Fulvenkomplexe des Typs $Cp_2Zr(\eta^6-C_5H_4=CR_2)$ -Neuartige Elektronenüberschussverbindungen-

Vom Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

angenommene Dissertation

von Diplom-Chemiker Manfred Penkhues, geboren am 30. Juli 1965 in Schledehausen.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus in der Zeit von August 1998 bis März 2001 im Fachbereich Chemie der *Carl v. Ossietzky* Universität Oldenburg i.O. angefertigt.

Erstreferent:Universitätsprofessor Dr. Rüdiger BeckhausKorreferent:Universitätsprofessor Dr. Manfred WeidenbruchTag der Disputation:08.06.2001

Fulvenkomplexe des Typs $Cp_2Zr(\eta^6-C_5H_4=CR_2)$ -Neuartige Elektronenüberschussverbindungen-

Vom Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

angenommene Dissertation

von Diplom-Chemiker Manfred Penkhues, geboren am 30. Juli 1965 in Schledehausen.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus in der Zeit von August 1998 bis März 2001 im Fachbereich Chemie der *Carl v. Ossietzky* Universität Oldenburg i.O. angefertigt.

Erstreferent:Universitätsprofessor Dr. Rüdiger BeckhausKorreferent:Universitätsprofessor Dr. Manfred WeidenbruchTag der Disputation:08.06.2001

Meinen besonderen Dank möchte ich Herrn Professor Beckhaus aussprechen. Die erfolgreiche Bearbeitung der interessanten Aufgabenstellung konnte nicht zuletzt durch seine stete Diskussionsbereitschaft sowie die Bereitstellung optimaler Arbeitsbedingungen durchgeführt werden.

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

Allen Mitarbeitern des AK Beckhaus danke ich für das angenehme Arbeitsklima. Im Besonderen möchte ich Frau Marion Friedemann für die hervorragende Hilfe bei den Eduktsynthesen danken.

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

Herrn Dr. Arne Lützen danke ich für die Durchführung spezieller NMR spektroskopischer Messungen.

Herrn Dr. Uwe Böhme vom Institut für anorganische Chemie der Technischen Universität Bergakademie Freiberg danke ich für die Durchführung theoretischer Untersuchungen.

Meiner Frau danke ich für ihre nie endende seelische Unterstützung während der gesamten Zeit, in der diese Arbeit entstanden ist.

Inhaltsverzeichnis

<u>1</u>	Einleitung und Aufgabenstellung	1
<u>2</u>	<u>Grundlagen</u>	5
<u>2.1</u>	Zur Problematik von Elektronenüberschusskomplexen	5
<u>2.1.1</u>	Elektronenüberschusskomplexe später Übergangsmetalle	5
<u>2.1.2</u>	Elektronenüberschusskomplexe früher Übergangsmetalle	14
<u>3</u>	Ergebnisse und Diskussion	26
<u>3.1</u>	Synthese und Charakterisierung von	
	<u>Zirconiumfulvenkomplexen des Typs L₂Zr(π-C₅H₄=CR₂)</u>	26
<u>3.1.1</u>	Varianten zur Synthese von Übergangsmetallfulvenkomplexen	26
<u>3.1.2</u>	Synthese und Charakterisierung von Zirconiumfulvenkomplexen des Typs	5
	$\underline{Cp_2}\underline{Zr(\pi-C_5}\underline{H_4}=\underline{CR_2})$	33
<u>3.1.3</u>	Diskussion der Struktur- und NMR-Daten der Komplexe 26 – 29.	44
<u>3.1.4</u>	Theoretische Betrachtung zu den Bindungsverhältnissen und der	
	elektronischen Struktur der Komplexe 26 bis 29.	55
<u>3.1.5</u>	Versuch zur Synthese von Zirconiumfulvenkomplexen des Typs	
	$\underline{Cp}_{2}^{*}\underline{Zr(\pi-C_{5}H_{4}=CR_{2})}$	57
<u>3.1.6</u>	Versuch zur Synthese von Titanfulvenkomplexen des Typs	
	$\underline{L_2}Ti[\pi-\underline{C_5}H_4=\underline{CR_2}] (\underline{L}=\underline{Cp};\underline{Cp}^*)$	63
<u>3.1.7</u>	Synthese und Charakterisierung von Zirconiumfulvenkomplexen des Typs	5
	$[Cp-\mu-CMe_2-Ind]Zr[\pi-C_5H_4=CR_2].$	66
<u>3.2</u>	Untersuchungen zum chemischen Verhalten des Zirconium-	
	<u>fulvenkomplexes 28</u>	72

<u>3.2.1</u>	<u>1</u> <u>Umsetzung von 28 mit H-aciden Verbindungen unter Vermeidung der</u>	
	Anionenkoordination	74
<u>3.2.2</u>	Umsetzung von 28 mit H-aciden Verbindungen unter Zulassung der	
	Anionenkoordination	76
<u>3.2.3</u>	Umsetzung von 28 mit Acetylenen	78
<u>3.2.4</u>	Umsetzung des Zirconiumfulvenkomplexes 28 mit Carbonyl-verbindung	<u>en</u> 79
<u>4</u>	Zusammenfassung	86
<u>5</u>	Experimenteller Teil	91
<u>5.1</u>	Allgemeines	91
<u>5.1.1</u>	Arbeiten unter Inertgasatmosphäre	91
<u>5.1.2</u>	Analytik	91
<u>5.1.3</u>	Trocknung der Lösungsmittel	92
<u>5.1.4</u>	Ausgangsverbindungen	93
<u>5.2</u>	Einzelbeschreibungen der Versuche	98
<u>5.2.1</u>	Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -diphenylfulven)zirconium	98
<u>5.2.2</u>	Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -adamantylfulven)zirconium	99
<u>5.2.3</u>	Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[η^6 -bis(p-methylphenyl)fulven]-	
	zirconium	100
<u>5.2.4</u>	Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[η^6 -bis(p-fluorphenyl)fulven]-	
	zirconium	102
<u>5.2.5</u>	Synthese von [$(\eta^5$ -Cyclopentadienyl)- μ -isopropyliden-(η^5 -indenyl)]-	
	<u>(η⁶-diphenylfulven)zirconium</u>	104
<u>5.2.6</u>	Synthese von [$(\eta^5$ -Cyclopentadienyl)- μ -isopropyliden- (η^5 -indenyl)]-	
	<u>(η⁶-bis(p-fluorphenyl)fulven)zirconium</u>	106
<u>5.2.7</u>	<u>Reaktion von Bis(η^5-cyclopentadienyl)[η^6-bis(p-methylphenyl)fulven]-</u>	
	zirconium mit Isobuttersäuremethylester	107

<u>7</u>	Literaturverzeichnis	155
<u>6</u>	Kristallographischer Anhang	111
	Magnesium und Bis(p-methylphenyl)fulven	109
<u>5.2.9</u>	.2.9 Reaktion von Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid	
	Magnesium und Diphenylfulven	109
<u>5.2.8</u>	<u>Reaktion von Bis(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorid mit</u>	

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ср	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Ср [*] Н	Pentamethylcyclopentadien
Cp*Li	Pentamethylcyclopentadienyllithium
de	Diastereomerenüberschuß
DME	Dimethoxyethan
Fp	Festpunkt
h	Stunde
HMBC	Heteronuclear multiple bond correlation
HMQC	Heteronuclear multiple quantum correlation
НОМО	Highest Occupied Molecular Orbitel
Ind	Indenyl
IR	Infrarot
L	Ligand
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbitel
М	Metall
Me	Methyl
MMA	Methylmethacrylat
MO	Molekulorbital
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effekt
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
PMMA	Polymethylmethacrylat
RT	Raumtemperatur

<i>tert</i> Butyl
Tertiär
Tetrahydrofuran
Tetramethylethylendiamin
Trimethylenmethan
Zersetzung

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Nachdem *Wilkinson*^[1, 2] 1953 mit der Synthese des Bis(cyclopentadienyl)titandichlorids die Darstellung des ersten *bent*-Metallocens gelungen ist, sind bis heute weit mehr als 1000 Strukturvarianten dieser gewinkelten Metallocene synthetisiert worden.^[3] Diese Verbindungen der allgemeinen Formel [Cp₂ML₂], können in ihrer elektronischen und sterischen Beschaffenheit durch die Wahl des Metalls, seiner Oxidationsstufe, Art und Anordnung der Cyclopentadienylliganden sowie Variation der Reste L exakt modelliert werden. Hieraus ergibt sich ein großes Potential hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit in chemischen Prozessen.^[4]

Einer der wichtigsten Prozesse, in dem *bent*-Metallocene heute zum Einsatz kommen, ist die Polymerisation von Olefinen. Im Unterschied zu den heterogenen *Ziegler-Natta*-Katalysatoren,^[5] findet die homogenkatalysierte Polymerisation von Olefinen mit Metallocenverbindungen an einheitlich definierten Metallzentren mit stets gleicher Koordinationssphäre statt. Dadurch ist es beispielsweise möglich, gezielt stereogene Informationen auf die wachsende Polymerkette zu übertragen und so Werkstoffe mit unterschiedlichsten physikalischen Eigenschaften zu synthetisieren.^[6, 7, 8]

Um die während der Polymerisation ablaufenden Reaktionsmechanismen besser verstehen zu können, wurden und werden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, die zu einem immer besseren Verständnis sowohl des Wachstum als auch der Taktizität der Polymerkette beigetragen.^[7, 8, 9] Für die Olefinpolymerisation ist heute eine kationische Vierzehn-Elektronen-d⁰-Spezies vom Typ [Cp₂M⁺-R] **1** als aktive Komponente allgemein anerkannt.^[6, 7, 8]

1



Abb. 1: Aktive Komponente der Olefinpolymerisation mit freier Koordinationsstelle.

Außer den hochvalenten Metallocenderivaten kennt man auch eine Reihe niedervalenter Metallocenverbindungen der vierten Nebengruppe. Diese Komplexe, insbesondere d²-Systeme, werden durch geeignete π -Akzeptorliganden stabilisiert.



Abb. 2: Beispiele niedervalenter Metallkomplexe der Titangruppe.

Zur Stabilisierung der Komplexe eignen sich z. B., Olefine 2, Acetylene 3 und Diene 4 u. 5, aber auch Kohlenmonoxid^[10] und Phosphine^[11] kommen zum Einsatz. Auf diese Weise erhält man Komplexe mit formal 16 bis 18 Valenzelektronen.

Als Highlight dieses Verbindungstyps ist sicherlich das $Cp_2^*Ti(\eta^2-C_2H_4)$ anzusehen, das im Jahre 1983 von *Bercaw* synthetisiert wurde und den ersten isolierbaren Ethenkomplex des Titans darstellt.^[12] Auch die von *Erker* dargestellten Dienkomplexe,^[13] wie zum Beispiel Cp₂Zr(strans- η^4 -C₄H₆) oder die von *Rosenthal* synthetisierten Acetylenkomplexe,^[14] Cp^{*}₂Zr(η^2 -C₂(SiMe₃)₂) und Cp₂Ti(η^2 -C₂(SiMe₃)₂) sind herausragende Vertreter niedervalenter Metallocenverbindungen der Titangruppe.

Im Rahmen dieser Arbeit soll nun untersucht werden, ob zur Stabilisierung von d^2 -Metallocenenfragmenten der Metalle Titan und Zirconium auch Fulvenliganden eingesetzt werden können. Dabei soll gleichzeitig überprüft werden, ob der zur Synthese von Monocyclopentadienyltitanfulvenkomplexen, wie z. B. Cp^{*}Ti(Cl)(η^6 -C₅H₄=CR₂),^[15, 16] bereits erfolgreich genutzte Reaktionsweg auch für die Darstellung neuartiger Biscyclopentadienylkomplexe des Typs **6** geeignet ist.



Abb. 3: Allgemeine Darstellung der neuen Komplexe.

Der Fulvenligand ist prinzipiell in der Lage mit zwei (η^2), vier (η^4) oder sechs Kohlenstoffatomen (η^6) an ein Übergangsmetallfragment zu koordinieren.^[17, 18, 19, 20, 21] Eine weitere Frage, die im Rahmen dieser Arbeit beantwortet werden soll, ist demnach die Haptizität, in der das Fulven im Komplex auftritt und ob die Bildung von formalen 20-Elektronenkomplexen möglich ist.



Abb. 4: Verschiedene Koordinationsmöglichkeiten eines Fulvenliganden.

Als letzte Aufgabe sollen die neuen Metallocenverbindungen in ausgewählten Reaktionen bezüglich ihrer Reaktivität untersucht werden.

2 Grundlagen

2.1 Zur Problematik von Elektronenüberschusskomplexen

2.1.1 Elektronenüberschusskomplexe später Übergangsmetalle

Nach der erstmaligen strukturellen Charakterisierung des Ferrocens im Jahre 1952 durch *Fischer*^[22] und *Wilkinson*^[2, 23] kam es zu einer rasanten Entwicklung der Metallocenchemie, in deren Verlauf es gelang, die Bis(cyclopentadienyl)komplexe nahezu aller Elemente der ersten Übergangsreihe zu synthetisieren. Beim Cobaltocen wird dabei mit formal 19 Valenzelektronen, die 18-Elektronenregel erstmalig überschritten. Das Nickelocen ist schließlich der erste Übergangsmetallkomplex mit einer formalen Valenzelektronenzahl von 20.^[24] Folgerichtig ist das chemische Verhalten der Metallocene des Cobalts und des Nickels stark durch ihr Streben nach Erlangung der 18 Valenzelektronenkonfiguration geprägt.^[3]

$$[(C_{5}H_{5})_{2}Co] \xrightarrow{-e^{-}} [(C_{5}H_{5})_{2}Co]^{+}$$

$$19 \text{ VE} \qquad 18 \text{ VE}$$

Abb. 5: Standard-Elektrodenpotential.

Entsprechend leicht lassen sich Cobaltoceniumsalze durch Oxidation von Cp₂Co mit z. B. FeCl₃ oder wässrigen Säuren darstellen. Diese gelben, diamagnetischen Feststoffe sind sehr gut löslich in Wasser, lassen sich jedoch mit Anionen wie $[PF_6]^-, [I_3]^-$ oder $[BPh_4]^-$ ausfällen. Im Gegensatz zum isoelektronischen Ferrocen ist das $[Cp_2Co]^+$ stabiler und wird nicht von wässrigen Basen oder Säuren angegriffen. Aufgrund des induktiven Effektes von Alkylsubstituenten ist die Oxidation des permethylierten Cobaltocens Cp^{*}₂Co noch wesentlich leichter.



Abb. 6: Beispielhafte Reaktionen des Cobaltocens.

Einige typische Reaktionen des Cobaltocens sind in obiger Abbildung gezeigt. Neben der bereits erwähnten Oxidation, beispielsweise mit HX oder I₂, können bei Verwendung mäßig starker Elektrophile, wie Alkylhalogeniden, substituierte Cyclopentadienkomplexe erhalten werden. Die Reaktion mit Phosphinen und bei erhöhtem Druck, mit Kohlenmonoxid führt unter Verlust eines Cyclopentadienylrings zu CpCo(PR₃)₂ und CpCo(CO)₂.

Anorganische Verbindungen mit Schichtstruktur wie z. B. SnS_2 oder TaS_2 , bilden mit Cobaltocen Intercalationsverbindungen. Diese interessanten Substanzen besitzen außerordentliche magnetische und elektronische Eigenschaften. So kann durch Intercalation beispielsweise die Temperatur erhöht werden, bei der Supraleitfähigkeit beobachtet wird.

Durch elektrochemische Zweielektronenreduktion des Cobaltoceniumions $[Cp_2Co]^+$ kann das orangebraune, instabile Bis(cyclopentadienyl)cobaltatanion

erhalten werden. Mit einer Valenzelektronenzahl von 20 gehört das $[Cp_2Co]^-$ zu den stärksten Nukleophilen, die im Bereich organometallischer Komplexe bekannt sind. Von synthetischem Interesse ist hier die quantitative elektrophile Addition von Kohlendioxid an $[Cp_2Co]^-$, da aus den dabei erhaltenen Carboxylaten ein direkter Zugang zur freien Säure sowie dem Methylester möglich ist.

Die aus dem Cobaltocen zugänglichen Bis(borinato)cobaltkomplexe 7 sind cobaltocenanaloge 19 Elektronenverbindungen.



Abb. 7: Bis(borinato)cobaltkomplexe.

Aus ihnen lassen sich nach *Herberich*^[25] durch Reduktion mit Natriumamalgam oder Alkalimetallen Bis(borinato)cobaltatanionen erzeugen, die wie das Cobaltocenanion mit ihren 20 Valenzelektronen isoelektronisch zum Nickelocen sind. Im Gegensatz zum sehr instabilen $[Cp_2Co]^-$, lassen sich diese Komplexe bei Raumtemperatur bequem handhaben. *Herberich* führt die höhere Stabilität auf die stärkeren Acceptor- und schlechteren Donoreigenschaften des Borinatoliganden zurück, wodurch der destabilisierende Einfluss der Überschusselektronen abgeschwächt wird.

Wie eingangs bereits erwähnt, ist das Nickelocen das einzige ungeladene Metallocen mit einer Valenzelektronenzahl von 20. Es ist paramagnetisch und wird ähnlich dem Cobaltocen leicht zum relativ instabilen Nickeloceniumion (19 VE) oxidiert.^[3]



Abb. 8: Elektrochemische Oxidation und Reduktion des Nickelocens.

Bei tiefen Temperaturen und in extrem reinen Lösemitteln wurde auch die Oxidation zum Dikation (18 VE) beobachtet. Überraschenderweise führt jedoch die Entfernung des zweiten Elektrons in den meisten Fällen eher zum Zerfall des Komplexes als zur Bildung des 18-Elektronendikations.

Die Reduktion des Nickelocens zum Anion (21 VE) ist irreversibel und sehr langsam, was durch eine mit der Reduktion möglicherweise einhergehenden Strukturänderung erklärt wird. Eine chemische Oxidation zum Nickeloceniumion $[Cp_2Ni]^+$ ist mit Halogenen oder Salpetersäure möglich.

In Analogie zum Cobaltocen ist auch die Reaktivität des Nickelocens dadurch geprägt, eine 18-Elektronenkonfiguration am Nickelatom zu realisieren.

Lässt man Nickelocen mit Lithium in Gegenwart von Cyclooctadien reagieren (s. Schema 1), so erhält man unter Austausch beider Cp-Liganden und Reduktion des Nickels den d⁸-Komplex, Di(cyclooctadien)nickel.^[3]

$$[(C_5H_5)_2Ni] + 2Li + 2C_8H_{12} \longrightarrow [(C_8H_{12})_2Ni] + 2LiC_5H_5$$

Schema 1

Durch Substitution bzw. Derivatisierung nur eines Cyclopentadienylringes im $[(C_5H_5)_2Ni]$ können zahlreiche Mono(cyclopentadienyl)nickelverbindungen synthesiert werden.



Abb. 9: Ausgewählte Reaktionen des Nickelocens.^[3]

Die Protonierung eines Cp-Ringes des Nickelocens ist mit sekundären Phophinen, Thiolen aber auch mit Trifluoressigsäure oder Fluorwasserstoff möglich. Dabei erhält man das, hier am Beispiel der Reaktion mit HF, unten dargestellte Cyclopentadiencyclopentadienylnickelsalz **8**.



Abb. 10: Cyclopentadiencyclopentadienylnickelfluorid.

Elektrophile Alkene und Alkine bilden mit Nickelocen sehr stabile Cycloadditionsprodukte. Setzt man perhalogenierte Alkene wie z. B. Tetrafluorethen ein, so erhält man das 1,2-Additionsprodukt 9, in dem der entstandene Bicyclus in einer η^3 -Allylkoordination an das Nickelatom gebunden ist. Verwendet man jedoch elektronenarme Alkine (hier Acetylendicarbonsäuremethylester), so wird das 1,3-Additonsprodukt 10 gebildet.^[3] Der bei der Reaktion entstandene Norbornadienligand ist über eine Sigmabindung des Brückenkopfes und eine π - η^2 -Koordination einer Doppelbindung an das Nickelatom gebunden.



Abb. 11: Cycloadditionsprodukte des Nickelocens mit Tetrafluorethen (9) und Acetylendicarbonsäuremethylester (10).^[3]

Bei der Umsetzung von Cp_2Ni mit HBF_4 konnte der erste Multideckersandwichkomplex 11 synthetisiert werden.



Abb. 12: Erster Multideckerkomplex.

Er besteht aus drei parallel angeordneten Cp-Ringen, zwischen denen sich die Nickelatome befinden. Dabei ist der Abstand der Nickelatome zu den äußeren Cyclopentadienylringen geringer als zum Mittleren.^[3] In einer Arbeit von *Green*^[26] aus dem Jahr 2000 wurde jetzt der erste Tripeldeckerkomplex des Nickels mit einem verbrückenden Benzolliganden veröffentlicht. *Green* erhielt diese Verbindung, $[(\eta^5-C_5H_5)Ni(\eta^6-C_6H_6)Ni$ $(\eta^5-C_5H_5)][B_3(\mu-O)_3(C_6F_5)_5]$, durch Reaktion der Brönstedsäure H₂O-B(C₆F₅)₃ mit Nickelocen (s. Schema 2). Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung zeigt die Cp-Liganden in einer ekliptischen Konformation, wie sie auch im Nickelocen gefunden wird. Der mittlere Abstand der Nickelatome zu den Cp-Ringen liegt bei 2.121 Å. Zum Benzolring ist der Abstand mit 2.168 Å etwas größer. Die Bildung des Kations erfolgt nach *Green* durch Addition zweier, intermediär gebildeter $[Ni(C_5H_5)]^+$ -Fragmente an ein Benzolmolekül. Mit einer Gesamtvalenzelektronenzahl des Kations von 36 ergibt sich für jedes der beiden Ni-Atome formal eine 18-Elektronenkonfiguration.



Schema 2

Die Reaktion von $[H(OEt_2)_2][B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4]$ (Brookhart's Säure) mit Nickelocen in Benzol, führte zur Bildung von $[Ni(\eta^6-C_6H_6)_2][B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4]_2*Ni(C_5H_5)_2$, mit einem Dibenzolnickeldikation. Die Verbindung kristallisiert mit einem Äquivalent Nickelocen, was im Einklang steht mit dem bei

Raumtemperatur gemessenen magnetischen Moment von 4.26 μ_B , entsprechend vier ungepaarten Elektronen. Wird die gleiche Reaktion in Toluol statt Benzol durchgeführt, so kommt es, wie im obigen Schema zu sehen ist, unter Oxidation des Nickelocens zur Bildung des Nickeloceniumsalzes, dessen magnetisches Moment von 1.69 μ_B einem ungepaarten Elektron entspricht. Der mittlere Ni-C-Abstand im Dikation [(C₆H₆)₂Ni]²⁺ beträgt 2.079 Å und ist damit kürzer als im Nickelocen (2.178 Å).

2.1.2 Elektronenüberschusskomplexe früher Übergangsmetalle

Aufgrund der, gegenüber den späten Übergangsmetallen, geringeren Elektronenzahl der frühen Übergangselemente müssen die zur Synthese von Elektronenüberschussverbindungen dieser Metalle erforderlichen Elektronen durch geeignete Liganden zur Verfügung gestellt werden. Potentielle π -Elektronendonatoren sind z. B. der Cyclopentadienylligand I (6 π -Elektronen), Cyclooctatetraen II (8 bzw. als Dianion III, 10 π -Elektronen) oder das Pentalendianion IV (10 π -Elektronen).



Abb. 13: Potentielle π -Liganden.

Zur Darstellung elektronenreicher Komplexe früher Übergangsmetalle wurden bis heute lediglich der Cylopentadienylligand^[27] und das Pentalendianion sowie deren Derivate erfolgreich eingesetzt.

Bei Pentalendianionkomplexen später Übergangsmetalle (Ni, Co, Fe, oder Ru) handelt es sich ausnahmslos um Zweikernkomplexe, in denen das Pentalendianion planar vorliegt und als Brückenligand zwei Metallzentren koordiniert. Für **12** wurde dabei eine Zweikern-Sandwichstruktur vorgeschlagen.^[28]



Abb. 14: Vorgeschlagene Struktur für $[(C_8H_6)_2Ni_2], [(C_8H_6)_2Co_2].$

Die Planarität und die verbrückende Anordnung des Pentalendianions konnte durch Röntgenstrukturanalyse des Dinickelkomplexes $[(\mu-C_8H_6){Ni(C_3H_5)}_2]$ und der Zweikernkomplexe $[(\mu-C_8H_6)(CoCp^*)_2]$ sowie $[(\mu-C_8H_6)(FeCp^*)_2]$ belegt werden.^[29]

Im Jahre 1997 konnte *Jonas* erstmals zeigen, das die Koordination eines Pentalendianions über alle acht Kohlenstoffatome auch an ein einziges Metallatom möglich ist. Bei der Reaktion von Vanadocenmonohalogeniden $[Cp_2VX]$ mit Dilithiumpentalendiid konnte der 18-Elektronenkomplex **13** in hohen Ausbeuten erhalten werden.^[29]



13

Abb. 15: Pentalen-Vanadiumkomplex $[(\eta^8-C_8H_6)(\eta^5-C_5H_5)V]$.

Bei der analogen Umsetzung mit CpTiCl₂ erhielt *Jonas* den entsprechenden Titan-Pentalenkomplex **14**.



Abb. 16: Pentalen-Titankomplex $[(\eta^8-C_8H_6)(\eta^5-C_5H_5)Ti]$.^[30]

Die Röntgenstrukturanalyse von 13 und 14 zeigt, dass der Pentalenligand nicht mehr planar, sondern gefaltet ist. Der Faltungswinkel des Liganden (Winkel zwischen den Ausgleichsebenen durch die beiden Pentalenhälften) beträgt in 14 143° und ist damit um 6° größer als in 13.

Durch Umsetzung von 14 mit einem halben Äquivalent Dichlorethan erhielt *Jonas* unter Oxidation des Titankomplexes und Bildung von Ethen, den Titan-d⁰-Komplex 15.



Abb. 17: Pentalenkomplexe des Titans und Zirconiums.

Die isostrukturelle Verbindung **16** konnte aus Cp_2ZrCl_2 und dem Dilithiumpentalendiid synthetisiert werden.^[30] Als Konsequenz der Einführung des Halogens vergrößert sich der Faltungswinkel des Pentalenliganden. Mit 147° ist er in **15** um 4° größer als im $(C_8H_6)Ti(C_5H_5)$ (**13**).

Durch Reaktion von 15 mit $Li_2(C_8H_6)$ ist es schließlich gelungen den Bispentalentitankomplex 16 zu isolieren (s. Schema 3).



Schema 3

Die Zirconium- und Hafniumanalogen (17, 18) konnten durch Reaktion der jeweiligen Metallocendichloride mit zwei Äquivalenten Dilithiumpentalendiid erhalten werden. Mit einer potentiellen Elektronendonizität von 10 π -Elektronen pro Pentalendianion ergibt sich für die d⁰-Komplexe 16-18 also eine formale Valenzelektronenzahl von 20.^[30]

Obwohl keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle der Verbindungen **16-18** erhalten werden konnten, ließen sich doch aufgrund der NMR-Daten Aussagen zur Koordination der Pentalenliganden treffen.

Grundlagen

Bei Raumtemperatur wurden für **16** lediglich zwei Signale im ¹H-NMR- und drei Signale im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet. Ebenso viele Signale für komplexgebundenes Pentalen zeigen die NMR-Spektren von $[CpV(C_8H_6)]$ (**13**). Auch die Lage der Signale sowie die $J_{H,H}$ - und $J_{C,H}$ -Kopplungen sind ähnlich, so dass für die Komplexe **16-18** eine η^8 -Koordination des Pentalenliganden anzunehmen ist.

Die 20-Elektronenproblematik des Bis(pentalen)titans wurde von *Saillard* aufgegriffen.^[31] Mit Hilfe von Rechnungen nach der Dichte-Funktional-Methode (DFT) wurden die Struktur, die elektronischen Verhältnisse sowie die Bindungssituation untersucht. Für **16** ergab sich dabei für die Pentalenliganden ein optimierter Faltungswinkel von 149°. Als Konsequenz des im Vergleich zum [CpTi(C₈H₆)] um 6° größeren Faltungswinkels, nimmt der Titan-Kohlenstoffabstand in **16** zu. So beträgt beispielweise der Ti-C-Abstand des Metalls zu den Brückenkohlenstoffatomen 2.179 Å, verglichen mit 2.132 Å im [CpTi(C₈H₆)]. Bezüglich der elektronischen Situation von **16** konnte *Saillard* zeigen, dass das HOMO der Verbindung ausschließlich ligandenorientiert ist und keinen Metallanteil besitzt. Dadurch erniedrigt sich die Elektronendonizität des Pentalendianions auf 9 π -Elektronen, so dass sich für **16** eine effektive Elektronenzahl von 18 ergibt. Mit einem HOMO-LUMO-Abstand von 0.97 eV ist zudem eine Erklärung für die Stabilität dieser diamagnetischen Verbindung gefunden worden.

Wie eingangs bereits erwähnt, wurde neben dem Pentalendianion auch der Cyclopentadienylligand und seine Derivate erfolgreich in der Synthese elektronenreicher Komplexe früher Übergangsmetalle eingesetzt.

Von metallorganischen Komplexen der Elemente der Titangruppe, die ausschließlich aus dem jeweiligen Metall und Cyclopentadienylliganden aufgebaut

sind, kennt man heute die [Cp₃M]-Verbindungen (mit M = Titan und Zirconium) und die [Cp₄M]-Verbindungen (mit M = Titan, Zirconium und Hafnium). In beiden Verbindungstypen tritt der Cp-Ligand in unterschiedlichen Koordinationsformen auf. Neben π - η^2 - oder π - η^5 -koordinierten Cp-Ringen findet man auch σ - η^1 -gebundene Cyclopentadienylliganden.

Für das Tris(cyclopentadienyl)titan **19** konnte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden, dass zwei Cp-Ringe π - η^5 -koordiniert sind und einer in der π - η^2 -Koordination vorliegt.^[32]



Abb. 18: Durch Einkristallstrukturanalyse belegte Geometrie von Tris(cyclopentadienyl)titan.

Eine π - η^5 -Koordination aller drei Cp-Ringe und somit die Bildung eines 19-Elektronenkomplexes wurde 1995 von *Andersen* für die analoge Zirconiumverbindung **20** gefunden.^[33]



Abb. 19: Tris(cyclopentadienyl)zirconium.

Um die Reaktivität von 20 zu untersuchen, führte Andersen zahlreiche Experimente durch.



Wie in Schema 4 zu sehen ist, bildet **20** mit THF oder Pyridin keine Base-Addukte. Mit Kohlenmonoxid und Ethen wurde ebenfalls keine Reaktion beobachtet. Reaktionen mit H_2O , *tert*.-Butylisonitril oder Tetrachlorkohlenstoff konnten jedoch erfolgreich durchgeführt werden. Für die dabei gebildeten Produkte Cp_3ZrCl , Cp_3ZrCN und Cp_3ZrH , ergibt sich, mit Ausnahme des trimeren $[Cp_2ZrO]_3$, eine formale Valenzelektronenzahl von 20.

Untersuchungen von *Hoffmann* und *Lauher*^[34] zufolge besitzen Übergangsmetallkomplexe vom Typ [M(η^5 -C₅H₅)₃X] ein HOMO mit a₂-Symmetrie, das nahezu ausschließlich auf den Cyclopentadienylringen lokalisiert und im Hinblick auf das Metall nichtbindend ist. Dadurch ergibt sich für d⁰-Übergangsmetallkomplexe dieses Typs eher eine 18- als eine 20-Elektronenkonfiguration. Jeder Cp-Ligand steuert demnach weniger als 6 π -Elektronen zur Koordination bei. Die Metall-Kohlenstoff-Bindungsordnung wird dadurch kleiner eins, was in den oft signifikant längeren mittleren M-C-Bindungslängen dieser Verbindungen, im Vergleich zu Bis(cyclopentadienyl)metallkomplexen zum Ausdruck kommt.

Grundlagen

Erhöht man die Anzahl der Cyclopentadienylliganden von drei auf vier, gelangt man zu den oben bereits erwähnten Tetrakis(cyclopentadienyl)komplexen der vierten Nebengruppe. Alle [Cp₄M]-Verbindungen (M = Titan (**21**), Zirconium (**22**), Hafnium (**23**)) konnten synthetisiert und durch Röntgenstrukturanalyse in ihrer Struktur aufgeklärt werden.



