3927(2)	22(1)
C(17)	4034(3)	2074(2)	-3992(2)	27(1)
C(18)	4908(3)	2040(2)	-3094(3)	30(1)
C(19)	4787(3)	2552(2)	-2572(3)	27(1)
C(20)	2846(3)	1593(2)	-4036(2)	27(1)
C(21)	2039(4)	1660(2)	-4987(3)	38(1)
C(22)	3416(4)	935(2)	-3960(3)	38(1)
C(23)	4504(3)	4006(1)	-2318(2)	22(1)
C(24)	5861(3)	3886(2)	-2561(2)	25(1)
C(25)	6927(3)	4256(2)	-2230(3)	29(1)
C(26)	6695(3)	4766(2)	-1648(2)	28(1)
C(27)	5341(3)	4908(2)	-1443(3)	33(1)
C(28)	4278(3)	4543(2)	-1780(3)	31(1)
C(29)	7865(4)	5145(2)	-1236(3)	38(1)
C(30)	2571(3)	3927(1)	-3528(2)	22(1)

	X	у	Z	U(eq)
C(31)	1298(3)	3723(2)	-3876(2)	28(1)
C(32)	720(3)	3961(2)	-4718(3)	34(1)
C(33)	1396(3)	4407(2)	-5262(2)	29(1)
C(34)	2631(3)	4629(2)	-4905(2)	29(1)
C(35)	3205(3)	4392(2)	-4060(2)	25(1)
C(36)	788(4)	4644(2)	-6213(3)	40(1)

Zur Nummerierung s. Abb. 46, S. 47.

Bindungslängen [Å] von 37.

Zr(1)-O(2)	1.9374(19)	C(11)-C(13)	1.537(4)
Zr(1)-O(1)	1.959(2)	C(11)-C(14)	1.634(4)
Zr(1)- $C(2)$	2.536(4)	C(14)-C(15)	1.522(4)
Zr(1)-C(3)	2.536(4)	C(14)-C(30)	1.539(4)
Zr(1)-C(1)	2.547(4)	C(14)-C(23)	1.543(4)
Zr(1)-C(8)	2.558(3)	C(15)-C(16)	1.344(4)
Zr(1)-C(7)	2.560(3)	C(15)-C(19)	1.483(4)
Zr(1)-C(4)	2.565(3)	C(16)-C(17)	1.491(4)
Zr(1)-C(5)	2.575(3)	C(17)-C(18)	1.493(5)
Zr(1)-C(9)	2.581(3)	C(17)-C(20)	1.555(4)
Zr(1)-C(6)	2.585(3)	C(18)-C(19)	1.323(5)
Zr(1)-C(10)	2.589(3)	C(20)-C(21)	1.523(5)
O(1)-C(11)	1.408(4)	C(20)-C(22)	1.531(5)
O(2)- $C(20)$	1.401(3)	C(23)-C(24)	1.385(4)
C(1)- $C(2)$	1.386(6)	C(23)-C(28)	1.394(4)
C(1)-C(5)	1.406(5)	C(24)-C(25)	1.383(4)
C(2)-C(3)	1.401(6)	C(25)-C(26)	1.381(5)
C(3)-C(4)	1.389(5)	C(26)-C(27)	1.380(5)
C(4)-C(5)	1.377(5)	C(26)-C(29)	1.509(4)
C(6)-C(7)	1.387(5)	C(27)-C(28)	1.378(5)
C(6)-C(10)	1.391(5)	C(30)-C(35)	1.388(4)
C(7)-C(8)	1.403(5)	C(30)-C(31)	1.394(4)
C(8)-C(9)	1.387(5)	C(31)-C(32)	1.379(5)
C(9)-C(10)	1.393(5)	C(32)-C(33)	1.388(5)
C(11)- $C(12)$	1.525(4)	C(33)-C(34)	1.379(5)
		1 41	

C(33)-C(36)	1.516(5)	C(34)-C(35)	1.381(5)

Zur Nummerierung s. Abb. 46, S. 47.

Bindungswinkel [°] von 37.

$O(2) \ T_r(1) \ O(1)$	101 77(9)	C(1) 7-(1) C(5)	21.96(12)
O(2)-Zr(1)- $O(1)$	101.77(8)	C(1)- $Zr(1)$ - $C(5)$	31.86(12)
O(2)-Zr(1)-C(2)	78.74(11)	C(8)- $Zr(1)$ - $C(5)$	103.91(11)
O(1)-Zr(1)-C(2)	115.27(13)	C(7)-Zr(1)-C(5)	92.94(11)
O(2)-Zr(1)-C(3)	95.52(11)	C(4)- $Zr(1)$ - $C(5)$	31.09(11)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(3)$	137.74(11)	O(2)- $Zr(1)$ - $C(9)$	80.78(10)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(3)$	32.07(13)	O(1)- $Zr(1)$ - $C(9)$	123.35(10)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(1)$	97.26(11)	C(2)- $Zr(1)$ - $C(9)$	120.55(14)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(1)$	86.57(11)	C(3)-Zr(1)-C(9)	97.19(13)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(1)$	31.64(14)	C(1)- $Zr(1)$ - $C(9)$	149.92(13)
C(3)-Zr(1)-C(1)	52.92(13)	C(8)-Zr(1)-C(9)	31.30(11)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(8)$	106.71(10)	C(7)- $Zr(1)$ - $C(9)$	52.15(11)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(8)$	131.33(10)	C(4)-Zr(1)-C(9)	105.18(12)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(8)$	108.51(14)	C(5)-Zr(1)-C(9)	134.91(11)
C(3)-Zr(1)-C(8)	77.61(12)	O(2)- $Zr(1)$ - $C(6)$	117.59(11)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(8)$	126.77(12)	O(1)- $Zr(1)$ - $C(6)$	80.14(10)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(7)$	132.83(10)	C(2)- $Zr(1)$ - $C(6)$	156.04(13)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(7)$	101.93(10)	C(3)-Zr(1)-C(6)	124.51(12)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(7)$	124.77(13)	C(1)- $Zr(1)$ - $C(6)$	144.48(13)
C(3)-Zr(1)-C(7)	93.52(13)	C(8)-Zr(1)-C(6)	51.82(12)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(7)$	124.31(12)	C(7)- $Zr(1)$ - $C(6)$	31.28(12)
C(8)-Zr(1)-C(7)	31.81(12)	C(4)-Zr(1)-C(6)	105.32(12)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(4)$	126.68(11)	C(5)-Zr(1)-C(6)	114.14(12)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(4)$	116.00(11)	C(9)-Zr(1)-C(6)	51.65(11)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(4)$	52.13(11)	O(2)- $Zr(1)$ - $C(10)$	87.06(10)
C(3)- $Zr(1)$ - $C(4)$	31.60(12)	O(1)- $Zr(1)$ - $C(10)$	92.10(10)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(4)$	52.23(11)	C(2)- $Zr(1)$ - $C(10)$	151.10(15)
C(8)- $Zr(1)$ - $C(4)$	75.71(11)	C(3)- $Zr(1)$ - $C(10)$	127.33(12)
C(7)- $Zr(1)$ - $C(4)$	75.71(12)	C(1)- $Zr(1)$ - $C(10)$	175.66(12)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(5)$	128.26(10)	C(8)-Zr(1)-C(10)	51.80(11)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(5)$	87.45(10)	C(7)- $Zr(1)$ - $C(10)$	51.96(11)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(5)$	52.21(13)	C(4)- $Zr(1)$ - $C(10)$	125.19(11)
C(3)-Zr(1)-C(5)	52.34(12)	C(5)-Zr(1)-C(10)	144.00(11)

C(9)- $Zr(1)$ - $C(10)$	31.26(11)	C(13)-C(11)-C(14)	114.0(3)
C(6)- $Zr(1)$ - $C(10)$	31.19(12)	C(15)-C(14)-C(30)	106.8(2)
C(11)-O(1)-Zr(1)	168.42(19)	C(15)-C(14)-C(23)	110.8(2)
C(20)-O(2)-Zr(1)	169.4(2)	C(30)-C(14)-C(23)	108.7(2)
C(2)-C(1)-C(5)	107.3(3)	C(15)-C(14)-C(11)	106.2(2)
C(2)-C(1)-Zr(1)	73.7(2)	C(30)-C(14)-C(11)	112.8(2)
C(5)-C(1)-Zr(1)	75.14(19)	C(23)-C(14)-C(11)	111.4(2)
C(1)-C(2)-C(3)	108.7(3)	C(16)-C(15)-C(19)	106.6(3)
C(1)-C(2)-Zr(1)	74.6(2)	C(16)-C(15)-C(14)	126.9(3)
C(3)-C(2)-Zr(1)	74.0(2)	C(19)-C(15)-C(14)	126.3(3)
C(4)-C(3)-C(2)	106.9(4)	C(15)-C(16)-C(17)	111.4(3)
C(4)-C(3)-Zr(1)	75.3(2)	C(16)-C(17)-C(18)	101.5(3)
C(2)-C(3)-Zr(1)	74.0(2)	C(16)-C(17)-C(20)	111.1(2)
C(5)-C(4)-C(3)	109.2(3)	C(18)-C(17)-C(20)	114.8(3)
C(5)-C(4)-Zr(1)	74.85(19)	C(19)-C(18)-C(17)	110.6(3)
C(3)-C(4)-Zr(1)	73.1(2)	C(18)-C(19)-C(15)	109.5(3)
C(4)-C(5)-C(1)	107.9(3)	O(2)-C(20)-C(21)	108.3(3)
C(4)-C(5)-Zr(1)	74.1(2)	O(2)-C(20)-C(22)	110.1(3)
C(1)-C(5)-Zr(1)	73.0(2)	C(21)-C(20)-C(22)	109.4(3)
C(7)-C(6)-C(10)	108.6(3)	O(2)-C(20)-C(17)	108.1(2)
C(7)-C(6)-Zr(1)	73.36(19)	C(21)-C(20)-C(17)	110.4(3)
C(10)-C(6)-Zr(1)	74.56(19)	C(22)- $C(20)$ - $C(17)$	110.6(3)
C(6)-C(7)-C(8)	107.4(3)	C(24)-C(23)-C(28)	115.8(3)
C(6)-C(7)-Zr(1)	75.36(18)	C(24)-C(23)-C(14)	122.2(3)
C(8)-C(7)-Zr(1)	74.03(17)	C(28)-C(23)-C(14)	121.9(3)
C(9)-C(8)-C(7)	108.2(3)	C(25)-C(24)-C(23)	121.7(3)
C(9)-C(8)-Zr(1)	75.24(18)	C(26)-C(25)-C(24)	121.8(3)
C(7)-C(8)-Zr(1)	74.16(18)	C(27)-C(26)-C(25)	117.0(3)
C(8)-C(9)-C(10)	108.0(3)	C(27)-C(26)-C(29)	121.3(3)
C(8)-C(9)-Zr(1)	73.46(19)	C(25)-C(26)-C(29)	121.7(3)
C(10)-C(9)-Zr(1)	74.70(19)	C(28)-C(27)-C(26)	121.2(3)
C(6)-C(10)-C(9)	107.9(3)	C(27)-C(28)-C(23)	122.4(3)
C(6)-C(10)-Zr(1)	74.2(2)	C(35)-C(30)-C(31)	116.5(3)
C(9)-C(10)-Zr(1)	74.0(2)	C(35)-C(30)-C(14)	121.9(3)
O(1)-C(11)-C(12)	108.1(3)	C(31)-C(30)-C(14)	121.2(3)
O(1)-C(11)-C(13)	107.2(2)	C(32)-C(31)-C(30)	121.6(3)
C(12)-C(11)-C(13)	107.8(3)	C(31)-C(32)-C(33)	121.1(3)
O(1)-C(11)-C(14)	108.2(2)	C(34)-C(33)-C(32)	117.7(3)
C(12)- $C(11)$ - $C(14)$	111.3(2)	C(34)-C(33)-C(36)	121.4(3)

C(32)-C(33)-C(36)	120.9(3)	C(34)-C(35)-C(30)	122.0(3)
C(33)-C(34)-C(35)	121.0(3)		

Zur Nummerierung s. Abb. 46, S. 47.