Abb. 20: Tetrakis(cyclopentadienyl)komplexe der Metalle der Titangruppe.

In der oben gezeigten Abbildung ist zu erkennen, dass bei den Komplexen **21** und **22** eine $2\eta^5 2\eta^1$ -Koordination der Cp-Liganden vorliegt und es sich somit um 16-Elektronenkomplexe handelt.^[35, 36] Bei der analogen Zirconiumverbindung **23** hingegen sind drei Cyclopentadienylliganden η^5 - und nur einer η^1 -gebunden, wodurch sich für das Zirconium eine formale Elektronenzahl von 20 Valenzelektronen ergibt.^[27]

Durch Substitution des η^1 -koordinierten Cp-Liganden im $(\eta^5-C_5H_5)_3Zr(\eta^1-C_5H_5)$ (23), gelangt man zu Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $(\eta^5-C_5H_5)_3Zr(\eta^1-R)$, von denen bis dato einige bekannt sind. Neben den neutralen Cp₃MR-Verbindungen (M = Ti, Zr, Hf) wurden auch kationische Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung [Cp₃MR]⁺ (M = Ti, Zr, Hf) synthetisiert. In Tabelle 1 sind einige Beispiele beider Verbindungstypen dargestellt.

Tab. 1:	Neutrale ($[Cp_3MR]$) und kationische ($[Cp_3MR]^+$) Cyclopentadienyl-
	komplexe der Metalle der Titangruppe.

Metall	Koordinationsform	Verbindung	Referenz
	der Cp-Liganden		
Ti	$2\eta^5 2\eta^1$	$(C_5H_5)_4Ti$	[35]
	$2\eta^5 1\eta^1$	$(C_5H_5)_3Ti(CH_3)$	[37]
	$2\eta^5 1\eta^2$	[(C ₅ H ₅) ₃ Ti][(CH ₃)B(C ₆ F ₅) ₃]	
Zr	$3\eta^5 1\eta^1$	$(C_5H_5)_4Zr$	[27]
	3η ⁵	$(C_5H_5)_3ZrCl$	[33]
	3η ⁵	$(C_5H_5)_3$ Zr-(µ-H)-Al $(C_2H_5)_3$	[38]
	3η ⁵	$(C_5H_5)_3ZrH$	[39]
	3η ⁵	$[(C_5H_5)_3Zr(THF)][(CH_3)B(C_6F_5)_3]$	[37]
	3η ⁵	$[(C_5H_5)_3Zr(NCCH_3)][(CH_3)B(C_6F_5)_3]$	[40]
	3η ⁵	$[(C_5H_5)_3Zr(CO)][(CH_3)B(C_6F_5)_3]$	[37]
	3η ⁵	$[(C_5H_5)_3Zr(CNCCH_3)][(CH_3)B(C_6F_5)_3]$	
Hf	$2\eta^5 2\eta^1$	$(C_5H_5)_4Hf$	[36]
	3η ⁵	$(C_5H_5)_3Hf(CH_3)$	[37]
	3η ⁵	$[(C_5H_5)_3Hf(CNCCH_3)][(CH_3)B(C_6F_5)_3]$	
	3η ⁵	$[(C_5H_5)_3Hf(CO)][(CH_3)B(C_6F_5)_3]$	

Ein Großteil der in der Tabelle dargestellten Komplexe wurde von *Erker* in einer kombinierten theoretischen und experimentellen Studie hinsichtlich ihrer Strukturmerkmale untersucht.^[37]

Als Ergebnis dieser Studie konnte *Erker* zeigen, dass die schwereren Elemente Zirconium und Hafnium sowohl für die $[Cp_3M]^+$ - (M = Ti, Zr, Hf) als auch für die ligandstabilisierten $[Cp_3ML]^+$ -Komplexe (M = Zr, Hf; L = THF, CO, NCCH₃, CNC(CH₃)₃), eine η^5 -Koordination der drei Cp-Liganden bevorzugen, während das

leichtere Titan einen der Cp-Ringe in einer geringeren Haptizität als der η^5 -Koordination bindet.

In den [Cp₃M]⁺-Komplexen des Zirconiums und Hafniums, ist das Metall von den drei Cyclopentadienylliganden nahezu ideal trigonal-planar umgeben. Diese Anordnung der Cp-Ringe bleibt auch in den donorstabilisierten [Cp₃ML]⁺-Komplexen erhalten.

Verbindet man zwei der drei Cp-Ringe im (Cp₃MR) über ein Brückenatom, so gelangt man zu den *ansa*-Tris(cyclopentadienyl)-Verbindungen.

In der unten dargestellten Synthese (s. Schema 5) ist es *Diamond* 1993 gelungen die Komplexe [Zr{Me₂C(η^{5} -C₅H₅)₂}(η^{5} -C₅H₅)Cl] (**24**) und [Hf{Me₂C(η^{5} -C₅H₅)₂}(η^{5} -C₅H₅)Cl] (**25**) zu synthetisieren.^[41]



Schema 5

Die Struktur beider Verbindungen konnte durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Dabei zeigte sich, dass **24** und **25** nahezu isostrukturell sind. In beiden Komplexen sind alle drei Cp-Ringe in einer η^5 -Koordination an das Metall gebunden, was für das Hafnium hier erstmalig beobachtet wurde. Die Ringe sind planar und der mittlere M-C-Abstand beträgt in beiden Fällen 2.58 Å.

Der Zr-Cl-Abstand ist mit 2.54 Å signifikant verlängert, verglichen mit dem mittleren Zr-Cl-Abstand im 16 Elektronenkomplex $[(\eta^5-C_5H_5)_2ZrCl_2]$ (2.44 Å).

Auch die Hafniumverbindung **25** zeigt mit 2.51 Å einen wesentlich größeren Hf-Cl-Abstand als im Hafnocendichlorid (2.42 Å). Die Struktur von Tris(cyclopentadienyl)übergangsmetallkomplexen ist nach *Diamond* abhängig vom einem Gleichgewicht sterischer und elektronischer Faktoren.

Im unverbrückten Komplex [Hf(η^5 -C₅H₅)₂(η^1 -C₅H₅)Cl] findet man einen Cp_{Cent.}-Hf-Cp_{Cent.}-Winkel von 129°. Durch die Verbrückung zweier Cp-Ringe verkleinert sich dieser Winkel in **25** auf 111.2°. Die Verringerung des Cp_{Cent.}-Hf-Cp_{Cent.}-Winkels führt dazu, dass die gegenseitige sterische Hinderung der drei Cp-Ringe soweit minimiert wird, dass nun auch für das Hafnium eine η^5 -Koordination aller drei Cp-Liganden möglich ist. Aus elektronischer Sicht ergibt sich dadurch für **25** zudem die bevorzugte 18-Elektronenkonfiguration.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Charakterisierung von Zirconiumfulvenkomplexen des Typs L₂Zr(π-C₅H₄=CR₂)

3.1.1 Varianten zur Synthese von Übergangsmetallfulvenkomplexen

Fulvene (lat. : fulvus = rotgelb) sind voll ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe mit einer ungeraden Zahl an Ring-Kohlenstoffatomen und einer exocyclischen C=C- Doppelbindung, wodurch eine durchlaufende Konjugation ermöglicht wird.^[42] Die am häufigsten in der Synthese von Fulvenkomplexen genutzten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die Pentafulvene, die auch in der vorliegenden Arbeit ausschließlich eingesetzt wurden.

In ihrer elektronischen Struktur lassen sich die Pentafulvene durch zwei mesomere Grenzstrukturen **35 a** und **35 b** beschreiben. Während die Röntgenstrukturdaten das Vorliegen von **35 a** belegen, lässt sich die Reaktivität der Pentafulvene besser durch die zwitterionische Grenzstruktur **35 b** erklären.^[43]



Abb. 21: Mesomere Grenzstrukturen eines Pentafulvens.

Die ersten Fulvenkomplexe wurden im Bereich der späten Übergangsmetalle, besonders mit Metallen der 6. bis 8. Nebengruppe, synthetisiert.^[44] Eine bis heute
häufig eingesetzte Methode zur Darstellung von Übergangsmetallfulvenkomplexen ist die direkte Komplexierung des Fulvenliganden unter Substitution von CO an Übergangsmetallcarbonylverbindungen.^[44]



Abb. 22: Synthese von Fulvenkomplexen später Übergangsmetalle.

In Analogie zum freien Fulven kann auch **36** durch zwei mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden. In **36 a** ist das Fulven η^6 -gebunden, während in der zwitterionischen Struktur **36 b** eine η^5 -Koordination des Fulvenliganden realisiert ist. Es folgt somit, dass durch die Komplexierung des Pentafulvens an späte Übergangsmetalle eine Stabilisierung der elektronischen Grundstruktur des Fulvens erfolgt.^[44] Anhand vorliegender Röntgenstrukturdaten sowie ergänzenden MO-Rechnungen^[45] für das α -Ferrocenylcarbeniumion **37** konnte gezeigt werden, dass der η^6 -Koordination (**37 b**) des Fulvenliganden ein größeres Gewicht zukommt.^[46]



Abb. 23: Koordinationsformen des α -Ferrocenylcarbeniumions 37.

Zur Gewinnung von Fulvenkomplexen insbesondere der Metalle der Titangruppe wurden bislang andere Synthesewege beschritten. Bereits frühzeitig wurde gefunden, dass alkylsubstituierte Liganden, wie $C_5Me_xH_{5-x}$ (x = 1 – 5) bei thermischer Belastung spontanen C-H-Aktivierungen unter Bildung von Fulvenkomplexen unterliegen. Bei den meisten dieser Reaktionen treten dabei reaktive Intermediate auf.

Die Bildung eines Titanfulvenkomplexes aus Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titanstickstoffkomplexen wurde bereits im Jahre 1972 von *Bercaw* und *Brintzinger* diskutiert.^[47] Detaillierte kinetische Untersuchungen zur Thermolyse von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandimethyl **38** zeigten die selektive Bildung von **40** im Ergebnis einer primären Methanabspaltung aus **38**, wobei der Carbenkomplex **39** als Intermediat anzunehmen ist (s. Abb. 24).^[48]



Abb. 24: Fulvenkomplexbildung nach *Bercaw*.^[48]

Unter wesentlich milderen Bedingungen (0 – 20 °C) verläuft die Bildung des Fulvenkomplexes **43** aus dem gemischten Methyl-vinyl-Derivat **41** (s. Abb. 25).^[49,50] Im Ergebnis der primären selektiven α -H-Eliminierung bildet sich intermediär der Vinylidenkomplex **42**, welcher mit einer Vielzahl an Substraten mit geeigneten Doppelbindungen (z. B. Acetylene oder Isocyanate) zu stabilen Cycloadditions-produkten abgefangen werden kann.^[51,52,53,54]



Abb. 25: Thermolytische Synthese des Titanfulvenkomplexes 43.

In Abwesenheit geeigneter Abfangsubstrate erfolgt letztlich die Bildung des Fulvenkomplexes **43**.

Zirconiumfulvenkomplexe sind ebenfalls über Thermolysereaktionen zugänglich. Durch mehrstündiges Erhitzen von $Cp_2^*Zr(C_6H_5)_2$ auf 100 °C kommt es unter Abspaltung von Benzol zur Bildung des Zirconiumfulvenkomplex **44**, wobei ein Arin-Intermediat als reaktive Zwischenstufe anzunehmen ist.



Abb. 26: Zirconiumfulvenkomplexsyntese nach Marks.^[55]

Eine völlig neuartige Möglichkeit zur Darstellung von Fulvenenkomplexen der Metalle der Titangruppe besteht in der Komplexierung von intermediär erzeugten Cyclopentadienyltitanchloridfragmenten an geeignete Pentafulvene. Die Vorzüge dieser Synthesevariante sind zum einen die Möglichkeit das Substitutionsmuster sowohl am exocyclischen C-Atom des Fulvens, als auch am Fulvenfünfring variieren zu können, und zum anderen die Einsatzmöglichkeit unterschiedlich substituierter Titanverbindungen.

Ein weiterer Vorteil zeigt sich bei Betrachtung der Reaktion von (Pentamethylcyclopentadienyl)titantrichlorid **45** mit *tert.*-Butylfulven und Magnesium in THF.

Der dabei gebildete Titanfulvenkomplex **46** entsteht hier hoch diastereoselektiv, mit einem *de*-Wert von \ge 98 %.^[16]



Abb. 27: Fulvenkomplexsynthese nach *Heinrichs*.^[15]

Das koordinierte Fulven kann, wie in Abb. 28 dargestellt, allgemein als neutraler, olefinischer (\mathbf{C} , Ti^{II}-) oder dianionischer Ligand (\mathbf{A} , \mathbf{B} , Ti^{IV}-Komplex) aufgefasst werden.



Abb. 28: Fulvenkoordinationmesomerie in 46.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **46** gibt deutliche Hinweise auf Mesomer **A**. Die im ¹H-NMR beobachtete Hochfeldverschiebung des Signals für das Proton am exocyclischen C-Atom des Fulvens steht sowohl mit Mesomer **A** wie auch mit **B** im Einklang. Die CH–Kopplungskonstante des Henkelkohlenstoffatoms liegt jedoch mit ¹ $J_{C,H} = 144.0$ Hz im olefinischen Bereich und spricht somit für die in Mesomer **C** dargestellte Fulvenkoordination.^[16]

3.1.2 Synthese und Charakterisierung von Zirconiumfulvenkomplexen des Typs Cp₂Zr(π-C₅H₄=CR₂)

Die wesentliche Aufgabe dieser Arbeit bestand darin zu untersuchen, ob der von *Heinrichs*^[15] genutzte Syntheseweg auch zur Darstellung von Bis(cyclopentadienyl)fulvenkomplexen anstelle der bislang beschriebenen Monocyclopentadienylderivate der Gruppe 4 Metalle eingesetzt werden kann.

Zunächst wurde eine Mischung aus Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid und Magnesium mit einer Lösung von 6,6-Diphenylfulven **48** in THF versetzt und bei RT gerührt.



Abb. 29: Darstellung des Fulvenkomplexes 26.

Nach ca. 2 Stunden wird die anfänglich orange Lösung zusehends dunkler. Nach weiteren 12 h Rühren ist die Reaktion beendet. Die jetzt dunkelgrüne Lösung wird bis zur Trockne eingeengt. Der zurückbleibende Feststoff wird in Toluol aufgenommen und die resultierende dunkelrote Lösung filtriert (auf den Farbverlauf der Reaktion wird in Kapitel 3.1.5 noch näher eingegangen). Nach Abdestillation des Toluols, Waschen des Rückstandes mit *n*-Hexan und Trocknen desselben im Hochvakuum, wird **26** als oranger Feststoff mit einer Ausbeute von 65 % erhalten. Die Verbindung zersetzt sich an der Luft nur langsam. Die Löslichkeit in Toluol und Benzol ist sehr gut, während es in Dichlormethan zum Zerfall von **26** kommt.

Aus einer gesättigten Toluollösung von **26** können bei -15 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle erhalten werden.

Das ¹H-NMR Spektrum von **26** zeigt für die 10 Protonen der beiden Cp-Liganden ein Singulett bei $\delta = 5.08$ ppm. Eine wie in **26 c** dargestellte dienartige Koordination des Fulvenliganden sollte jedoch über einen weiten Temperaturbereich für die Protonen der Cp-Ringe unterschiedliche Signale zeigen, da hier zum einen keine identischen Molekülhälften vorliegen und zum anderen ein "Envelope"-Gleichgewicht, wie es für η^4 -s-cis-Dienkomplexe beobachtet wird,^[13] ausgeschlossen werden kann.

Eine aus der Symmetrie des Moleküls resultierende chemische Äquivalenz der Cyclopentadienylwasserstoffatome ist demnach lediglich in den Koordinationsformen **26 a** und **b** gegeben.



Abb. 30: Koordinationsmöglichkeiten des Fulvenliganden in 26.

Aufgrund des ¹³C-NMR Spektrums kann **26 b** jedoch ebenfalls ausgeschlossen werden. In **26 a** läge das exocyclische C-Atom des Fulvens in einer von sp² abweichenden Hybridisierung vor, während es in **26 b** sp²-hybridisiert ist. Im ¹³C-NMR Spektrum des freien Diphenylfulvens erscheint das Signal des sp²-hybrisierten exocyclischen C-Atoms bei $\delta = 151.9$ ppm. Eine Komplexierung des Fulvens an das Zirconium nach **26 b** sollte demnach keine signifikante Verschiebung dieses Signals nach sich ziehen. Das ¹³C-NMR von **26** zeigt jedoch für das exocyclische Kohlenstoffatom eine chemische Verschiebung von $\delta = 103.9$ ppm. Eine so starke Hochfeldverschiebung dieses Signals ist nur mit der in **26 a** gezeigten η^6 -Koordination des Fulvens vereinbar.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse belegt auch für den Festkörper die vorab geführte Diskussion (s. Abb. 31).



Abb. 31: Molekülstruktur des Fulvenkomplexes 26.

In der Molekülstruktur von **26** ist zu erkennen, dass das Zirconium von den beiden Cp-Ringen und dem Fulvenfünfring nahezu trigonal-planar umgeben ist. Die Summe der drei Winkel, die das Zirconium mit den Centren der Fünfringe bildet, beträgt 357.9 °. Für das Metallatom ergibt sich somit insgesamt eine leicht verzerrte trigonal-pyramidale Umgebung.

Die Molekülstruktur von **26** bestätigt die anhand der NMR-Daten bereits postulierte hohe Symmetrie des Komplexes. Die Bindungslänge C1-C2 beträgt 1.459(4) Å und ist damit etwas kürzer als eine $C(sp^2)-C(sp^3)$ Kohlenstoffeinfachbindung (1.54 Å) und etwas länger als eine $C(sp^2)-C(sp^2)$ Kohlenstoffdoppelbindung (1.35 Å).^[56] Damit ergibt sich für die C1-C2-Bindung eine Bindungsordnung zwischen 1 und 2 und somit für das exocyclische C-Atom (C1) eine zwischen sp² und sp³ liegende Hybridisierung. Gegen eine reine sp³-Hybridisierung von C1 spricht der C2-C1-Zr1-Winkel von 63.77 °, der stark vom idealen sp³-Winkel von ca. 110 ° abweicht. Insgesamt zeigt sich jedoch, dass die in **26 a** gezeigte η^6 -Koordination des Fulvenliganden zur Beschreibung des Komplexes gut geeignet ist.

Das Massenspektrum von **26** zeigt neben dem Molpeak bei m / z = 450 (16 %) noch weiter Fragmentpeaks bei m / z = 385 ($[M^+ -Cp]$, 7 %) und 220 ($[M^+ -C_5H_4=C-Ph_2]$ 69 %).

Zur Darstellung weiterer Zirconocenfulvenkomplexe wurden zunächst die Edukte Bis(p-methylphenyl)fulven **49** und Bis(p-fluorphenyl)fulven **50** synthetisiert.^[57, 58] Beide Verbindungen konnten dabei in Form roter Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, so dass auch die bislang unbekannten Strukturen dieser beiden Fulvene bestimmt werden konnte.



Abb. 32: Molekülstruktur der Verbindung $C_5H_4=C(p-Me-C_6H_4)_2$ (49).





Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in der Abbildung 32 bzw. 33 gezeigt. Die Bindungslängen und –winkel beider Moleküle liegen im erwarteten Bereich und zeigen im Vergleich mit der bereits bekannten Struktur des Diphenylfulvens^[59] keinerlei Besonderheiten. Eine genauere Betrachtung der Strukturdaten erfolgt in Kapitel 3.1.3, zusammen mit der Strukturdiskussion der Komplexe.

In einer zur Synthese von Verbindung **26** analogen Reaktionsführung werden die beiden dargestellten Fulvene mit Cp_2ZrCl_2 und Magnesium umgesetzt.



Abb. 34: Synthese der Fulvenkomplexe 28 und 29.

Beide Verbindungen werden als gelbe Feststoffe in einer Ausbeute von 88 % (**28**) bzw. 72 % (**29**) erhalten.

Die ¹H-NMR Spektren der beiden Verbindungen zeigen, wie in Komplex **26**, für die 10 Protonen der Cyclopentadienylliganden ebenfalls Singuletts (für **28** bei $\delta = 5.13$ ppm und für **29** bei $\delta = 5.03$ ppm). Die Tatsache, dass einerseits für die 6 Protonen der beiden Methylgruppen in **28** bei $\delta = 2.16$ ppm ein Singulett auftritt und andererseits im ¹⁹F-NMR Spektrum für die beiden Fluoratome lediglich ein

Signal bei δ = -118.1 ppm zu erkennen ist, kann als zusätzlicher Beweis für die hohe Symmetrie der Verbindungen 26, 28 und 29 angesehen werden.

Sowohl **28** als auch **29** können aus Toluol in Form gelber Kristalle erhalten werden, die zur Ermittlung der Struktur durch Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.



Abb. 35: Molekülstruktur des Fulvenkomplexes 28.

Für beide Komplexe bestätigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse den aufgrund der NMR-Daten erwarteten Aufbau. Analog zu Komplex 26 ergibt sich auch in den Verbindungen 28 und 29 für das Zirconium eine leicht verzerrte trigonal-pyramidale Umgebung (Winkelsumme am Zirconium: 357.5 ° für 28, 358.1 ° für 29).



Abb. 36: Molekülstruktur des Fulvenkomplexes 29.

Die für **29** gewählte seitliche Ansicht der Struktur zeigt, dass das exocyclische C-Atom des Fulvens (hier C16) zum Zirconium hingebogen ist, was die in **26 a** gezeigte η^6 -Koordination des Fulvenliganden zusätzlich unterstützt.

Beide Verbindungen wurden zur weiteren Charakterisierung massenspektrometrisch untersucht. Neben den jeweiligen Molpeaks bei m / z = 478 ([M⁺], 26 %) für **28** und m / z = 486 ([M⁺], 13 %) für **29** tritt als weitere charakteristische Masse in beiden Komplexen bei m / z = 220 das durch Abspaltung des Fulvenliganden generierte [Cp₂Zr⁺]-Fragment auf. Ein weiterer Fulvenkomplex vom Typ $Cp_2Zr(\pi-C_5H_4=CR_2)$ entsteht bei der Umsetzung von Zirconocendichlorid mit Magnesium und Adamantylfulven.



Abb. 37: Darstellung des Fulvenkomplexes 27.

Der Adamantylfulvenkomplex 27 kann in 56 % Ausbeute als gelber Feststoff isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 27 können aus Toluol bei +4 °C erhalten werden.

Die Elementarzelle von **27** enthält 16 Moleküle, wobei die beiden optischen Antipoden (A u. B) in racemischer Zusammensetzung enthalten sind. In der Raumgruppe C2/c sind zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit enthalten, von denen eines fehlgeordnet erscheint. Tatsächlich jedoch zeigt eine Verfeinerung in der Raumgruppe Cc diese Fehlordnung nicht. Die ungewöhnliche Verteilung der beiden optischen Antipoden des Moleküls in der Elementarzelle mit einer Abfolge von A B A A statt A B B A bzw. B A B B statt B A A B (an der Gleitspiegelebene C erzeugt) führt bei der Verfeinerung in der Raumgruppe Cc jedoch zu großen Korrelationen (so erfüllen z. B. die Schweratome (Zirconium) die Symmmetrie in C2/c perfekt). Aus diesem Grund wurde die Verfeinerung letztlich in der Raumgruppe C2/c durchgeführt, in der jedoch die bereits erwähnte Fehlordnung lediglich vorgetäuscht wird.



Abb. 38: Molekülstruktur des Fulvenkomplexes 27.

Wie dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zu entnehmen ist, liegt auch in Verbindung 27 ein hochsymmetrischer Aufbau des Moleküls vor. Bestätigung findet diese Tatsache wiederum im ¹H-NMR Spektrum des Komplexes 27, das wie bei den Verbindungen 26, 28, und 29 bereits erläutert, für die 10 H-Atome der Cp-Liganden lediglich ein Singulett bei $\delta = 5.23$ ppm zeigt. In der gewählten Darstellung der Röntgenstruktur von 27 ist auch das schon erwähnte Abknicken des exocylischen C-Atoms (hier C16) zum Zirconium hin eindeutig zu erkennen. Das Zirconium ist in 27 von den Liganden wiederum leicht verzerrt trigonalpyramidal umgeben (Winkelsumme am Zirconium: 356.3 °).

3.1.3 Diskussion der Struktur- und NMR-Daten der Komplexe 26 – 29.

Die Struktur- und NMR-Daten der Verbindungen 26 – 29 werden in diesem Abschnitt ausführlich diskutiert. Aufgrund der sehr ähnlichen Reste am exocyclischen Kohlenstoffatom des Fulvens in den Komplexen 26, 28 und 29 werden diese Verbindungen gemeinsam diskutiert, während die Struktur- und NMR-Diskussion für den Adamantylfulvenkomplex 27 separat erfolgt.

Zur besseren Orientierung sind die Komplexe 26, 28 und 29 noch einmal bildlich dargestellt.



Abb. 39: Neue Fulvenkomplexe des Zirconiums.

Die für die Diskussion relevanten Strukturdaten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tab. 2:Vergleich von C-C-Bindungslängen [Å] der Komplexe 26, 28 und 29 mit
den entsprechenden freien Fulvenen 48, 49 und 50.



	29	28	26	50	49	48 ^[59]
C _a -C _b	1.463(3)	1.454(16)	1.459(4)	1.3626(19)	1.359(2)	1.368(2)
C _b -C _c	1.435(3)	1.436(15)	1.441(4)	1.4699(18)	1.465(2)	1.473(2)
C _b -C _f	1.428(3)	1.413(19)	1.439(5)	1.4683(19)	1.458(3)	1.480(2)
$C_{c}-C_{d}$	1.400(3)	1.418(18)	1.396(5)	1.346(2)	1.340(3)	1.353(2)
C_d - C_e	1.397(4)	1.39(2)	1.400(6)	1.451(2)	1.445(3)	1.467(2)
$C_{e}-C_{f}$	1.397(3)	1.350(17)	1.408(5)	1.346(2)	1.344(3)	1.352(2)

Beim Vergleich der C-C-Bindungslängen ist zu erkennen, dass die größte Veränderung bei der exocyclischen Kohlenstoffbindung C_a - C_b zu beobachten ist. In den betrachteten Komplexen ist sie mit durchschnittlich 1.46 Å um ca. 0.1 Å gegenüber den freien Liganden (48, 49 und 50) verlängert. Bei der Ausbildung der Donor-Akzeptor-Bindung zwischen dem Metall und dem Kohlenstoffatom C_a werden bei der Rückbindung antibindende π^* -Orbitale besetzt, was zu einer

Reduzierung der Bindungsordnung und somit zu der beobachteten Bindungsaufweitung führt. Für diese C-C-Bindung ergibt sich demnach eine Bindungsordnung, die zwischen 1 (C-C-Einfachbindung: 1.54 Å) und 2 (C-C-Doppelbindung: 1.35 Å) liegt.^[56] Für das Kohlenstoffatom C_a resultiert daraus eine zwischen sp² und sp³ liegende Hybridisierung.

Die Bindungsabstände der Kohlenstoffatome C_b bis C_f sind mit Werten zwischen 1.435(3) Å und 1.350(17) Å nahezu ausgeglichen. Diese Werte stehen in gutem Einklang mit den entsprechenden Abständen in den Fulvenkomplexen $[(C_5(CH_3)_5)][C_5H_4=CH(C(CH_3)_3)]TiCl$ **46** (1.440(3) Å bis 1.394(4) Å) und $[(C_5(CH_3)_5)][(C_5(CH_3)_4)=CH_2)]Zr(C_6H_5)$ **44** (1.437(9) Å bis 1.398(10) Å). Hieraus lässt sich ableiten, dass innerhalb des Fünfringes des Fulvenliganden keine lokalisierten Doppelbindungen vorliegen. Der Cyclopentadienylring des Fulvens liegt also in aromatisiertem Zustand vor. Der mittlere Zirconium-Kohlenstoffabstand zu den C-Atomen der Cp-Ringe beträgt 2.60 Å und entspricht damit dem Wert, der für den entsprechenden Abstand im Tetrakis(cyclopentadienyl)zirconium **23** gefunden wurde. Im Vergleich mit dem in der Synthese eingesetzten Cp₂ZrCl₂ (Zr- π -C_{cp} = 2.55 Å) ist er etwas verlängert.^[60]

Der Abstand des Zirconiums zum exocyclischen C-Atom (C_a) des Fulvenliganden beträgt in den Komplexen 26, 28 und 29 durchschnittlich 2.5825 Å und ist damit signifikant verlängert gegenüber [($C_5(CH_3)_5$)][($C_5(CH_3)_4$)=CH₂)]Zr(C_6H_5) 44. Diese starke Bindungsverlängerung kommt auch in den Abknickwinkeln β zum Ausdruck. In 44 ist das exocyclische C-Atom wesentlich stärker zum Metall hingebogen, woraus ein Winkel β von 37 ° resultiert. Demgegenüber finden sich in den Verbindungen 26, 28 und 29 Abknickwinkel von 29.2 bis 30.7 °. Als mögliche Erklärung dieses Faktums lässt sich die elektronische Situation des Zirconiums in den jeweiligen Komplexen heranziehen. Betrachtet man die Verbindungen als Zirconium (IV)-Komplexe und den Fulvenliganden als Dianion , so ergibt sich für $[(C_5(CH_3)_5)][(C_5(CH_3)_4)=CH_2)]Zr(C_6H_5)$ 44 eine formale Valenzelektronenzahl von 16, während für die Verbindungen 26, 28 und 29 formal 20 Valenzelektronen zur Verfügung stehen. In 44 ist demnach eine höhere Elektrophilie des Metallatoms und somit eine stärkere anziehende Wechselwirkung mit dem negativ geladenen exocyclischen C-Atom gegeben, was zu der beobachteten Verkürzung dieses Abstandes führt.

Tab. 3:	Ausgewählte Abstände [Å] und –winkel [°] der Fulvenkomplexe 26, 28,
	29 und 44 .

	29	28	26	44
Zr-C _a	2.5625(19)	2.611(13)	2.574(3)	2.388(7)
Zr-C _b	2.3322(19)	2.341(12)	2.331(3)	2.282(5)
Zr-C _c	2.489(2)	2.484(14)	2.474(3)	2.418(6)
Zr-C _d	2.637(2)	2.622(13)	2.618(4)	2.617(6)
Zr-C _e	2.631(2)	2.588(17)	2.636(3)	2.610(5)
Zr-C _f	2.484(2)	2.448(14)	2.486(3)	2.444(6)
Zr-ct ¹	2.213	2.196	2.204	
\mathbf{Zr} - \mathbf{L}^2	2.1867	2.1745	2.178	
ct-L	0.340	0.306	0.335	
α^3	117.72	118.42	117.64	
β^4	29.2	29.8	30.7	37.0
γ	8.8	8.0	8.7	

¹Centrum des Fünfringes aus $C_b - C_f$. ² Lot auf die beste Ebene aus $C_b - C_f$. ³ Winkel ct_{Cp} -Zr- ct_{cp} . ⁴Abweichender Winkel der $C_a - C_b$ – Bindung von der besten Ebene aus $C_b - C_f$.

Die Abstände des Zirconiums zu den Ringkohlenstoffatomen des Fulvens sind für die Verbindungen 26, 28, und 29 nahezu identisch mit denen des Komplexes 44. In allen Fulvenkomplexen zeigt sich, dass der Abstand $Zr-C_b$ mit durchschnittlich 2.32 Å am kürzesten ist. Für $Zr-C_c$ und $Zr-C_f$ liegt der gemittelte Abstand in 26,

28 und **29** bei 2.48 Å, während er für **44** mit durchschnittlich 2.43 Å nur marginal kleiner ist. In allen vier Verbindungen zeigt sich der größte Metall-Kohlenstoffabstand bei **Zr-C**_d und **Zr-C**_e. Mit einem gemittelten Wert von 2.61 Å liegt er im Bereich, der auch für den Zirconium-Kohlenstoffabstand zwischen Metall und Cp-Ring gefunden wird.

Für die Komplexe 26, 28 und 29 wurde durch die C-Atome C_b bis C_f eine beste Ebene gelegt und der Abstand des Zirconiums senkrecht zu dieser Ebene bestimmt. Die dabei ermittelten Werte für den Abstand Zr-L liegen bei 2.17 Å im Durchschnitt. Der mittlere Abstand Zr-ct des Metalls zum Centrum des Fulvenfünfringes beträgt 2.20 Å. Mit Hilfe der Trigonometrie kann nun der Abstand ct-L berechnet werden. Wie die ermittelten Werte zeigen, ist in den Verbindungen 26, 28 und 29 das Zirconium um durchschnittlich 0.32 Å aus dem Centrum des Fulvenfünfrings zum exocylischen C-Atom (C_a) hin verschoben, wodurch für die im Vergleich größeren Abstände Zr-C_d und Zr-C_e eine plausible Erklärung gefunden ist. Die Verschiebung des Metallatoms in Richtung des exocyclischen Kohlenstoffatoms (C_a) wurde auch in den Titanfulven $[(C_5(CH_3)_5)][C_5H_4=CH(C(CH_3)_3)]TiCl$ Å) komplexen (0.32)und $[(C_5H_5)][C_5H_4=CH(C(CH_3)_3)]TiCl (0.31 Å) beobachtet.^[16]$

Daten für eine vergleichende Diskussion der Erkenntnisse aus NMR-Messungen, sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengefasst.

Tab. 4: Vergleich ausgewählter ¹H-NMR-Daten [ppm] und Kopplungskonstan-
ten [Hz] der Komplexe 26, 28 und 29 mit dem jeweiligen freien Fulven.



	H _c	$\mathbf{H}_{\mathbf{d}}$	H _e	$\mathbf{H}_{\mathbf{f}}$	${}^{3}J_{\mathrm{H,H}}$
26	4.44	5.45	5.45	4.44	2.5
48	6.45	6.59	6.59	6.45	5.1
28	4.50	5.48	5.48	4.50	2.5
49	6.56	6.65	6.65	6.56	5.1
29	4.26	5.44	5.44	4.26	2.6
50	6.29	6.58	6.58	6.29	5.1

Wie der obigen Tabelle zu entnehmen ist, resultiert aus der Komplexierung des Fulvenliganden an das Zirconium eine zwischen 1 und 2 ppm liegende Hochfeldverschiebung aller aufgeführten Signale. Die ${}^{3}J_{H,H}$ -Kopplungskonstante, die bei den freien Fulvenen 5.1 Hz beträgt, wird in den Zirconocenfulven-komplexen mit durchschnittlich 2.5 Hz nahezu halbiert. Die Geometrie des Fulvenfünfringes ändert sich durch die Komplexierung an das Zirconium nicht. In

den Verbindungen 26, 28 und 29 liegt dieser weiterhin in planarer Form vor. Die beobachtete Hochfeldverschiebung sowie die Halbierung der Kopplungskonstanten müssen demnach auf elektronische Effekte zurückgeführt werden. Durch die Koordination des Fulvenliganden an das Zirconium erhöht sich die Elektronendichte im Fulven, woraus eine höhere Abschirmung der H-Atome und letztlich eine Hochfeldverschiebung der Signale resultiert.

Noch wesentlich stärker wirkt sich die mit der Komplexierung verbundene Zunahme der Elektronendichte am Fulven auf die ¹³C-NMR-Daten aus.

	C _a	C _b	Cc	C_d	C _e	C _f
26	103.9	117.2	109.8	108.9	108.9	109.8
48	151.7	144.8	124.8	132.9	132.9	124.8
28	103.8	117.6	109.0	108.8	108.8	109.0
49	152.1	144.3	124.8	132.4	132.4	124.8
29	101.1	117.2	109.7	109.0	109.0	109.7
50	149.0	144.8	124.4	133.2	133.2	124.4

Tab. 5: Ausgewählte ¹³C-NMR-Daten [ppm] der Komplexe 26, 28 und 29 sowieder Fulvene 48 bis 50.

In Analogie zu den ¹H-NMR-Daten sind nach der Komplexierung des Fulvens am Zirconium auch alle ¹³C-Signale hochfeldverschoben. Die beiden Extreme zeigen sich dabei an den C-Atomen C_a und C_b . In den freien Fulvenen liegt das Signal für das exocylische Kohlenstoffatom C_a bei durchschnittlich 150.0 ppm. Durch die Komplexierung des Fulvens am Zirconium wird es um ca. 50 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Signale für das *ypso*-Kohlenstoffatom des Fulvenfünfrings

 C_b sind in den Verbindungen 26, 28 und 29 um ca. 27 ppm hochfeldverschoben, im Vergleich mit den freien Fulvenen.

Die grundlegenden Strukturmerkmale der Komplexe 26, 28 und 29 finden sich auch im Adamantylfulvenkomplex 27 wieder.



27

Abb. 40: Adamantylfulvenkomplex 27.

Der für den Abstand der Kohlenstoffatome C_a-C_b gefundene Wert von 1.459(17) Å ist im Vergleich mit dem freien Fulven^[61] (1.342(2) Å) auch in 27 stark verlängert und korrespondiert sehr gut mit den entsprechenden Abständen der bereits vorgestellten Zirconiumfulvenkomplexe (26, 28 u. 29). Die C-Atome des Fulvenfünfrings in 27 weisen C-C-Bindungslängen zwischen 1.45(2) und 1.37(2) Å auf, was wiederum auf einen aromatischen Charakter des Fünfrings schließen lässt. Der Zr-C_a-Abstand in 27 beträgt 2.594(14) Å und ist damit ähnlich lang wie bei Verbindung 28 (2.611(13) Å), obwohl der berechnete Abknickwinkel β mit 32.9 ° um 3 ° größer ist als in 28. Dieser scheinbare Widerspruch wird jedoch dadurch aufgehoben, dass das Metallatom in 27 mit einem ct-L-Wert von 0.252 Å nicht so stark aus dem Centrum des Fulvenfünfringes zum exocyclischen C-Atom C_a hin verschoben ist wie in Verbindung 28 (ct-L = 0.306 Å). Der Zr-C_b-Abstand in 27 ist mit 2.378(11) Å wieder der kürzeste Abstand des Zirconiums zu den C-Atomen des Fulvenführinges, während die Kohlenstoffatome C_d und C_e mit durchschnittlich 2.59 Å auch in 27 am weitesten vom Metall entfernt sind.

Die relevanten NMR-spektroskopischen Daten des Komplexes 27 werden in Tabelle 6 mit denen des freien Adamantylfulvens 51 verglichen.

	¹³ C-NMR		¹ H-N		
	27	51	51	27	
Ca	105.1	167.3			
C _b	117.7	137.1			
Cc	108.2	131.6	6.44	3.84	H _c
C_d	106.2	120.5	6.51	5.52	$\mathbf{H}_{\mathbf{d}}$
Ce	106.2	120.5	6.51	5.52	H _e
$\mathbf{C}_{\mathbf{f}}$	108.2	131.6	6.44	3.84	$\mathbf{H_{f}}$

Tab. 6:Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen 27 und 51.

In Analogie zu den bereits diskutierten Zirconocenfulvenkomplexen führt auch bei 27 die Komplexierung des Fulvenliganden an das Zirconium zu einer Hochfeldverschiebung sowohl der ¹H- als auch der ¹³C-Signale. Besonders stark tritt dieser Effekt wieder beim Kohlenstoffatom C_a auf. Das im freien Fulven bei $\delta = 167.3$ ppm erscheinende Signal ist im Komplex 27 um mehr als 60 ppm zu höherem Feld verschoben. Die stark variierenden Abstände des Zirconiums zu den C-Atomen C_a bis C_f des Fulvens in den Komplexen 26 bis 29 lassen strukturelle Ähnlichkeiten zu Trimethylenmethankomplexen des Zirconiums erkennen.^[62]

In Tabelle 7 sind ausgewählte Bindungslängen der Komplexe **26**, **28** und **29** mit den Trimethylenmethankomplexen^[62] **52** und **53** zusammengestellt.



Abb. 41: Trimethylenmethankomplexe des Zirconiums.

Tab. 7:Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] von 26, 28 und 29 mit denTMM-Komplexen 52 und 53.

	26	28	29	52	53
Zr-C _a	2.574(3)	2.611(13)	2.5625(19)	2.78(1)	2.56(1)
Zr-C _b	2.331(3)	2.341(12)	2.3322(19)	2.36(1)	Keine Angabe in [62]
Zr-C _c	2.474(3)	2.484(14)	2.489(2)	2.45(1)	2.39(1)
Zr-C _f	2.486(3)	2.448(14)	2.484(2)	2.48(1)	2.35(1)
C _a -C _b	1.459(4)	1.454(16)	1.463(3)	1.38(1)	1.39(2)
C _b -C _c	1.441(4)	1.436(15)	1.435(3)	1.42(1)	1.40(2)
C_b - C_f	1.439(5)	1.413(19)	1.428(3)	1.47(1)	1.38(2)

Während die Werte für die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände nur teilweise Übereinstimmung zeigen, sind für die Zirconium-Kohlenstoff-Abstände starke Ähnlichkeiten zu erkennen. Besonders gute Übereinstimmungen der Metall-Kohlenstoff-Abstände zeigen sich beim Vergleich der Komplexe **26**, **28** und **29** mit dem TMM-Komplex **52**.

Betrachtet man die TMM-Koordination als einen Abkömmling der η^6 -Koordination, so scheint es aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit sinnvoll zu sein, die Fulvenkomplexe **26** bis **29** als in den Positionen C_c und C_f substituierte Trimethylenmethankomplexe aufzufassen. Für eine TMM-analoge Koordination des Fulvenliganden spricht auch die beobachtete Verschiebung des Zirconiums aus dem Centrum des Fulvenfünfringes in Richtung des exocyclischen Kohlenstoffatoms.

Eine trimethylenmethananaloge Koordination des Fulvenliganden wird demnach auch für die Titanfulvenkomplexe $[(C_5(CH_3)_5)][C_5H_4=CH(C(CH_3)_3)]TiCl$ und $[(C_5H_5)][C_5H_4=CH(C(CH_3)_3)]TiCl$ angenommen.^[16]

3.1.4 Theoretische Betrachtung zu den Bindungsverhältnissen und der elektronischen Struktur der Komplexe 26 bis 29.

Am Institut für anorganische Chemie der Technischen Universität Bergakademie Freiberg wurden von *Dr. Uwe Böhme* für den Zirconiumfulvenkomplex **26** Berechnungen durchgeführt. Die Geometrie des Moleküls wurde dabei mit Dichtefunktionaltheorie *B3LYP* und einem effektiven Kernpotential-Basissatz nach *Hay* / *Wadt* für das Zirkonium sowie $6-31G^*$ für die anderen Atome voll optimiert.

Die so ermittelte Geometrie des Komplexes stimmt gut mit der Röntgenstruktur von **26** überein. Die Untersuchung der Bindungsverhältnisse wurde an der einfacheren Modellverbindung $Cp_2Zr(C_5H_4=CH_2)$ durchgeführt.

Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigt, dass die Bindung des Fulvens am Zirconium als η^6 -Koordination beschrieben werden kann.

In den Komplexe 26 - 29 ergibt sich durch Abzählen für das Zirconium eine formale Valenzelektronenzahl von 20.



Abb. 42: Ermittlung der formalen Valenzelektronenzahl am Beispiel des Komplexes 26.

Extended-Hückel-Rechnungen, die von *Böhme* für die Modellverbindung $Cp_2Zr(C_5H_4=CH_2)$ durchgeführt wurden, zeigen jedoch, dass in Übereinstimmung

mit Untersuchungen für das $(\eta^5-C_5H_5)_3Zr(\eta^1-C_5H_5)$, von *Hoffmann* und *Lauher*^[34], das HOMO des Komplexes ausschließlich an den Liganden lokalisiert ist.

Somit ist eine Erklärung für die ungewöhnliche elektronische Struktur der Komplexe gefunden. Die Verbindungen **26** bis **29** können demnach als 18-Valenzelektronenkomplexe des vierwertigen Zirconiums verstanden werden.

Die für **26** durchgeführten MO-Rechnungen belegen für das Fulven einen dianionischen Charakter. Die aus den Rechnungen resultierenden natürlichen Ladungen zeigen, dass die höchste negative Ladungdichte am exocyclischen C-Atom des Fulvens lokalisiert ist. Dies läst eine nukleophile Reaktivität der Fulvenkomplexe erwarten, die in Kapitel 3.2 diskutiert wird.

3.1.5 Versuch zur Synthese von Zirconiumfulvenkomplexen des Typs Cp^{*}₂Zr(π-C₅H₄=CR₂)

Um zu untersuchen, wie sich die Änderung der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Zirconocendihalogenide auf die Komplexierung von Fulvenliganden auswirken, wurde $Cp_2^*ZrCl_2$ mit Magnesium und Bis(p-methylphenyl)-fulven in THF umgesetzt.



Abb. 43: Versuch zur Darstellung des Fulvenkomplexes 54.

Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde ein weißer Feststoff erhalten. Das ¹H-NMR Spektrum dieses Feststoffes zeigte weder im Aromaten- noch im Methylgruppenbereich Signale, die dem Bis(p-methylphenyl)fulven zugeordnet werden konnten.

Mehrtägige Lagerung einer Lösung des Feststoffes in Toluol bei 4 °C führte zur Bildung farbloser Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in der nachstehenden Abbildung gezeigt.



Abb. 44: Molekülstruktur der Verbindung 34.

Die Molekülstruktur von **34** zeigt, dass es sich bei der erhaltenen Verbindung um den dimeren Magnesiumkomplex $[Cp^*Mg-\mu-Cl^*THF]_2$ handelt, welcher in einer Ausbeute von ca. 35 % erhalten werden konnte.

Verbindung **34** wurde von *Cramer et. al.* im Jahre 1991 bereits strukturell charakterisiert.^[63] Aus der Grignardverbindung Pentamethylcyclopentadienylmagnesiumchlorid in THF, die *Cramer* ursprünglich zur Synthese von $Cp_2^*ThCl_2$ eingesetzen wollte, bildete sich nach Lagerung über mehrere Monate der Komplex **34** in Form großer, farbloser Nadeln.

Dass die erhoffte Bildung des Fulvenkomplexes **54** nicht beobachtet wurde, muss bei sonst identischen Reaktionsbedingungen, also in den unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften des $Cp_2^*ZrCl_2$ im Vergleich mit seinem nicht-methylierten Analogon Cp_2ZrCl_2 , begründet sein.^[64, 65] Elektronisch gesehen, besitzt der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand durch den + I –Effekt der Methylgruppen eine höhere Basizität als der Cp-Ligand.^[24] Die damit einhergehende Abnahme der Elektrophilie des Zirconiums führt dazu, dass die Reduktion des $Cp_2^*ZrCl_2$ im Vergleich zum Cp_2ZrCl_2 wesentlich langsamer verläuft (die Reaktionszeit betrug 2 Tage mehr als beim Cp_2ZrCl_2), woraus sich möglicherweise eine kinetische Hemmung der Bildung des Fulvenkomplexes **54** ergibt.

Wesentlich gravierender als die elektronischen Unterschiede von Cp^{*} und Cp sind jedoch die sterischen Abweichungen. Um den Fulvenliganden an das Zirconium zu koordinieren, muss genügend Raum zur Verfügung stehen, d. h. der Koordinationsöffnungswinkel muss entsprechend groß sein.



Abb. 45: Koordinationsöffnungswinkel von Cp₂ZrCl₂ (l.) und Cp^{*}₂ZrCl₂ (r.).

Ein Vergleich des Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorids mit dem permetylierten $Cp_2^*ZrCl_2$ hinsichtlich des Koordinationsöffnungswinkels zeigt, dass aus der Substitution der H-Atome durch Methylgruppen eine Verkleinerung des Koordinationsöffnungswinkels um 40 ° resultiert.^[66]

Der für die Koordination des Fulvens zur Verfügung stehende Raum wird also nahezu halbiert, was eine Anlagerung des Fulveniganden offensichtlich verhindert. Anhand mechanistischer Überlegungen sollen im folgenden mögliche Erklärungen für

- die Bildung des dimeren Magnesiumkomplexes **34**,
- die Bildung der Zirconiumfulvenkomplexe 26 bis 31 am Beispiel der Verbindung 28 und den dabei beobacheten Farbverlauf,
- sowie das Ausbleiben der Bildung des Fulvenkomplexes 54

gefunden werden.



Abb. 46: Mechanistische Überlegungen zur Bildung der Komplexe 34 und 28.

Wie in der obigen Abbildung gezeigt, sollte unabhängig vom eingesetzten Zirconocendichlorid zunächst das Intermediat **76** gebildet werden. Für die Beteiligung aller drei Reaktanden (Fulven, Zirconocendichlorid und Magnesium) an der Bildung von **76** spricht die Tatsache, dass in Abwesenheit von Fulven, bei der Umsetzung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid mit Magnesium in THF unter N₂, die Bildung von $[Cp_2^*Zr(N_2)]_2 (\mu-N_2)^{[67]}$ zu erwarten gewesen wäre. Für das heterobimetallische Intemediat **76** wird eine Brückenfunktion des Fulvens zwischen Magnesium und Zirconium vermutet.

Derartige Strukturtypen sind z. B. für zweikernige homonukleare μ -oxo-Titanverbindungen^[68] aber auch für späte Übergangsmetallkomplexe des Eisens^[69,70] oder Iridiums^[71] realisiert.

Das heterobinukleare Intermediat **76** ist offenbar sowohl für R' = H als auch für R' = Me stabil, wofür die in beiden Fällen identische tiefgrüne Farbe der Reaktionslösung spricht. Die nachfolgende weitere Aufarbeitung, in der Regel durch Wechsel des Lösungsmittels, führt für R' = H zur Abtrennung des schwer löslichen Magnesiumchlorids und Bildung von **28**, während für R' = Me die Übertragung eines Cp^{*}-Liganden zum Magnesium gefunden wird. In beiden Fällen wird ein drastischer Farbwechsel von grün nach rot beobachtet. Für R' = Me konnte das [Cp^{*}Mg- μ -Cl*THF]₂ –Dimer **34** in Form farbloser Kristalle isoliert werden. Aus stöchiometrischer Sicht ist zudem die Bildung des Zirconiumfulvenkomplexes **78** anzunehmen, einer Verbindungsklasse, die auf anderem Wege für prochirale Fulvene isoliert werden konnte.^[72] Allerdings gelang es bislang nicht **78** gemäß obiger Vorgehensweise darzustellen.

Die Bildung des Zirconiumfulvenkomplexes **54** wird offensichtlich durch den wesentlich geringeren Koordinationsöffnungswinkel, wie er in permethylierten Zirconocenverbindungen gefunden wird, verhindert.
3.1.6 Versuch zur Synthese von Titanfulvenkomplexen des Typs $L_2Ti[\pi-C_5H_4=CR_2]$ (L = Cp; Cp^{*})

Nachdem die Synthese der Zirconiumfulvenkomplexe **26** bis **29** erfolgreich durchgeführt werden konnte, wurde die Möglichkeit überprüft, ob bei analoger Reaktionsführung auch die entsprechenden Titanverbindungen zugänglich sind.



Abb. 47: Versuch zur Synthese der Titanfulvenkomplexe 55 und 56.

Wie in Abbildung 47 zu erkennen ist, gelingt die Darstellung der Verbindungen **55** und **56** nicht. In beiden Reaktionen wird die Umsetzung des gesamten Magnesiums beobachtet, d. h. eine Reduktion der eingesetzten Titanverbindungen erfolgt in beiden Fällen. Die dabei aus dem Titanocendichlorid entstandenen Reaktionsprodukte konnten nicht identifiziert werden. Aus Cp₂Ti^{II}-Fragmenten zugängliche homobinukleare Verbindungen mit verbrückendem Fulvalenliganden sind in der Literatur jedoch zahlreich beschrieben.^[73]

Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, das bei Verwendung des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorids resultiert, konnten aus einer *n*-Hexanlösung dunkelblaue Kristalle isoliert werden. Das ¹H-NMR Spektrum dieser Kristalle deutete auf einen paramagnetischen Charakter der untersuchten Verbindung hin. Durch Röntgenstrukturanalyse der Kristalle konnten diese schließlich als Verbindung **33** identifiziert werden.



Abb. 48: Molekülstruktur des Titankomplexes 33.

Die paramagnetische Ti(III)-Verbindung **33** wurde strukturell bereits im Jahre 1987 charakterisiert. Bei der Reaktion von $TiCl_3(THF)_3$ mit $Cp^*MgCl(THF)$ in THF konnten *Teuben et. al.* das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titanchlorid (**33**) in einer Ausbeute von 90 % erhalten.^[74]

Die Synthese der Titanfulvenkomplexe **55** und **56** konnte wie bereits erwähnt nicht realisiert werden. Das nicht methylierte Cp_2TiCl_2 ist aufgrund des fehlenden +I-Effekts der Methylgruppen wesentlich leichter zu reduzieren als sein permethyliertes Analogon. Unter Annahme der intermediären Bildung eines $Cp_2Ti(II)$ -Fragments kann sich dieses offensichtlich nicht durch eine η^6 -Koordination des Fulvenliganden stabilisieren. Im $Cp_3Ti^{[32]}$ wird eine $2\eta^51\eta^2$ – und im $Cp_4Ti^{[35]}$ eine $2\eta^52\eta^1$ –Koordination der Cylopentadienylliganden realisiert. Das zeigt, dass das Titan aufgrund seines gegenüber Zirconium geringeren Atomradius bei mehr als zwei Cp-Liganden für jeden weiteren eine von η^5 abweichende Koordination bevorzugt. Die Koordination des Fulvenliganden in einer geringeren Haptizität scheint jedoch nicht möglich zu sein.

Beim permethylierte $Cp_2^*TiCl_2$ erschwert der beim $Cp_2^*ZrCl_2$ bereits diskutierte, geringere Koordinationsöffnungswinkel die Anlagerung des Fulvenliganden zusätzlich, wenn auch hier die intermediäre Bildung eine $Cp_2^*Ti(II)$ -Fragments vorausgesetzt wird. Durch anschließende Anlagerung eine Chloridions stabilisiert sich das $Cp_2^*Ti(II)$ -Fragment dann unter Bildung von Komplex **33**. Eine andere Möglichkeit, um die Bildung des Cp_2^*TiCl (**33**) zu erklären, besteht darin, dass die Reduktion des $Cp_2^*TiCl_2$ nicht vollständig verläuft, sondern auf der dreiwertigen Stufe stehen bleibt. Bei dieser Variante hätte jedoch die Hälfte der eingesetzten Magnesiummenge zurückbleiben müssen, was, wie bereits erörtert, nicht beobachtet wurde.

3.1.7 Synthese und Charakterisierung von Zirconiumfulvenkomplexen des Typs [Cp-μ-CMe₂-Ind]Zr[π-C₅H₄=CR₂].

Der Zirconiumfulvenkomplex **26** wurde am *Max-Plank-Institut für Kohleforschung* in Mülheim in der Arbeitsgruppe von *Prof. Fink* erfolgreich als Katalysator in der Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) eingesetzt. Als Produkt wurde dabei syndiotaktisches PMMA erhalten, das sich durch eine sehr hohe Molmasse von $1.4 - 1.8 * 10^6$ g / mol auszeichnet.

Der Einsatz von *ansa*-Zirconocenen als Katalysatoren bei der Polymerisation von MMA wurde im Jahr 2000 von *Höcker et. al.* beschrieben. Als Produkt wird hierbei jedoch isotaktisches Polymethylmethacrylat (PMMA) erhalten.^[75, 76]

Auch in der Olefinpolymerisation kommen *ansa*-Metallocene (metallorganische Verbindungen, deren aromatische Liganden durch ein Brückenatom miteinander verbunden sind)^[77] der Metalle der vierten Nebengruppe in jüngster Zeit verstärkt zum Einsatz. Sie zeichnen sich dabei besonders durch ihre Fähigkeit aus, die Stereoregularität im Polymer in ausgezeichneter Weise kontrollieren zu können.^{[7, 8}, 66, 78, 79]

sollte Aus diesem Anlass untersucht werden, ob die Synthese von ansa-Zirconiumfulvenkomplexen vom Typ [Cp- μ -CMe₂-Ind]Zr[π -C₅H₄=CR₂] möglich ist. Das dabei als Edukt eingesetzte ansa-Zirconocendichlorid ist durch Umsetzung des in einer mehrstufigen Synthese erhaltenen Cyclopenta dienyl-µ-isopropyliden-indenyldilithiumsalzes mit Zirconiumtetrachlorid zugänglich.



Abb. 49: Synthese der Fulvenkomplexe 30 und 31.

Der obigen Abbildung entsprechend wird [(Cyclopentadienyl)-µ-isopropyliden-(indenyl)]zirconiumdichlorid und Magnesium mit einer Lösung von Diphenylbzw. Bis(p-fluorphenyl)fulven in THF versetzt und 14 h gerührt. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösungen werden die Zirconiumfulvenkomplexe **30** und **31** als orange Feststoffe in Ausbeuten von 90 (**30**) bzw. 83 % (**31**) erhalten. Die Komplexe **30** und **31** sind thermisch stabil. Auch der Zerfall der Verbindungen an Luft verläuft nur langsam. In aromatischen Kohlenwasserstoffen zeigen die Komplexe eine außerordentlich gute Löslichkeit. Durch die Verbrückung des Cyclopentadienylrings mit dem Indenylliganden wird die freie Drehbarkeit beider Reste aufgehoben. In Abhängigkeit von der Regiospezifität der Fulvenkoordination ist demnach für die Komplexe **30** und **31** die prinzipielle Bildung zweier Isomere **A** und **B** möglich.



R = p-fluorphenyl; phenyl

Abb. 50: Vereinfachte Darstellung der beiden möglichen Isomere von 30 bzw. 31.

Für ein Isomerengemisch (von **30** bzw. **31**) sollten sich für die vier chemisch inäquivalenten Methylgruppen (zwei CH₃-Gruppen pro Isomer) der Isopropylideneinheit vier Singuletts ergeben. Die ¹H-NMR Spektren der Komplexe **30** und **31** zeigen für die Methylgruppen der Isopropylideneinheit jedoch lediglich zwei Singuletts, bei $\delta = 1.74$ u. 1.75 ppm für **30** sowie bei $\delta = 1.75$ u. 1.76 ppm für **31** (s. Abb. 51). Daraus ergibt sich für die Komplexierung des Fulvens am Zirconium eine 100 % -ige Regioselektivität. Welches der beiden möglichen Isomere entstanden ist, konnte mit Hilfe spezieller NMR spektroskopischer Messungen bestimmt werden.



Abb. 51: ¹H-NMR Spektren der Komplexe 30 und 31.

Für **30** und **31** wurden von *Dr. Arne Lützen* in unserem Hause NOE-Messungen durchgeführt.



Abb. 52: Skizze zur Erläuterung ausgewählter NOE-Kontakte in 30 und 31.

Dabei zeigte sich unter anderem, dass für die Wasserstoffatome H_3 und H_4 NOE-Kontakte zu den H-Atomen H_1 und H_2 ermittelt werden konnten. Im Gegensatz dazu wurden für die H-Atome H_3 und H_4 keine NOE-Kontakte zu den vier Wasserstoffatomen des Indenylsechsrings beobachtet. Zudem traten NOE-Kontakte der Protonen am Fulvenfünfring mit den H-Atomen des Indenylsechsrings bzw. den H-Atomen am Cyclopentadienylring auf, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Darstellung aller H-Atome in der obigen Abbildung verzichtet wird.

Aus den Ergebnissen der NOE-Messungen resultiert demnach, dass die beiden Fulvenkomplexe **30** und **31** entsprechend Isomer **A** aufgebaut sind. Die in Isomer **A** realisierte Koordination des Fulvenliganden sollte auch aus sterischer Sicht bevorzugt sein. Semiempirische Rechnungen für die Isomere **A** und **B** ergeben für das Isomer **A** eine um ca. 6 kcal / mol geringere Bildungswärme, so dass auch aus thermodynamischer Sicht die Bildung des Isomeren **A** begünstigt zu sein scheint. In Tabelle 8 sind ausgewählte NMR-Daten von **30** und **31** im Vergleich mit den freien Fulvenen (**48** Diphenylfulven u. **50** Bis(p-fluorphenyl)fulven) dargestellt.

Tab. 8:Ausgewählte NMR-Daten der Komplexe 30 und 31 sowie der Fulvene48 und 50.



	¹³ C-NMR				¹ H-NMR				
	30	48	31	50	30	48	31	50	
Ca	105.7	151.7	102.9	149.0					
C _b	117.7	144.8	117.7	144.8					
Cc	115.2	124.8	115.0	124.4	4.16	6.45	3.98	6.29	H _c
$\mathbf{C}_{\mathbf{d}}$	108.7	132.9	108.8	133.2	5.03	6.59	5.01	6.58	$\mathbf{H}_{\mathbf{d}}$
Ce	107.1	132.9	107.3	133.2	5.05	6.59.	5.02	6.58	H _e
C_{f}	113.7	124.8	113.5	124.4	4.61	6.45	4.44	6.29	$\mathbf{H}_{\mathbf{f}}$

In Übereinstimmung mit den bereits diskutierten Fulvenkomplexen **26** bis **29** ist auch bei den Verbindungen **30** und **31** eine Hochfeldverschiebung sowohl der ¹H- als auch der ¹³C-NMR Signale zu beobachten. Als Erklärung kann wiederum die mit der Komplexierung des Fulvens verbundene Erhöhung der Elektronendichte herangezogen werden.

3.2 Untersuchungen zum chemischen Verhalten des Zirconiumfulvenkomplexes 28

Wie am Beginn dieses Kapitels bereits dargelegt wird, ändert sich durch die Komplexierung von Fulvenen an mittlere bis späte Übergangsmetalle die elektronische Struktur des Fulvens nicht.^[44]



Abb. 53: Mesomere Grenzstrukturen des Chromfulvenkomplexes 36.

Am Beispiel des Chromfulvenkomplexes **36** ist zu sehen, dass der elektrophile Charakter des exocyclischen Kohlenstoffatoms, wie er im freien Fulven vorgefunden wird, auch nach der Koordination an das Metall erhalten bleibt.

In ihrer Reaktivität zeichnen sich diese Verbindungen demnach dadurch aus, dass sie einer Vielzahl an nukleophilen Additionsreaktionen zugänglich sind.^[80,81,82,83,84]

Im Gegensatz dazu kommt es durch die Komplexierung von Fulvenen an frühe Übergangselemente, insbesondere den Metallen der Titangruppe, zu einer Reaktivitätsumpolung des exocyclischen Kohlenstoffatoms des Fulvens.



Abb. 54: Reakitvitätsumpolung des Fulvens bei Koordination an ein Übergangsmetallfragment der Titangruppe.

Die aus der Koordination des Fulvens resultierende Nukleophelie des Fulvenhenkelkohlenstoffs wurde bereits durch zahlreiche Reaktionen manifestiert.^[50-53, 85-87]

Die für den Zirconiumfulvenkomplex **26** durchgeführten MO-Rechnungen belegen ebenfalls die hohe Nukleophilie des Henkelkohlenstoffatoms und somit die dianionischen Eigenschaften des Fulvenliganden.



Abb. 55: Natürliche Ladungen der C-Atome $C_a - C_f$ und des Zirconiums für die Modelverbindung $Cp_2Zr(C_5H_4=CH_2)$.

In Analogie zu der bereits diskutierten Umpolung des Fulvens ergab die Berechnung der natürlichen Ladungen an den C-Atomen des Fulvenliganden für das Henkelkohlenstoffatom C_a die höchste negative Ladungsdichte, gefolgt von den beiden *ortho*-Positionen C_b und C_f .

3.2.1 Umsetzung von 28 mit H-aciden Verbindungen unter Vermeidung der Anionenkoordination

In Hinblick auf den nukleophilen Charakter des exocyclischen Kohlenstoffatoms des Fulvens in den Zirconiumfulvenkomplexen **26** bis **31** sollte wie in Abb. 56 allgemein dargestellt, versucht werden, durch Protonierung dieses C-Atoms kationischen 18-Elektronenkomplexe zu synthetisieren, wie sie z. B. im Cp_3Zr^+ -Kation von *Erker*^[37, 39] bereits realisiert sind.



Abb. 56: Synthese von Zirconiumkationen.

Um das freie Kation generieren zu können, muss die Koordination des Anions verhindert werden. Nicht-koordiniernde Anionen, die in der chemischen Synthese wiederholt eingesetzt wurden, sind das Tetraphenylborat bzw. Tetrakis(penta-fluorphenyl)borat. Sie sind aufgrund ihrer Größe nicht befähigt, an das Kation zu koordinieren.