Kristalldaten und Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 38.

Kristallsystem	triklin
Kristallabmessungen	0.40 x 0.18 x 0.05
Raumgruppe	P1
a (Å)	9.6554(5)
b (Å)	12.0400(8)
c (Å)	13.4981(9)
α (°)	87.270(8)
$oldsymbol{eta}$ (°)	73.667(7)
γ(°)	68.126(7)
$V(Å^3)$	1394.55(15)
Summenformel	$C_{34}H_{34}F_2O_2Zr$
Molmasse (g mol ⁻¹)	603.83
Z	2
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.438
Temperatur (K)	193(2)
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	0.437
F (000)	624
Anzahl gemessener Reflexe	17128
Messbereich (°)	2.33 bis 25.91
Absorptionskorrektur	keine
Anzahl unabhängiger Reflexe i. d. Verfeinerung	$3696 \text{ mit I} > 2\sigma(I)$
Parameterzahl	352
R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0449
$wR2 [I > 2\sigma (I)]$	0.1010
GOF	0.929

Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äqivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Å 2 x 10^3) für **38**.

	X	У	Z	U(eq)
Zr(1)	3144(1)	1562(1)	3372(1)	20(1)
O(1)	2504(3)	2310(2)	2172(2)	21(1)
O(2)	4997(3)	1890(2)	3253(2)	25(1)
F(1)	83(3)	8288(2)	2270(2)	48(1)
F(2)	4384(3)	3620(2)	-3692(2)	40(1)
C(1)	4436(6)	-397(3)	2234(3)	36(1)
C(2)	5223(6)	-570(4)	2987(3)	37(1)
C(3)	4166(6)	-564(4)	3949(3)	33(1)
C(4)	2762(6)	-443(3)	3776(3)	35(1)
C(5)	2923(6)	-332(4)	2722(3)	36(1)
C(6)	1683(5)	3508(4)	4586(3)	32(1)
C(7)	518(6)	3298(4)	4313(3)	37(1)
C(8)	445(5)	2224(4)	4711(3)	37(1)
C(9)	1548(5)	1794(4)	5280(3)	35(1)
C(10)	2311(5)	2584(4)	5197(3)	33(1)
C(11)	2157(5)	2645(3)	1223(3)	22(1)
C(12)	2550(5)	1515(4)	567(3)	29(1)
C(13)	397(5)	3341(4)	1488(3)	29(1)
C(14)	3177(4)	3441(3)	664(3)	19(1)
C(15)	4703(4)	2916(3)	948(3)	20(1)
C(16)	5200(4)	3410(3)	1573(3)	20(1)
C(17)	6626(5)	2506(3)	1799(3)	22(1)
C(18)	6972(5)	1448(3)	1096(3)	26(1)
C(19)	5882(5)	1690(3)	618(3)	23(1)
C(20)	6283(5)	2260(3)	2976(3)	25(1)
C(21)	5912(6)	3382(4)	3630(3)	35(1)
C(22)	7681(5)	1278(4)	3186(3)	36(1)
C(23)	3511(5)	3389(3)	-526(3)	21(1)
C(24)	2362(5)	3555(3)	-1010(3)	27(1)
C(25)	2641(5)	3620(3)	-2079(3)	28(1)
C(26)	4101(5)	3537(3)	-2651(3)	26(1)
C(27)	5270(5)	3382(3)	-2216(3)	26(1)
C(28)	4952(5)	3321(3)	-1148(3)	23(1)

	X	у	Z	U(eq)
C(29)	2326(4)	4762(3)	1080(3)	20(1)
C(30)	1791(5)	5060(3)	2153(3)	23(1)
C(31)	1045(5)	6230(3)	2561(3)	27(1)
C(32)	818(5)	7135(3)	1885(3)	27(1)
C(33)	1318(5)	6893(3)	835(3)	26(1)
C(34)	2082(5)	5712(3)	441(3)	22(1)

Zur Nummerierung s. Abb. 47, S. 48.

Bindungslängen [Å] von 38.

Zr(1)-O(2)	1.935(3)	C(8)-C(9)	1.415(7)
Zr(1)-O(1)	1.957(2)	C(9)-C(10)	1.387(6)
Zr(1)-C(3)	2.548(4)	C(11)- $C(12)$	1.524(5)
Zr(1)-C(1)	2.560(4)	C(11)- $C(13)$	1.531(6)
Zr(1)-C(2)	2.567(4)	C(11)-C(14)	1.634(5)
Zr(1)- $C(9)$	2.569(4)	C(14)-C(15)	1.523(5)
Zr(1)-C(8)	2.575(4)	C(14)-C(29)	1.541(5)
Zr(1)-C(10)	2.581(4)	C(14)-C(23)	1.546(5)
Zr(1)-C(5)	2.583(4)	C(15)-C(16)	1.335(5)
Zr(1)- $C(4)$	2.585(4)	C(15)-C(19)	1.483(5)
Zr(1)-C(6)	2.601(4)	C(16)-C(17)	1.504(5)
Zr(1)- $C(7)$	2.627(4)	C(17)-C(18)	1.501(5)
O(1)- $C(11)$	1.417(4)	C(17)-C(20)	1.567(5)
O(2)- $C(20)$	1.420(5)	C(18)-C(19)	1.320(6)
F(1)-C(32)	1.352(4)	C(20)-C(22)	1.514(6)
F(2)-C(26)	1.361(4)	C(20)-C(21)	1.519(6)
C(1)- $C(2)$	1.397(7)	C(23)-C(28)	1.383(5)
C(1)-C(5)	1.398(7)	C(23)-C(24)	1.387(6)
C(2)-C(3)	1.406(6)	C(24)-C(25)	1.396(5)
C(3)-C(4)	1.392(7)	C(25)-C(26)	1.372(6)
C(4)-C(5)	1.393(6)	C(26)-C(27)	1.363(6)
C(6)-C(7)	1.385(7)	C(27)-C(28)	1.392(5)
C(6)-C(10)	1.405(6)	C(29)-C(34)	1.388(5)
C(7)-C(8)	1.396(6)	C(29)-C(30)	1.408(5)

C(30)-C(31)	1.379(5)	C(32)- $C(33)$	1.370(6)
C(31)-C(32)	1.381(5)	C(33)-C(34)	1.385(5)

Zur Nummerierung s. Abb. 47, S. 48.

Bindungswinkel [°] von 38.

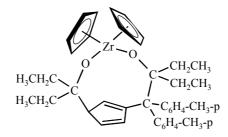
0(2) 7 (1) 0(1)	102.25(10)	C(2) 7 (1) C(5)	52.12(15)
O(2)-Zr(1)- $O(1)$	102.25(10)	C(3)-Zr(1)-C(5)	52.13(15)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(3)$	96.42(13)	C(1)- $Zr(1)$ - $C(5)$	31.54(15)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(3)$	136.40(13)	C(2)- $Zr(1)$ - $C(5)$	52.04(16)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(1)$	97.88(14)	C(9)-Zr(1)-C(5)	101.73(14)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(1)$	85.74(12)	C(8)-Zr(1)-C(5)	93.38(16)
C(3)-Zr(1)-C(1)	52.61(13)	C(10)-Zr(1)-C(5)	132.20(14)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(2)$	79.51(14)	O(2)- $Zr(1)$ - $C(4)$	127.49(14)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(2)$	114.64(13)	O(1)- $Zr(1)$ - $C(4)$	114.74(13)
C(3)-Zr(1)-C(2)	31.91(14)	C(3)- $Zr(1)$ - $C(4)$	31.46(15)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(2)$	31.63(15)	C(1)- $Zr(1)$ - $C(4)$	52.15(13)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(9)$	109.88(13)	C(2)- $Zr(1)$ - $C(4)$	52.13(15)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(9)$	129.64(13)	C(9)-Zr(1)-C(4)	73.81(13)
C(3)-Zr(1)-C(9)	77.53(14)	C(8)-Zr(1)-C(4)	77.13(14)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(9)$	125.27(13)	C(10)- $Zr(1)$ - $C(4)$	102.17(14)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(9)$	108.67(13)	C(5)- $Zr(1)$ - $C(4)$	31.27(14)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(8)$	133.62(13)	O(2)- $Zr(1)$ - $C(6)$	85.52(13)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(8)$	98.79(13)	O(1)- $Zr(1)$ - $C(6)$	94.94(12)
C(3)-Zr(1)-C(8)	96.00(14)	C(3)-Zr(1)-C(6)	125.77(13)
C(1)-Zr(1)-C(8)	124.66(15)	C(1)- $Zr(1)$ - $C(6)$	176.31(15)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(8)$	126.88(14)	C(2)- $Zr(1)$ - $C(6)$	148.98(15)
C(9)-Zr(1)-C(8)	31.94(15)	C(9)-Zr(1)-C(6)	51.78(13)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(10)$	82.35(13)	C(8)-Zr(1)-C(6)	51.66(15)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(10)$	126.28(12)	C(10)-Zr(1)-C(6)	31.46(13)
C(3)- $Zr(1)$ - $C(10)$	94.85(14)	C(5)- $Zr(1)$ - $C(6)$	144.84(15)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(10)$	147.40(13)	C(4)- $Zr(1)$ - $C(6)$	124.50(13)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(10)$	118.76(14)	O(2)- $Zr(1)$ - $C(7)$	114.83(14)
C(9)- $Zr(1)$ - $C(10)$	31.25(14)	O(1)- $Zr(1)$ - $C(7)$	80.05(12)
C(8)-Zr(1)-C(10)	52.15(15)	C(3)- $Zr(1)$ - $C(7)$	126.25(14)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(5)$	128.67(14)	C(1)- $Zr(1)$ - $C(7)$	146.36(17)
O(1)-Zr(1)-C(5)	86.14(12)	C(2)- $Zr(1)$ - $C(7)$	157.86(14)

C(9)-Zr(1)-C(7)	51.69(13)	O(1)-C(11)-C(13)	106.7(3)
C(8)-Zr(1)-C(7)	31.10(14)	C(12)-C(11)-C(13)	107.9(3)
C(10)- $Zr(1)$ - $C(7)$	51.46(14)	O(1)-C(11)-C(14)	107.5(3)
C(5)-Zr(1)-C(7)	116.50(17)	C(12)-C(11)-C(14)	112.3(3)
C(4)-Zr(1)-C(7)	107.46(15)	C(13)-C(11)-C(14)	113.4(3)
C(6)-Zr(1)-C(7)	30.73(15)	C(15)-C(14)-C(29)	109.3(3)
C(11)-O(1)-Zr(1)	170.0(2)	C(15)-C(14)-C(23)	109.8(3)
C(20)- $O(2)$ - $Zr(1)$	167.7(2)	C(29)-C(14)-C(23)	108.5(3)
C(2)-C(1)-C(5)	107.9(4)	C(15)-C(14)-C(11)	106.0(3)
C(2)-C(1)-Zr(1)	74.4(2)	C(29)-C(14)-C(11)	110.5(3)
C(5)-C(1)-Zr(1)	75.1(2)	C(23)-C(14)-C(11)	112.8(3)
C(1)-C(2)-C(3)	107.7(4)	C(16)-C(15)-C(19)	107.1(3)
C(1)-C(2)-Zr(1)	73.9(2)	C(16)-C(15)-C(14)	128.1(3)
C(3)-C(2)-Zr(1)	73.3(2)	C(19)-C(15)-C(14)	124.7(3)
C(4)-C(3)-C(2)	108.0(4)	C(15)-C(16)-C(17)	110.8(3)
C(4)-C(3)-Zr(1)	75.7(2)	C(18)-C(17)-C(16)	101.7(3)
C(2)-C(3)-Zr(1)	74.8(2)	C(18)-C(17)-C(20)	114.3(3)
C(3)-C(4)-C(5)	108.1(4)	C(16)-C(17)-C(20)	110.7(3)
C(3)-C(4)-Zr(1)	72.8(2)	C(19)-C(18)-C(17)	109.8(3)
C(5)-C(4)-Zr(1)	74.3(2)	C(18)-C(19)-C(15)	110.1(3)
C(4)-C(5)-C(1)	108.3(4)	O(2)-C(20)-C(22)	109.1(3)
C(4)-C(5)-Zr(1)	74.5(2)	O(2)-C(20)-C(21)	109.9(3)
C(1)-C(5)-Zr(1)	73.3(2)	C(22)-C(20)-C(21)	108.2(4)
C(7)-C(6)-C(10)	108.3(4)	O(2)-C(20)-C(17)	108.3(3)
C(7)-C(6)-Zr(1)	75.7(2)	C(22)-C(20)-C(17)	110.6(3)
C(10)-C(6)-Zr(1)	73.5(2)	C(21)-C(20)-C(17)	110.7(3)
C(6)-C(7)-C(8)	108.4(4)	C(28)-C(23)-C(24)	117.1(3)
C(6)-C(7)-Zr(1)	73.6(2)	C(28)-C(23)-C(14)	119.8(3)
C(8)-C(7)-Zr(1)	72.4(2)	C(24)-C(23)-C(14)	122.6(3)
C(7)-C(8)-C(9)	107.4(4)	C(23)-C(24)-C(25)	122.2(4)
C(7)-C(8)-Zr(1)	76.5(2)	C(26)-C(25)-C(24)	117.7(4)
C(9)-C(8)-Zr(1)	73.8(2)	F(2)-C(26)-C(27)	119.0(4)
C(10)-C(9)-C(8)	108.0(4)	F(2)-C(26)-C(25)	118.4(4)
C(10)-C(9)-Zr(1)	74.9(2)	C(27)-C(26)-C(25)	122.6(3)
C(8)-C(9)-Zr(1)	74.3(2)	C(26)-C(27)-C(28)	118.2(4)
C(9)-C(10)-C(6)	107.9(4)	C(23)-C(28)-C(27)	122.2(4)
C(9)-C(10)-Zr(1)	73.9(2)	C(34)-C(29)-C(30)	116.6(3)
C(6)-C(10)-Zr(1)	75.1(2)	C(34)-C(29)-C(14)	123.0(3)
O(1)-C(11)-C(12)	108.8(3)	C(30)-C(29)-C(14)	120.3(3)

C(31)-C(30)-C(29)	122.4(3)	C(33)-C(32)-C(31)	121.6(3)
C(30)-C(31)-C(32)	118.2(3)	C(32)-C(33)-C(34)	119.2(3)
F(1)-C(32)-C(33)	119.3(3)	C(33)-C(34)-C(29)	121.9(3)
F(1)-C(32)-C(31)	119.1(3)		

Zur Nummerierung s. Abb. 47, S. 48.

Kristalldaten und Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 39.



Kristallsystem	triklin
Kristallabmessungen	1.50 x 0.16 x 0.15
Raumgruppe	P1
a (Å)	9.2900(3)
b (Å)	13.9470(6)
c (Å)	16.3246(7)
α (°)	98.468(5)
β(°)	102.460(5)
γ(°)	97.795(5)
$V(\text{Å}^3)$	2011.89(14)
Summenformel $(39 \cdot 1,5 C_6H_6)$	$C_{49}H_{57}O_2Zr$
Molmasse (g mol ⁻¹)	769.17
Z	2
Berechnete Dichte (g cm ⁻³)	1.270
Temperatur (K)	193(2)
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	0.312
F (000)	814
Anzahl gemessener Reflexe	25436
Messbereich (°)	2.16 bis 25.88
Absorptionskorrektur	keine
Anzahl unabhängiger Reflexe i. d. Verfeinerung	6296 mit $I > 2\sigma(I)$
Parameterzahl	469
R1 $[I > 2\sigma(I)]$	0.0249
$wR2 [I > 2\sigma (I)]$	0.0634
GOF	1.006

Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äqivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Å 2 x 10^3) für **39**.

	X	У	Z	U(eq)
Zr(1)	194(1)	1191(1)	2881(1)	16(1)
O(1)	1377(1)	457(1)	2267(1)	21(1)
O(2)	1747(1)	2084(1)	3776(1)	19(1)
C(1)	48(2)	29(1)	3939(1)	26(1)
C(2)	-608(2)	-561(1)	3137(1)	27(1)
C(3)	-1936(2)	-240(1)	2788(1)	28(1)
C(4)	-2130(2)	536(1)	3393(1)	28(1)
C(5)	-906(2)	702(1)	4095(1)	26(1)
C(6)	-258(2)	2859(1)	2410(1)	33(1)
C(7)	-1651(2)	2365(1)	2455(1)	34(1)
C(8)	-2070(2)	1530(1)	1801(1)	34(1)
C(9)	-937(2)	1495(1)	1370(1)	34(1)
C(10)	201(2)	2318(1)	1750(1)	32(1)
C(11)	2862(2)	2601(1)	4510(1)	19(1)
C(12)	2657(2)	2052(1)	5248(1)	24(1)
C(13)	3374(2)	2527(2)	6177(1)	41(1)
C(14)	2516(2)	3651(1)	4709(1)	26(1)
C(15)	956(2)	3695(1)	4846(1)	37(1)
C(16)	4476(2)	2584(1)	4281(1)	18(1)
C(17)	4378(2)	1563(1)	3747(1)	17(1)
C(18)	4352(2)	1359(1)	2917(1)	19(1)
C(19)	3957(2)	265(1)	2586(1)	21(1)
C(20)	3938(2)	-130(1)	3387(1)	23(1)
C(21)	4160(2)	608(1)	4043(1)	21(1)
C(22)	2417(2)	3(1)	1911(1)	21(1)
C(23)	2528(2)	409(1)	1099(1)	28(1)
C(24)	3577(2)	-4(2)	601(1)	39(1)
C(25)	1902(2)	-1119(1)	1720(1)	27(1)
C(26)	432(2)	-1479(1)	1050(1)	38(1)
C(27)	5781(2)	2786(1)	5083(1)	19(1)
C(28)	6144(2)	3699(1)	5638(1)	27(1)
C(29)	7368(2)	3914(1)	6329(1)	31(1)
C(30)	8317(2)	3240(1)	6496(1)	29(1)

	X	У	Z	U(eq)
C(31)	7990(2)	2347(1)	5940(1)	28(1)
C(32)	6754(2)	2126(1)	5248(1)	23(1)
C(33)	9667(3)	3483(2)	7243(1)	47(1)
C(34)	4847(2)	3339(1)	3716(1)	20(1)
C(35)	3749(2)	3493(1)	3041(1)	26(1)
C(36)	4095(2)	4092(1)	2479(1)	33(1)
C(37)	5550(2)	4558(1)	2560(1)	33(1)
C(38)	6638(2)	4412(1)	3231(1)	32(1)
C(39)	6297(2)	3816(1)	3796(1)	26(1)
C(40)	5928(3)	5184(2)	1931(1)	53(1)
C(41)	-3708(3)	2916(2)	326(2)	56(1)
C(42)	-3619(3)	2938(2)	-499(2)	59(1)
C(43)	-4931(4)	2682(2)	-1146(2)	65(1)
C(44)	-6281(3)	2447(2)	-964(2)	63(1)
C(45)	-6348(3)	2438(2)	-135(2)	66(1)
C(46)	-5063(3)	2666(2)	505(2)	63(1)
C(47)	-158(4)	4676(2)	726(2)	76(1)
C(48)	829(4)	4332(2)	296(2)	71(1)
C(49)	977(4)	4644(2)	-439(2)	73(1)

Zur Nummerierung s. Abb. 49, S. 51.

Bindungslängen [Å] von 39.

Zr(1)-O(1)	1.9329(11)	O(1)- $C(22)$	1.4047(18)	
Zr(1)-O(2)	1.9584(10)	O(2)- $C(11)$	1.4268(17)	
Zr(1)-C(1)	2.5481(15)	C(1)-C(2)	1.401(2)	
Zr(1)-C(5)	2.5535(15)	C(1)-C(5)	1.409(2)	
Zr(1)-C(3)	2.5752(16)	C(2)-C(3)	1.403(3)	
Zr(1)-C(2)	2.5767(15)	C(3)-C(4)	1.413(2)	
Zr(1)-C(4)	2.5813(17)	C(4)-C(5)	1.396(2)	
Zr(1)-C(8)	2.5832(16)	C(6)-C(10)	1.399(3)	
Zr(1)-C(9)	2.5844(16)	C(6)-C(7)	1.403(3)	
Zr(1)-C(7)	2.5853(17)	C(7)-C(8)	1.406(3)	
Zr(1)-C(10)	2.5954(16)	C(8)-C(9)	1.389(3)	
Zr(1)-C(6)	2.6137(16)	C(9)-C(10)	1.414(3)	

C(11)-C(14)	1.545(2)	C(29)-C(30)	1.390(3)
C(11)-C(12)	1.550(2)	C(30)-C(31)	1.383(2)
C(11)-C(16)	1.625(2)	C(30)-C(33)	1.509(2)
C(12)-C(13)	1.528(2)	C(31)-C(32)	1.389(2)
C(14)-C(15)	1.521(3)	C(34)-C(39)	1.388(2)
C(16)-C(17)	1.5358(19)	C(34)-C(35)	1.395(2)
C(16)-C(27)	1.542(2)	C(35)-C(36)	1.386(2)
C(16)-C(34)	1.551(2)	C(36)-C(37)	1.388(3)
C(17)-C(18)	1.338(2)	C(37)-C(38)	1.381(3)
C(17)-C(21)	1.485(2)	C(37)-C(40)	1.508(2)
C(18)-C(19)	1.5077(19)	C(38)-C(39)	1.387(2)
C(19)-C(20)	1.496(2)	C(41)- $C(46)$	1.363(4)
C(19)-C(22)	1.566(2)	C(41)- $C(42)$	1.371(4)
C(20)-C(21)	1.331(2)	C(42)- $C(43)$	1.395(4)
C(22)-C(23)	1.534(2)	C(43)- $C(44)$	1.360(4)
C(22)-C(25)	1.538(2)	C(44)-C(45)	1.370(4)
C(23)-C(24)	1.516(2)	C(45)-C(46)	1.370(4)
C(25)-C(26)	1.523(2)	C(47)-C(48)	1.364(5)
C(27)-C(32)	1.389(2)	C(47)-C(49)#1	1.368(5)
C(27)-C(28)	1.402(2)	C(48)-C(49)	1.363(4)
C(28)-C(29)	1.381(2)	C(49)-C(47)#1	1.368(5)

Zur Nummerierung s. Abb. 49, S. 51.