Zur Synthese von der Komplexe **58** bzw. **59** wurde demnach eine Lösung von **28** in THF bei – 70 °C mit den Aniliniumboraten **57a** bzw. **57b** versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt.



Abb. 57: Versuch zur Umsetzung von 28 mit den Aniliniumboraten 57a u. b.

Nach Aufarbeitung der Reaktionslösungen ist es jedoch nicht gelungen, die Verbindungen **58** und **59** zu isolieren.

Anhand der ¹H-NMR Spektren ist zu sehen, dass eine Reaktion mit dem Aniliniumsalz abgelaufen ist, da keine Signale mehr beobachtet werden, die dem Eduktkomplex **28** zugeordnet werden können. Das ¹H-NMR Spektrum der Mutterlösung von **58** lässt vermuten, dass die Protonierung des Fulvenhenkelkohlenstoffatoms zunächst erfolgreich abgelaufen ist. Für die insgesamt 10 Protonen der beiden Cyclopentadienylringe sollte aufgrund der Symmetrie nur ein Singulett auftreten. Beobachtet werden jedoch zwei Singuletts in einem Intensitätsverhältnis von 1:1. Diese Tatsache kann durch eine Koordination des bei der Reaktion frei werdenden *N,N*-Dimethylanilins an das Kation erklärt werden, wodurch es zur Erzeugung einer Asymmetrie kommt, was letztlich eine Inäquivalenz der Cyclopentadienylringe hervorruft.

3.2.2 Umsetzung von 28 mit H-aciden Verbindungen unter Zulassung der Anionenkoordination

Die Umsetzung von Fulvenkomplexen der Metalle der vierten Nebengruppe mit Alkoholen konnte von *Heinrichs*^[15] bereits erfolgreich durchgeführt werden.



Die Zirconiumalkoxidkomplexe 60 - 63 konnten bei der Reaktion des Fulvenkomplexes $44^{[55]}$ mit den jeweiligen Alkoholen in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden.

In Analogie zur obigen Syntheseroute wurde der Fulvenkomplex **28** mit Methanol bzw. p-*tert.*-Butylphenol umgesetzt.



Abb. 58: Versuch zur Synthese der Alkoxidkomplexe 64 und 65.

Durch Protonierung des exocyclischen C-Atoms des Fulvens sollten sich zunächst die Verbindungen **64a** und **65a** bilden. Die Koordination des Alkoxidrestes an das Metall führt zu formalen 20 Valenzelektronenkomplexen, in denen eine mögliche zusätzliche Einbeziehung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs eine noch stärkere Erhöhung der Elektronendichte am Zirconium nach sich zöge. Diese für das Metallatom äußerst unbefriedigende elektronische Situation kann durch Wechsel der Koordination des protonierten Fulvens von η^5 nach η^1 verbessert werden. Die dadurch entstehenden Komplexe **64b** und **65b** weisen, wie die vorab gezeigten Verbindungen **60 – 63**, ein Zentralatom mit 16 Valenzelektronen auf. Im Gegensatz zu den in hohen Ausbeuten isolierbaren Verbindungen **60 – 63** konnten jedoch die Komplexe **64** und **65** weder in der einen (**a**) noch der anderen Form (**b**) erhalten werden. Die durch η^1 -Koordination des protonierten Fulvenliganden entstehenden Verbindungen sind scheinbar so instabil, dass sie in nicht identifizierte Folgeprodukte zerfallen.

3.2.3 Umsetzung von 28 mit Acetylenen

Im Hinblick auf die Elektronenüberschusssituation in den erfolgreich synthetisierten Zirconiumfulvenkomplexen **26** bis **31** sollte untersucht werden, ob durch Reaktion mit Acetylenen 2 + 2 –Cycoladditionsprodukte erhalten werden können.



Abb. 59: Versuch zur Synthese der Cycloadditionsprodukte 66 und 67.

Die oben dargestellten Reaktionen wurden als NMR-Rohrversuche durchgeführt. Bei der Umsetzung von **28** mit den jeweiligen Acetylenen im Molverhältnis 1 : 1 zeigte das ¹H-NMR Spektrum, dass nur die Hälfte des eingesetzten Fulvenkomplexes abreagiert ist. Neben Signalen, die dem freien Fulven zugeordnet werden konnten, wurde bei $\delta = 6.58$ ppm ein neues Singulett beobachtet. Die Tatsache, dass die Hälfte des Eduktkomplexes **28** nicht abreagiert ist, steht nicht im Einklang mit der erhofften Bildung der Komplexe 66 und 67, da sich diese in einer 1 : 1 –Stöchiometrie bilden sollten. Durch Umsetzung des Zirconiumfulvenkomplexes 28 mit den jeweiligen Acetylenen im Molverhältnis 1 : 2 traten im ¹H-NMR Spektrum keine Eduktkomplexsignale mehr auf, was für eine vollständige Umsetzung von 28 spricht.

Da für die 10 Protonen der beiden Cyclopentadienylringe lediglich ein neues Signal zu beobachten war, muss die bei der Reaktion entstandene Verbindung eine hohe Symmetrie aufweisen. Die im Reaktionsschema dargestellten Komplexe **68** und **69** erfüllen diese Anforderung und stehen zudem im Einklang mit der beobachteten Stöchiometrie der Reaktion.

Der Fulvenkomplex **28** reagiert demnach mit den jeweiligen Acetylenen unter Freisetzung des Bis(p-methylphenyl)fulvens und Bildung der Komplexe **68** und **69**, die zur Klasse der in der Literatur schon seit langem bekannten Zirconacyclopentadienylverbindungen gehören.^[88, 89, 90]

3.2.4 Umsetzung des Zirconiumfulvenkomplexes 28 mit Carbonylverbindungen

In die Metall-Kohlenstoffbindung des Zirconiums zum Fulvenhenkelkohlenstoffatom sind verschiedene C-O-, C-S- und C-N-Mehrfachbindungssubstrate bereits erfolgreich insertiert worden.^[15]



Abb. 60: Reaktion des Fulvenkomplexes 44 mit Essigsäureethylester.

So ist beispielsweise bei der in Abb. 60 dargestellten Umsetzung des Zirconiumfulvenkomplexes 44 mit Essigsäureethylester das Insertionsprodukt 70 in guten Ausbeuten erhältlich.

Die Fulvenkomplexe **28** und **29** wurden von *Bahlmann* aus unserer Arbeitsgruppe mit unterschiedlichen Aldehyden und Ketonen umgesetzt. In der nachstehenden Abbildung ist z. B. die Reaktion des Fulvenkomplexes **29** mit Aceton dargestellt.



Abb. 61: Synthese der Bis-Insertionsverbindung 71.

Analog Komplex **71** entstehen bei allen eingesetzten Aldehyden und Ketonen immer die Bis-Insertionsprodukte, auch wenn die Reaktanden im Molverhältnis 1 : 1 eingesetzt werden. Einige dieser Komplexe wurden durch Röntgenstrukturanalyse auch strukturell charakterisiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Zirconiumfulvenkomplex 28 mit Isobuttersäuremethylester umgesetzt. Dazu wird eine Toluollösung von 28 mit einem Moläquivalent Isobuttersäuremethylester versetzt und 12 h gerührt. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung wird das Insertionsprodukt 32 als gelb-oranger Feststoff in sehr guter Ausbeute (98 %) erhalten. In organischen Lösungsmitteln wie z. B. Toluol, THF oder Diethylethter wird für **32** eine sehr gute Löslichkeit beobachtet.



Abb. 62: Reaktion von 28 mit Isobuttersäuremethylester.

Eine durch Protonierung des Fulvenhenkelkohlenstoffatoms primär erwartete Bildung des Enolatkomplexes **79** konnte nicht beobachtet werden. Stattdessen kommt es, wie in der obiger Abbildung gezeigt, zur Bildung des Mono-Insertionsproduktes **32**.

Durch verschiedene NMR-spektroskopische Meßmethoden konnten, bis auf wenige Ausnahmen, alle Wasserstoff- und Kohlenstoffatome in **32** ihren Signalen eindeutig zugeordnet werden.

Das ¹H-NMR Spektrum von **32** (s. Abb. 63) zeigt für die beiden Methylgruppen der Estereinheit jeweils Dupletts bei $\delta = 1.08$ und 1.39 ppm mit einer ³J_{H,H} –Kopplungskonstante von 6.6 Hz.



Abb. 63: ¹H-NMR Spektrum von 31.

Die Aufspaltung der Signale für die beiden Methylgruppen kann nur durch das einzelne Wasserstoffatom des Esters hervorgerufen werden. Folgerichtig wird für dieses einzelne Proton bei $\delta = 2.06$ ppm ein Septett gefunden, wo sich die ${}^{3}J_{\rm H,H}$ -Kopplungskonstante von 6.6 Hz exakt wiederfindet. Eine Protonierung des Henkelkohlenstoffatoms in **28** kann somit als mögliche Konkurrenzreaktion ausgeschlossen werden.

Im ¹³C-NMR Spektrum von **32** erscheint das Signal für das metallgebundene Kohlenstoffatom des Cyclopentadienrings bei $\delta = 60.7$ ppm. Das exocyclische Kohlenstoffatom des ehemaligen Fulvens kann dem Signal bei $\delta = 62.2$ ppm zugeordnet werden. Beide C-Atome sind demnach aufgrund ihrer chemischen Verschiebung eindeutig sp³-hybridisiert. Demgegenüber liegen die restlichen vier C-Atome des Cyclopentadienylrings mit Werten zwischen 127.0 und 138.2 ppm klar im olefinischen Bereich. Zusammenfassend kann also die dargestellte Konformation von **32** als nahezu gesichert angesehen werden.

Ein Vergleich der Komplexe **32** und **70** mit den von *Bahlmann* synthetisierten Verbindungen (hier am Beispiel des Komplexes **71** erläutert) zeigt, dass bei Verwendung von Carbonsäureestern jeweils die Mono-Insertionsprodukte gebildet werden, während beim Einsatz von Ketonen und Aldehyden immer eine zweifache Insertionsreaktion zu beobachten ist. Eine mögliche Erklärung soll im folgenden anhand mechanistischer Überlegungen gefunden werden.



16-Elektronen-Komplex



In einem ersten Schritt sollte, unabhängig von der eingesetzten Carbonylverbindung, eine Insertion der Carbonylgruppe in die Metall-Kohlenstoffbindung des Fulvenhenkels erfolgen. Das daraus resultierende Intermediat **72** ist als formaler 20-Elektronenkomplex offensichtlich nicht stabil. Durch ring-slippage reduziert sich demnach im zweiten Schritt die Haptizität des Fulvenfünfrings von η^5 nach η^2 unter Bildung des zwitterionischen Komplexes **73**. Die beim Intermediat **73** dargestellte η^2 -Koordination des Fulvenfünfringes ist für vergleichbare Komplexe beschrieben. So wurden bei der Reaktion von Di-*tert*butylcyclopentadienylkalium mit Zirconocendihalogeniden die Komplexe **74** und **75** isoliert und strukturell (**75**) charakterisiert.^[91]



Abb. 65: η^2 -Cyclopentadienylkomplexe nach *Lawless*.

Im Gegensatz zu den isolierbaren Verbindungen 74 und 75 ist das Intermediat 73 möglicherweise Aufgrund zu hoher Ringspannungen nur für kurze Zeit existent.

Die Reaktivität von Carbonylverbindungen wächst in der Reihe

$$CO_2 < -C(NR_2)O < -C(OR)O < -C(R)O < C(H)O < -C(X)O^{[92]}$$

d. h., Aldehyde und Ketone sind reaktiver als Esterverbindungen. Aufgrund der höheren Reaktivität der Aldehyde und Ketone scheint die zweite Insertionsreaktion mit dem Intermediat 73 schnell genug zu sein, um letzlich das Bis-Insertionsprodukt 71 bilden zu können, während die Reaktivität der Ester dazu scheinbar nicht ausreicht, so dass hier die Stabilisierung von 73 unter Bildung des Komplexes 32 erfolgt.

4 Zusammenfassung

Das primäre Ziel dieser Arbeit bestand darin, neue Fulvenkomplexe der Metalle der Titangruppe zu synthetisieren. Durch erfolgreiche Anwendung des bereits zur Synthese von Monocyclopentadienyltitanfulvenkomplexen (z. B. $Cp^*Ti(Cl)(\eta^6-C_5H_4=CR_2))$,^[15, 16] genutzten Reaktionsweges ist es gelungen, die neuartigen Biscyclopentadienylzirconiumfulvenkomplexe **26** bis **29** zu synthetisieren.



Abb. 66: Synthese der Zirconiumfulvenkomplexe 26 bis 29.

Durch Reduktion des Zircononcendichlorids bildet sich dabei primär ein d^2 -Metallocenfragment. Die erstmals erhaltenen Fulvenkomplexe **26 – 29** repräsentieren eine neue Klasse von π -Komplexen des zweiwertigen Zirconiums. Diese Verbindungen stellen die ersten Vertreter von 20-Elektronenkomplexen des niedervalenten Zirconiums dar. Sie ergänzen damit die Reihe bekannter Elektronenüberschussverbindungen des Typs (η^5 -C₅H₄)₃Zr-X.^[37, 39]

Die Fulvenkomplexe 26 - 29 erweisen sich als thermisch stabil und können unter anaeroben Bedingungen bequem gehandhabt werden. Aus aromatischen Lösungsmitteln werden Einkristalle erhalten.



Abb. 67: Neue Fulvenkomplexe des Zirconiums.

Die Strukturuntersuchungen zeigen, dass die Komplexe wie oben dargestellt, durch eine η^6 -Koordination des Fulvenliganden gut beschrieben werden können. Der Fulvenligand ist dabei symmetrisch in der "Äquatorebene" des Metallocen-fragments angeordnet, so dass zwei identische Molekülhälften resultieren.

Versuche, die den Komplexen **26** bis **29** entsprechenden Titanverbindungen zu synthetisieren, waren nicht erfolgreich. Ebenso konnten bei Verwendung der permethylierten Metallocendihalogenide als Edukte weder für Zirconium noch für Titan entsprechende Fulvenkomplexe erhalten werden. Letzteres ist dabei vermutlich auf den, gegenüber den nicht methylierten Metallocenen, wesentlich kleineren Koordinationsöffnungswinkel zurückzuführen.^[66]

Neben den *bent*-Metallocenfulvenverbindungen 26 bis 29, konnten durch analoge Reaktionsführung auch die *ansa*-Metallocenfulvenkomplexe 30 und 31 erhalten werden. Mit Hilfe spezieller NMR spektroskopischer Methoden wurde nachgewiesen, dass hier die Fulvenkomplexierung seitendifferenziert erfolgt.



Abb. 68: Durch NMR-Untersuchungen postulierte Geometrie der Fulvenkomplexe 30 und 31.

So wurden nur die Isomere **30** und **31** gefunden. Die beiden Phenylliganden des Fulvens weisen dabei in die vom Indenylsechsring abgewandte Position.

In den neuen Zirconiumfulvenkomplexen 26 bis 31 ergibt sich für das Metallatom eine formale Valenzelektronenzahl von 20. Zur Klärung dieser außergewöhnlichen elektronischen Struktur wurden für den Fulvenkomplex 26 theoretische Untersuchungen durchgeführt, die unter anderem zeigten, dass das HOMO der Verbindung ausschließlich ligandenorientiert ist. Die Verbindungen 26 bis 31 können somit als 18-Elektronenkomplexe des Zirconiums aufgefasst werden. Um die Reaktivität der neuen Fulvenkomplexe zu untersuchen, wurden Reaktionen mit Elektrophilen ausgeführt. Insbesondere sollte geprüft werden, ob sich den bekannten $[(\eta^5-Cp)_3Zr]^+$ -Kationen vergleichbare Komplexe gewinnen lassen.





Zwar laufen Reaktionen von **28** mit Alkoholen oder Phenolen primär in der gewünschten Weise ab, doch entziehen sich **64** und **65** durch komplexe Folgereaktionen einer sicheren Identifizierung.

Bei der Verwendung von Protonensäuren mit nichtkoordinierenden Anionen (BR_{4,} R = C₆F₅, C₆H₅) wird ein uneinheitlicher Reaktionsverlauf gefunden, der nicht selektiv zu **58** bzw. **59** führt. Reaktionen mit Acetylenen ergeben nicht die gewünschten Additionsprodukte **66** und **67**, sondern führen zur Verdrängung des Fulvenliganden unter Bildung von Zirconacyclopentadienen.

Die Umsetzung von **28** mit Isobuttersäuremethylester führt zur Bildung des Monoinsertionsproduktes **32**.

Das Reaktionsverhalten von **28** ist generell verschieden vom Verhalten anderer Fulvenkomplexe des Titans und Zirconiums mit niedrigerer Gesamtelektronenzahl. Grundsätzlich ist das chemische Verhalten von **28** durch die Tendenz zur Bildung von 16-Elektronenkomplexen geprägt.

Die für Fulvenkomplexe der Metalle der Titangruppe charakteristische Umpolung des Fulvenliganden^[15, 51, 52, 85] (s. Abb 70) bleibt aber bestehen.



Abb. 70: Reaktivitätsumpolung von Fulven durch Komplexierung an frühe Übergangsmetalle.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Arbeiten unter Inertgasatmosphäre

Alle Reaktionen wurden unter Verwendung der Schlenktechnik (N₂) bzw. in Glove-Boxen (Ar) unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die eingesetzten Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrfach im Hochvakuum ausgeheizt. Die Zugabe bzw. Entnahme von Lösungsmittel, sowie flüssiger oder gelöster Substanzen erfolgte mittels Einwegspritzen oder Edelstahlkanülen durch ein Septum. Feste Substanzen wurden im Inertgasgegenstrom oder in der Glove-Box entnommen oder zugegeben. Zur Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen erfolgte die Kühlung durch Kältemischungen (Eis / Wasser, 0 °C; Isopropanol / Trockeneis,

-78 °C).

5.1.2 Analytik

NMR-Spektroskopie

Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben. Als interner Standard wurde das Restprotonensignal des jeweiligen Lösungsmittels verwandt. Die Kalibrierung der ¹⁹F-NMR-Spektren erfolgte gegen CFCl₃ als externer Standart. Kopplungskonstanten *J* sind in Hertz (Hz) angegeben. Die eingesetzten deuterierten Lösungsmittel wurden durch Destillation bzw. Molsieb 4 Å getrocknet. Zur Beschreibung der Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen benutzt: s = Singulett; d = Duplett; sept. = Septett; m = Multiplett.

Die Spekten wurden auf Geräten des Typs *Varian VXR 300* (¹H: 300 MHz; ¹³C: 75 MHz) und *Varian Unity 500* (¹H: 500 MHz; ¹³C: 125 MHz) aufgenommen.

Massenspektroskopie

Die Massen der Fragmentionen werden als dimensionslose Zahlen angegeben. Die Signalintensitäten werden, auf das Basissignal bezogen, in Prozent angegeben. Es werden lediglich besonders charakteristische Massen aufgeführt.

Die Massenspektren wurden auf einem Gerät vom Typ *Finnigan MAT 212* (Electron impact (EI)) gemessen.

IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der Spektren wurden KBr-Preßlingen vermessen. Die Angabe der Wellenzahlen erfolgt in cm⁻¹. Zur Charakterisierung der Bandenintensitäten wurden folgende Abkürzungen benutzt: vs = very strong; s = strong; m = medium; w = weak. Zur Aufnahme der IR-Spektren kam ein *BIO-RAD FTS-7* Spektrometer zum Einsatz.

Elementaranalysen

Die elementaranalytischen Untersuchungen wurden von den Analytischen Laboratorien GmbH in 51789 Lindlar durchgeführt.

5.1.3 Trocknung der Lösungsmittel

Alle eingesetzten Lösemittel wurden in einer Umlaufapparatur unter Rückfluß und in Inertgasatmosphäre wie folgt destilliert:

Diethylether	Natrium / Benzophenon
Tetrahydrofuran	Natrium / Kalium / Benzophenon
Toluol	Natrium / Benzophenon
<i>n</i> -Hexan	Natrium / Kalium
Dichlormethan	Calciumhydrid
Dimethoxyethan	Natrium / Benzophenon

5.1.4 Ausgangsverbindungen

Alle Substrate, die im folgenden nicht explizit in ihrer Darstellung beschrieben werden, sind von kommerziellen Anbietern erworben worden. *n*-Buthyllithium (*n*-BuLi) wurde als 1.6 M Lösung in *n*-Hexan eingesetzt.

Pentamethylcyclopentadien Cp^{*}H: Darstellung aus Diethylketon und Acetaldehyd in drei Stufen.^[93]

Pentamethylcyclopentadienyllithium Cp^{*}Li: Darstellung aus Cp^{*}H und *n*-BuLi.^[94]

TiCl₃ * 3 THF: Darstellung aus TiCl₄ und Aluminium in Tetrahydrofuran.^[54]

Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorid Cp^{*}₂TiCl₂: Darstellung aus Cp^{*}Li und TiCl₃ * 3 THF in DME.^[54] $Bis(\eta^{5}$ -cyclopentadienyl)zirconuimdichlorid $Cp_{2}ZrCl_{2}$: Darstellung aus NaCp und $ZrCl_{4}$ in Toluol.^[95]

Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid Cp^{*}₂ZrCl₂: Darstellung aus C^{*}pLi und ZrCl₄ in DME.^[96]

[$(\eta^5$ -Cyclopentadienyl)- μ -isopropyliden-(η^5 -indenyl)]zirconiumdichlorid [η^5 -(C₅H₄)- μ -CMe₂- η^5 -(C₉H₆)]ZrCl₂: Dreistufige Synthese in einer leicht modifizierten Form der Literatur.^[97]

1. (C_5H_5) - μ -CMe₂- (C_9H_7) (I): Lithiumindenid (5.0 g, 0.041 mol) wird in THF (200 ml) gelöst. Zu dieser auf -60 °C gekühlten Lösung wird dann 6,6-Dimethylfulven (4.35 g, 0.041 mol) in THF (50 ml) zugetropft. Nach Ende der Zugabe läst man die Lösung auf RT kommen und rührt über Nacht.

Das Reaktionsgemisch wird bei 0 °C durch Zugabe von Wasser (20 ml) gequencht. Das resultierende Zweiphasengemisch wird in einen Scheidetrichter überführt und mit Et₂O (200 ml) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird dreimal mit Wasser und schließlich mit konzentrierter NaCl Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das zurückbleibende viskose gelbe Öl wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Al₂O₃, neutral, mit 6 % H₂O deaktiviert; PE 40/60 als Eluent). Nach vorsichtigem Entfernen des Lösemittels erhält man 8.9 g (98 % d. Th.) von (**I**) (Isomerengemisch; GC-Verhältnis: ca. 70/28) als gelbes, viskoses Öl. 2. Li₂(Cp- μ -CMe₂-Ind) (II): Eine Lösung von (I) (8.9 g, 0.04 mol) in Et₂O (250 ml) wird auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit einer n-Butyllithiumlösung (52 ml; 1.6 M in n-Hexan) versetzt, wobei sich die Lösung gelb verfärbt. Nach Einenge der Lösung auf die eingesetzte Hexanmenge (hier ca. 50 ml) wird filtriert und der gelbe Rückstand zweimal mit wenig Hexan gewaschen. Durch Trocknung im Hochvakuum wird (II) als blass-gelber Feststoff erhalten (8.0 g, 86 % d. Th.).

3. (Cp- μ -CMe₂-Ind)ZrCl₂ (III): In einem Dreihalskolben wird ZrCl₄ (7.95 g, 34 mmol) in -70 °C kaltem CH₂Cl₂ (350 ml) suspendiert. Nach Erwärmen wird dann bei 0 °C (II) (8 g, 34 mmol) portionsweise über einen Umfüllbogen fest zudosiert. Nach Ende der Zugabe wird über Nacht bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der orange Rückstand in Toluol (200 ml) aufgenommen und das LiCl abfiltriert. Die Lösung wird auf ca. 25 ml eingeengt und bei -20 °C zur Kristallisation gebracht. Nach Abfiltrieren und Trocknen im Hochvakuum resultiert (III) als gelber Feststoff (4.5 g, 35 % d. Th.).

Bis(p-fluorphenyl)fulven $C_{18}H_{12}F_2$:^[57, 58]

Zu einer Lösung von Natriumethanolat (aus 2 g Na, 0,088 mol und EtOH) in Ethanol (40 ml) wird frisch destilliertes Cyclopentadien (5,4 ml 0,088 mol) gegeben und 15 min unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird 4,4 – Difluorbenzophenon (19,2 g 0,088 mol) in Ethanol (50 ml) suspendiert und zu der Lösung gegeben. Man lässt weitere 30 min unter Rückfluss kochen, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Die abgekühlte Lösung wird mit Wasser versetzt und im Scheidetrichter mit Diethylether ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Wasser und Natriumchloridlösung neutral gewaschen. Die wässrige Phase wird einmal mit Diethylether gewaschen. Die vereinigten neutralen, organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer soweit wie möglich eingeengt, wobei man einen rotbraunen, öligen Rückstand erhält. Der Rückstand wird in wenig n-Hexan gelöst und über eine Kieselgelsäule, unter DC-Kontrolle, mit *n*-Hexan eluiert. Die so erhaltene rote Hexanlösung wird eingeengt und im Gefrierschrank zur Kristallisation gebracht. Der dunkelrote, kristalline Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 10,8 g (46 % d. Th.)

Fp.: 102 °C

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta = 6.29$ (m, 2 H, ³ $J_{H,H} = 5.1$ Hz, C₅ H_4 =C-(p-F-Ph)₂; 6.58 (m, 2 H, $J_{H,H} = 5.1$ Hz, C₅ H_4 =C-(p-F-Ph)₂; 6.69 (m, 4 H, ³ $J_{H,H} = 8.5$ Hz, ³ $J_{H,F} = 8.6$ Hz, aromat. H_{meta}); 6.92 (m, 4 H, ³ $J_{H,H} = 8.5$ Hz, ⁴ $J_{H,F} = 5.6$ Hz, aromat. H_{ortho}). (Zuordnung durch ¹H-, H,H-COSY, HMQC, und sel-1D-NOESY)

¹³C {¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta = 115.0$ (²*J*_{C,F} = 22 Hz, aromat. *C*_{meta}); 124.4 (*C*₅H₄=C-(p-F-Ph)₂); 133.2 (*C*₅H₄=C-(p-F-Ph)₂); 135.1 (³*J*_{C,F} = 9 Hz, aromat. *C*_{ortho}); 137.4 (⁴*J*_{C,F} = 3 Hz, aromat. *C*_{ypso}); 144.8 (>*C*=C-(p-F-Ph)₂); 149.0 (>C=*C*-(p-F-Ph)₂); 163.5 (¹*J*_{C,F} = 249 Hz, aromat. *C*_{para}). (Zuordnung durch ¹³C-NMR, HQMC, HMBC und der ¹H-NMR-Daten)

¹⁹F-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = -112.1 (C₅H₄=C-(p-*F*-Ph)₂).

IR (KBr, cm⁻¹): 3067 (w), 1601 (vs), 1576 (m), 1503 (vs), 1468 (w), 1404 (w), 1362 (s), 1319 (m), 1292 (w), 1231 (vs), 1155 (vs), 1068 (w), 998 (w), 920 (m), 841 (vs), 802 (m), 777 (s), 733 (s), 671 (s), 596 (m), 552 (s), 502 (w).

Bis(p-methylphenyl)fulven C₂₀H₁₈:

Darstellung aus Natriumethanolat, Cyclopentadien und 4,4'-Dimethylbenzophenon in Ethanol.^[57]

Adamantylfulven $C_{15}H_{18}$: Darstellung aus Kaliumhydroxid, 18-Krone-6, Cyclopentadien und 2-Adamantanon in Tetrahydrofuran.^[58]

Tris(pentafluorphenyl)borat B(C₆F₅)₃:

Darstellung aus Brompentafluorbenzol, *n*-Butyllithium und Bortribromid in Petroleum (b.p.: 40-60 °C).^[98]

N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat [(CH₃)₂-NH(C₆H₅)][B(C₆F₅)₄]: Darstellung aus Lithiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat und N,N-Dimethylanilinhydrochlorid in entgastem Wasser.^[99]

N,N-Dimethylaniliniumtetraphenylborat $[(CH_3)_2$ -NH $(C_6H_5)][B(C_6H_5)_4]$: Darstellung aus Natriumtetraphenylborat und N,N-Dimethylanilinhydrochlorid in entgastem Wasser.^[100]

5.2 Einzelbeschreibungen der Versuche

5.2.1 Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -diphenylfulven)zirconium



Cp₂ZrCl₂ (2,34 g; 8 mmol) und Mg (0,19 g, 8 mmol) werden bei RT unter Rühren mit einer Lösung von Diphenylfulven (1,84 g, 8 mmol) in THF (100 ml) versetzt. Nach ca. 2 h beginnt sich die Lösung dunkel zu färben. Es wird weitere 12 h gerührt. Nach Abdestillation des THF's unter Vakuum wird der Rückstand in Toluol (70 ml) aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand mit wenig Hexan gewaschen, filtriert und im Hochvakuum getrocknet, wobei **26** als gelb-oranger Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 2,35 g (65 % d. Th.)

In einkristalliner Form konnte **26** bei -15 °C aus Toluol erhalten werden.

Fp: 197 °C (Zers.)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 4.44 (m, ³*J*_{H,H} =2.5 Hz, 2 H, C₅*H*₄-C(Ph)₂), 5.08 (s, 10 H, C₅*H*₅), 5.45 (m, ³*J*_{H,H} =2.5 Hz, 2 H, C₅*H*₄-C(Ph)₂), 6.94-7.20 (m, 6 H, C₅H₄-C(*Ph*)₂), 7.83 (m, 4 H, C₅H₄-C(*Ph*)₂).

¹³C {¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta = 103.9$ (>C-*C*(Ph)₂), 108.9 (²*J*_{C,H} = 6.8 Hz, *C*₅H₄-C(Ph)₂), 109.1 (*C*₅H₅), 109.8 (²*J*_{C,H} = 6.7 Hz, *C*₅H₄-C(Ph)₂),
117.2 (${}^{2}J_{C,H} = 6.3 \text{ Hz}$, >*C*-C(Ph)₂), 125.0 (aromat. C_{para}), 128.5 (aromat. C_{meta}), 129.8 (aromat. C_{ortho}), 148.9 (aromat. C_{ypso}).

IR (KBr, cm⁻¹): v = 3059 (w), 1591 (s), 1485 (s), 1441 (s), 1072 (m), 878 (m), 801 (vs) 710 (vs), 579 (vs), 434 (s).

MS (EI, m/z, rel. Inten.): 450 ([M⁺], 16 %), 385 ([M⁺-Cp], 7 %), 230 ([M⁺-Cp₂Zr], 100 %), 220 ([M⁺-C₅H₄=C-Ph₂], 69 %).

Elementaranalyse für $C_{31.5}H_{28}Zr$ (M = 497.76 g / mol):

	С	Н
Berechnet	76.01	5.67
Gefunden	73.97	5.23

Die Verbindung kristallisiert mit 0.5 Äquivalenten Toluol.

5.2.2 Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -adamantylfulven)zirconium



Cp₂ZrCl₂ (2,09 g; 7,15 mmol) und Mg (0,174 g, 7,15 mmol) werden bei RT unter Rühren mit einer Lösung von Adamantylfulven (1,42 g, 7,15 mmol) in THF (100 ml) versetzt. Nach ca. 2 h beginnt sich die Lösung dunkel zu färben. Es wird weitere 12 h gerührt. Nach Abdestillieren des THF`s unter Vakuum wird der Rückstand in Toluol (70 ml) aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand mit wenig Hexan gewaschen, filtriert und im Hochvakuum getrocknet, woraus **27** als gelber Feststoff resultiert.

Ausbeute: 1,7 g (56 % d. Th.)

In einkristalliner Form **27** bei 4 °C aus Toluol erhalten werden.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta = 1.82-2.27$ (m, 14 H, C₅H₄-Ad), 3.84 (m, ³J_{H,H} = 2.6 Hz, 2 H, C₅H₄-Ad), 5.23 (s, 10 H, C₅H₅), 5.52 (m, ³J_{H,H} = 2.6 Hz, 2 H, C₅H₄-Ad).