Bindungswinkel [°] von 39.

O(1)- $Zr(1)$ - $O(2)$	101.74(4)	O(2)- $Zr(1)$ - $C(2)$	117.72(5)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(1)$	94.87(5)	C(1)-Zr(1)-C(2)	31.73(5)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(1)$	87.84(5)	C(5)-Zr(1)-C(2)	52.42(5)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(5)$	126.65(5)	C(3)-Zr(1)-C(2)	31.61(6)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(5)$	85.76(5)	O(1)- $Zr(1)$ - $C(4)$	128.63(5)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(5)$	32.07(6)	O(2)- $Zr(1)$ - $C(4)$	113.57(5)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(3)$	97.71(5)	C(1)- $Zr(1)$ - $C(4)$	52.72(6)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(3)$	137.32(5)	C(5)-Zr(1)-C(4)	31.54(5)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(3)$	52.73(5)	C(3)-Zr(1)-C(4)	31.80(5)
C(5)- $Zr(1)$ - $C(3)$	52.50(5)	C(2)- $Zr(1)$ - $C(4)$	52.32(6)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(2)$	78.84(5)	O(1)- $Zr(1)$ - $C(8)$	108.98(6)

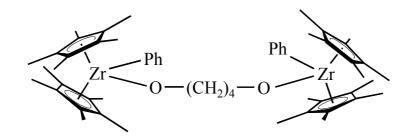
O(2)- $Zr(1)$ - $C(8)$	131.09(5)	C(4)-Zr(1)-C(6)	106.38(6)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(8)$	125.15(6)	C(8)-Zr(1)-C(6)	51.75(6)
C(5)-Zr(1)-C(8)	104.04(6)	C(9)-Zr(1)-C(6)	51.82(6)
C(3)-Zr(1)-C(8)	75.08(6)	C(7)- $Zr(1)$ - $C(6)$	31.31(6)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(8)$	105.10(6)	C(10)-Zr(1)-C(6)	31.16(6)
C(4)-Zr(1)-C(8)	74.54(6)	C(22)-O(1)-Zr(1)	171.69(9)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(9)$	81.66(5)	C(11)-O(2)-Zr(1)	170.17(9)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(9)$	126.90(5)	C(2)-C(1)-C(5)	107.46(15)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(9)$	145.16(6)	C(2)-C(1)-Zr(1)	75.26(9)
C(5)-Zr(1)-C(9)	134.29(6)	C(5)-C(1)-Zr(1)	74.18(9)
C(3)-Zr(1)-C(9)	93.16(6)	C(1)-C(2)-C(3)	108.45(15)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(9)$	114.91(6)	C(1)-C(2)-Zr(1)	73.01(9)
C(4)-Zr(1)-C(9)	103.25(6)	C(3)-C(2)-Zr(1)	74.14(9)
C(8)-Zr(1)-C(9)	31.19(6)	C(2)-C(3)-C(4)	107.73(15)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(7)$	133.05(5)	C(2)-C(3)-Zr(1)	74.25(9)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(7)$	100.79(5)	C(4)-C(3)-Zr(1)	74.34(10)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(7)$	126.65(6)	C(5)-C(4)-C(3)	107.75(16)
C(5)- $Zr(1)$ - $C(7)$	95.58(6)	C(5)-C(4)-Zr(1)	73.13(10)
C(3)-Zr(1)-C(7)	92.73(6)	C(3)-C(4)-Zr(1)	73.86(10)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(7)$	124.00(6)	C(4)-C(5)-C(1)	108.57(15)
C(4)- $Zr(1)$ - $C(7)$	76.28(6)	C(4)-C(5)-Zr(1)	75.33(9)
C(8)-Zr(1)-C(7)	31.58(6)	C(1)-C(5)-Zr(1)	73.76(9)
C(9)-Zr(1)-C(7)	52.03(6)	C(10)-C(6)-C(7)	108.20(17)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(10)$	85.30(5)	C(10)-C(6)-Zr(1)	73.70(9)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(10)$	95.28(5)	C(7)-C(6)-Zr(1)	73.23(9)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(10)$	176.78(6)	C(6)-C(7)-C(8)	107.66(17)
C(5)- $Zr(1)$ - $C(10)$	147.24(6)	C(6)-C(7)-Zr(1)	75.46(10)
C(3)-Zr(1)-C(10)	124.05(6)	C(8)-C(7)-Zr(1)	74.13(10)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(10)$	145.54(6)	C(9)-C(8)-C(7)	108.43(17)
C(4)- $Zr(1)$ - $C(10)$	124.91(6)	C(9)-C(8)-Zr(1)	74.45(10)
C(8)-Zr(1)-C(10)	51.93(6)	C(7)-C(8)-Zr(1)	74.29(10)
C(9)- $Zr(1)$ - $C(10)$	31.68(6)	C(8)-C(9)-C(10)	107.97(17)
C(7)- $Zr(1)$ - $C(10)$	51.97(6)	C(8)-C(9)-Zr(1)	74.36(10)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(6)$	115.24(5)	C(10)-C(9)-Zr(1)	74.59(9)
O(2)- $Zr(1)$ - $C(6)$	81.07(5)	C(6)-C(10)-C(9)	107.71(18)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(6)$	149.40(6)	C(6)-C(10)-Zr(1)	75.14(9)
C(5)- $Zr(1)$ - $C(6)$	118.11(6)	C(9)-C(10)-Zr(1)	73.73(9)
C(3)- $Zr(1)$ - $C(6)$	123.36(6)	O(2)-C(11)-C(14)	107.34(12)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(6)$	154.96(6)	O(2)-C(11)-C(12)	105.90(12)

C(14)-C(11)-C(12)	109.30(12)	C(32)-C(27)-C(28)	116.21(14)
O(2)-C(11)-C(16)	107.17(11)	C(32)-C(27)-C(16)	122.31(13)
C(14)-C(11)-C(16)	113.15(12)	C(28)-C(27)-C(16)	121.13(13)
C(12)-C(11)-C(16)	113.52(12)	C(29)-C(28)-C(27)	121.82(15)
C(13)-C(12)-C(11)	121.07(14)	C(28)-C(29)-C(30)	121.40(15)
C(15)-C(14)-C(11)	114.71(14)	C(31)-C(30)-C(29)	117.21(15)
C(17)-C(16)-C(27)	111.09(12)	C(31)-C(30)-C(33)	121.49(17)
C(17)-C(16)-C(34)	106.07(11)	C(29)-C(30)-C(33)	121.29(16)
C(27)-C(16)-C(34)	106.99(12)	C(30)-C(31)-C(32)	121.50(15)
C(17)-C(16)-C(11)	106.43(11)	C(31)-C(32)-C(27)	121.82(14)
C(27)-C(16)-C(11)	112.62(12)	C(39)-C(34)-C(35)	116.70(14)
C(34)-C(16)-C(11)	113.50(12)	C(39)-C(34)-C(16)	122.22(14)
C(18)-C(17)-C(21)	107.08(12)	C(35)-C(34)-C(16)	120.75(14)
C(18)-C(17)-C(16)	126.74(13)	C(36)-C(35)-C(34)	121.40(17)
C(21)-C(17)-C(16)	125.99(13)	C(35)-C(36)-C(37)	121.48(17)
C(17)-C(18)-C(19)	110.91(13)	C(38)-C(37)-C(36)	117.23(15)
C(20)-C(19)-C(18)	101.79(12)	C(38)-C(37)-C(40)	121.52(19)
C(20)-C(19)-C(22)	113.72(13)	C(36)-C(37)-C(40)	121.24(18)
C(18)-C(19)-C(22)	110.64(12)	C(37)-C(38)-C(39)	121.51(17)
C(21)-C(20)-C(19)	109.98(13)	C(38)-C(39)-C(34)	121.67(16)
C(20)-C(21)-C(17)	109.85(14)	C(46)-C(41)-C(42)	120.2(2)
O(1)-C(22)-C(23)	107.85(12)	C(41)-C(42)-C(43)	118.7(3)
O(1)-C(22)-C(25)	109.35(12)	C(44)-C(43)-C(42)	120.9(3)
C(23)-C(22)-C(25)	111.76(12)	C(43)-C(44)-C(45)	119.5(3)
O(1)-C(22)-C(19)	107.71(11)	C(44)-C(45)-C(46)	120.1(3)
C(23)-C(22)-C(19)	110.91(13)	C(41)-C(46)-C(45)	120.6(3)
C(25)-C(22)-C(19)	109.16(13)	C(48)-C(47)-C(49)#1	120.6(3)
C(24)-C(23)-C(22)	116.50(15)	C(47)-C(48)-C(49)	120.2(3)
C(26)-C(25)-C(22)	114.64(15)	C(48)-C(49)-C(47)#1	119.2(3)

Zur Nummerierung s. Abb. 49, S. 51.

#1: Durch Symmetrieoperation erzeugte äquivalente Atome #1 –x, -y+1, -z

Kristalldaten und Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 41



Kristallsystem	triklin
Kristallabmessungen	0.41 x 0.24 x 0.09
Raumgruppe	P 1
a (Å)	9.9402(4)
b (Å)	14.8643(6)
c (Å)	17.7839(6)
α (°)	106.199(4)
β(°)	91.976(5)
γ(°)	96.653(5)
$V(\text{Å}^3)$	2500.18(17)
Summenformel	$C_{56}H_{78}O_2Zr_2$
Molmasse (g mol ⁻¹)	965.62
Z	2
Berechnete Dichte (g cm ⁻³)	1.283
Temperatur (K)	193(2)
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	0.456
F (000)	1020
Anzahl gemessener Reflexe	30698
Messbereich (°)	2.12 bis 25.95
Absorptionskorrektur	keine
Anzahl unabhängiger Reflexe i. d. Verfeinerung	6863 mit $I > 2\sigma(I)$
Parameterzahl	429
R1 $[I > 2\sigma(I)]$	0.0506
$wR2 [I > 2\sigma (I)]$	0.1379
GOF	1.028

Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äqivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Å 2 x 10^3) für **41**.