¹³C {¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 29.1 (C₅H₄-*Ad*), 29.6 (C₅H₄-*Ad*), 36.9 (C₅H₄-*Ad*), 38.8 (C₅H₄-*Ad*), 39.0 (C₅H₄-*Ad*), 44.3 (C₅H₄-*Ad*), 105.1 (C₅H₄-*Ad*_{ypso}), 106.2 (C₅H₄-Ad), 106.7 (C₅H₅), 108.2 (C₅H₄-Ad), 117.7 (>C-Ad).

5.2.3 Synthese von Bis(η⁵-cyclopentadienyl)[η⁶-bis(p-methylphenyl)fulven]zirconium



Cp₂ZrCl₂ (2,00 g; 6,84 mmol) und Mg (0,17 g, 6,84 mmol) werden bei RT unter Rühren mit einer Lösung von Bis(p-methylphenyl)fulven (1,77 g, 6,84 mmol) in THF (100 ml) versetzt. Nach ca. 2 h beginnt sich die Lösung dunkel zu färben. Es wird weitere 12 h gerührt. Nach Abdestillieren des THF's unter Vakuum wird der Rückstand in Toluol (70 ml) aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand mit wenig Hexan gewaschen, filtriert und im Hochvakuum getrocknet, wobei **28** als gelber Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 2,89 g (88 % d. Th.)

In einkristalliner Form wurde **28** bei -15 °C aus Toluol erhalten.

Fp : 182 °C (Zers.)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta = 2.16$ (s, 6 H, C₅H₄-(C-(p-CH₃-Ph)₂)), 4.50 (m, ³J_{H,H} = 2.5 Hz, 2 H, C₅H₄-(C-(p-CH₃-Ph)₂)), 5.13 (s, 10 H, C₅H₅), 5.48 (m, ³J_{H,H} = 2.5 Hz, 2 H, C₅H₄-(C-(p-CH₃-Ph)₂)), 7.02 (d, 4 H, C₅H₄-(C-(p-CH₃-Ph)₂)), 7.78 (d, 4 H, C₅H₄-(C-(p-CH₃-Ph)₂)).

¹³C {¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta = 21.0 (C_5H_4-(C-(p-CH_3-Ph)_2), 103.8 (>C-C-(p-CH_3-Ph)_2), 108.8 (C_5H_4-(C-(p-CH_3-Ph)_2), 109.0 (C_5H_5), 117.6 (>C-C-(p-CH_3-Ph)_2), 129.3 (aromat. C_{meta}), 129.8 (aromat. C_{ortho}), 134.1 (aromat C_{ypso}), 146.3 (aromat. C_{para}).$

IR (KBr, cm⁻¹): 3015 (w), 1605 (w), 1584 (w), 1505 (vs), 1454 (vs), 1406 (w), 1360 (w), 1298 (w), 1244 (w), 1186 (w), 1161 (w), 1113 (w), 1057 (w), 1013 (s), 918 (w), 883 (w), 843 (w), 804 (vs), 737 (vs), 652 (m), 600 (w), 571 (vs), 554 (w), 503 (w), 492 (w), 438 (m), 338 (w).

MS (EI, m/z, rel. Inten.): 478 ([M⁺], 26 %), 258 ([M⁺-Cp₂Zr], 100 %), 220 ([M⁺- $C_5H_4=C-(p-CH_3-Ph)_2$], 76 %).

Elementaranalyse für $C_{30}H_{28}Zr$ (M = 479.78 g / mol):

	С	Н
Berechnet	75.10	5.88
Gefunden	69.93	5.86

5.2.4 Synthese von Bis(η⁵-cyclopentadienyl)[η⁶-bis(p-fluorphenyl)fulven]zirconium



Cp₂ZrCl₂ (2,00 g; 6,84 mmol) und Mg (0,17 g, 6,84 mmol) werden bei RT unter Rühren mit einer Lösung von Bis(p-fluorphenyl)fulven (1,82 g, 6,84 mmol) in THF (100 ml) versetzt. Nach ca. 2 h beginnt sich die Lösung dunkel zu färben. Es wird weitere 12 h gerührt. Nach Abdestillieren des THF`s unter Vakuum wird der Rückstand in Toluol (70 ml) aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand mit wenig Hexan gewaschen, filtriert und im Hochvakuum getrocknet, wodurch **29** als gelben Feststoff zurückbleibt. Ausbeute: 2,41 g (72 % d. Th.)

In einkristalliner Form konnte 29 bei 4 °C aus Toluol erhalten werden.

Fp : 208 °C (Zers.)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta = 4.26$ (m, ³ $J_{H,H} = 2.6$ Hz, 2 H, C₅ H_4 -(C-(p-F-Ph)₂), 5.03 (s, 10 H, C₅ H_5), 5.44 (m, ³ $J_{H,H} = 2.6$ Hz, 2 H, C₅ H_4 -(C-(p-F-Ph)₂), 6.83 (m, ³ $J_{H,H} = 8.5$ Hz, ³ $J_{H,F} = 9.0$ Hz, 4 H, C₅ H_4 -(C-(p-F-Ph)₂), 7.50 (m, ³ $J_{H,H} = 8.5$

Hz, ${}^{4}J_{H,F} = 5.6$ Hz, 4 H, C₅H₄-(C-(p-F-*Ph*)₂). (ermittelt durch ¹H-, H,H-COSY, HMQC, und sel-1D-NOESY)

¹³C {¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta = 101.1$ (>C-*C*-(p-F-Ph)₂), 109.0 (*C*₅H₄-C-(p-F-Ph)₂), 109.1 (*C*₅H₅), 109.7 (*C*₅H₄-C-(p-F-Ph)₂), 114.7 (²*J*_{C,F} = 21 Hz, aromat. *C*_{meta}), 117.2 (>*C*-C-(p-F-Ph)₂), 129.8 (³*J*_{C,F} = 7 Hz, aromat. *C*_{ortho}), 144.9 (⁴*J*_{C,F} = 3 Hz, aromat. *C*_{ypso}), 160.8 (¹*J*_{C,F} = 244 Hz, aromat. *C*_{para}). (ermittelt durch ¹³C-NMR, HQMC, HMBC und der ¹H-NMR-Daten)

¹⁹F-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = -118.1 (>C-C-(p-*F*-Ph)₂).

IR (KBr, cm⁻¹): v = 3063 (w), 1597 (s), 1503 (vs), 1451 (m), 1304 (m), 1219 (vs), 1155 (s), 1101 (m), 1013 (s), 802 (vs), 737 (vs), 696 (s), 569 (vs), 552 (s).

MS (EI, m/z, rel. Inten.): 486 ($[M^+]$, 13 %), 421 ($[M^+-Cp]$, 2 %); 220 ($[M^+-C_5H_4=C-(p-F-Ph)_2]$, 100 %).

Elementaranalyse für $C_{31.5}$ H₂₆ F₂ Zr (M = 533.74 g / mol):

	С	Н
Berechnet	70.88	4.91
Gefunden	70.72	5.14

Die Verbindung kristallisiert mit 0.5 Äquivalenten Toluol.

5.2.5 Synthese von $[(\eta^5$ -Cyclopentadienyl)- μ -isopropyliden- $(\eta^5$ -indenyl)]- $(\eta^6$ -diphenylfulven)zirconium



 $(\eta^{5}$ -Cp- μ -CMe₂- η^{5} -Ind)ZrCl₂ (2,49 g; 6,5 mmol) und Mg (0,158 g, 6,5 mmol) werden bei RT unter Rühren mit einer Lösung von Diphenylfulven (1,5 g, 6,5 mmol) in THF (100 ml) versetzt. Nach ca. 2 h beginnt sich die Lösung dunkel zu färben. Es wird weitere 12 h gerührt. Nach Abdestillieren des THF's unter Vakuum wird der Rückstand in Toluol (80 ml) aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand mit wenig Hexan gewaschen, filtriert und im Hochvakuum getrocknet, wobei **30** als oranger Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 3,17 g (90 % d. Th.)

Fp : 185 °C (Zers.)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta = 1.74$ (s, 3 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 1.75 (s, 3 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 3.28 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 3.95 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 4.16 (m, 1 H, C₅H₄-C(Ph)₂), 4.21 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 4.61 (m, 1 H, C₅H₄-C(Ph)₂), 5.03 (m, 1 H, C₅H₄-C(Ph)₂), 5.05 (m, 1 H, C₅H₄-C(Ph)₂), 6.27 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.29 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.48 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.52 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.64 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.70 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.97 (m, 1 H, C₅H₄-C(Ph)₂), 7.04 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.70 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.97 (m, 1 H, C₅H₄-C(Ph)₂), 7.04 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.70 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.97 (m, 1 H, C₅H₄-C(Ph)₂), 7.04 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.70 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.97 (m, 1 H, C₅H₄-C(Ph)₂), 7.04 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.70 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.97 (m, 1 H, C₅H₄-C(Ph)₂), 7.04 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.70 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.97 (m, 1 H, C₅H₄-C(Ph)₂), 7.04 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.70 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.97 (m, 1 H, C₅H₄-C(Ph)₂), 7.04 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.70 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.97 (m, 1 H, C₅H₄-C(Ph)₂), 7.04 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.97 (m, 1 H, C₅H₄-C(Ph)₂), 7.04 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.97 (m, 1 H, C₅H₄-C(Ph)₂), 7.04 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.97 (m, 1 H, C₅H₄-C(Ph)₂), 7.04 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.97 (m, 1 H, C₅H₄-C(Ph)₂), 7.04 (m, 1 H, cp- μ -C(CH₃)₂-ind), 6.97 (m, 1 H, c

 C_5H_4 - $C(Ph)_2$), 7.18 (m, 2 H, C_5H_4 - $C(Ph)_2$), 7.26 (m, 2 H, C_5H_4 - $C(Ph)_2$), 7.86 (m, 2 H, C_5H_4 - $C(Ph)_2$), 7.90 (m, 2 H, C_5H_4 - $C(Ph)_2$), 8.01 (m, 2 H, C_5H_4 - $C(Ph)_2$). (Zuordnung durch ¹H-, H,H-COSY, HMQC, und sel-1D-NOESY)

¹³C {¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 25.4 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 27.0 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 36.5 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 94.5 (*cp*-μ-C(CH₃)₂-ind), 98.4 (*cp*-μ-C(CH₃)₂-ind), 98.6 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 104.8 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 105.3 (*cp*-μ-C(CH₃)₂-ind), 105.7 (>C-C-(Ph)₂), 107.1 (*C*₅H₄-C-(Ph)₂), 108.7 (*C*₅H₄-C-(Ph)₂), 111.93 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 113.7 (*C*₅H₄-C-(Ph)₂), 114.7 (*cp*-μ-C(CH₃)₂-ind), 115.2 (*C*₅H₄-C-(Ph)₂), 117.7 (>*C*-C-(Ph)₂), 121.6 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 122.8 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 125.1 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 125.2 (aromat. *C*_{para}), 125.3 (aromat. *C*_{para}), 125.6 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 126.8 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 128.29 (aromat. *C*_{meta}), 128.34 (aromat. *C*_{meta}), 129.3 (aromat. *C*_{ortho}), 143.1 ((*cp*-μ-C(CH₃)₂-ind), 148.5 (aromat. *C*_{ypso}), 149.0 (aromat. *C*_{ypso}). (ermittelt durch ¹³C-NMR, HQMC, HMBC und der ¹H-NMR-Daten)

IR (KBr, cm⁻¹): 2963 (w), 1591 (s), 1487 (s), 1443 (s), 1362 (m), 1344 (m), 1260 (m), 1049 (m), 1030 (m), 928 (w), 897 (w), 868 (w), 839 (w), 804 (vs), 787 (vs), 745 (vs), 708 (vs), 621 (s), 579 (s), 529 (w), 440 (s), 326 (w).

MS (EI, m/z, rel. Inten.): 540 ([M⁺], 100 %), 434 ([M⁺-Cp-C(CH₃)₂], 94 %), 310 ([M⁺-C₅H₄=C-Ph₂], 48 %).

Elementaranalyse für $C_{35}H_{30}Zr$ (M = 541.85 g / mol):

	С	Н
Berechnet	77.58	5.58
Gefunden	77.39	5.75

5.2.6 Synthese von $[(\eta^5$ -Cyclopentadienyl)- μ -isopropyliden- $(\eta^5$ -indenyl)]- $(\eta^6$ -bis(p-fluorphenyl)fulven)zirconium



 $(\eta^{5}$ -Cp- μ -CMe₂- η^{5} -ind)ZrCl₂ (2,4 g; 6,27 mmol) und Mg (0,15 g, 6,27 mmol) werden bei RT unter Rühren mit einer Lösung von Bis(p-fluorphenyl)fulven (1,67 g, 6,27 mmol) in THF (100 ml) versetzt. Nach ca. 2 h beginnt sich die Lösung dunkel zu färben. Es wird weitere 12 h gerührt. Nach Abdestillieren des THF's unter Vakuum wird der Rückstand in Toluol (100 ml) aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand mit wenig Hexan gewaschen, filtriert und im Hochvakuum getrocknet, woraus **31** als oranger Feststoff resultiert.

Ausbeute: 3,00 g (83 % d. Th.)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta = 1.75$ (s, 3 H, cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 1.76 (s, 3 H, cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 3.21 (m, 1 H, *cp*-μ-C(CH₃)₂-ind), 3.90 (m, 1 H, cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 3:98 (m, 1 H, C₅H₄-C-(p-F-Ph)₂), 4.23 (m, 1 H, *cp*-μ-C(CH₃)₂-ind), 4.44 (m, 1 H, C₅H₄-C-(p-F-Ph)₂), 5.01 (m, 1 H, C₅H₄-C-(p-F-Ph)₂), 5.02 (m, 1 H, C₅H₄-C-(p-F-Ph)₂), 6.14 (m, 1 H, *cp*-μ-C(CH₃)₂-ind), 6.27 (m, 1 H, *cp*-μ-C(CH₃)₂-ind), 6.37 (m, 1 H, cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 6.51 (m, 1 H, cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 6.67 (m, 1 H, cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 6.71 (m, 1 H, cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 6.84 (m, ³J_{H,H} = 8.7 Hz ³J_{H,F} = 8.7 Hz, 2 H, C₅H₄-C-(p-F-Ph)₂), 6.91 (m, ³J_{H,H} = 8.7 Hz ³J_{H,F} = 8.7 Hz, 2 H,

C₅H₄-C-(p-F-*Ph*)₂), 7.57 (m, ${}^{3}J_{H,H} = 8.7 \text{ Hz} {}^{4}J_{H,F} = 5.4 \text{ Hz} 2 \text{ H}, \text{ C}_{5}\text{H}_{4}\text{-C}\text{-}(\text{p-F-}Ph)_{2}),$ 7.68 (m, ${}^{3}J_{H,H} = 8.7 \text{ Hz} {}^{4}J_{H,F} = 5.4 \text{ Hz} 2 \text{ H}, \text{ C}_{5}\text{H}_{4}\text{-C}\text{-}(\text{p-F-}Ph)_{2}),$ 7.86 (m, 1 H, C₅H₄-C-(p-F-*Ph*)₂). (Zuordnung durch ¹H-, H,H-COSY, HMQC, und sel-1D-NOESY)

¹³C-{¹H} NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 25.3 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 26.9 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 36.5 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 94.7 (*cp*-μ-C(CH₃)₂-ind), 98.0 (*cp*-μ-C(CH₃)₂-ind), 98.4 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 102.9 (>C-*C*-(p-F-Ph)₂), 104.4 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 105.1 (*cp*-μ-C(CH₃)₂-ind), 107.3 (*C*₅H₄-C-(p-F-Ph)₂), 108.8 (*C*₅H₄-C-(p-F-Ph)₂), 112.0 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 113.5 (*C*₅H₄-C-(p-F-Ph)₂), 114.8 (*C*₅H₄-C-(p-F-Ph)₂), 114.9 (²*J*_{C,F} = 21 Hz, aromat. *C*_{meta}), 115.0 (*C*₅H₄-C-(p-F-Ph)₂), 115.1 (²*J*_{C,F} = 21 Hz, aromat. *C*_{meta}), 117.7 (>*C*-C-(p-F-Ph)₂), 121.8 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 123.0 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 125.0 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 126.9 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 127.5 (cp-μ-C(CH₃)₂-ind), 130.6 (³*J*_{C,F} = 7 Hz, aromat. *C*_{ortho}), 130,7 (³*J*_{C,F} = 7 Hz, aromat. *C*_{ortho}), 143.2 (*cp*-μ-C(CH₃)₂-ind), 144.5 (⁴*J*_{C,F} = 3 Hz, aromat. *C*_{para}), 161.0 (¹*J*_{C,F} = 244 Hz, aromat. *C*_{para}). (Zuordnung durch ¹³C-NMR, HQMC, HMBC und der ¹H-NMR-Daten)

5.2.7 Reaktion von Bis(η⁵-cyclopentadienyl)[η⁶-bis(p-methylphenyl)fulven]zirconium mit Isobuttersäuremethylester



Bis(cyclopentadienyl)[bis(p-methylphenyl)fulven]zirconium **28** (1 g, 2.08 mmol) wird in Toluol (50 ml) gelöst. Die orange Lösung wird mit Isobuttersäuremethylester (0.212 g, 2.08 mmol) versetzt und 12 h gerührt. Die farblich nahezu unveränderte Lösung wird bis zur Trockene eingeengt und der Rückstand sorgfältig im Hochvakuum getrocknet, wobei **32** als gelb-oranger Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 1.15 g (98 % d.Th.)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta = 1.08$ (d, ³*J*_{H,H} = 6.6 Hz, 3 H, -CH(C*H*₃)₂), 1.39 (d, ³*J*_{H,H} = 6.6 Hz, 3 H, -CH(C*H*₃)₂), 2.04 (s, 3 H, -Ph-C*H*₃), 2,06 (s, 3 H, -Ph-C*H*₃), 2.06 (sept, ³*J*_{H,H} = 6.6 Hz, 1 H, -C*H*(CH₃)₂), 3.41 (s, 3 H, -O-C*H*₃), 5.81 (s, 5 H, C₅*H*₅), 5.98 (s, 5 H, C₅*H*₅), 6.27 (m, 1 H, (C₅*H*₄)-C-(p-CH₃-Ph)₂), 6.43 (m, 1 H, (C₅*H*₄)-C-(p-CH₃-Ph)₂), 6.61 (m, 1 H, (C₅*H*₄)-C-(p-CH₃-Ph)₂), 6.62 (m, 1 H, (C₅*H*₄)-C-(p-CH₃-Ph)₂), 6.87 (m, 1 H, aromat. *H*_{meta}), 6.95 (m, 1 H, aromat. *H*_{meta}), 7.48 (m, 1 H, aromat. *H*_{ortho}), 7.51 (m, 1 H, aromat. *H*_{ortho}). (Zuordnung durch ¹H-, H,H-COSY, HMQC, und sel-1D-NOESY)

¹³C {¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 19.9 (-CH(*C*H₃)₂), 20.7 (-CH(*C*H₃)₂), 20.9 ((C₅H₄)-C-(p-*C*H₃-Ph)₂), 21.0 ((C₅H₄)-C-(p-*C*H₃-Ph)₂), 35.4 (-C*C*H(CH₃)₂), 60.7 (>*C*-C-(p-CH₃-Ph)₂), 61.4 (O-*C*H₃), 62.2 (>*C*-*C*-(p-CH₃-Ph)₂), 91.3 (-*C*CH(CH₃)₂), 112.5 (*C*₅H₅), 112.9 (*C*₅H₅), 127.0 ((*C*₅H₄)-C-(p-CH₃-Ph)₂), 127.7 ((*C*₅H₄)-C-(p-CH₃-Ph)₂), 128.6 (aromat. *C*_{meta}), 128.9 (aromat. *C*_{meta}), 129.8 (aromat. *C*_{ortho}), 131.0 (aromat. *C*_{ortho}), 135.3 (aromat. *C*_{para}), 135.7 (aromat. *C*_{para}), 137.2 ((*C*₅H₄)-C-(p-CH₃-Ph)₂), 138.2 ((*C*₅H₄)-C-(p-CH₃-Ph)₂), 141.4 (aromat. *C*_{ypso}), 142.7 (aromat. *C*_{ypso}). (Zuordnung durch ¹³C-NMR, HQMC, HMBC und der ¹H-NMR-Daten)

5.2.8 Reaktion von Bis(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorid mit Magnesium und Diphenylfulven

 $Cp_{2}^{*}TiCl_{2}$ (2 g, 5.14 mmol) und Mg (0.12 g, 5.14 mmol) werden mit einer Lösung von Diphenylfulven (0.69 g, 5.14 mmol) in THF (80 ml) versetzt und 3 Tage gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wird der Rückstand in *n*-Hexan (100 ml) aufgenommen und filtriert. Nach einer Nacht bei 4 °C konnten aus der dunklen Hexanlösung blaue Kristalle isoliert werden, die durch Röntgenstrukturanalyse als $Cp_{2}^{*}TiCl$ **33** identifiziert wurden.



5.2.9 Reaktion von Bis(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid mit Magnesium und Bis(p-methylphenyl)fulven

Cp^{*}₂ZrCl₂ (2.7 g, 6.2 mmol) und Mg (0.15 g, 6.2 mmol) werden mit einer Lösung von Bis(p-methylphenyl)fulven (1.6 g, 6.2 mmol) in THF (100 ml) versetzt und 3 Tage gerührt. Die Lösung wird bis zur Trockne eingeengt und der Rückstand in Toluol (60 ml) aufgenommen und filtriert. Nach Einengen und mehrtägiger Lagerung bei 4 °C konnten farblose Kristalle isoliert werden,

die mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse als $(Cp_2^*MgCl)_2^*2THF$ **34** identifiziert wurden.



³⁴

6 Kristallographischer Anhang

Alle Strukturen wurden in der kristallographischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Oldenburg gemessen. Die Messungen wurden auf einem IPDS-Diffraktometer der Firma *STOE* (Graphitmonochromator, MoKα-Strahlung) durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-86),^[101] die Strukturverfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Quadrate gegen F² (SHELXL-93).^[101]

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

Bei Verbindung **27** befinden sich zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

Kristalldaten und Datenermittlung bei der Kristallstrukturanalyse von 26.



26

Kristallsystem	Monoklin
Kristallabmessungen	0.75 x 0.60 x 0.31
Raumgruppe	P21/n
<i>a</i> (Å)	9.8903(9)
<i>b</i> (Å)	9.2241(7)
<i>c</i> (Å)	26.0793(19)
eta (°)	98.658(10)
$V(\text{\AA}^3)$	2352.1(3)
Summenformel	$C_{31.5}H_{28}Zr$
Formelmasse	497.76
Z	4
Berechnete Dichte (g \cdot cm ⁻³)	1.406
Temperatur (K)	193(2)
Strahlung	ΜοΚα
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	0.485
F (000)	1028
Anzahl gemessener Reflexe	16202
Messbereich (°)	2.34 bis 25.92
Absorptionskorrektur	Numerisch
Anzahl unabhängiger Reflexe i. d. Verfeinerung	3604 mit I > $2\sigma(I)$

Parameterzahl	272
R1 [I> 2σ (I)]	0.0453
$wR2 [I > 2\sigma (I)]$	0.1206
GOF	1.006
Bermerkung	Die asymmetrische Einheit ent-
	hält ein 1/2 Toluol pro Molekül.

Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äqivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Å x 10^3) für **26**.

	Х	у	Z	U(eq)
Zr(1)	7166(1)	7348(1)	1192(1)	28(1)
C(1)	4795(3)	6782(3)	1435(1)	23(1)
C(2)	4813(3)	7686(3)	977(1)	24(1)
C(3)	5155(3)	7118(4)	499(1)	29(1)
C(4)	5920(4)	8157(4)	271(1)	38(1)
C(5)	6020(4)	9401(4)	582(2)	40(1)
C(6)	5312(3)	9156(3)	999(1)	32(1)
C(7)	4257(3)	5263(3)	1355(1)	24(1)
C(8)	3133(3)	4961(3)	980(1)	28(1)
C(9)	2614(4)	3556(4)	905(1)	36(1)
C(10)	3212(5)	2437(3)	1218(2)	40(1)
C(11)	4296(4)	2717(3)	1602(1)	36(1)
C(12)	4823(3)	4112(3)	1670(1)	30(1)
C(13)	4342(3)	7493(3)	1901(1)	23(1)
C(14)	3423(3)	8667(3)	1833(1)	33(1)
C(15)	2982(4)	9336(4)	2258(2)	40(1)
C(16)	3413(4)	8850(4)	2748(2)	38(1)
C(17)	4288(4)	7658(4)	2823(1)	33(1)
C(18)	4738(3)	6993(3)	2404(1)	28(1)
C(19)	7193(5)	4617(4)	930(2)	48(1)
C(20)	7554(4)	5344(4)	503(2)	44(1)

	Х	у	Z	U(eq)
C(21)	8810(4)	6019(6)	648(2)	54(1)
C(22)	9280(5)	5630(6)	1164(2)	66(2)
C(23)	8273(5)	4801(5)	1344(2)	62(1)
C(24)	7263(4)	9122(5)	1969(2)	47(1)
C(25)	7876(4)	7834(5)	2183(2)	45(1)
C(26)	9117(5)	7673(6)	1998(2)	59(1)
C(27)	9253(5)	8781(7)	1650(2)	67(2)
C(28)	8106(5)	9720(5)	1639(2)	59(1)
C(29)	11361(11)	7996(11)	-187(4)	83(1)
C(30)	10465(9)	9283(9)	-67(3)	83(1)
C(31)	10686(8)	9931(9)	420(3)	83(1)
C(32)	9870(8)	11083(8)	529(3)	83(1)
C(33)	8833(8)	11587(8)	152(3)	83(1)
C(34)	8612(8)	10940(8)	-334(3)	83(1)
C(35)	9428(8)	9788(9)	-444(3)	83(1)

Zur Nummerierung s. Abb. 31, S. 35.

Bindungslängen [Å] von 26.

Zr(1)-C(2)	2.331(3)	C(1)-C(2)	1.459(4)	
Zr(1)-C(6)	2.474(3)	C(1)-C(7)	1.502(4)	
Zr(1)-C(3)	2.486(3)	C(1)-C(13)	1.507(4)	
Zr(1)-C(1)	2.574(3)	C(2)-C(3)	1.439(5)	
Zr(1)-C(28)	2.586(4)	C(2)-C(6)	1.441(4)	
Zr(1)-C(27)	2.587(4)	C(3)-C(4)	1.408(5)	
Zr(1)-C(24)	2.596(4)	C(4)-C(5)	1.400(6)	
Zr(1)-C(23)	2.597(4)	C(5)-C(6)	1.396(5)	
Zr(1)-C(19)	2.611(4)	C(7)-C(8)	1.393(4)	
Zr(1)-C(25)	2.613(4)	C(7)-C(12)	1.407(4)	
Zr(1)-C(21)	2.617(4)	C(8)-C(9)	1.397(4)	
Zr(1)-C(5)	2.618(4)	C(9)-C(10)	1.391(5)	

C(10)-C(11)	1.377(6)	C(24)-C(28)	1.399(6)
C(11)-C(12)	1.390(5)	C(24)-C(25)	1.410(6)
C(13)-C(18)	1.388(5)	C(25)-C(26)	1.393(6)
C(13)-C(14)	1.408(4)	C(26)-C(27)	1.387(8)
C(14)-C(15)	1.395(5)	C(27)-C(28)	1.424(8)
C(15)-C(16)	1.361(6)	C(29)-C(30)	1.5409
C(16)-C(17)	1.394(5)	C(30)-C(31)	1.3900
C(17)-C(18)	1.386(5)	C(30)-C(35)	1.3900
C(19)-C(20)	1.393(6)	C(31)-C(32)	1.3900
C(19)-C(23)	1.410(7)	C(32)-C(33)	1.3900
C(20)-C(21)	1.390(6)	C(33)-C(34)	1.3900
C(21)-C(22)	1.401(7)	C(34)-C(35)	1.3900
C(22)-C(23)	1.393(8)		

Zur Nummerierung s. Abb. 31, S. 35.

Bindungswinkel [°] von 26.

C(2)- $Zr(1)$ - $C(6)$	34.74(10)	C(28)-Zr(1)-C(27)	31.95(18)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(3)$	34.56(11)	C(2)- $Zr(1)$ - $C(24)$	91.19(12)
C(6)- $Zr(1)$ - $C(3)$	54.70(11)	C(6)- $Zr(1)$ - $C(24)$	70.91(13)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(1)$	34.14(10)	C(3)- $Zr(1)$ - $C(24)$	123.52(13)
C(6)- $Zr(1)$ - $C(1)$	60.78(10)	C(1)- $Zr(1)$ - $C(24)$	82.12(11)
C(3)- $Zr(1)$ - $C(1)$	60.16(10)	C(28)-Zr(1)-C(24)	31.31(14)
C(2)-Zr(1)-C(28)	105.84(14)	C(27)-Zr(1)-C(24)	51.97(15)
C(6)-Zr(1)-C(28)	74.13(15)	C(2)- $Zr(1)$ - $C(23)$	122.69(15)
C(3)-Zr(1)-C(28)	126.44(14)	C(6)- $Zr(1)$ - $C(23)$	157.42(16)
C(1)-Zr(1)-C(28)	109.83(13)	C(3)- $Zr(1)$ - $C(23)$	107.86(15)
C(2)-Zr(1)-C(27)	137.77(16)	C(1)- $Zr(1)$ - $C(23)$	99.04(14)
C(6)-Zr(1)-C(27)	105.36(16)	C(28)-Zr(1)-C(23)	125.57(18)
C(3)-Zr(1)-C(27)	151.01(16)	C(27)-Zr(1)-C(23)	95.9(2)
C(1)-Zr(1)-C(27)	133.05(13)	C(24)- $Zr(1)$ - $C(23)$	119.04(15)

C(2)-Zr(1)-C(19)	96.64(12)	C(25)- $Zr(1)$ - $C(5)$	120.24(13)
C(6)-Zr(1)-C(19)	129.32(13)	C(21)- $Zr(1)$ - $C(5)$	104.93(14)
C(3)-Zr(1)-C(19)	76.50(13)	C(2)-C(1)-C(7)	117.8(3)
C(1)-Zr(1)-C(19)	85.08(12)	C(2)-C(1)-C(13)	116.9(2)
C(28)-Zr(1)-C(19)	156.51(16)	C(7)-C(1)-C(13)	112.1(2)
C(27)-Zr(1)-C(19)	125.09(18)	C(2)-C(1)-Zr(1)	63.77(16)
C(24)-Zr(1)-C(19)	144.24(14)	C(7)-C(1)-Zr(1)	118.14(19)
C(23)-Zr(1)-C(19)	31.41(15)	C(13)-C(1)-Zr(1)	120.18(19)
C(2)-Zr(1)-C(25)	108.89(12)	C(3)-C(2)-C(6)	104.6(3)
C(6)-Zr(1)-C(25)	99.56(13)	C(3)-C(2)-C(1)	122.3(3)
C(3)-Zr(1)-C(25)	143.05(12)	C(6)-C(2)-C(1)	123.6(3)
C(1)-Zr(1)-C(25)	84.82(11)	C(3)-C(2)-Zr(1)	78.61(18)
C(28)-Zr(1)-C(25)	51.94(15)	C(6)-C(2)-Zr(1)	78.05(18)
C(27)-Zr(1)-C(25)	51.57(14)	C(1)-C(2)-Zr(1)	82.09(17)
C(24)-Zr(1)-C(25)	31.40(14)	C(4)-C(3)-C(2)	109.2(3)
C(23)-Zr(1)-C(25)	87.67(15)	C(4)-C(3)-Zr(1)	80.0(2)
C(19)-Zr(1)-C(25)	114.33(14)	C(2)-C(3)-Zr(1)	66.82(17)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(21)$	127.75(13)	C(5)-C(4)-C(3)	108.0(3)
C(6)-Zr(1)-C(21)	135.03(13)	C(5)-C(4)-Zr(1)	73.9(2)
C(3)-Zr(1)-C(21)	93.52(13)	C(3)-C(4)-Zr(1)	68.26(18)
C(1)-Zr(1)-C(21)	134.60(13)	C(6)-C(5)-C(4)	108.5(3)
C(28)-Zr(1)-C(21)	115.49(16)	C(6)-C(5)-Zr(1)	68.46(19)
C(27)-Zr(1)-C(21)	88.41(16)	C(4)-C(5)-Zr(1)	75.2(2)
C(24)-Zr(1)-C(21)	139.94(14)	C(5)-C(6)-C(2)	109.4(3)
C(23)-Zr(1)-C(21)	51.50(15)	C(5)-C(6)-Zr(1)	79.9(2)
C(19)-Zr(1)-C(21)	51.33(15)	C(2)-C(6)-Zr(1)	67.21(17)
C(25)-Zr(1)-C(21)	121.32(14)	C(8)-C(7)-C(12)	117.6(3)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(5)$	55.41(11)	C(8)-C(7)-C(1)	120.9(3)
C(6)-Zr(1)-C(5)	31.67(12)	C(12)-C(7)-C(1)	121.4(3)
C(3)- $Zr(1)$ - $C(5)$	52.77(11)	C(7)-C(8)-C(9)	121.5(3)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(5)$	88.23(11)	C(10)-C(9)-C(8)	119.5(3)
C(28)- $Zr(1)$ - $C(5)$	75.84(15)	C(11)-C(10)-C(9)	120.2(3)
C(27)- $Zr(1)$ - $C(5)$	98.82(16)	C(10)-C(11)-C(12)	120.2(3)
C(24)- $Zr(1)$ - $C(5)$	88.84(13)	C(11)-C(12)-C(7)	121.0(3)
C(23)- $Zr(1)$ - $C(5)$	151.81(14)	C(18)-C(13)-C(14)	117.4(3)
C(19)- $Zr(1)$ - $C(5)$	124.05(13)	C(18)-C(13)-C(1)	122.7(3)

C(14)-C(13)-C(1)	119.8(3)	C(34)-C(35)-C(30)	120.0
C(15)-C(14)-C(13)	120.8(3)	C(28)-C(24)-C(25)	108.3(4)
C(16)-C(15)-C(14)	120.6(3)	C(28)-C(24)-Zr(1)	74.0(2)
C(15)-C(16)-C(17)	119.5(3)	C(25)-C(24)-Zr(1)	75.0(2)
C(18)-C(17)-C(16)	120.3(3)	C(26)-C(25)-C(24)	107.6(4)
C(17)-C(18)-C(13)	121.4(3)	C(26)-C(25)-Zr(1)	76.0(2)
C(20)-C(19)-C(23)	107.4(4)	C(24)-C(25)-Zr(1)	73.6(2)
C(20)-C(19)-Zr(1)	76.0(2)	C(27)-C(26)-C(25)	109.0(5)
C(23)-C(19)-Zr(1)	73.8(2)	C(27)-C(26)-Zr(1)	72.2(2)
C(21)-C(20)-C(19)	108.8(4)	C(25)-C(26)-Zr(1)	73.3(2)
C(21)-C(20)-Zr(1)	73.5(2)	C(26)-C(27)-C(28)	107.8(4)
C(19)-C(20)-Zr(1)	73.2(2)	C(26)-C(27)-Zr(1)	77.1(3)
C(20)-C(21)-C(22)	107.5(4)	C(28)-C(27)-Zr(1)	74.0(2)
C(20)-C(21)-Zr(1)	75.8(2)	C(24)-C(28)-C(27)	107.2(5)
C(22)-C(21)-Zr(1)	75.2(2)	C(24)-C(28)-Zr(1)	74.7(2)
C(23)-C(22)-C(21)	108.3(4)	C(27)-C(28)-Zr(1)	74.1(3)
C(23)-C(22)-Zr(1)	73.1(2)	C(31)-C(30)-C(35)	120.0
C(21)-C(22)-Zr(1)	73.9(2)	C(31)-C(30)-C(29)	119.99(6)
C(22)-C(23)-C(19)	107.7(4)	C(35)-C(30)-C(29)	120.01(6)
C(22)-C(23)-Zr(1)	76.0(3)	C(32)-C(31)-C(30)	120.0
C(19)-C(23)-Zr(1)	74.8(2)		
C(31)-C(32)-C(33)	120.0		
C(34)-C(33)-C(32)	120.0		
C(35)-C(34)-C(33)	120.0		

Zur Nummerierung s. Abb. 31, S. 35.

Kristalldaten und Datenermittlung bei der Kristallstrukturanalyse von 27.



Kristallsystem	Monoklin
Kristallabmessungen	0.75 x 0.45 x 0.61
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> (Å)	36.9703(17)
<i>b</i> (Å)	13.7184(9)
<i>c</i> (Å)	16.1169(6)
β (°)	98.936(5)
$V(\text{\AA}^3)$	8074.8(7)
Summenformel	$C_{25}H_{28}Zr$
Formelmasse	419.69
Z	16
Berechnete Dichte (g \cdot cm ⁻³)	1.378
Temperatur (K)	193(2)
Strahlung	ΜοΚα
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	0.550
F (000)	3472
Anzahl gemessener Reflexe	29071
Messbereich (°)	1.98 bis 25.96
Absorptionskorrektur	Numerisch
Anzahl unabhängiger Reflexe i. d. Verfeinerung	5073 mit I > $2\sigma(I)$
Parameterzahl	352
R1 [I>2σ (I)]	0.2019

<i>wR</i> 2 [I> 2σ (I)]	0.5158
GOF	2.123

Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äqivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Å x 10^3) für 27.

	Х	у	Z	U(eq)
Zr(1)	770(1)	5043(1)	3581(1)	40(1)
C(1)	667(7)	4010(20)	4846(16)	133(10)
C(2)	950(4)	3562(9)	4548(10)	77(4)
C(3)	797(5)	3176(10)	3761(12)	93(5)
C(4)	422(4)	3431(11)	3679(13)	96(6)
C(5)	380(8)	3991(14)	4381(17)	119(8)
C(6)	687(5)	4193(9)	2119(8)	72(4)
C(7)	465(4)	5030(7)	2050(9)	62(4)
C(8)	680(6)	5808(10)	2100(8)	87(6)
C(9)	1053(6)	5488(11)	2257(10)	95(6)
C(10)	1036(5)	4468(10)	2236(10)	81(5)
C(11)	1006(3)	6391(8)	4424(8)	57(3)
C(12)	727(4)	6002(14)	4846(11)	94(5)
C(13)	386(4)	6149(12)	4389(10)	78(4)
C(14)	440(4)	6730(11)	3663(11)	80(5)
C(15)	812(3)	6844(8)	3717(10)	69(4)
C(16)	1347(4)	5855(9)	4422(11)	79(4)
C(17)	1549(5)	5350(14)	5187(13)	107(7)
C(18)	1830(6)	4711(16)	5060(19)	149(12)
C(19)	2113(5)	5161(19)	4610(20)	160(14)
C(20)	2291(6)	6070(20)	5230(20)	240(20)
C(21)	1990(5)	6738(16)	5366(16)	155(11)
C(22)	1823(5)	7146(14)	4550(14)	125(8)
C(23)	1643(4)	6370(10)	3968(13)	99(6)
C(24)	1934(5)	5569(16)	3780(20)	165(12)
C(25)	1711(5)	6195(16)	5780(15)	155(11)

	Х	У	Z	U(eq)
$7r(2\lambda)$	<i>A</i> 132(1)	1012(2)	8801(2)	56(1)
$C(26\Lambda)$	4132(1) 3780(6)	4942(2)	10056(12)	112(6)
C(20A)	<i>3780</i> (0) <i>4123</i> (6)	4397(10) 1123(0)	10030(12) 10279(10)	112(0) 112(6)
C(27A)	4123(0)	4123(9) 4852(10)	10279(10) 10422(0)	112(0) 112(6)
C(20A)	4399(0)	4032(10) 5776(0)	10423(9) 10200(0)	112(0) 112(6)
C(29A)	4220(0) 3844(6)	5770(9) 5618(0)	10290(9) 10062(11)	112(0) 112(6)
C(30A)	3644(0) 3054(5)	3010(9) 2578(8)	7010(11)	112(0) 08(5)
C(31A)	<i>1</i> 226(6)	3378(8)	7919(11) 7522(10)	98(5) 98(5)
C(32A)	4230(0)	4002(9) 2851(0)	7332(10) 8060(12)	98(5) 98(5)
C(33A)	4374(3)	3031(9) 2224(7)	8009(12)	98(5) 98(5)
C(34A)	4301(3)	3334(7) 2165(6)	8/8/(12)	98(5) 98(5)
C(35A)	4110(3) 2052(5)	5105(0)	7014(10)	90(3)
C(30A)	3933(3)	6873(6)	7914(10)	84(4)
C(3/A)	4124(3)	6628(7)	8038(10) 8740(11)	84(4)
C(30A)	4300(4) 4570(5)	6020(7)	8/49(11)	84(4)
C(39A)	4370(3)	5872(0)	7545(0)	84(4)
C(40A)	4220(3)	3072(9)	7343(9)	64(4) 64(6)
C(41A)	3009(7)	40/4(10)	7000(17)	04(0)
C(42A)	3423(7)	4403(18) 2640(10)	7044(17)	01(0) 72(7)
C(43A)	32/3(7)	3049(19)	6490(19)	/3(/) 72(7)
C(44A)	2979(7)	3114(19) 2970(19)	6903(19)	(2(1))
C(45A)	2070(7)	38/0(18)	7007(17)	03(0)
C(40A)	2827(9)	4030(30) 4206(19)	7330(20)	90(9)
C(4/A)	2904(7)	4300(18) 2526(16)	8339(17)	03(0) 54(5)
C(48A)	3293(0) 2120(7)	3330(10)	8288(10) 7(01(19)	54(5) 67(6)
C(49A)	3139(7)	2/(2(10))	7091(18) 7170(20)	0/(0)
C(30A)	3112(11) 4220(1)	5200(50)	7170(30)	90(10) 52(1)
ZI(2B)	4330(1)	5025(2)	9033(2)	52(1) 52(2)
C(20B)	4008(3)	449/(0)	10408(9)	53(3)
C(2/B)	4435(3)	4104(5)	10480(7)	53(3)
C(28B)	4667(3)	4994(6) 5920(5)	10522(8)	53(3)
C(29B)	4443(4)	5839(5) 5522(()	104/3(8) 10405(0)	55(5)
C(30B)	40/3(3)	3332(0)	10405(9)	33(3)
C(31B)	4105(5)	3480(8) 205((0)	$\delta 100(\delta)$	90(5)
C(32B)	43/1(6)	3930(9)	//32(8)	90(5)
C(33B)	4/15(5)	5882(8)	8281(9)	90(5)
C(34B)	4662(4)	3367(6)	9016(9)	90(5)

	Х	У	Z	U(eq)
C(35B)	4285(4)	3122(6)	8942(9)	90(5)
C(36B)	4074(5)	6421(8)	8235(9)	105(6)
C(37B)	4287(5)	6823(6)	8964(9)	105(6)
C(38B)	4662(5)	6658(7)	8912(10)	105(6)
C(39B)	4681(5)	6154(9)	8151(10)	105(6)
C(40B)	4318(6)	6007(9)	7732(8)	105(6)
C(41B)	3695(6)	5739(16)	8332(16)	59(6)
C(42B)	3488(8)	5260(20)	7555(19)	66(6)
C(43B)	3211(9)	4640(30)	7800(20)	89(8)
C(44B)	2949(9)	5067(18)	8230(20)	67(7)
C(45B)	2762(9)	5820(20)	7670(20)	96(10)
C(46B)	3013(7)	6640(20)	7421(19)	73(7)
C(47B)	3215(10)	6970(30)	8210(20)	97(10)
C(48B)	3411(8)	6250(20)	8800(20)	81(8)
C(49B)	3144(10)	5480(30)	9010(30)	107(11)
C(50B)	3294(7)	6060(20)	6953(18)	70(7)

Zur Nummerierung s. Abb. 38, S. 43.

Bindungslängen [Å] von 27.

Zr(1)-C(11)	2.378(11)	Zr(1)-C(9)	2.592(14)
Zr(1)-C(12)	2.452(16)	C(1)-C(5)	1.20(3)
Zr(1)-C(15)	2.483(11)	C(1)-C(2)	1.36(3)
Zr(1)-C(5)	2.530(17)	C(2)-C(3)	1.41(2)
Zr(1)-C(7)	2.549(14)	C(3)-C(4)	1.42(2)
Zr(1)-C(1)	2.56(2)	C(4)-C(5)	1.40(3)
Zr(1)-C(13)	2.566(13)	C(6)-C(10)	1.33(2)
Zr(1)-C(4)	2.576(12)	C(6)-C(7)	1.405(19)
Zr(1)-C(3)	2.579(13)	C(7)-C(8)	1.33(2)
Zr(1)-C(8)	2.581(12)	C(8)-C(9)	1.43(2)
Zr(1)-C(2)	2.584(11)	C(9)-C(10)	1.40(2)

C(11)-C(15)	1.395(17)	C(31A)-C(41A)	1.44(3)
C(11)-C(12)	1.43(2)	C(32A)-C(33A)	1.4201
C(11)-C(16)	1.459(17)	C(33A)-C(34A)	1.4196
C(12)-C(13)	1.37(2)	C(34A)-C(35A)	1.4202
C(13)-C(14)	1.46(2)	C(36A)-C(37A)	1.4199
C(14)-C(15)	1.375(17)	C(36A)-C(40A)	1.4199
C(16)-C(17)	1.51(2)	C(37A)-C(38A)	1.4199
C(16)-C(23)	1.574(18)	C(38A)-C(39A)	1.4203
C(17)-C(18)	1.40(3)	C(39A)-C(40A)	1.4199
C(17)-C(25)	1.56(3)	C(41A)-C(42A)	1.52(4)
C(18)-C(19)	1.50(4)	C(41A)-C(48A)	1.60(3)
C(19)-C(24)	1.50(4)	C(42A)-C(43A)	1.48(4)
C(19)-C(20)	1.67(5)	C(42A)-C(50A)	1.62(5)
C(20)-C(21)	1.49(4)	C(43A)-C(44A)	1.54(4)
C(21)-C(22)	1.47(3)	C(44A)-C(49A)	1.40(4)
C(21)-C(25)	1.51(3)	C(44A)-C(45A)	1.57(3)
C(22)-C(23)	1.50(2)	C(45A)-C(46A)	1.45(4)
C(23)-C(24)	1.60(3)	C(46A)-C(47A)	1.37(4)
Zr(2A)-C(31A)	2.380(11)	C(46A)-C(50A)	1.54(5)
Zr(2A)-C(36A)	2.440(11)	C(47A)-C(48A)	1.62(3)
Zr(2A)-C(35A)	2.444(9)	C(48A)-C(49A)	1.48(3)
Zr(2A)-C(40A)	2.465(13)	Zr(2B)-C(36B)	2.418(9)
Zr(2A)-C(32A)	2.499(13)	Zr(2B)-C(37B)	2.477(8)
Zr(2A)-C(41A)	2.54(3)	Zr(2B)-C(40B)	2.488(10)
Zr(2A)-C(37A)	2.591(9)	Zr(2B)-C(28B)	2.527(11)
Zr(2A)-C(34A)	2.597(10)	Zr(2B)-C(33B)	2.546(11)
Zr(2A)-C(30A)	2.608(13)	Zr(2B)-C(32B)	2.555(11)
Zr(2A)-C(26A)	2.612(14)	Zr(2B)-C(29B)	2.555(11)
Zr(2A)-C(33A)	2.629(12)	Zr(2B)-C(38B)	2.579(9)
Zr(2A)-C(39A)	2.629(12)	Zr(2B)-C(34B)	2.584(9)
C(26A)-C(27A)	1.4200	Zr(2B)-C(39B)	2.586(11)
C(26A)-C(30A)	1.4200	Zr(2B)-C(27B)	2.589(11)
C(27A)-C(28A)	1.4200	Zr(2B)-C(31B)	2.598(10)
C(28A)-C(29A)	1.4200	C(26B)-C(30B)	1.4200
C(29A)-C(30A)	1.4200	C(26B)-C(27B)	1.4200
C(31A)-C(35A)	1.4201	C(27B)-C(28B)	1.4200
C(31A)-C(32A)	1.4205	C(28B)-C(29B)	1.4200

C(29B)-C(30B)	1.4200	C(41B)-C(42B)	1.51(4)
C(31B)-C(32B)	1.4194	C(41B)-C(48B)	1.55(4)
C(31B)-C(35B)	1.4203	C(42B)-C(43B)	1.43(4)
C(32B)-C(33B)	1.4205	C(42B)-C(50B)	1.57(4)
C(33B)-C(34B)	1.4200	C(43B)-C(44B)	1.41(4)
C(34B)-C(35B)	1.4204	C(44B)-C(49B)	1.46(5)
C(36B)-C(40B)	1.4199	C(44B)-C(45B)	1.47(4)
C(36B)-C(37B)	1.4201	C(45B)-C(46B)	1.55(4)
C(36B)-C(41B)	1.71(3)	C(46B)-C(47B)	1.45(4)
C(37B)-C(38B)	1.4200	C(46B)-C(50B)	1.59(4)
C(38B)-C(39B)	1.4200	C(47B)-C(48B)	1.48(4)
C(39B)-C(40B)	1.4203	C(48B)-C(49B)	1.51(4)

Zur Nummerierung s. Abb. 38, S. 43.

Bindungswinkel [°] von 27.

C(11)-Zr(1)-C(12)	34.3(5)	C(15)-Zr(1)-C(13)	53.1(5)
C(11)-Zr(1)-C(15)	33.3(4)	C(5)- $Zr(1)$ - $C(13)$	71.0(7)
C(12)-Zr(1)-C(15)	53.5(6)	C(7)- $Zr(1)$ - $C(13)$	76.3(7)
C(11)- $Zr(1)$ - $C(5)$	109.9(6)	C(11)- $Zr(1)$ - $C(4)$	140.8(6)
C(12)- $Zr(1)$ - $C(5)$	76.5(7)	C(12)- $Zr(1)$ - $C(4)$	108.2(7)
C(15)- $Zr(1)$ - $C(5)$	123.8(6)	C(15)- $Zr(1)$ - $C(4)$	151.0(6)
C(11)- $Zr(1)$ - $C(7)$	128.8(4)	C(5)- $Zr(1)$ - $C(4)$	31.7(6)
C(12)- $Zr(1)$ - $C(7)$	137.1(5)	C(7)- $Zr(1)$ - $C(4)$	84.4(5)
C(15)-Zr(1)-C(7)	96.0(4)	C(1)- $Zr(1)$ - $C(4)$	48.5(8)
C(5)- $Zr(1)$ - $C(7)$	106.7(8)	C(13)- $Zr(1)$ - $C(4)$	99.0(6)
C(11)- $Zr(1)$ - $C(1)$	93.7(8)	C(11)- $Zr(1)$ - $C(3)$	134.7(5)
C(12)- $Zr(1)$ - $C(1)$	66.4(10)	C(12)- $Zr(1)$ - $C(3)$	116.4(7)
C(15)- $Zr(1)$ - $C(1)$	119.8(8)	C(15)- $Zr(1)$ - $C(3)$	167.9(6)
C(5)- $Zr(1)$ - $C(1)$	27.2(7)	C(5)- $Zr(1)$ - $C(3)$	52.5(6)
C(7)- $Zr(1)$ - $C(1)$	131.9(8)	C(7)- $Zr(1)$ - $C(3)$	96.1(5)
C(11)-Zr(1)-C(13)	55.5(5)	C(1)- $Zr(1)$ - $C(3)$	50.7(8)
C(12)- $Zr(1)$ - $C(13)$	31.6(5)	C(13)- $Zr(1)$ - $C(3)$	123.1(6)

C(4)- $Zr(1)$ - $C(3)$	31.9(5)	C(2)-C(3)-Zr(1)	74.4(7)
C(11)-Zr(1)-C(8)	101.2(5)	C(4)-C(3)-Zr(1)	73.9(8)
C(12)-Zr(1)-C(8)	122.4(6)	C(5)-C(4)-C(3)	106.8(18)
C(15)-Zr(1)-C(8)	71.0(5)	C(5)-C(4)-Zr(1)	72.3(9)
C(5)- $Zr(1)$ - $C(8)$	134.6(9)	C(3)-C(4)-Zr(1)	74.1(8)
C(7)- $Zr(1)$ - $C(8)$	30.0(5)	C(1)-C(5)-C(4)	109(3)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(8)$	161.4(8)	C(1)-C(5)-Zr(1)	77.9(15)
C(13)- $Zr(1)$ - $C(8)$	103.1(5)	C(4)-C(5)-Zr(1)	75.9(9)
C(4)- $Zr(1)$ - $C(8)$	114.3(6)	C(10)-C(6)-C(7)	108.8(11)
C(3)- $Zr(1)$ - $C(8)$	120.4(5)	C(10)-C(6)-Zr(1)	76.6(8)
C(11)- $Zr(1)$ - $C(2)$	103.3(5)	C(7)-C(6)-Zr(1)	72.0(7)
C(12)- $Zr(1)$ - $C(2)$	88.0(6)	C(8)-C(7)-C(6)	108.3(15)
C(15)- $Zr(1)$ - $C(2)$	136.2(5)	C(8)-C(7)-Zr(1)	76.3(8)
C(5)- $Zr(1)$ - $C(2)$	50.1(7)	C(6)-C(7)-Zr(1)	76.3(7)
C(7)- $Zr(1)$ - $C(2)$	127.7(4)	C(7)-C(8)-C(9)	108.5(12)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(2)$	30.7(6)	C(7)-C(8)-Zr(1)	73.7(8)
C(13)- $Zr(1)$ - $C(2)$	105.7(6)	C(9)-C(8)-Zr(1)	74.4(8)
C(4)- $Zr(1)$ - $C(2)$	51.1(4)	C(10)-C(9)-C(8)	105.2(12)
C(3)- $Zr(1)$ - $C(2)$	31.7(5)	C(10)-C(9)-Zr(1)	76.2(7)
C(8)- $Zr(1)$ - $C(2)$	149.5(5)	C(8)-C(9)-Zr(1)	73.5(7)
C(11)- $Zr(1)$ - $C(9)$	97.3(4)	C(6)-C(10)-C(9)	109.0(14)
C(12)- $Zr(1)$ - $C(9)$	130.2(5)	C(6)-C(10)-Zr(1)	74.0(8)
C(15)- $Zr(1)$ - $C(9)$	79.0(5)	C(9)-C(10)-Zr(1)	72.7(7)
C(5)-Zr(1)-C(9)	152.8(6)	C(15)-C(11)-C(12)	103.8(12)
C(7)- $Zr(1)$ - $C(9)$	51.6(5)	C(15)-C(11)-C(16)	123.9(13)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(9)$	156.2(8)	C(12)-C(11)-C(16)	120.2(12)
C(13)- $Zr(1)$ - $C(9)$	127.2(6)	C(15)-C(11)-Zr(1)	77.5(7)
C(4)- $Zr(1)$ - $C(9)$	121.5(6)	C(12)-C(11)-Zr(1)	75.7(8)
C(3)- $Zr(1)$ - $C(9)$	108.2(6)	C(16)-C(11)-Zr(1)	81.3(8)
C(8)- $Zr(1)$ - $C(9)$	32.1(6)	C(13)-C(12)-C(11)	111.1(16)
C(2)- $Zr(1)$ - $C(9)$	125.6(6)	C(13)-C(12)-Zr(1)	78.8(9)
C(5)-C(1)-C(2)	115(3)	C(11)-C(12)-Zr(1)	70.0(8)
C(5)-C(1)-Zr(1)	75.5(11)	C(12)-C(13)-C(14)	106.5(14)
C(1)-C(2)-C(3)	105.2(17)	C(12)-C(13)-Zr(1)	69.6(8)
C(1)-C(2)-Zr(1)	73.8(10)	C(14)-C(13)-Zr(1)	76.1(7)
C(3)-C(2)-Zr(1)	73.9(7)	C(15)-C(14)-C(13)	105.8(13)
C(2)-C(3)-C(4)	104.0(16)	C(15)-C(14)-Zr(1)	68.6(7)

C(13)-C(14)-Zr(1)	71.4(7)	C(36A)-Zr(2A)-C(41A)	85.4(7)
C(14)-C(15)-C(11)	112.5(15)	C(35A)-Zr(2A)-C(41A)	59.0(7)
C(14)-C(15)-Zr(1)	80.3(8)	C(40A)-Zr(2A)-C(41A)	87.7(7)
C(11)-C(15)-Zr(1)	69.2(6)	C(32A)-Zr(2A)-C(41A)	58.9(7)
C(11)-C(16)-C(17)	123.2(15)	C(31A)-Zr(2A)-C(37A)	137.0(6)
C(11)-C(16)-C(23)	115.9(11	C(36A)-Zr(2A)-C(37A)	32.61(12
C(17)-C(16)-C(23)	65.0(6)	C(35A)-Zr(2A)-C(37A)	171.0(6)
C(17)-C(16)-Zr(1)	119.5(9)	C(40A)-Zr(2A)-C(37A)	54.0(2)
C(23)-C(16)-Zr(1)	121.6(11)	C(32A)-Zr(2A)-C(37A)	116.2(5)
C(18)-C(17)-C(16)	117(2)	C(41A)-Zr(2A)-C(37A)	114.8(7)
C(18)-C(17)-C(25)	109.3(17)	C(31A)-Zr(2A)-C(34A)	54.8(2)
C(16)-C(17)-C(25)	104.7(14)	C(36A)-Zr(2A)-C(34A)	140.0(6)
C(17)-C(18)-C(19)	113.8(17)	C(35A)-Zr(2A)-C(34A)	32.55(12)
C(18)-C(19)-C(24)	110.0(15)	C(40A)-Zr(2A)-C(34A)	106.8(5)
C(18)-C(19)-C(20)	105(3)	C(32A)-Zr(2A)-C(34A)	53.6(2)
C(24)-C(19)-C(20)	110(2)	C(41A)-Zr(2A)-C(34A)	87.2(7)
C(21)-C(20)-C(19)	108.3(18)	C(37A)-Zr(2A)-C(34A)	147.5(5)
C(22)-C(21)-C(20)	109(3)	C(31A)-Zr(2A)-C(30A)	129.6(5)
C(22)-C(21)-C(25)	111.2(14)	C(36A)-Zr(2A)-C(30A)	93.9(4)
C(20)-C(21)-C(25)	109.7(19)	C(35A)-Zr(2A)-C(30A)	113.8(5)
C(21)-C(22)-C(23)	111.8(16)	C(40A)-Zr(2A)-C(30A)	125.8(4)
C(22)-C(23)-C(16)	107.5(16)	C(32A)-Zr(2A)-C(30A)	162.9(5)
C(22)-C(23)-C(24)	110.9(16)	C(41A)-Zr(2A)-C(30A)	73.5(3)
C(16)-C(23)-C(24)	108.3(11)	C(34A)-Zr(2A)-C(30A)	126.0(5)
C(19)-C(24)-C(23)	108(2)	C(31A)-Zr(2A)-C(26A)	101.3(4)
C(21)-C(25)-C(17)	109(2)	C(36A)-Zr(2A)-C(26A)	118.4(5)
C(31A)-Zr(2A)-C(36A)	104.5(5)	C(35A)-Zr(2A)-C(26A)	82.3(3)
C(31A)-Zr(2A)-C(35A)	34.21(13)	C(40A)- $Zr(2A)$ - $C(26A)$	151.9(5)
C(36A)-Zr(2A)-C(35A)	138.7(6)	C(32A)-Zr(2A)-C(26A)	134.4(4)
C(31A)-Zr(2A)-C(40A)	88.7(5)	C(41A)- $Zr(2A)$ - $C(26A)$	86.5(8)
C(36A)-Zr(2A)-C(40A)	33.65(16)	C(37A)- $Zr(2A)$ - $C(26A)$	104.5(4)
C(35A)-Zr(2A)-C(40A)	117.6(5)	C(34A)-Zr(2A)-C(26A)	100.3(4)
C(31A)-Zr(2A)-C(32A)	33.74(16)	C(30A)-Zr(2A)-C(26A)	31.57(16)
C(36A)-Zr(2A)-C(32A)	89.6(4)	C(31A)-Zr(2A)-C(33A)	54.3(2)
C(35A)-Zr(2A)-C(32A)	55.4(2)	C(36A)-Zr(2A)-C(33A)	108.7(5)
C(40A)-Zr(2A)-C(32A)	62.2(3)	C(35A)-Zr(2A)-C(33A)	53.7(2)
C(31A)- $Zr(2A)$ - $C(41A)$	33.9(7)	C(40A)- $Zr(2A)$ - $C(33A)$	75.3(4)

C(32A)- $Zr(2A)$ - $C(33A)$ 32 03(15)	C(41A)-C(31A)-Zr(2A) 79 $O(12)$
C(41A)-Zr(2A)-C(33A) = 86.8(7)	C(33A)-C(32A)-C(31A) 108.0
C(37A)-Zr(2A)-C(33A) 121.7(5)	C(33A)-C(32A)-Zr(2A) 79.0(3)
C(34A)-Zr(2A)-C(33A) 31.52(13)	C(31A)-C(32A)-Zr(2A) 68.5(3)
C(30A)-Zr(2A)-C(33A) 155.6(5)	C(34A)-C(33A)-C(32A) 108.0
C(26A)-Zr(2A)-C(33A) 131.6(4)	C(34A)-C(33A)-Zr(2A) 73.0(3)
C(31A)-Zr(2A)-C(39A) 108.1(5)	C(32A)-C(33A)-Zr(2A) 68.9(3)
C(36A)-Zr(2A)-C(39A) 53.7(2)	C(33A)-C(34A)-C(35A) 108.0
C(35A)-Zr(2A)-C(39A) 123.2(5)	C(33A)-C(34A)-Zr(2A) 75.5(3)
C(40A)-Zr(2A)-C(39A) 32.16(15)	C(35A)-C(34A)-Zr(2A) 67.8(3)
C(32A)-Zr(2A)-C(39A) 74.9(4)	C(31A)-C(35A)-C(34A) 108.0
C(41A)-Zr(2A)-C(39A) 118.2(7)	C(31A)-C(35A)-Zr(2A) 70.4(3)
C(37A)-Zr(2A)-C(39A) 52.2(2)	C(34A)-C(35A)-Zr(2A) 79.6(3)
C(34A)-Zr(2A)-C(39A) 97.0(4)	C(37A)-C(36A)-C(40A) 108.0
C(30A)-Zr(2A)-C(39A) 120.3(4)	C(37A)-C(36A)-Zr(2A) 79.6(3)
C(26A)-Zr(2A)-C(39A) 150.5(5)	C(40A)-C(36A)-Zr(2A) 74.1(3)
C(33A)-Zr(2A)-C(39A) 69.7(3)	C(38A)-C(37A)-C(36A) 108.0
C(27A)-C(26A)-C(30A) 108.0	C(38A)-C(37A)-Zr(2A) 78.8(3)
C(27A)-C(26A)-Zr(2A) 75.3(3)	C(36A)-C(37A)-Zr(2A) 67.8(3)
C(30A)-C(26A)-Zr(2A) 74.1(2)	C(37A)-C(38A)-C(39A) 108.0
C(26A)-C(27A)-C(28A) 108.0	C(37A)-C(38A)-Zr(2A) 70.1(3)
C(26A)-C(27A)-Zr(2A) 73.3(3)	C(39A)-C(38A)-Zr(2A) 71.7(3)
C(28A)-C(27A)-Zr(2A) 74.9(3)	C(40A)-C(39A)-C(38A) 108.0
C(29A)-C(28A)-C(27A) 108.0	C(40A)-C(39A)-Zr(2A) 67.5(3)
C(29A)-C(28A)-Zr(2A) 73.7(2)	C(38A)-C(39A)-Zr(2A) 77.5(3)
C(27A)-C(28A)-Zr(2A) 73.9(2)	C(39A)-C(40A)-C(36A) 108.0
C(28A)-C(29A)-C(30A) 108.0	C(39A)-C(40A)-Zr(2A) 80.3(3)
C(28A)-C(29A)-Zr(2A) 75.1(2)	C(36A)-C(40A)-Zr(2A) 72.2(3)
C(30A)-C(29A)-Zr(2A) 73.4(3)	C(31A)-C(41A)-C(42A) 118(2)
C(29A)-C(30A)-C(26A) 108.0	C(31A)-C(41A)-C(48A) 117.8(19)
C(29A)-C(30A)-Zr(2A) 75.2(3)	C(42A)-C(41A)-C(48A) 105(2)
C(26A)-C(30A)-Zr(2A) 74.3(2)	C(31A)-C(41A)-Zr(2A) 67.1(10)
C(35A)-C(31A)-C(32A) 108.0	C(42A)-C(41A)-Zr(2A) 123.5(16)
C(35A)-C(31A)-C(41A) 118.2(14)	C(48A)-C(41A)-Zr(2A) 121.4(17)
C(32A)-C(31A)-C(41A) 119.9(12)	C(43A)-C(42A)-C(41A) 112(2)
C(35A)-C(31A)-Zr(2A) 75.4(3)	C(41A)-C(42A)-C(50A) 111(2)
C(32A)-C(31A)-Zr(2A) 77.7(3)	C(42A)-C(43A)-C(44A) 109(2)