	X	у	Z	U(eq)
Zr(1)	5355(1)	12727(1)	1890(1)	22(1)
Zr(2)	1766(1)	8006(1)	3142(1)	21(1)
O(1)	5841(3)	11487(2)	1844(2)	27(1)
O(2)	3328(3)	8833(2)	2991(2)	31(1)
C(1)	2784(4)	12159(3)	1553(3)	33(1)
C(2)	3478(4)	11639(3)	930(3)	30(1)
C(3)	4126(4)	12258(3)	545(3)	33(1)
C(4)	3738(5)	13174(3)	905(3)	38(1)
C(5)	2938(5)	13115(3)	1527(3)	38(1)
C(6)	1927(5)	11736(4)	2076(3)	44(1)
C(7)	3443(5)	10590(3)	685(3)	37(1)
C(8)	4863(5)	11965(4)	-184(3)	43(1)
C(9)	3868(7)	14004(4)	564(4)	62(2)
C(10)	2144(6)	13869(4)	1968(4)	59(2)
C(11)	7148(5)	14007(3)	2801(3)	40(1)
C(12)	7829(4)	13227(3)	2454(3)	35(1)
C(13)	7835(4)	13119(3)	1641(3)	35(1)
C(14)	7166(5)	13836(3)	1474(3)	39(1)
C(15)	6720(5)	14385(3)	2194(3)	43(1)
C(16)	7156(6)	14454(4)	3666(3)	61(2)
C(17)	8492(5)	12674(4)	2902(4)	53(1)
C(18)	8528(5)	12425(4)	1047(3)	46(1)
C(19)	7263(7)	14110(4)	732(4)	57(2)
C(20)	6091(7)	15270(4)	2323(4)	68(2)
C(21)	4561(4)	13038(3)	3120(3)	30(1)
C(22)	4000(6)	13843(4)	3523(3)	46(1)
C(23)	3578(6)	13981(4)	4276(3)	54(1)
C(24)	3703(5)	13322(4)	4670(3)	45(1)
C(25)	4270(5)	12521(3)	4300(3)	39(1)
C(26)	4690(4)	12387(3)	3550(3)	31(1)
C(27)	6510(4)	10685(3)	1709(3)	31(1)
C(28)	6276(4)	10161(3)	2321(3)	29(1)
C(29)	4805(4)	9757(3)	2344(3)	27(1)

	X	у	Z	U(eq)
C(30)	4642(4)	9293(3)	2997(3)	32(1)
C(31A)	1019(4)	6124(3)	2577(3)	30(2)
C(32A)	1871(5)	6286(3)	3263(3)	30(2)
C(33A)	3164(5)	6683(3)	3128(3)	34(2)
C(34A)	3111(5)	6766(3)	2358(3)	29(4)
C(35A)	1785(4)	6421(3)	2018(3)	17(2)
C(36A)	-445(7)	5709(5)	2462(4)	56(3)
C(37A)	1473(7)	6074(6)	4006(4)	87(4)
C(38A)	4382(7)	6967(5)	3701(4)	52(3)
C(39A)	4261(7)	7154(6)	1970(4)	90(5)
C(40A)	1278(7)	6377(5)	1204(4)	72(4)
C(31B)	1396(4)	6150(3)	2834(3)	31(2)
C(32B)	2452(4)	6505(3)	3428(2)	27(2)
C(33B)	3570(4)	6886(3)	3099(2)	25(2)
C(34B)	3205(4)	6766(3)	2302(2)	30(4)
C(35B)	1861(4)	6311(3)	2138(2)	47(3)
C(36B)	20(6)	5683(4)	2926(4)	46(2)
C(37B)	2396(6)	6482(5)	4262(3)	103(6)
C(38B)	4911(5)	7339(4)	3523(3)	32(2)
C(39B)	4089(5)	7070(4)	1730(3)	23(2)
C(40B)	1066(6)	6046(4)	1361(3)	37(2)
C(41A)	443(4)	8195(3)	4438(3)	33(2)
C(42A)	1634(4)	8852(3)	4622(3)	27(2)
C(43A)	1510(4)	9533(3)	4216(3)	29(2)
C(44A)	242(4)	9296(3)	3780(3)	32(2)
C(45A)	-417(4)	8470(3)	3918(3)	32(2)
C(46A)	144(7)	7354(5)	4741(4)	70(3)
C(47A)	2823(6)	8832(5)	5156(4)	57(3)
C(48A)	2544(6)	10362(4)	4242(4)	61(3)
C(49A)	-308(7)	9829(5)	3263(4)	71(4)
C(50A)	-1792(7)	7970(5)	3571(5)	67(3)
C(41B)	-27(4)	8293(3)	4210(3)	28(2)
C(42B)	1258(5)	8439(3)	4613(3)	34(2)
C(43B)	2006(4)	9235(3)	4477(3)	34(2)
C(44B)	1183(4)	9581(3)	3991(3)	34(2)
C(45B)	-74(4)	8999(3)	3826(3)	28(2)
C(46B)	-1147(7)	7523(5)	4194(5)	71(4)

X	У	Z	U(eq)
1745(7)	7852(5)	5099(5)	95(5)
3427(7)	9642(5)	4794(5)	67(3)
1575(7)	10420(5)	3700(5)	67(3)
-1252(7)	9110(5)	3329(5)	94(5)
435(4)	8104(3)	2098(3)	36(1)
952(5)	8675(3)	1636(3)	42(1)
220(6)	8755(5)	987(4)	61(2)
-1060(7)	8256(5)	759(4)	71(2)
-1598(6)	7703(5)	1193(4)	67(2)
-868(5)	7621(4)	1850(3)	48(1)
	1745(7) 3427(7) 1575(7) -1252(7) 435(4) 952(5) 220(6) -1060(7) -1598(6)	1745(7) 7852(5) 3427(7) 9642(5) 1575(7) 10420(5) -1252(7) 9110(5) 435(4) 8104(3) 952(5) 8675(3) 220(6) 8755(5) -1060(7) 8256(5) -1598(6) 7703(5)	1745(7) 7852(5) 5099(5) 3427(7) 9642(5) 4794(5) 1575(7) 10420(5) 3700(5) -1252(7) 9110(5) 3329(5) 435(4) 8104(3) 2098(3) 952(5) 8675(3) 1636(3) 220(6) 8755(5) 987(4) -1060(7) 8256(5) 759(4) -1598(6) 7703(5) 1193(4)

Zur Nummerierung s. Abb. 61, S. 74.

Bindungslängen [Å] von **41**.

Zr(1)-O(1)	1.940(3)	Zr(2)-C(32B)	2.580(4)
Zr(1)-C(21)	2.294(4)	Zr(2)-C(42A)	2.597(4)
Zr(1)-C(3)	2.524(4)	Zr(2)-C(42B)	2.595(5)
Zr(1)-C(13)	2.550(4)	Zr(2)-C(45B)	2.603(5)
Zr(1)-C(2)	2.560(4)	O(1)- $C(27)$	1.398(5)
Zr(1)-C(14)	2.567(4)	O(2)-C(30)	1.401(5)
Zr(1)-C(12)	2.569(4)	C(1)-C(2)	1.414(6)
Zr(1)-C(15)	2.577(4)	C(1)-C(5)	1.424(6)
Zr(1)-C(11)	2.591(4)	C(1)-C(6)	1.497(7)
Zr(1)- $C(1)$	2.592(4)	C(2)-C(3)	1.405(6)
Zr(1)-C(4)	2.607(5)	C(2)-C(7)	1.494(6)
Zr(1)-C(5)	2.635(4)	C(3)-C(4)	1.438(6)
Zr(2)-O(2)	1.941(3)	C(3)-C(8)	1.494(7)
Zr(2)-C(51)	2.291(4)	C(4)-C(5)	1.401(7)
Zr(2)-C(34A)	2.528(5)	C(4)-C(9)	1.514(7)
Zr(2)-C(33A)	2.531(5)	C(5)-C(10)	1.500(6)
Zr(2)-C(43B)	2.544(5)	C(11)- $C(12)$	1.412(7)
Zr(2)-C(44B)	2.549(5)	C(11)- $C(15)$	1.422(8)
Zr(2)-C(43A)	2.571(4)	C(11)- $C(16)$	1.495(7)
Zr(2)-C(33B)	2.573(4)	C(12)- $C(13)$	1.411(7)

C(12)- $C(17)$	1.482(7)	C(33B)-C(38B)	1.496(2)
C(13)-C(14)	1.412(7)	C(34B)-C(35B)	1.407(2)
C(13)-C(18)	1.503(6)	C(34B)-C(39B)	1.496(2)
C(14)-C(15)	1.429(7)	C(35B)-C(40B)	1.496(2)
C(14)-C(19)	1.488(7)	C(41A)-C(42A)	1.411(3)
C(15)-C(20)	1.486(7)	C(41A)-C(45A)	1.411(3)
C(21)- $C(22)$	1.400(6)	C(41A)-C(46A)	1.499(3)
C(21)-C(26)	1.404(6)	C(42A)-C(43A)	1.411(3)
C(22)- $C(23)$	1.385(8)	C(42A)-C(47A)	1.499(3)
C(23)-C(24)	1.367(8)	C(43A)-C(44A)	1.411(3)
C(24)-C(25)	1.383(7)	C(43A)-C(48A)	1.499(3)
C(25)-C(26)	1.380(7)	C(44A)-C(45A)	1.411(3)
C(27)-C(28)	1.514(6)	C(44A)-C(49A)	1.499(3)
C(28)-C(29)	1.521(5)	C(45A)-C(50A)	1.499(3)
C(29)-C(30)	1.512(6)	C(41B)-C(42B)	1.406(3)
C(31A)-C(32A)	1.408(3)	C(41B)-C(45B)	1.406(3)
C(31A)-C(35A)	1.408(3)	C(41B)-C(46B)	1.495(3)
C(31A)-C(36A)	1.497(3)	C(42B)-C(43B)	1.406(3)
C(32A)-C(33A)	1.408(3)	C(42B)-C(47B)	1.495(3)
C(32A)-C(37A)	1.497(3)	C(43B)-C(44B)	1.406(3)
C(33A)-C(34A)	1.408(3)	C(43B)-C(48B)	1.495(3)
C(33A)-C(38A)	1.497(3)	C(44B)-C(45B)	1.406(3)
C(34A)-C(35A)	1.408(3)	C(44B)-C(49B)	1.495(3)
C(34A)-C(39A)	1.497(3)	C(45B)-C(50B)	1.495(3)
C(35A)-C(40A)	1.497(3)	C(51)-C(56)	1.398(7)
C(31B)-C(32B)	1.407(2)	C(51)-C(52)	1.407(7)
C(31B)-C(35B)	1.407(2)	C(52)-C(53)	1.383(7)
C(31B)-C(36B)	1.496(2)	C(53)-C(54)	1.382(9)
C(32B)-C(33B)	1.407(2)	C(54)-C(55)	1.356(10)
C(32B)-C(37B)	1.496(2)	C(55)-C(56)	1.396(8)
C(33B)-C(34B)	1.407(2)		

Zur Nummerierung s. Abb. 61, S. 74.

Bindungswinkel [°] von 41.