C(49A)-C(44A)-C(43A)	109(2)	C(28B)-Zr(2B)-C(38B)	85.1(3)
C(49A)-C(44A)-C(45A)	110(2)	C(33B)-Zr(2B)-C(38B)	101.0(4)
C(43A)-C(44A)-C(45A)	108(2)	C(32B)-Zr(2B)-C(38B)	110.4(4)
C(46A)-C(45A)-C(44A)	109(2)	C(29B)-Zr(2B)-C(38B)	71.0(3)
C(47A)-C(46A)-C(45A)	111(3)	C(36B)-Zr(2B)-C(34B)	147.0(5)
C(47A)-C(46A)-C(50A)	112(3)	C(37B)-Zr(2B)-C(34B)	154.6(5)
C(45A)-C(46A)-C(50A)	113(3)	C(40B)-Zr(2B)-C(34B)	114.5(4)
C(46A)-C(47A)-C(48A)	111(2)	C(28B)-Zr(2B)-C(34B)	80.3(3)
C(49A)-C(48A)-C(41A)	107(2)	C(33B)-Zr(2B)-C(34B)	32.13(12)
C(49A)-C(48A)-C(47A)	106.1(19)	C(32B)-Zr(2B)-C(34B)	53.12(19)
C(41A)-C(48A)-C(47A)	108.7(18)	C(29B)-Zr(2B)-C(34B)	112.6(4)
C(44A)-C(49A)-C(48A)	115(2)	C(38B)-Zr(2B)-C(34B)	122.1(5)
C(46A)-C(50A)-C(42A)	103(3)	C(36B)-Zr(2B)-C(39B)	54.5(2)
C(36B)-Zr(2B)-C(37B)	33.70(11)	C(37B)-Zr(2B)-C(39B)	53.93(18)
C(36B)-Zr(2B)-C(40B)	33.60(13)	C(40B)-Zr(2B)-C(39B)	32.43(13)
C(37B)-Zr(2B)-C(40B)	55.14(19)	C(28B)-Zr(2B)-C(39B)	108.4(4)
C(36B)-Zr(2B)-C(28B)	127.7(4)	C(33B)-Zr(2B)-C(39B)	75.0(3)
C(37B)-Zr(2B)-C(28B)	94.4(3)	C(32B)-Zr(2B)-C(39B)	78.5(3)
C(40B)-Zr(2B)-C(28B)	138.6(4)	C(29B)-Zr(2B)-C(39B)	102.2(3)
C(36B)-Zr(2B)-C(33B)	115.8(4)	C(38B)-Zr(2B)-C(39B)	31.91(12)
C(37B)-Zr(2B)-C(33B)	128.9(5)	C(34B)-Zr(2B)-C(39B)	104.0(4)
C(40B)-Zr(2B)-C(33B)	82.6(3)	C(36B)-Zr(2B)-C(27B)	146.3(5)
C(28B)-Zr(2B)-C(33B)	102.3(4)	C(37B)-Zr(2B)-C(27B)	119.6(4)
C(36B)-Zr(2B)-C(32B)	95.3(4)	C(40B)-Zr(2B)-C(27B)	170.7(5)
C(37B)-Zr(2B)-C(32B)	123.1(4)	C(28B)-Zr(2B)-C(27B)	32.20(14)
C(40B)-Zr(2B)-C(32B)	68.0(3)	C(33B)-Zr(2B)-C(27B)	97.6(3)
C(28B)-Zr(2B)-C(32B)	132.5(4)	C(32B)-Zr(2B)-C(27B)	116.6(3)
C(33B)-Zr(2B)-C(32B)	32.34(13)	C(29B)-Zr(2B)-C(27B)	53.1(2)
C(36B)-Zr(2B)-C(29B)	97.6(3)	C(38B)-Zr(2B)-C(27B)	117.2(4)
C(37B)-Zr(2B)-C(29B)	66.7(2)	C(34B)-Zr(2B)-C(27B)	66.7(2)
C(40B)-Zr(2B)-C(29B)	120.5(3)	C(39B)-Zr(2B)-C(27B)	138.6(5)
C(28B)-Zr(2B)-C(29B)	32.44(14)	C(36B)-Zr(2B)-C(31B)	106.9(4)
C(33B)-Zr(2B)-C(29B)	132.6(5)	C(37B)-Zr(2B)-C(31B)	140.6(5)
C(32B)-Zr(2B)-C(29B)	164.6(5)	C(40B)-Zr(2B)-C(31B)	91.3(4)
C(36B)-Zr(2B)-C(38B)	54.62(18)	C(28B)-Zr(2B)-C(31B)	124.8(3)
C(37B)-Zr(2B)-C(38B)	32.54(11)	C(33B)-Zr(2B)-C(31B)	53.05(19)
C(40B)-Zr(2B)-C(38B)	53.89(19	C(32B)-Zr(2B)-C(31B)	31.96(12)

C(29B)-Zr(2B)-C(31B)	147.3(4)	C(37B)-C(36B)-C(41B)	119.5(10)
C(38B)-Zr(2B)-C(31B)	141.3(5)	C(40B)-C(36B)-Zr(2B)	75.9(3)
C(34B)-Zr(2B)-C(31B)	52.65(17)	C(37B)-C(36B)-Zr(2B)	75.4(3)
C(39B)-Zr(2B)-C(31B)	109.5(4)	C(41B)-C(36B)-Zr(2B)	77.0(9)
C(27B)-Zr(2B)-C(31B)	96.3(3)	C(38B)-C(37B)-C(36B)	108.0
C(30B)-C(26B)-C(27B)	108.0	C(38B)-C(37B)-Zr(2B)	77.7(3)
C(30B)-C(26B)-Zr(2B)	73.64(18)	C(36B)-C(37B)-Zr(2B)	70.9(3)
C(27B)-C(26B)-Zr(2B)	71.8(2)	C(39B)-C(38B)-C(37B)	108.0
C(28B)-C(27B)-C(26B)	108.0	C(39B)-C(38B)-Zr(2B)	74.3(3)
C(28B)-C(27B)-Zr(2B)	71.5(2)	C(37B)-C(38B)-Zr(2B)	69.8(2)
C(26B)-C(27B)-Zr(2B)	76.8(3)	C(38B)-C(39B)-C(40B)	108.0
C(27B)-C(28B)-C(29B)	108.0	C(38B)-C(39B)-Zr(2B)	73.8(2)
C(27B)-C(28B)-Zr(2B)	76.3(2)	C(40B)-C(39B)-Zr(2B)	70.0(3)
C(29B)-C(28B)-Zr(2B)	74.9(2)	C(36B)-C(40B)-C(39B)	108.0
C(30B)-C(29B)-C(28B)	108.0	C(36B)-C(40B)-Zr(2B)	70.5(2)
C(30B)-C(29B)-Zr(2B)	77.2(3)	C(39B)-C(40B)-Zr(2B)	77.6(3)
C(28B)-C(29B)-Zr(2B)	72.7(2)	C(42B)-C(41B)-C(48B)	108(2)
C(29B)-C(30B)-C(26B)	108.0	C(42B)-C(41B)-C(36B)	119(2)
C(29B)-C(30B)-Zr(2B)	71.1(3)	C(48B)-C(41B)-C(36B)	115.2(18)
C(26B)-C(30B)-Zr(2B)	75.19(18)	C(42B)-C(41B)-Zr(2B)	119.7(16)
C(32B)-C(31B)-C(35B)	108.0	C(48B)-C(41B)-Zr(2B)	125.8(18)
C(32B)-C(31B)-Zr(2B)	72.3(3)	C(36B)-C(41B)-Zr(2B)	63.6(8)
C(35B)-C(31B)-Zr(2B)	74.9(2)	C(43B)-C(42B)-C(41B)	109(3)
C(31B)-C(32B)-C(33B)	108.0	C(43B)-C(42B)-C(50B)	108(2)
C(31B)-C(32B)-Zr(2B)	75.7(2)	C(41B)-C(42B)-C(50B)	109(2)
C(33B)-C(32B)-Zr(2B)	73.5(3)	C(44B)-C(43B)-C(42B)	118(3)
C(34B)-C(33B)-C(32B)	108.0	C(43B)-C(44B)-C(49B)	108(3)
C(34B)-C(33B)-Zr(2B)	75.4(2)	C(43B)-C(44B)-C(45B)	107(3)
C(32B)-C(33B)-Zr(2B)	74.2(3)	C(49B)-C(44B)-C(45B)	112(3)
C(33B)-C(34B)-C(35B)	108.0	C(44B)-C(45B)-C(46B)	104(3)
C(33B)-C(34B)-Zr(2B)	72.5(3)	C(47B)-C(46B)-C(50B)	107(2)
C(35B)-C(34B)-Zr(2B)	75.4(3)	C(45B)-C(46B)-C(50B)	103(2)
C(31B)-C(35B)-C(34B)	108.0	C(46B)-C(47B)-C(48B)	119(3)
C(31B)-C(35B)-Zr(2B)	73.5(3)	C(47B)-C(48B)-C(49B)	109(3)
C(34B)-C(35B)-Zr(2B)	72.9(3)	C(47B)-C(48B)-C(41B)	107(3)
C(40B)-C(36B)-C(37B)	108.0	C(49B)-C(48B)-C(41B)	108(3)
C(40B)-C(36B)-C(41B)	115.8(10)	C(44B)-C(49B)-C(48B)	110(3)
		C(42B)-C(50B)-C(46B)	109(2)

Zur Nummerierung s. Abb. 38, S. 43.

Kristalldaten und Datenermittlung bei der Kristallstrukturanalyse von 28.



2	C
	C

Kristallsystem	Orthorhombisch
Kristallabmessungen	0.40 x 0.07 x 0.05
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> (Å)	7.9179(5)
<i>b</i> (Å)	15.2204(13)
<i>c</i> (Å)	19.567(2)
eta (°)	90
$V(\text{\AA}^3)$	2358.1(4)
Summenformel	$C_{30}H_{28}Zr$
Formelmasse	479.74
Z	4
Berechnete Dichte (g \cdot cm ⁻³)	1.351
Temperatur (K)	193(2)
Strahlung	ΜοΚα
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	0.480
F (000)	992
Anzahl gemessener Reflexe	17693
Messbereich (°)	2.47 bis 26.03
Absorptionskorrektur	Keine
Anzahl unabhängiger Reflexe i. d. Verfeinerung	1326 mit I > $2\sigma(I)$
Parameterzahl	271

R1 [I> 2σ (I)]	0.0529
$wR2 [I > 2\sigma (I)]$	0.0829
GOF	0.593

Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äqivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Å x 10^3) für **28**.

	X	у	Z	U(eq)
Zr(1) 26	06(2)	7284(1)	1742(1)	31(1)
C(1) 32	1(18)	7128(7)	3062(5)	68(7)
C(2) 479	96(16)	7272(8)	2742(7)	72(6)
C(3) 510	68(13) 6	5527(10)	2332(6)	73(7)
C(4) 382	14(19)	5922(6)	2400(5)	58(5)
C(5) 260)4(14)	6293(7)	2851(5)	55(4)
C(6) 323	80(20) 8	3201(12)	659(8)	57(5)
C(7) 454	40(30) 8	3362(13)	1086(9)	59(5)
C(8) 551	10(20) 7	7605(18) 1	137(11)	74(8)
C(9) 467	70(30) 6	5941(13)	779(11)	72(7)
C(10) 328	80(20) 7	7303(17)	452(7)	64(5)
C(11) -	83(15)	7913(7)	1832(7)	29(3)
C(12) -	70(20)	7584(9)	1157(8)	32(4)
C(13) -	90(20)	6697(9)	1148(8)	37(4)
C(14) -22	22(17)	6394(8)	1818(9)	37(3)
C(15) -2:	55(17)	7142(8)	2250(7)	28(3)
C(16) 8	56(19)	8679(8)	2062(7)	38(4)
C(17) 8	91(18)	9498(8)	1612(7)	34(3)
C(18) 212	20(20) 10	0131(7)	1680(7)	44(5)
C(19) 209	90(30) 10	0891(9)	1279(7)	56(6)
C(20) 8	70(20) 1	1038(9)	788(7)	46(4)
C(21) -3	10(20) 10	383(11)	698(7)	52(5)
C(22) -3	10(20)	9634(9)	1122(7)	42(4)
C(23) 8	80(30) 11	855(10)	339(9)	75(7)
C(24) 6	57(19)	8917(7)	2831(7)	33(3)

	Х	У	Ζ	U(eq)
C(25)	-912(18)	8907(8)	3119(7)	41(4)
C(26)	-1150(20)	9124(8)	3820(7)	45(4)
C(27)	240(20)	9376(9)	4190(7)	37(4)
C(28)	1800(20)	9414(8)	3900(7)	43(4)
C(29)	2044(17)	9179(6)	3208(7)	39(4)
C(30)	40(30)	9613(9)	4938(7)	57(5)

Zur Nummerierung s. Abb. 35, S. 40.

Bindungslängen [Å] von 28.

Zr(1)-C(11)	2.341(12)	C(11)-C(12)	1.413(19)	
Zr(1)-C(12)	2.448(16)	C(11)-C(15)	1.436(15)	
Zr(1)-C(15)	2.484(14)	C(11)-C(16)	1.454(16)	
Zr(1)-C(9)	2.546(18)	C(12)-C(13)	1.350(17)	
Zr(1)-C(10)	2.580(13)	C(13)-C(14)	1.39(2)	
Zr(1)-C(7)	2.583(16)	C(14)-C(15)	1.418(18)	
Zr(1)-C(6)	2.585(14)	C(16)-C(17)	1.527(17)	
Zr(1)-C(13)	2.588(17)	C(16)-C(24)	1.557(17)	
Zr(1)-C(3)	2.604(11)	C(17)-C(22)	1.367(19)	
Zr(1)-C(16)	2.611(13)	C(17)-C(18)	1.379(19)	
Zr(1)-C(2)	2.614(10)	C(18)-C(19)	1.398(17)	
Zr(1)-C(14)	2.622(13)	C(19)-C(20)	1.38(2)	
C(1)-C(2)	1.4200	C(20)-C(21)	1.38(2)	
C(1)-C(5)	1.4200	C(20)-C(23)	1.52(2)	
C(2)-C(3)	1.4200	C(21)-C(22)	1.410(19)	
C(3)-C(4)	1.4200	C(24)-C(25)	1.364(18)	
C(4)-C(5)	1.4200	C(24)-C(29)	1.381(18)	
C(6)-C(7)	1.35(2)	C(25)-C(26)	1.423(19)	
C(6)-C(10)	1.43(2)	C(26)-C(27)	1.37(2)	
C(7)-C(8)	1.39(3)	C(27)-C(28)	1.36(2)	
C(8)-C(9)	1.40(3)	C(27)-C(30)	1.516(19)	
C(9)-C(10)	1.38(2)	C(28)-C(29)	1.414(18)	

Zur Nummerierung s. Abb. 35, S. 40.

Bindungswinkel [°] von 28.

C(11)-Zr(1)-C(12)	34.2(4)	C(6)- $Zr(1)$ - $C(3)$	117.0(5)
C(11)-Zr(1)-C(15)	34.5(4)	C(13)- $Zr(1)$ - $C(3)$	133.5(5)
C(12)-Zr(1)-C(15)	54.2(5)	C(11)-Zr(1)-C(16)	33.6(4)
C(11)-Zr(1)-C(9)	136.3(6)	C(12)-Zr(1)-C(16)	60.1(4)
C(12)-Zr(1)-C(9)	104.2(7)	C(15)-Zr(1)-C(16)	59.4(4)
C(15)- $Zr(1)$ - $C(9)$	149.6(7)	C(9)- $Zr(1)$ - $C(16)$	133.2(5)
C(11)-Zr(1)-C(10)	105.0(5)	C(10)-Zr(1)-C(16)	109.7(6)
C(12)-Zr(1)-C(10)	73.8(5)	C(7)- $Zr(1)$ - $C(16)$	85.3(6)
C(15)-Zr(1)-C(10)	125.6(5)	C(6)- $Zr(1)$ - $C(16)$	81.9(5)
C(9)- $Zr(1)$ - $C(10)$	31.2(6)	C(13)-Zr(1)-C(16)	87.2(4)
C(11)-Zr(1)-C(7)	108.5(6)	C(3)- $Zr(1)$ - $C(16)$	131.8(5)
C(12)-Zr(1)-C(7)	99.2(6)	C(11)- $Zr(1)$ - $C(2)$	123.3(5)
C(15)-Zr(1)-C(7)	142.6(6)	C(12)- $Zr(1)$ - $C(2)$	157.6(5)
C(9)- $Zr(1)$ - $C(7)$	51.9(6)	C(15)- $Zr(1)$ - $C(2)$	107.7(5)
C(10)-Zr(1)-C(7)	52.0(7)	C(9)- $Zr(1)$ - $C(2)$	97.3(6)
C(11)- $Zr(1)$ - $C(6)$	90.9(5)	C(10)- $Zr(1)$ - $C(2)$	126.4(5)
C(12)-Zr(1)-C(6)	71.4(6)	C(7)- $Zr(1)$ - $C(2)$	89.1(5)
C(15)- $Zr(1)$ - $C(6)$	123.3(5)	C(6)-Zr(1)-C(2)	119.4(5)
C(9)- $Zr(1)$ - $C(6)$	51.8(6)	C(13)- $Zr(1)$ - $C(2)$	151.7(4)
C(10)- $Zr(1)$ - $C(6)$	32.1(5)	C(3)- $Zr(1)$ - $C(2)$	31.58(11)
C(7)- $Zr(1)$ - $C(6)$	30.4(5)	C(16)- $Zr(1)$ - $C(2)$	100.3(5)
C(11)-Zr(1)-C(13)	54.9(4)	C(11)- $Zr(1)$ - $C(14)$	55.2(4)
C(12)-Zr(1)-C(13)	30.9(4)	C(12)- $Zr(1)$ - $C(14)$	52.0(5)
C(15)-Zr(1)-C(13)	53.0(4)	C(15)- $Zr(1)$ - $C(14)$	32.1(4)
C(9)- $Zr(1)$ - $C(13)$	97.2(7)	C(9)- $Zr(1)$ - $C(14)$	118.9(6)
C(10)-Zr(1)-C(13)	74.7(5)	C(10)- $Zr(1)$ - $C(14)$	103.8(6)
C(7)- $Zr(1)$ - $C(13)$	118.9(6)	C(7)- $Zr(1)$ - $C(14)$	149.5(6)
C(6)- $Zr(1)$ - $C(13)$	88.6(6)	C(6)- $Zr(1)$ - $C(14)$	119.2(6)
C(11)- $Zr(1)$ - $C(3)$	148.9(4)	C(13)- $Zr(1)$ - $C(14)$	31.0(5)
C(12)- $Zr(1)$ - $C(3)$	164.4(5)	C(3)- $Zr(1)$ - $C(14)$	114.3(4)
C(15)- $Zr(1)$ - $C(3)$	119.6(4)	C(16)- $Zr(1)$ - $C(14)$	87.3(4)
C(9)- $Zr(1)$ - $C(3)$	74.8(6)	C(2)- $Zr(1)$ - $C(14)$	121.4(4)
C(10)- $Zr(1)$ - $C(3)$	106.1(5)	C(2)-C(1)-C(5)	108.0
C(7)- $Zr(1)$ - $C(3)$	92.3(6)	C(2)-C(1)-Zr(1)	73.4(4)

C(5)-C(1)-Zr(1)	74.6(4)	C(13)-C(12)-C(11)	111.4(14)
C(3)-C(2)-C(1)	108.0	C(13)-C(12)-Zr(1)	80.3(10)
C(3)-C(2)-Zr(1)	73.8(4)	C(11)-C(12)-Zr(1)	68.7(8)
C(1)-C(2)-Zr(1)	75.3(4)	C(12)-C(13)-C(14)	108.7(14)
C(2)-C(3)-C(4)	108.0	C(12)-C(13)-Zr(1)	68.8(10)
C(2)-C(3)-Zr(1)	74.6(4)	C(14)-C(13)-Zr(1)	75.8(9)
C(4)-C(3)-Zr(1)	74.9(4)	C(13)-C(14)-C(15)	107.2(11)
C(5)-C(4)-C(3)	108.0	C(13)-C(14)-Zr(1)	73.2(9)
C(5)-C(4)-Zr(1)	75.2(4)	C(15)-C(14)-Zr(1)	68.6(7)
C(3)-C(4)-Zr(1)	73.5(4)	C(14)-C(15)-C(11)	108.3(11)
C(4)-C(5)-C(1)	108.0	C(14)-C(15)-Zr(1)	79.3(8)
C(4)-C(5)-Zr(1)	73.5(4)	C(11)-C(15)-Zr(1)	67.3(7)
C(1)-C(5)-Zr(1)	74.2(4)	C(11)-C(16)-C(17)	119.1(12)
C(7)-C(6)-C(10)	108.9(17)	C(11)-C(16)-C(24)	115.7(11)
C(7)-C(6)-Zr(1)	74.8(9)	C(17)-C(16)-C(24)	111.7(10)
C(10)-C(6)-Zr(1)	73.8(8)	C(11)-C(16)-Zr(1)	63.0(7)
C(6)-C(7)-C(8)	109(2)	C(17)-C(16)-Zr(1)	121.1(8)
C(6)-C(7)-Zr(1)	74.9(10)	C(24)-C(16)-Zr(1)	118.4(8)
C(8)-C(7)-Zr(1)	76.5(10)	C(22)-C(17)-C(18)	117.1(13)
C(7)-C(8)-C(9)	107(2)	C(22)-C(17)-C(16)	121.0(13)
C(7)-C(8)-Zr(1)	72.6(10)	C(18)-C(17)-C(16)	121.8(13)
C(9)-C(8)-Zr(1)	71.0(11)	C(17)-C(18)-C(19)	120.7(16)
C(10)-C(9)-C(8)	108.8(19)	C(20)-C(19)-C(18)	122.5(16)
C(10)-C(9)-Zr(1)	75.7(10)	C(21)-C(20)-C(19)	116.6(14)
C(8)-C(9)-Zr(1)	77.7(12)	C(21)-C(20)-C(23)	121.5(16)
C(9)-C(10)-C(6)	106.0(17)	C(19)-C(20)-C(23)	121.8(16)
C(9)-C(10)-Zr(1)	73.1(9)	C(20)-C(21)-C(22)	120.6(16)
C(6)-C(10)-Zr(1)	74.2(8)	C(17)-C(22)-C(21)	122.3(15)
C(12)-C(11)-C(15)	104.1(11)	C(25)-C(24)-C(29)	120.5(13)
C(12)-C(11)-C(16)	124.6(12)	C(25)-C(24)-C(16)	119.3(13)
C(15)-C(11)-C(16)	121.9(11)	C(29)-C(24)-C(16)	120.1(13)
C(12)-C(11)-Zr(1)	77.0(8)	C(24)-C(25)-C(26)	121.1(13)
C(15)-C(11)-Zr(1)	78.2(7)	C(27)-C(26)-C(25)	117.8(14)
C(16)-C(11)-Zr(1)	83.5(8)	C(28)-C(27)-C(26)	121.2(13)
C(28)-C(27)-C(30)	119.3(15)	C(27)-C(28)-C(29)	121.0(13)
C(26)-C(27)-C(30)	119.4(16)	C(24)-C(29)-C(28)	118.2(13)

Zur Nummerierung s. Abb. 35, S. 40.

Kristalldaten und Datenermittlung bei der Kristallstrukturanalyse von 29.



Veistallesstan	Manal-lin
Kristalisystem	IVIONOKIIN
Kristallabmessungen	0.40 x 0.36 x 0.30
Raumgruppe	P 2 ₁ / c
<i>a</i> (Å)	9.1274(4)
<i>b</i> (Å)	15.3522(4)
<i>c</i> (Å)	17.8295(8)
eta (°)	102.911(5)
$V(\text{\AA}^3)$	2435.21(17)
Summenformel	$C_{31.5}H_{26}F_2Zr$
Formelmasse	533.74
Z	4
Berechnete Dichte (g \cdot cm ⁻³)	1.456
Temperatur (K)	193(2)
Strahlung	ΜοΚα
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	0.485
F (000)	1092
Anzahl gemessener Reflexe	18295
Messbereich (°)	2.29 bis 25.88
Absorptionskorrektur	Numerisch
Anzahl unabhängiger Reflexe i. d. Verfeinerung	3897 mit I > $2\sigma(I)$
Parameterzahl	308
R1 [I> 2σ (I)]	0.0284
-------------------------	----------------------------------
$wR2 [I > 2\sigma (I)]$	0.0694
GOF	1.014
Bemerkung	Die asymmetrische Einheit ent-
	hält ein 1/2 Toluol pro Molekül.

Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äqivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Å x 10^3) für **29**.

	X	У	Z	U(eq)	
C(1)	9346(3)	3303(2)	1226(1)	44(1)	
C(2)	9481(3)	2400(2)	1349(2)	61(1)	
C(3)	9129(4)	2231(2)	2040(2)	76(1)	
C(4)	8667(3)	3008(2)	2337(1)	63(1)	
C(5)	8869(3)	3678(2)	1834(1)	44(1)	
C(6)	4706(4)	1512(2)	659(2)	68(1)	
C(7)	6029(5)	1108(2)	847(2)	76(1)	
C(8)	6539(4)	1143(2)	1613(3)	82(1)	
C(9)	5534(5)	1630(2)	1927(2)	78(1)	
C(10)	4339(3)	1838(2)	1307(2)	68(1)	
C(11)	5636(2)	3600(1)	24(1)	30(1)	
C(12)	4307(2)	3407(2)	289(1)	39(1)	
C(13)	4361(3)	3850(2)	980(1)	48(1)	
C(14)	5657(3)	4364(2)	1138(1)	47(1)	
C(15)	6424(3)	4240(1)	549(1)	37(1)	
C(16)	6412(2)	2948(1)	-344(1)	27(1)	
C(17)	5461(2)	2337(1)	-914(1)	27(1)	
C(18)	5953(2)	1502(1)	-1055(1)	34(1)	
C(19)	5082(3)	951(1)	-1595(1)	39(1)	
C(20)	3706(3)	1246(2)	-1996(1)	39(1)	
C(21)	3176(2)	2060(2)	-1892(1)	41(1)	
C(22)	4072(2)	2606(1)	-1353(1)	34(1)	

	X	У	Ζ	U(eq)
C(22)	7785(2)	2247(1)	(0.0)	$2\epsilon(1)$
C(23)	7/83(2)	3247(1)	-608(1)	20(1)
C(24)	/830(2)	4084(1)	-908(1)	32(1)
C(25)	9060(2)	4379(1)	-1174(1)	36(1)
C(26)	10238(2)	3817(1)	-1151(1)	34(1)
C(27)	10242(2)	2979(1)	-870(1)	32(1)
C(28)	9011(2)	2703(1)	-601(1)	29(1)
F(1)	2839(2)	703(1)	-2520(1)	57(1)
F(2)	11432(2)	4091(1)	-1431(1)	51(1)
Zr(1)	6604(1)	2744(1)	1102(1)	29(1)
C(29)	10056(7)	-75(4)	397(3)	61(1)
C(30)	11133(6)	366(4)	52(4)	45(1)
C(31)	11187(7)	517(4)	-567(4)	64(2)
C(32)	10205(8)	301(5)	-1111(4)	63(2)
C(33)	8880(10)	-216(6)	-902(5)	91(2)
C(34)	8808(7)	-356(4)	-328(4)	51(2)
C(35)	10353(10)	-131(6)	1243(5)	78(2)

Zur Nummerierung s. Abb. 36, S. 41.

Bindungslängen [Å] von 29.

C(1)-C(5)	1.380(4)	C(2)- $Zr(1)$	2.618(3)
C(1)-C(2)	1.405(4)	C(3)-C(4)	1.407(5)
C(1)- $Zr(1)$	2.607(2)	C(3)- $Zr(1)$	2.648(3)
C(2)-C(3)	1.366(5)	C(4)-C(5)	1.404(4)
C(4)- $Zr(1)$	2.590(2)	C(16)-C(17)	1.508(3)
C(5)- $Zr(1)$	2.612(2)	C(16)- $Zr(1)$	2.5625(19)
C(6)-C(7)	1.332(5)	C(17)-C(22)	1.396(3)
C(6)-C(10)	1.368(5)	C(17)-C(18)	1.399(3)
C(6)-Zr(1)	2.568(3)	C(18)-C(19)	1.389(3)
C(7)-C(8)	1.342(5)	C(19)-C(20)	1.376(3)
C(7)-Zr(1)	2.586(3)	C(20)-F(1)	1.366(2)
C(8)-C(9)	1.394(5)	C(20)-C(21)	1.367(3)

C(8)-Zr(1)	2.628(3)	C(21)-C(22)	1.395(3)
C(9)-C(10)	1.406(5)	C(23)-C(28)	1.394(3)
C(9)-Zr(1)	2.587(3)	C(23)-C(24)	1.396(3)
C(10)-Zr(1)	2.585(3)	C(24)-C(25)	1.389(3)
C(11)-C(12)	1.428(3)	C(25)-C(26)	1.371(3)
C(11)-C(15)	1.435(3)	C(26)-F(2)	1.363(2)
C(11)-C(16)	1.463(3)	C(26)-C(27)	1.381(3)
C(11)-Zr(1)	2.3322(19)	C(27)-C(28)	1.383(3)
C(12)-C(13)	1.397(3)	C(29)-C(30)	1.439(8)
C(12)-Zr(1)	2.484(2)	C(29)-C(35)	1.476(10)
C(13)-C(14)	1.397(4)	C(29)-C(34)	1.580(9)
C(13)-Zr(1)	2.631(2)	C(30)-C(31)	1.139(8)
C(14)-C(15)	1.400(3)	C(31)-C(32)	1.212(9)
C(14)-Zr(1)	2.637(2)	C(32)-C(33)	1.560(11)
C(15)-Zr(1)	2.489(2)	C(33)-C(34)	1.061(9)
C(16)-C(23)	1.505(3)		

Zur Nummerierung s. Abb. 36, S. 41.

Bindungswinkel von 29.