O(1)-Zr(1)-C(21)	96.59(14)	O(1)- $Zr(1)$ - $C(1)$	95.17(13)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(3)$	96.34(13)	C(21)- $Zr(1)$ - $C(1)$	78.87(15)
C(21)- $Zr(1)$ - $C(3)$	131.37(15)	C(3)-Zr(1)-C(1)	53.38(15)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(13)$	84.84(13)	C(13)- $Zr(1)$ - $C(1)$	157.62(15)
C(21)- $Zr(1)$ - $C(13)$	123.43(15)	C(2)- $Zr(1)$ - $C(1)$	31.86(14)
C(3)-Zr(1)-C(13)	104.30(15)	C(14)-Zr(1)-C(1)	136.32(16)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(2)$	78.15(12)	C(12)- $Zr(1)$ - $C(1)$	169.89(15)
C(21)- $Zr(1)$ - $C(2)$	107.38(15)	C(15)- $Zr(1)$ - $C(1)$	131.15(16)
C(3)-Zr(1)-C(2)	32.09(14)	C(11)- $Zr(1)$ - $C(1)$	145.18(15)
C(13)- $Zr(1)$ - $C(2)$	127.86(14)	O(1)- $Zr(1)$ - $C(4)$	127.81(13)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(14)$	115.50(14)	C(21)- $Zr(1)$ - $C(4)$	111.71(16)
C(21)- $Zr(1)$ - $C(14)$	123.96(15)	C(3)-Zr(1)-C(4)	32.50(14)
C(3)-Zr(1)-C(14)	91.12(16)	C(13)-Zr(1)-C(4)	111.07(16)
C(13)- $Zr(1)$ - $C(14)$	32.04(16)	C(2)- $Zr(1)$ - $C(4)$	52.35(14)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(14)$	122.80(16)	C(14)-Zr(1)-C(4)	84.19(17)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(12)$	81.43(13)	C(12)- $Zr(1)$ - $C(4)$	136.88(16)
C(21)- $Zr(1)$ - $C(12)$	92.02(15)	C(15)-Zr(1)-C(4)	89.33(17)
C(3)- $Zr(1)$ - $C(12)$	136.26(15)	C(11)- $Zr(1)$ - $C(4)$	120.16(16)
C(13)- $Zr(1)$ - $C(12)$	32.00(15)	C(1)- $Zr(1)$ - $C(4)$	52.13(15)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(12)$	153.17(14)	O(1)- $Zr(1)$ - $C(5)$	126.36(13)
C(14)- $Zr(1)$ - $C(12)$	52.92(16)	C(21)- $Zr(1)$ - $C(5)$	82.09(16)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(15)$	133.67(15)	C(3)-Zr(1)-C(5)	53.06(15)
C(21)- $Zr(1)$ - $C(15)$	92.48(15)	C(13)-Zr(1)-C(5)	139.52(16)
C(3)- $Zr(1)$ - $C(15)$	110.99(16)	C(2)- $Zr(1)$ - $C(5)$	52.27(13)
C(13)- $Zr(1)$ - $C(15)$	53.17(15)	C(14)-Zr(1)-C(5)	108.66(17)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(15)$	140.96(16)	C(12)- $Zr(1)$ - $C(5)$	151.98(15)
C(14)- $Zr(1)$ - $C(15)$	32.27(15)	C(15)- $Zr(1)$ - $C(5)$	99.85(16)
C(12)- $Zr(1)$ - $C(15)$	52.84(17)	C(11)- $Zr(1)$ - $C(5)$	121.46(16)
O(1)- $Zr(1)$ - $C(11)$	109.16(15)	C(1)- $Zr(1)$ - $C(5)$	31.62(14)
C(21)- $Zr(1)$ - $C(11)$	74.03(15)	C(4)-Zr(1)-C(5)	31.00(16)
C(3)- $Zr(1)$ - $C(11)$	142.18(16)	O(2)- $Zr(2)$ - $C(51)$	96.14(15)
C(13)- $Zr(1)$ - $C(11)$	52.93(15)	O(2)- $Zr(2)$ - $C(34A)$	81.17(14)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(11)$	172.49(15)	C(51)- $Zr(2)$ - $C(34A)$	96.24(16)
C(14)- $Zr(1)$ - $C(11)$	53.03(16)	O(2)- $Zr(2)$ - $C(33A)$	92.60(14)
C(12)- $Zr(1)$ - $C(11)$	31.76(16)	C(51)- $Zr(2)$ - $C(33A)$	125.10(15)
C(15)- $Zr(1)$ - $C(11)$	31.95(17)	C(34A)-Zr(2)-C(33A)	32.32(8)

O(2)-Zr(2)-C(43B)	80.51(14)	O(2)- $Zr(2)$ - $C(42B)$	110.13(13)
C(51)- $Zr(2)$ - $C(43B)$	123.40(15)	C(51)- $Zr(2)$ - $C(42B)$	128.16(16)
C(34A)-Zr(2)-C(43B)	137.70(14)	C(34A)-Zr(2)-C(42B)	130.56(14)
C(33A)-Zr(2)-C(43B)	111.50(14)	C(33A)-Zr(2)-C(42B)	98.24(14)
O(2)- $Zr(2)$ - $C(44B)$	80.61(13)	C(43B)-Zr(2)-C(42B)	31.75(7)
C(51)-Zr(2)-C(44B)	91.39(15)	C(44B)-Zr(2)-C(42B)	52.51(11)
C(34A)-Zr(2)-C(44B)	160.89(14)	C(43A)-Zr(2)-C(42B)	44.08(12)
C(33A)-Zr(2)-C(44B)	143.48(15)	C(33B)-Zr(2)-C(42B)	101.60(13)
C(43B)-Zr(2)-C(44B)	32.07(7)	C(32B)-Zr(2)-C(42B)	82.72(13)
O(2)- $Zr(2)$ - $C(43A)$	79.37(13)	C(42A)-Zr(2)-C(42B)	14.97(11)
C(51)- $Zr(2)$ - $C(43A)$	103.31(15)	O(2)- $Zr(2)$ - $C(45B)$	110.20(13)
C(34A)-Zr(2)-C(43A)	153.67(13)	C(51)- $Zr(2)$ - $C(45B)$	77.52(16)
C(33A)-Zr(2)-C(43A)	131.55(14)	C(34A)-Zr(2)-C(45B)	167.38(14)
C(43B)-Zr(2)-C(43A)	20.18(12)	C(33A)-Zr(2)-C(45B)	146.77(15)
C(44B)-Zr(2)-C(43A)	11.93(12)	C(43B)-Zr(2)-C(45B)	52.47(12)
O(2)- $Zr(2)$ - $C(33B)$	81.68(12)	C(44B)-Zr(2)-C(45B)	31.66(8)
C(51)- $Zr(2)$ - $C(33B)$	126.51(15)	C(43A)-Zr(2)-C(45B)	38.54(12)
C(34A)-Zr(2)-C(33B)	30.36(15)	C(33B)-Zr(2)-C(45B)	153.05(14)
C(33A)-Zr(2)-C(33B)	10.92(12)	C(32B)-Zr(2)-C(45B)	126.12(14)
C(43B)-Zr(2)-C(33B)	109.01(13)	C(42A)-Zr(2)-C(45B)	51.08(12)
C(44B)-Zr(2)-C(33B)	139.57(13)	C(42B)-Zr(2)-C(45B)	51.93(11)
C(43A)-Zr(2)-C(33B)	128.12(13)	C(27)-O(1)-Zr(1)	163.5(3)
O(2)- $Zr(2)$ - $C(32B)$	112.06(13)	C(30)-O(2)-Zr(2)	164.2(3)
C(51)-Zr(2)-C(32B)	127.94(15)	C(2)-C(1)-C(5)	107.5(4)
C(34A)-Zr(2)-C(32B)	49.85(14)	C(2)-C(1)-C(6)	124.7(4)
C(33A)-Zr(2)-C(32B)	21.58(13)	C(5)-C(1)-C(6)	127.5(4)
C(43B)-Zr(2)-C(32B)	104.40(14)	C(2)-C(1)-Zr(1)	72.8(2)
C(44B)-Zr(2)-C(32B)	134.42(14)	C(5)-C(1)-Zr(1)	75.8(2)
C(43A)-Zr(2)-C(32B)	123.74(13)	C(6)-C(1)-Zr(1)	122.1(3)
C(33B)-Zr(2)-C(32B)	31.69(6)	C(3)-C(2)-C(1)	109.2(4)
O(2)- $Zr(2)$ - $C(42A)$	95.96(13)	C(3)-C(2)-C(7)	125.4(4)
C(51)- $Zr(2)$ - $C(42A)$	128.20(15)	C(1)-C(2)-C(7)	125.3(4)
C(34A)-Zr(2)-C(42A)	135.38(14)	C(3)-C(2)-Zr(1)	72.5(2)
C(33A)-Zr(2)-C(42A)	104.37(13)	C(1)-C(2)-Zr(1)	75.3(2)
C(43B)-Zr(2)-C(42A)	16.81(11)	C(7)-C(2)-Zr(1)	121.8(3)
C(44B)-Zr(2)-C(42A)	41.92(12)	C(2)-C(3)-C(4)	106.6(4)
C(43A)-Zr(2)-C(42A)	31.67(7)	C(2)-C(3)-C(8)	125.2(4)
C(33B)-Zr(2)-C(42A)	105.02(12)	C(4)-C(3)-C(8)	127.4(4)
C(32B)-Zr(2)-C(42A)	92.51(13)	C(2)-C(3)-Zr(1)	75.4(3)

C(4)-C(3)-Zr(1)	76.9(3)	C(11)-C(15)-C(20) 124.8(5)
C(8)-C(3)-Zr(1)	121.5(3)	C(14)-C(15)-C(20) 127.0(5)
C(5)-C(4)-C(3)	108.7(4)	C(11)- $C(15)$ - $Zr(1)$ 74.6(2)
C(5)-C(4)-C(9)	124.0(5)	C(14)-C(15)-Zr(1) 73.5(2)
C(3)-C(4)-C(9)	125.9(5)	C(20)- $C(15)$ - $Zr(1)$ 123.9(4)
C(5)-C(4)-Zr(1)	75.6(3)	C(22)-C(21)-C(26) 114.4(4)
C(3)-C(4)-Zr(1)	70.6(2)	C(22)- $C(21)$ - $Zr(1)$ 127.2(4)
C(9)-C(4)-Zr(1)	130.9(4)	C(26)-C(21)-Zr(1) 118.4(3)
C(4)-C(5)-C(1)	107.9(4)	C(23)-C(22)-C(21) 123.1(5)
C(4)-C(5)-C(10)	125.3(5)	C(24)-C(23)-C(22) 120.6(5)
C(1)-C(5)-C(10)	125.6(5)	C(23)-C(24)-C(25) 118.4(5)
C(4)-C(5)-Zr(1)	73.4(3)	C(26)-C(25)-C(24) 120.7(5)
C(1)-C(5)-Zr(1)	72.5(2)	C(25)-C(26)-C(21) 122.7(4)
C(10)-C(5)-Zr(1)	129.7(4)	O(1)-C(27)-C(28) 112.8(3)
C(12)-C(11)-C(15)	107.8(4)	C(27)-C(28)-C(29) 114.4(3)
C(12)-C(11)-C(16)	124.3(5)	C(30)-C(29)-C(28) 111.2(3)
C(15)-C(11)-C(16)	126.8(5)	O(2)-C(30)-C(29) 112.9(3)
C(12)-C(11)-Zr(1)	73.2(2)	C(32A)-C(31A)-C(35A) 108.0
C(15)-C(11)-Zr(1)	73.5(3)	C(32A)-C(31A)-C(36A) 126.0
C(16)-C(11)-Zr(1)	128.7(3)	C(35A)-C(31A)-C(36A) 126.0
C(13)-C(12)-C(11)	108.5(4)	C(32A)-C(31A)-Zr(2) 72.31(14)
C(13)-C(12)-C(17)	127.3(5)	C(35A)-C(31A)-Zr(2) 72.13(16)
C(11)-C(12)-C(17)	124.1(5)	C(36A)-C(31A)-Zr(2) 121.30(14)
C(13)-C(12)-Zr(1)	73.3(2)	C(33A)-C(32A)-C(31A) 108.0
C(11)-C(12)-Zr(1)	75.0(3)	C(33A)-C(32A)-C(37A) 126.0
C(17)-C(12)-Zr(1)	121.0(3)	C(31A)-C(32A)-C(37A) 126.0
C(12)-C(13)-C(14)	108.3(4)	C(33A)-C(32A)-Zr(2) 70.06(16)
C(12)-C(13)-C(18)	127.2(5)	C(31A)-C(32A)-Zr(2) 77.12(14)
C(14)-C(13)-C(18)	124.3(5)	C(37A)-C(32A)-Zr(2) 118.67(16)
C(12)-C(13)-Zr(1)	74.7(2)	C(32A)-C(33A)-C(34A) 108.0
C(14)-C(13)-Zr(1)	74.7(3)	C(32A)-C(33A)-C(38A) 126.0
C(18)-C(13)-Zr(1)	120.7(3)	C(34A)-C(33A)-C(38A) 126.0
C(13)-C(14)-C(15)	107.7(5)	C(32A)-C(33A)-Zr(2) 78.41(17)
C(13)-C(14)-C(19)	124.0(5)	C(34A)-C(33A)-Zr(2) 73.73(17)
C(15)-C(14)-C(19)	126.3(5)	C(38A)-C(33A)-Zr(2) 114.15(14)
C(13)-C(14)-Zr(1)	73.3(2)	C(35A)-C(34A)-C(33A) 108.0
C(15)-C(14)-Zr(1)	74.2(2)	C(35A)-C(34A)-C(39A) 126.0
C(19)-C(14)-Zr(1)	130.7(4)	C(33A)-C(34A)-C(39A) 126.0
C(11)-C(15)-C(14)	107.7(4)	C(35A)-C(34A)-Zr(2) 78.33(15)

C(33A)-C(34A)-Zr(2) 73.95(16)	C(42A)-C(41A)-C(46A) 126.0
C(39A)-C(34A)-Zr(2) 114.04(17)	C(45A)-C(41A)-C(46A) 126.0
C(34A)-C(35A)-C(31A) 108.0	C(42A)-C(41A)-Zr(2) 72.14(15)
C(34A)-C(35A)-C(40A) 126.0	C(45A)-C(41A)-Zr(2) 75.07(15)
C(31A)-C(35A)-C(40A) 126.0	C(46A)-C(41A)-Zr(2) 118.70(15)
C(34A)-C(35A)-Zr(2) 70.09(15)	C(41A)-C(42A)-C(43A) 108.0
C(31A)-C(35A)-Zr(2) 77.27(17)	C(41A)-C(42A)-C(47A) 126.0
C(40A)-C(35A)-Zr(2) 118.49(15)	C(43A)-C(42A)-C(47A) 126.0
C(32B)-C(31B)-C(35B) 108.0	C(41A)-C(42A)-Zr(2) 76.73(15)
C(32B)-C(31B)-C(36B) 126.0	C(43A)-C(42A)-Zr(2) 73.17(16)
C(35B)-C(31B)-C(36B) 126.0	C(47A)-C(42A)-Zr(2) 116.20(15)
C(32B)-C(31B)-Zr(2) 72.15(13)	C(44A)-C(43A)-C(42A) 108.0
C(35B)-C(31B)-Zr(2) 75.67(13)	C(44A)-C(43A)-C(48A) 126.0
C(36B)-C(31B)-Zr(2) 118.11(12)	C(42A)-C(43A)-C(48A) 126.0
C(31B)-C(32B)-C(33B) 108.0	C(44A)-C(43A)-Zr(2) 75.94(16)
C(31B)-C(32B)-C(37B) 126.0	C(42A)-C(43A)-Zr(2) 75.16(16)
C(33B)-C(32B)-C(37B) 126.0	C(48A)-C(43A)-Zr(2) 115.13(15)
C(31B)-C(32B)-Zr(2) 76.58(13)	C(43A)-C(44A)-C(45A) 108.0
C(33B)-C(32B)-Zr(2) 73.87(12)	C(43A)-C(44A)-C(49A) 126.0
C(37B)-C(32B)-Zr(2) 115.71(13)	C(45A)-C(44A)-C(49A) 126.0
C(34B)-C(33B)-C(32B) 108.0	C(43A)-C(44A)-Zr(2) 72.51(15)
C(34B)-C(33B)-C(38B) 126.0	C(45A)-C(44A)-Zr(2) 76.53(15)
C(32B)-C(33B)-C(38B) 126.0	C(49A)-C(44A)-Zr(2) 116.98(15)
C(34B)-C(33B)-Zr(2) 76.35(14)	C(44A)-C(45A)-C(41A) 108.0
C(32B)-C(33B)-Zr(2) 74.44(13)	C(44A)-C(45A)-C(50A) 126.0
C(38B)-C(33B)-Zr(2) 115.40(12)	C(41A)-C(45A)-C(50A) 126.0
C(33B)-C(34B)-C(35B) 108.0	C(44A)-C(45A)-Zr(2) 72.51(15)
C(33B)-C(34B)-C(39B) 126.0	C(41A)-C(45A)-Zr(2) 74.20(15)
C(35B)-C(34B)-C(39B) 126.0	C(50A)-C(45A)-Zr(2) 119.17(14)
C(33B)-C(34B)-Zr(2) 72.26(13)	C(42B)-C(41B)-C(45B) 108.0
C(35B)-C(34B)-Zr(2) 76.10(12)	C(42B)-C(41B)-C(46B) 126.0
C(39B)-C(34B)-Zr(2) 117.62(13)	C(45B)-C(41B)-C(46B) 126.0
C(34B)-C(35B)-C(31B) 108.0	C(42B)-C(41B)-Zr(2) 72.97(16)
C(34B)-C(35B)-C(40B) 126.0	C(45B)-C(41B)-Zr(2) 73.32(17)
C(31B)-C(35B)-C(40B) 126.0	C(46B)-C(41B)-Zr(2) 119.56(15)
C(34B)-C(35B)-Zr(2) 73.05(12)	C(41B)-C(42B)-C(43B) 108.0
C(31B)-C(35B)-Zr(2) 73.54(13)	C(41B)-C(42B)-C(47B) 126.0
C(40B)-C(35B)-Zr(2) 119.27(13)	C(43B)-C(42B)-C(47B) 126.0
C(42A)-C(41A)-C(45A) 108.0	C(41B)-C(42B)-Zr(2) 75.81(16)

C(43B)-C(42B)-Zr(2) 72.12(16)	C(44B)-C(45B)-C(41B) 108.0
C(47B)-C(42B)-Zr(2) 118.02(16)	C(44B)-C(45B)-C(50B) 126.0
C(42B)-C(43B)-C(44B) 108.0	C(41B)-C(45B)-C(50B) 126.0
C(42B)-C(43B)-C(48B) 126.0	C(44B)-C(45B)-Zr(2) 72.04(16)
C(44B)-C(43B)-C(48B) 126.0	C(41B)-C(45B)-Zr(2) 75.51(16)
C(42B)-C(43B)-Zr(2) 76.13(16)	C(50B)-C(45B)-Zr(2) 118.36(16)
C(44B)-C(43B)-Zr(2) 74.17(17)	C(56)-C(51)-C(52) 115.0(4)
C(48B)-C(43B)-Zr(2) 115.85(16)	C(56)-C(51)-Zr(2) 125.9(4)
C(45B)-C(44B)-C(43B) 108.0	C(52)-C(51)-Zr(2) 119.0(3)
C(45B)-C(44B)-C(49B) 126.0	C(53)-C(52)-C(51) 122.3(5)
C(43B)-C(44B)-C(49B) 126.0	C(54)-C(53)-C(52) 120.6(6)
C(45B)-C(44B)-Zr(2) 76.29(16)	C(55)-C(54)-C(53) 118.8(6)
C(43B)-C(44B)-Zr(2) 73.77(17)	C(54)-C(55)-C(56) 120.9(5)
C(49B)-C(44B)-Zr(2) 116.06(16)	C(55)-C(56)-C(51) 122.3(5)

Zur Nummerierung s. Abb. 61, S. 74.

Kristalldaten und Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 43.

Ph
$$CH(CH_3)_2$$
 C_6F_5 C_6F_5 C_6F_5 C_6F_5 C_6F_5

Kristallsystem	orthorhombisch
Kristallabmessungen	0.50 x 0.41 x 0.02
Raumgruppe	Pbca
a (Å)	25.4346(17)
b (Å)	19.0433(14)
c (Å)	14.2998(17)
α, β, γ (°)	90
$V(\mathring{\mathbf{A}}^3)$	6926.2(11)
Summenformel	$C_{36}H_{20}BF_{20}N$
Molmasse (g mol ⁻¹)	857.34
Z	8
Berechnete Dichte (g cm ⁻³)	1.644
Temperatur (K)	193(2)
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	0.171
F (000)	3424
Anzahl gemessener Reflexe	49346
Messbereich (°)	1.95 bis 26.11
Absorptionskorrektur	keine
Anzahl unabhängiger Reflexe i. d. Verfeinerung	1373 mit $I > 2\sigma(I)$
Parameterzahl	511
R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0761
$wR2 [I > 2\sigma (I)]$	0.1472
GOF	0.746

Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äqivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Å 2 x 10^3) für **43**.

	X	у	Z	U(eq)
N(1)	1322(4)	1788(6)	2253(8)	82(4)
C(1)	1399(6)	1579(7)	1286(8)	69(4)
C(1)	1729(4)	2091(7)	700(8)	63(4)
C(3)	1535(4)	823(7)	1057(9)	70(4)
C(4)	1021(5)	1253(7)	2877(10)	78(4)
C(5)	421(5)	1323(7)	2689(9)	80(4)
C(6)	1124(5)	1435(11)	3907(10)	128(8)
C(7)	1223(3)	2526(4)	2424(6)	55(3)
C(8)	819(3)	2900(4)	1999(5)	60(3)
C(9)	778(3)	3620(4)	2135(5)	63(4)
C(10)	1141(3)	3967(4)	2697(6)	67(4)
C(11)	1545(3)	3593(5)	3122(5)	71(4)
C(12)	1586(2)	2873(5)	2986(5)	68(4)
B(1)	3663(4)	1817(7)	7686(8)	35(3)
F(1)	2655(2)	2706(3)	7477(4)	47(2)
F(2)	2503(2)	3966(3)	8145(4)	65(2)
F(3)	3313(3)	4688(4)	8970(5)	75(2)
F(4)	4281(3)	4063(4)	9110(5)	76(2)
F(5)	4436(2)	2754(4)	8499(4)	56(2)
F(6)	2822(2)	1677(3)	9023(4)	43(2)
F(7)	2861(2)	1150(3)	10746(4)	59(2)
F(8)	3789(2)	654(4)	11454(4)	60(2)
F(9)	4677(2)	687(4)	10387(4)	68(2)
F(10)	4650(2)	1236(4)	8661(4)	63(2)
F(11)	4133(2)	464(3)	7280(4)	48(2)
F(12)	4907(2)	147(4)	6114(5)	79(2)
F(13)	5398(3)	1197(4)	5093(4)	86(3)
F(14)	5078(2)	2553(4)	5319(4)	69(2)
F(15)	4317(2)	2871(4)	6506(4)	51(2)
F(16)	3011(2)	450(3)	7999(4)	45(2)
F(17)	2227(2)	13(3)	6940(4)	63(2)
F(18)	1960(2)	709(4)	5335(4)	70(2)
F(19)	2512(2)	1890(3)	4836(4)	47(2)

	X	у	Z	U(eq)
F(20)	3289(2)	2364(3)	5913(4)	47(2)
C(13)	3574(4)	2645(5)	7937(6)	32(2)
C(14)	3081(4)	3012(5)	7863(7)	39(3)
C(11)	2999(5)	3660(6)	8214(7)	49(3)
C(16)	3381(5)	4042(6)	8618(8)	49(3)
C(17)	3871(5)	3732(7)	8698(8)	57(3)
C(17)	3928(4)	3064(7)	8384(8)	50(3)
C(19)	3732(3)	1468(6)	8719(6)	34(3)
C(20)	3306(4)	1425(6)	9317(7)	40(3)
C(20)	3304(4)	1167(6)	10205(7)	45(3)
C(21)	3770(4)	913(6)	10592(6)	42(3)
C(23)	4205(4)	927(7)	10030(7)	50(3)
C(24)	4179(3)	1205(6)	9158(6)	41(3)
C(25)	4198(4)	1692(6)	6976(7)	36(2)
C(26)	4359(4)	1015(6)	6820(7)	38(3)
C(27)	4772(4)	825(8)	6200(8)	54(3)
C(28)	4994(4)	1362(8)	5718(8)	54(3)
C(29)	4854(4)	2017(7)	5814(7)	48(3)
C(30)	4441(3)	2178(6)	6448(7)	33(2)
C(31)	3176(3)	1456(5)	7031(7)	34(2)
C(32)	2918(4)	856(6)	7229(6)	39(3)
C(32)	2488(4)	607(5)	6673(7)	41(3)
C(34)	2376(4)	950(6)	5881(8)	43(3)
C(35)	2636(4)	1536(5)	5626(6)	37(3)
C(36)	3056(4)	1762(6)	6212(7)	39(3)

Zur Nummerierung s. Abb. 63, S. 77.

Bindungslängen [Å] von 43.

N(1)-C(7)	1.448(12)	C(4)-C(6)	1.536(19)
N(1)-C(1)	1.452(14)	C(4)-C(5)	1.557(17)
N(1)-C(4)	1.555(14)	C(7)-C(8)	1.3900
C(1)- $C(3)$	1.515(16)	C(7)-C(12)	1.3900
C(1)-C(2)	1.536(15)	C(8)-C(9)	1.3900

C(9)-C(10)	1.3900	F(20)-C(36)	1.359(11)
C(10)-C(11)	1.3900	C(13)-C(18)	1.363(14)
C(11)- $C(12)$	1.3900	C(13)-C(14)	1.439(14)
B(1)-C(19)	1.629(14)	C(14)-C(15)	1.348(14)
B(1)-C(13)	1.634(15)	C(15)-C(16)	1.343(15)
B(1)-C(31)	1.698(14)	C(16)-C(17)	1.386(16)
B(1)-C(25)	1.714(14)	C(17)-C(18)	1.356(16)
F(1)-C(14)	1.349(11)	C(19)-C(20)	1.383(12)
F(2)-C(15)	1.392(12)	C(19)-C(24)	1.392(13)
F(3)-C(16)	1.340(12)	C(20)- $C(21)$	1.361(13)
F(4)-C(17)	1.353(12)	C(21)- $C(22)$	1.394(13)
F(5)-C(18)	1.432(12)	C(22)- $C(23)$	1.369(13)
F(6)-C(20)	1.388(10)	C(23)- $C(24)$	1.357(13)
F(7)-C(21)	1.367(10)	C(25)-C(30)	1.346(13)
F(8)-C(22)	1.327(10)	C(25)-C(26)	1.372(13)
F(9)-C(23)	1.382(11)	C(26)-C(27)	1.421(14)
F(10)-C(24)	1.393(10)	C(27)- $C(28)$	1.357(16)
F(11)-C(26)	1.365(11)	C(28)- $C(29)$	1.303(16)
F(12)-C(27)	1.342(13)	C(29)-C(30)	1.422(14)
F(13)-C(28)	1.397(12)	C(31)-C(36)	1.343(13)
F(14)-C(29)	1.366(12)	C(31)-C(32)	1.347(13)
F(15)-C(30)	1.358(12)	C(32)-C(33)	1.433(13)
F(16)-C(32)	1.366(10)	C(33)-C(34)	1.338(13)
F(17)-C(33)	1.366(11)	C(34)-C(35)	1.346(13)
F(18)-C(34)	1.394(11)	C(35)-C(36)	1.426(13)
F(19)-C(35)	1.352(10)		

Zur Nummerierung s. Abb. 63, S. 77.

Bindungswinkel [°] von 43.

C(7)-N(1)-C(1)	116.8(10)	C(6)-C(4)-C(5)	108.3(10)
C(7)-N(1)-C(4)	117.0(8)	C(6)-C(4)-N(1)	108.6(12)
C(1)-N(1)-C(4)	115.6(11)	C(5)-C(4)-N(1)	109.1(11)
N(1)-C(1)-C(3)	119.8(11)	C(8)-C(7)-C(12)	120.0
N(1)-C(1)-C(2)	114.8(10)	C(8)-C(7)-N(1)	123.4(8)
C(3)-C(1)-C(2)	111.1(11)	C(12)-C(7)-N(1)	116.3(8)

C(9)-C(8)-C(7)	120.0	F(8)-C(22)-C(21)	122.0(9)
C(8)-C(9)-C(10)	120.0	C(23)-C(22)-C(21)	116.5(9)
C(9)-C(10)-C(11)	120.0	C(24)-C(23)-C(22)	120.6(10)
C(12)- $C(11)$ - $C(10)$	120.0	C(24)-C(23)-F(9)	120.7(9)
C(11)-C(12)-C(7)	120.0	C(22)-C(23)-F(9)	118.6(9)
C(19)-B(1)-C(13)	102.0(8)	C(23)-C(24)-C(19)	126.5(9)
C(19)-B(1)-C(31)	114.5(8)	C(23)-C(24)-F(10)	116.3(9)
C(13)-B(1)-C(31)	114.2(8)	C(19)-C(24)-F(10)	117.2(8)
C(19)-B(1)-C(25)	113.3(8)	C(30)-C(25)-C(26)	114.7(10)
C(13)-B(1)-C(25)	112.0(8)	C(30)-C(25)-B(1)	127.0(10)
C(31)-B(1)-C(25)	101.3(7)	C(26)-C(25)-B(1)	117.6(9)
C(18)-C(13)-C(14)	109.0(9)	F(11)-C(26)-C(25)	121.2(9)
C(18)-C(13)-B(1)	125.2(9)	F(11)-C(26)-C(27)	114.6(10)
C(14)-C(13)-B(1)	125.0(8)	C(25)-C(26)-C(27)	124.1(11)
C(15)-C(14)-F(1)	115.1(10)	F(12)-C(27)-C(28)	124.9(11)
C(15)-C(14)-C(13)	123.5(10)	F(12)-C(27)-C(26)	119.3(11)
F(1)-C(14)-C(13)	121.3(9)	C(28)-C(27)-C(26)	115.8(12)
C(16)-C(15)-C(14)	122.9(12)	C(29)-C(28)-C(27)	123.5(11)
C(16)-C(15)-F(2)	117.3(11)	C(29)-C(28)-F(13)	119.0(12)
C(14)-C(15)-F(2)	119.7(11)	C(27)-C(28)-F(13)	117.5(12)
F(3)-C(16)-C(15)	124.5(12)	C(28)-C(29)-F(14)	123.1(11)
F(3)-C(16)-C(17)	118.3(12)	C(28)-C(29)-C(30)	118.5(11)
C(15)-C(16)-C(17)	117.1(11)	F(14)-C(29)-C(30)	118.4(11)
F(4)-C(17)-C(18)	120.0(12)	C(25)-C(30)-F(15)	121.8(9)
F(4)-C(17)-C(16)	122.1(12)	C(25)-C(30)-C(29)	123.3(11)
C(18)-C(17)-C(16)	117.9(11)	F(15)-C(30)-C(29)	114.9(9)
C(17)-C(18)-C(13)	129.4(11)	C(36)-C(31)-C(32)	116.2(9)
C(17)-C(18)-F(5)	116.4(10)	C(36)-C(31)-B(1)	118.1(9)
C(13)-C(18)-F(5)	114.1(10)	C(32)-C(31)-B(1)	125.6(9)
C(20)-C(19)-C(24)	109.9(9)	C(31)-C(32)-F(16)	124.5(9)
C(20)-C(19)-B(1)	120.0(9)	C(31)-C(32)-C(33)	122.4(9)
C(24)-C(19)-B(1)	130.1(8)	F(16)-C(32)-C(33)	113.0(9)
C(21)-C(20)-C(19)	126.9(9)	C(34)-C(33)-F(17)	122.5(9)
C(21)-C(20)-F(6)	113.9(8)	C(34)-C(33)-C(32)	118.1(10)
C(19)-C(20)-F(6)	119.2(9)	F(17)-C(33)-C(32)	119.3(9)
C(20)-C(21)-F(7)	122.7(9)	C(33)-C(34)-C(35)	122.0(9)
C(20)-C(21)-C(22)	119.6(9)	C(33)-C(34)-F(18)	118.4(9)
F(7)-C(21)-C(22)	117.8(9)	C(35)-C(34)-F(18)	119.6(10)
F(8)-C(22)-C(23)	121.5(9)	C(34)-C(35)-F(19)	121.7(9)

Zur Nummerierung s. Abb. 63, S. 77.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Bernard Bahlmann

geb. am 10.08.1962 in Dinklage

ledig

Schulbildung:

1969 - 1973 Grundschule Dinklage

1973 - 1982 Gymnasium Lohne

Abitur: Mai 1982

Wehrdienst:

07/1982 - 09/1983 Grundwehrdienst in Delmenhorst

Hochschulausbildung:

10/1983 - 03/1984 RWTH Aachen

Studiengang: Diplom-Mathematik

04/1984 - 10/1994 Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Studiengang: Diplom-Chemie

Thema der Diplomarbeit: Untersuchungen zur

Reaktivität neutraler Eisen-Schwefel-Cluster

Abschluß: Diplom-Chemiker

11/1998 - 10/2001 Promotion im Fachbereich Chemie der *Carl von*

Ossietzky Universität Oldenburg

Berufstätigkeit:

03/1995 - 03/1996 Fortbildung zum Qualitäts- und Umweltmanager,

Nordwestdeutsche Akademie für wissenschaftlich-

technische Weiterbildung in Osnabrück.

11/1998 - 09/2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich

Chemie der Universität Oldenburg.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorl keine außer den angegebenen Quellen und	