108.7(2)	C(3)-C(2)-Zr(1)	76.17(18)
74.86(14)	C(1)-C(2)-Zr(1)	73.98(14)
74.83(15)	C(2)-C(3)-C(4)	109.3(2)
107.3(3)	C(2)-C(3)-Zr(1)	73.77(15)
72.17(15)	C(11)-Zr(1)-C(10)	104.60(9)
106.7(3)	C(12)-Zr(1)-C(10)	72.89(10)
75.22(13)	C(15)-Zr(1)-C(10)	124.65(9)
76.70(14)	C(16)-Zr(1)-C(10)	109.31(10)
107.8(2)	C(6)- $Zr(1)$ - $C(10)$	30.79(10)
74.46(12)	C(11)-Zr(1)-C(7)	112.19(11)
73.47(13)	C(12)-Zr(1)-C(7)	100.59(12)
109.7(3)	C(15)-Zr(1)-C(7)	146.48(11)
	108.7(2) $74.86(14)$ $74.83(15)$ $107.3(3)$ $72.17(15)$ $106.7(3)$ $75.22(13)$ $76.70(14)$ $107.8(2)$ $74.46(12)$ $73.47(13)$ $109.7(3)$	108.7(2) $C(3)-C(2)-Zr(1)$ $74.86(14)$ $C(1)-C(2)-Zr(1)$ $74.83(15)$ $C(2)-C(3)-C(4)$ $107.3(3)$ $C(2)-C(3)-Zr(1)$ $72.17(15)$ $C(11)-Zr(1)-C(10)$ $106.7(3)$ $C(12)-Zr(1)-C(10)$ $75.22(13)$ $C(15)-Zr(1)-C(10)$ $76.70(14)$ $C(16)-Zr(1)-C(10)$ $107.8(2)$ $C(6)-Zr(1)-C(10)$ $74.46(12)$ $C(11)-Zr(1)-C(7)$ $73.47(13)$ $C(12)-Zr(1)-C(7)$ $109.7(3)$ $C(15)-Zr(1)-C(7)$

C(7)-C(6)-Zr(1)	75.79(17)	C(16)-Zr(1)-C(7)	88.63(10)
C(10)-C(6)-Zr(1)	75.28(16)	C(6)- $Zr(1)$ - $C(7)$	29.94(12)
C(6)-C(7)-C(8)	109.1(3)	C(10)-Zr(1)-C(7)	50.53(11)
C(6)-C(7)-Zr(1)	74.27(17)	C(11)-Zr(1)-C(9)	136.04(11)
C(8)-C(7)-Zr(1)	76.80(18)	C(12)-Zr(1)-C(9)	103.07(11)
C(7)-C(8)-C(9)	108.7(3)	C(15)-Zr(1)-C(9)	146.67(12)
C(7)-C(8)-Zr(1)	73.38(16)	C(16)-Zr(1)-C(9)	134.68(8)
C(9)-C(8)-Zr(1)	72.89(16)	C(6)- $Zr(1)$ - $C(9)$	51.18(9)
C(8)-C(9)-C(10)	105.7(3)	C(10)-Zr(1)-C(9)	31.55(11)
C(8)-C(9)-Zr(1)	76.12(16)	C(7)- $Zr(1)$ - $C(9)$	50.92(10)
C(10)-C(9)-Zr(1)	74.14(15)	C(11)- $Zr(1)$ - $C(4)$	133.04(8)
C(6)-C(10)-C(9)	106.8(3)	C(12)- $Zr(1)$ - $C(4)$	142.24(10)
C(6)-C(10)-Zr(1)	74.31(16)	C(15)- $Zr(1)$ - $C(4)$	99.43(8)
C(12)-C(11)-C(15)	105.34(18)	C(16)- $Zr(1)$ - $C(4)$	135.20(8)
C(12)-C(11)-C(16)	122.60(18)	C(6)-Zr(1)-C(4)	133.55(10)
C(15)-C(11)-C(16)	122.60(18)	C(10)- $Zr(1)$ - $C(4)$	114.60(11)
C(12)-C(11)-Zr(1)	78.67(12)	C(7)- $Zr(1)$ - $C(4)$	112.42(13)
C(15)-C(11)-Zr(1)	78.79(11)	C(9)- $Zr(1)$ - $C(4)$	85.09(10)
C(16)-C(11)-Zr(1)	81.47(11)	C(11)- $Zr(1)$ - $C(1)$	93.70(7)
C(13)-C(12)-C(11)	109.0(2)	C(12)- $Zr(1)$ - $C(1)$	125.72(8)
C(13)-C(12)-Zr(1)	80.04(14)	C(15)- $Zr(1)$ - $C(1)$	73.00(8)
C(11)-C(12)-Zr(1)	67.01(11)	C(16)- $Zr(1)$ - $C(1)$	83.92(7)
C(14)-C(13)-C(12)	108.3(2)	C(6)-Zr(1)-C(1)	146.82(11)
C(14)-C(13)-Zr(1)	74.88(13)	C(10)- $Zr(1)$ - $C(1)$	161.37(10)
C(12)-C(13)-Zr(1)	68.42(12)	C(7)- $Zr(1)$ - $C(1)$	119.18(11)
C(13)-C(14)-C(15)	108.3(2)	C(9)- $Zr(1)$ - $C(1)$	130.26(11)
C(13)-C(14)-Zr(1)	74.37(13)	C(4)- $Zr(1)$ - $C(1)$	51.30(8)
C(15)-C(14)-Zr(1)	68.40(12)	C(11)- $Zr(1)$ - $C(5)$	102.40(7)
C(14)-C(15)-C(11)	108.7(2)	C(12)- $Zr(1)$ - $C(5)$	122.50(8)
C(15)- $Zr(1)$ - $C(5)$	70.54(7)	C(7)- $Zr(1)$ - $C(2)$	89.41(12)
C(16)- $Zr(1)$ - $C(5)$	107.71(7)	C(9)- $Zr(1)$ - $C(2)$	105.21(13)
C(6)-Zr(1)-C(5)	164.15(10)	C(4)- $Zr(1)$ - $C(2)$	51.45(11)
C(10)- $Zr(1)$ - $C(5)$	142.49(10)	C(1)- $Zr(1)$ - $C(2)$	31.19(9)
C(7)- $Zr(1)$ - $C(5)$	136.68(12)	C(5)- $Zr(1)$ - $C(2)$	51.29(8)
C(9)- $Zr(1)$ - $C(5)$	115.83(9)	C(30)-C(29)-C(35)	118.6(6)
C(4)- $Zr(1)$ - $C(5)$	31.31(8)	C(30)-C(29)-C(34)	102.4(4)
C(1)- $Zr(1)$ - $C(5)$	30.67(8)	C(35)-C(29)-C(34)	139.0(6)
C(11)- $Zr(1)$ - $C(2)$	115.70(9)	C(31)-C(30)-C(29)	133.7(7)

C(12)- $Zr(1)$ - $C(2)$	149.90(10)	C(30)-C(31)-C(32)	122.4(7)
C(15)- $Zr(1)$ - $C(2)$	103.19(9)	C(31)-C(32)-C(33)	115.0(7)
C(16)- $Zr(1)$ - $C(2)$	91.99(9)	C(34)-C(33)-C(32)	123.5(9)
C(6)- $Zr(1)$ - $C(2)$	119.02(11)	C(33)-C(34)-C(29)	123.0(8)
C(10)- $Zr(1)$ - $C(2)$	132.14(10)		

Zur Nummerierung s. Abb. 36, S. 41.

Kristalldaten und Datenermittlung bei der Kristallstrukturanalyse von **Bis(p-fluorphenyl)fulven**.

F-Ph Ph-F

Kristallsystem	Monoklin
Kristallabmessungen	0.70 x 0.45 x 0.17
Raumgruppe	P 2 ₁ / n
<i>a</i> (Å)	10.3064(5)
<i>b</i> (Å)	8.6804(5)
<i>c</i> (Å)	15.1092(7)
eta (°)	97.735(6)
$V(\text{\AA}^3)$	1339.43(12)
Summenformel	$C_{18}H_{12}F_2$
Formelmasse	266.28
Z	4
Berechnete Dichte (g \cdot cm ⁻³)	1.320
Temperatur (K)	193(2)

Strahlung	ΜοΚα
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	0.095
F (000)	552
Anzahl gemessener Reflexe	10165
Messbereich (°)	2.26 bis 25.95
Absorptionskorrektur	Numerisch
Anzahl unabhängiger Reflexe i. d. Verfeinerung	1787 mit I > $2\sigma(I)$
Parameterzahl	181
R1 [I> 2σ (I)]	0.0330
$wR2 [I > 2\sigma (I)]$	0.0760
GOF	0.862

Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äqivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Å x 10^3) für **Bis(p-fluorphenyl)fulven**.

	Х	у	Z	U(eq)
F(1)	1982(1)	286(1)	1494(1)	60(1)
F(2)	10208(1)	2065(1)	-579(1)	61(1)
C(1)	6122(1)	4327(2)	1149(1)	27(1)
C(2)	6108(1)	5812(2)	1438(1)	30(1)
C(3)	5022(2)	6659(2)	1752(1)	38(1)
C(4)	5443(2)	8092(2)	1975(1)	48(1)
C(5)	6804(2)	8238(2)	1837(1)	47(1)
C(6)	7204(1)	6905(2)	1508(1)	37(1)
C(7)	5058(1)	3224(1)	1259(1)	28(1)
C(8)	4629(1)	2168(1)	585(1)	30(1)
C(9)	3591(1)	1182(2)	657(1)	36(1)
C(10)	3000(1)	1255(2)	1417(1)	39(1)
C(11)	3400(1)	2242(2)	2110(1)	42(1)
C(12)	4445(1)	3221(2)	2031(1)	36(1)

	Х	у	Z	U(eq)
C(13)	7215(1)	3740(2)	693(1)	28(1)
C(14)	7663(1)	4567(2)	3(1)	32(1)
C(15)	8668(1)	4006(2)	-429(1)	38(1)
C(16)	9221(1)	2618(2)	-156(1)	39(1)
C(17)	8823(1)	1766(2)	523(1)	39(1)
C(18)	7803(1)	2327(2)	939(1)	33(1)

Zur Nummerierung s. Abb. 33, S. 37.

Bindungslängen [Å] von Bis(p-fluorphenyl)fulven.

F(1)-C(10)	1.3627(15)	C(4)-C(5)	1.451(2)	
F(2)-C(16)	1.3599(15)	C(5)-C(6)	1.346(2)	
C(1)-C(2)	1.3626(19)	C(7)-C(8)	1.3966(19)	
C(1)-C(7)	1.4820(17)	C(7)-C(12)	1.3997(17)	
C(1)-C(13)	1.4874(16)	C(8)-C(9)	1.3859(18)	
C(2)-C(3)	1.4699(18)	C(9)-C(10)	1.372(2)	
C(2)-C(6)	1.4683(19)	C(10)-C(11)	1.372(2)	
C(3)-C(4)	1.346(2)	C(11)-C(12)	1.389(2)	
C(13)-C(14)	1.3954(18)	C(15)-C(16)	1.372(2)	
C(13)-C(18)	1.3958(19)	C(16)-C(17)	1.371(2)	
C(14)-C(15)	1.3851(18)	C(17)-C(18)	1.3849(18)	

Zur Nummerierung s. Abb. 33, S. 37.

Bindungswinkel [°] von **Bis(p-fluorphenyl)fulven**.

C(2)-C(1)-C(7)	122.37(11)	F(1)-C(10)-C(9)	118.43(14)
C(2)-C(1)-C(13)	120.96(11)	F(1)-C(10)-C(11)	118.49(12)
C(7)-C(1)-C(13)	116.67(11)	C(9)-C(10)-C(11)	123.07(12)
C(1)-C(2)-C(3)	128.20(12)	C(10)-C(11)-C(12)	118.26(13)
C(1)-C(2)-C(6)	126.36(12)	C(11)-C(12)-C(7)	120.96(14)
C(3)-C(2)-C(6)	105.44(12)	C(14)-C(13)-C(18)	118.44(11)
C(4)-C(3)-C(2)	107.99(13)	C(14)-C(13)-C(1)	121.16(12)
C(3)-C(4)-C(5)	109.28(13)	C(18)-C(13)-C(1)	120.40(11)
C(6)-C(5)-C(4)	109.17(14)	C(15)-C(14)-C(13)	120.98(13)
C(5)-C(6)-C(2)	108.10(13)	C(16)-C(15)-C(14)	118.26(13)
C(8)-C(7)-C(12)	118.20(12)	F(2)-C(16)-C(15)	118.38(13)
C(8)-C(7)-C(1)	120.56(11)	F(2)-C(16)-C(17)	118.58(13)
C(12)-C(7)-C(1)	121.23(12)	C(15)-C(16)-C(17)	123.04(12)
C(9)-C(8)-C(7)	121.32(12)	C(16)-C(17)-C(18)	118.15(13)
C(10)-C(9)-C(8)	118.12(13)	C(17)-C(18)-C(13)	121.11(13)

Zur Nummerierung s. Abb. 33, S. 37.

Kristalldaten und Datenermittlung bei der Kristallstrukturanalyse von **Bis(p-methylphenyl)fulven**.



Kristallsystem	Monoklin
Kristallabmessungen	0.65 x 0.53 x 0.08
Raumgruppe	P 2 1 / c
<i>a</i> (Å)	6.7938(4)
<i>b</i> (Å)	11.2040(9)
<i>c</i> (Å)	20.3857(13)
eta (°)	97.431(7)
$V(\text{\AA}^3)$	1538.68(18)
Summenformel	$C_{20}H_{18}$
Formelmasse	258.34
Z	4
Berechnete Dichte (g \cdot cm ⁻³)	1.115
Temperatur (K)	193(2)
Strahlung	ΜοΚα
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	0.063
F (000)	552
Anzahl gemessener Reflexe	11823
Messbereich (°)	2.71 bis 25.89
Absorptionskorrektur	Keine
Anzahl unabhängiger Reflexe i. d. Verfeinerung	1296 mit I > $2\sigma(I)$
Parameterzahl	181

0.0380
0.0767
0.741

Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äqivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Å x 10^3) für **Bis(p-methylphenyl)fulven**.

	Х	У	Z	U(eq)
C(1)	519(3)	1987(2)	3301(1)	61(1)
C(2)	-12(3)	2447(2)	2629(1)	72(1)
C(3)	957(4)	1800(2)	2220(1)	85(1)
C(4)	2121(4)	890(2)	2593(1)	85(1)
C(5)	1890(3)	1006(2)	3235(1)	73(1)
C(6)	-118(3)	2401(2)	3864(1)	56(1)
C(7)	-1760(3)	3273(2)	3843(1)	56(1)
C(8)	-1566(3)	4278(2)	4242(1)	71(1)
C(9)	-3077(3)	5104(2)	4231(1)	80(1)
C(10)	-4851(3)	4940(2)	3838(1)	78(1)
C(11)	-5062(3)	3932(2)	3445(1)	76(1)
C(12)	-3551(3)	3113(2)	3442(1)	67(1)
C(13)	-6530(4)	5842(2)	3829(1)	124(1)
C(14)	764(3)	1985(2)	4529(1)	55(1)
C(15)	2786(3)	1818(2)	4695(1)	68(1)
C(16)	3548(3)	1388(2)	5310(1)	75(1)
C(17)	2336(3)	1131(2)	5787(1)	71(1)
C(18)	329(3)	1328(2)	5624(1)	71(1)
C(19)	-446(3)	1752(2)	5011(1)	65(1)
C(20)	3178(4)	643(2)	6456(1)	102(1)

Zur Nummerierung s. Abb. 32, S 37.

C(1)-C(6)	1.359(2)	C(9)-C(10)	1.371(3)	
C(1)-C(5)	1.458(3)	C(10)-C(11)	1.381(3)	
C(1)-C(2)	1.465(2)	C(10)-C(13)	1.522(3)	
C(2)-C(3)	1.340(3)	C(11)-C(12)	1.377(3)	
C(3)-C(4)	1.445(3)	C(14)-C(15)	1.385(2)	
C(4)-C(5)	1.344(3)	C(14)-C(19)	1.386(2)	
C(6)-C(14)	1.484(2)	C(15)-C(16)	1.381(2)	
C(6)-C(7)	1.479(2)	C(16)-C(17)	1.383(3)	
C(7)-C(12)	1.387(2)	C(17)-C(18)	1.379(3)	
C(7)-C(8)	1.386(2)	C(17)-C(20)	1.512(3)	
C(8)-C(9)	1.380(3)	C(18)-C(19)	1.376(2)	

Bindungslängen [Å] von **Bis(p-methylphenyl)fulven**.

Zur Nummerierung s. Abb. 32, S. 37.

Bindungswinkel [°] von **Bis(p-methylphenyl)fulven**.

C(6)-C(1)-C(5)	127.73(16)	C(9)-C(10)-C(11)	117.81(19)
C(6)-C(1)-C(2)	127.10(17)	C(9)-C(10)-C(13)	121.2(2)
C(5)-C(1)-C(2)	105.16(16)	C(11)-C(10)-C(13)	121.0(2)
C(3)-C(2)-C(1)	108.08(19)	C(12)-C(11)-C(10)	121.67(18)
C(2)-C(3)-C(4)	109.49(17)	C(11)-C(12)-C(7)	120.65(18)
C(5)-C(4)-C(3)	108.64(19)	C(15)-C(14)-C(19)	117.47(16)
C(4)-C(5)-C(1)	108.60(19)	C(15)-C(14)-C(6)	122.47(16)
C(1)-C(6)-C(14)	121.90(16)	C(19)-C(14)-C(6)	120.07(16)
C(1)-C(6)-C(7)	121.49(15)	C(16)-C(15)-C(14)	120.88(17)
C(14)-C(6)-C(7)	116.59(14)	C(15)-C(16)-C(17)	121.60(19)
C(12)-C(7)-C(8)	117.40(18)	C(18)-C(17)-C(16)	117.24(17)
C(12)-C(7)-C(6)	122.20(16)	C(18)-C(17)-C(20)	121.48(19)
C(8)-C(7)-C(6)	120.38(15)	C(16)-C(17)-C(20)	121.3(2)
C(9)-C(8)-C(7)	121.43(18)	C(19)-C(18)-C(17)	121.62(18)
C(10)-C(9)-C(8)	121.0(2)	C(18)-C(19)-C(14)	121.15(18)

Zur Nummerierung s. Abb. 32, S 37.

Kristalldaten und Datenermittlung bei der Kristallstrukturanalyse von 33.



33

Kristallsystem	Monoklin
Kristallabmessungen	0.50 x 0.29 x 0.21
Raumgruppe	P 2 1 / n
<i>a</i> (Å)	9.3497(5)
<i>b</i> (Å)	13.6698(5)
<i>c</i> (Å)	15.2512(7)
eta (°)	99.235(6)
$V(\text{\AA}^3)$	1923.97(15)
Summenformel	C ₂₀ H ₃₀ ClTi
Formelmasse	353.79
Z	4
Berechnete Dichte (g \cdot cm ⁻³)	1.221
Temperatur (K)	193(2)
Strahlung	ΜοΚα
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	0.579
F (000)	756
Anzahl gemessener Reflexe	13941
Messbereich (°)	2.40 bis 25.97
Absorptionskorrektur	Numerisch
Anzahl unabhängiger Reflexe i. d. Verfeinerung	2712 mit I > $2\sigma(I)$

ameterzahl	199
$[I \ge 2\sigma(I)]$	0.0467
$2 [I > 2\sigma(I)]$	0.1308
F	1.022
$[I > 2\sigma (I)]$ 2 $[I > 2\sigma (I)]$ F	0.04 0.13 1.0

Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äqivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Å x 10^3) für **33**.

	X	у	Z	U(eq)
Ti(1)	1286(1)	2670(1)	4075(1)	20(1)
Cl(1)	1782(1)	3291(1)	5534(1)	44(1)
C(1)	-533(3)	1680(2)	4554(2)	28(1)
C(2)	810(3)	1237(2)	4889(2)	32(1)
C(3)	1449(3)	948(2)	4142(3)	39(1)
C(4)	458(4)	1159(2)	3365(2)	35(1)
C(5)	-752(3)	1637(2)	3620(2)	29(1)
C(6)	-1594(4)	2113(3)	5099(3)	53(1)
C(7)	1386(5)	1028(3)	5836(3)	60(1)
C(8)	2838(5)	380(3)	4184(4)	82(2)
C(9)	505(6)	725(3)	2465(3)	68(2)
C(10)	-2138(4)	1929(3)	3031(3)	52(1)
C(11)	1992(3)	4305(2)	3761(2)	26(1)
C(12)	3187(3)	3676(2)	3715(2)	28(1)
C(13)	2801(3)	3024(2)	2996(2)	27(1)
C(14)	1349(3)	3246(2)	2594(2)	26(1)
C(15)	841(3)	4019(2)	3090(2)	27(1)
C(16)	1980(4)	5174(2)	4363(2)	36(1)
C(17)	4634(3)	3722(3)	4303(3)	42(1)
C(18)	3823(4)	2316(3)	2662(2)	40(1)
C(19)	603(4)	2912(2)	1702(2)	36(1)
C(20)	-583(4)	4544(3)	2844(3)	42(1)

Zur Nummerierung s. Abb. 48, S.64.

Bindungslängen [Å] von 33.

Ti(1)-Cl(1)	2.3569(9)	C(3)-C(4)	1.412(5)
Ti(1)-C(3)	2.360(3)	C(3)-C(8)	1.505(5)
Ti(1)-C(15)	2.372(3)	C(4)-C(5)	1.413(4)
Ti(1)-C(1)	2.378(3)	C(4)-C(9)	1.503(5)
Ti(1)-C(12)	2.380(3)	C(5)-C(10)	1.507(5)
Ti(1)-C(5)	2.384(3)	C(11)-C(12)	1.421(4)
Ti(1)-C(13)	2.387(3)	C(11)-C(15)	1.416(4)
Ti(1)-C(2)	2.398(3)	C(11)-C(16)	1.503(4)
Ti(1)-C(11)	2.400(3)	C(12)-C(13)	1.415(4)
Ti(1)-C(4)	2.402(3)	C(12)-C(17)	1.499(4)
Ti(1)-C(14)	2.402(3)	C(13)-C(14)	1.429(4)
C(1)-C(5)	1.407(4)	C(13)-C(18)	1.506(4)
C(1)-C(2)	1.414(4)	C(14)-C(15)	1.425(4)
C(1)-C(6)	1.513(4)	C(14)-C(19)	1.496(4)
C(2)-C(3)	1.424(5)	C(15)-C(20)	1.507(4)
C(2)-C(7)	1.486(5)		

Zur Nummerierung s. Abb. 48, S. 64.

Bindungswinkel [°] von 33.

Cl(1)-Ti(1)-C(3)	108.47(10)	C(3)-Ti(1)-C(5)	57.63(11)
Cl(1)-Ti(1)-C(15)	107.80(8)	C(15)-Ti(1)-C(5)	103.03(10)
C(3)-Ti(1)-C(15)	143.72(12)	C(1)-Ti(1)-C(5)	34.36(11)
Cl(1)-Ti(1)-C(1)	87.55(8)	C(12)-Ti(1)-C(5)	150.11(11)
C(3)-Ti(1)-C(1)	125.11(11)	Cl(1)-Ti(1)-C(13)	121.97(8)
Cl(1)-Ti(1)-C(12)	88.20(8)	C(3)-Ti(1)-C(13)	101.00(11)
C(3)-Ti(1)-C(12)	122.74(10)	C(15)-Ti(1)-C(13)	57.93(10)
C(15)-Ti(1)-C(12)	57.77(10)	C(1)-Ti(1)-C(13)	149.29(10)
C(1)-Ti(1)-C(12)	175.51(11)	C(12)-Ti(1)-C(13)	34.53(10)
Cl(1)-Ti(1)-C(5)	120.99(8)	C(5)-Ti(1)-C(13)	117.03(10)

Cl(1)-Ti(1)-C(2)	80.23(8)	C(5)-C(1)-Ti(1)	73.04(15)
C(3)-Ti(1)-C(2)	34.82(11)	C(2)-C(1)-Ti(1)	73.54(16)
C(15)-Ti(1)-C(2)	159.07(11)	C(6)-C(1)-Ti(1)	120.7(2)
C(1)-Ti(1)-C(2)	34.43(11)	C(1)-C(2)-C(3)	107.0(3)
C(12)-Ti(1)-C(2)	143.00(11)	C(1)-C(2)-C(7)	126.6(3)
C(5)-Ti(1)-C(2)	57.36(11)	C(3)-C(2)-C(7)	126.2(3)
C(13)-Ti(1)-C(2)	134.62(11)	C(1)-C(2)-Ti(1)	72.03(16)
Cl(1)-Ti(1)-C(11)	80.46(8)	C(3)-C(2)-Ti(1)	71.15(17)
C(3)-Ti(1)-C(11)	156.86(10)	C(7)-C(2)-Ti(1)	126.3(2)
C(15)-Ti(1)-C(11)	34.51(10)	C(4)-C(3)-C(2)	108.1(3)
C(1)-Ti(1)-C(11)	145.50(10)	C(4)-C(3)-C(8)	126.0(4)
C(12)-Ti(1)-C(11)	34.59(10)	C(2)-C(3)-C(8)	125.3(4)
C(5)-Ti(1)-C(11)	136.56(11)	C(4)-C(3)-Ti(1)	74.36(17)
C(13)-Ti(1)-C(11)	57.40(10)	C(2)-C(3)-Ti(1)	74.03(17)
C(2)-Ti(1)-C(11)	160.64(11)	C(8)-C(3)-Ti(1)	124.4(3)
Cl(1)-Ti(1)-C(4)	137.35(8)	C(5)-C(4)-C(3)	108.1(3)
C(3)-Ti(1)-C(4)	34.48(12)	C(5)-C(4)-C(9)	125.2(4)
C(15)-Ti(1)-C(4)	111.84(11)	C(3)-C(4)-C(9)	125.0(3)
C(1)-Ti(1)-C(4)	56.91(10)	C(5)-C(4)-Ti(1)	72.14(16)
C(12)-Ti(1)-C(4)	126.28(10)	C(3)-C(4)-Ti(1)	71.16(17)
C(5)-Ti(1)-C(4)	34.35(11)	C(9)-C(4)-Ti(1)	134.2(2)
C(13)-Ti(1)-C(4)	92.74(10)	C(1)-C(5)-C(4)	107.7(3)
C(2)-Ti(1)-C(4)	57.15(11)	C(1)-C(5)-C(10)	124.3(3)
C(11)-Ti(1)-C(4)	142.19(11)	C(4)-C(5)-C(10)	127.4(3)
Cl(1)-Ti(1)-C(14)	137.65(7)	C(1)-C(5)-Ti(1)	72.61(16)
C(3)-Ti(1)-C(14)	110.88(12)	C(4)-C(5)-Ti(1)	73.51(16)
C(15)-Ti(1)-C(14)	34.72(10)	C(10)-C(5)-Ti(1)	126.0(2)
C(1)-Ti(1)-C(14)	127.00(11)	C(12)-C(11)-C(15)	108.1(3)
C(12)-Ti(1)-C(14)	57.45(10)	C(12)-C(11)-C(16)	126.3(3)
C(5)-Ti(1)-C(14)	93.41(10)	C(15)-C(11)-C(16)	125.5(3)
C(13)-Ti(1)-C(14)	34.73(10)	C(12)-C(11)-Ti(1)	71.94(15)
C(2)-Ti(1)-C(14)	142.09(11)	C(15)-C(11)-Ti(1)	71.68(15)
C(11)-Ti(1)-C(14)	57.20(10)	C(16)-C(11)-Ti(1)	125.8(2)
C(4)-Ti(1)-C(14)	85.00(10)	C(13)-C(12)-C(11)	108.3(2)
C(5)-C(1)-C(2)	108.9(3)	C(13)-C(12)-C(17)	125.8(3)
C(5)-C(1)-C(6)	124.8(3)	C(11)-C(12)-C(17)	125.9(3)
C(2)-C(1)-C(6)	126.3(3)	C(13)-C(12)-Ti(1)	73.00(15)

C(11)-C(12)-Ti(1)	73.47(15)	C(13)-C(14)-C(19)	126.7(3)
C(17)-C(12)-Ti(1)	121.5(2)	C(15)-C(14)-Ti(1)	71.49(16)
C(12)-C(13)-C(14)	107.8(2)	C(13)-C(14)-Ti(1)	72.04(16)
C(12)-C(13)-C(18)	124.8(3)	C(19)-C(14)-Ti(1)	132.55(19)
C(14)-C(13)-C(18)	127.0(3)	C(11)-C(15)-C(14)	108.0(3)
C(12)-C(13)-Ti(1)	72.47(16)	C(11)-C(15)-C(20)	126.0(3)
C(14)-C(13)-Ti(1)	73.22(15)	C(14)-C(15)-C(20)	125.3(3)
C(18)-C(13)-Ti(1)	125.6(2)	C(11)-C(15)-Ti(1)	73.82(16)
C(15)-C(14)-C(13)	107.7(3)	C(14)-C(15)-Ti(1)	73.79(16)
C(15)-C(14)-C(19)	124.2(3)	C(20)-C(15)-Ti(1)	125.9(2)

Zur Nummerierung s. Abb. 48, S. 64.

Kristalldaten und Datenermittlung bei der Kristallstrukturanalyse von 34.



Kristallsystem	Monoklin
Kristallabmessungen	0.65 x 0.54 x 0.47
Raumgruppe	C 2 / c
<i>a</i> (Å)	21.7068(11)
<i>b</i> (Å)	11.8754(5)
<i>c</i> (Å)	14.1129(3)
eta (°)	95.268(5)
$V(\text{\AA}^3)$	3622.6(3)
Summenformel	C ₃₅ H ₅₄ Cl ₂ Mg ₂ O ₂ * (C ₇ H ₈)

Formelmasse	626.3
Z	4
Berechnete Dichte (g \cdot cm ⁻³)	1.148
Temperatur (K)	193(2)
Strahlung	ΜοΚα
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	0.242
F (000)	1352
Anzahl gemessener Reflexe	13019
Messbereich (°)	2.38 bis 25.94
Absorptionskorrektur	Numerisch
Anzahl unabhängiger Reflexe i. d. Verfeinerung	2571 mit I > $2\sigma(I)$
Parameterzahl	170
R1 [I> 2σ (I)]	0.0582
$wR2 [I \ge 2\sigma (I)]$	0.1674
GOF	1.100

Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äqivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Å x 10^3) für **34**.

	Х	у	Z	U(eq)
Mg(1)	1914(1)	8420(1)	4655(1)	30(1)
Cl(1)	2875(1)	8555(1)	5663(1)	34(1)
O(1)	1384(1)	8110(2)	5748(1)	38(1)
C(1)	1086(1)	9403(3)	3753(2)	42(1)
C(2)	1408(1)	8770(2)	3110(2)	37(1)
C(3)	2020(1)	9215(3)	3132(2)	41(1)
C(4)	2062(2)	10116(3)	3792(2)	50(1)
C(5)	1490(2)	10225(3)	4179(2)	48(1)

	Х	V	Z	U(eq)
		2		
C(6)	411(2)	9251(4)	3926(3)	67(1)
C(7)	1143(2)	7827(3)	2482(2)	53(1)
C(8)	2514(2)	8829(4)	2525(3)	66(1)
C(9)	2617(2)	10866(4)	4017(4)	86(2)
C(10)	1313(3)	11142(4)	4856(3)	83(2)
C(11)	1370(2)	8792(3)	6602(3)	56(1)
C(12)	951(2)	8187(4)	7214(3)	65(1)
C(13)	550(2)	7480(4)	6536(3)	76(1)
C(14)	959(2)	7176(3)	5781(3)	49(1)
C(15)	301(3)	4834(6)	4540(4)	91(3)
C(16)	-220(3)	5518(6)	4412(4)	69(2)
C(17)	-610(3)	5624(6)	5134(6)	112(4)
C(18)	-480(3)	5046(7)	5985(5)	104(4)
C(19)	41(3)	4362(6)	6114(4)	81(3)
C(20)	431(3)	4256(5)	5392(5)	65(2)
C(21)	782(7)	4577(14)	3962(10)	126(5)

Zur Nummerierung s. Abb. 44, S. 58.

Bindungslängen [Å] von 34.

Mg(1)-O(1)	2.040(2)	O(1)-C(11)	1.455(4)
Mg(1)-C(3)	2.378(3)	C(1)-C(5)	1.410(5)
Mg(1)-C(2)	2.387(3)	C(1)-C(2)	1.412(4)
Mg(1)-C(4)	2.391(3)	C(1)-C(6)	1.518(5)
Mg(1)-C(5)	2.405(3)	C(2)-C(3)	1.428(4)
Mg(1)-C(1)	2.408(3)	C(2)-C(7)	1.508(4)
Mg(1)- $Cl(1)$	2.4190(10)	C(3)-C(4)	1.416(5)
$Mg(1)$ - $Cl(1)^{a}$	2.4390(11)	C(3)-C(8)	1.504(5)
$Mg(1)-Mg(1)^{a}$	3.4252(17)	C(4)-C(5)	1.409(5)
$Cl(1)-Mg(1)^{a}$	2.4390(11)	C(4)-C(9)	1.508(5)
O(1)-C(14)	1.446(4)	C(5)-C(10)	1.520(5)
C(11)-C(12)	1.494(5)	C(16)-C(17)	1.3900
C(12)-C(13)	1.491(6)	C(17)-C(18)	1.3900
C(13)-C(14)	1.3900	C(18)-C(19)	1.3900

C(15)-C(20)	1.3900	C(19)-C(20)	1.3900
C(15)-C(21)	1.417(15)		

Zur Nummerierung s. Abb. 44, S. 58.

Bindungswinkel [°] von 34.

O(1)-Mg(1)-C(3)	149.62(10)	$C(4)-Mg(1)-Cl(1)^{a}$	132.86(10)
O(1)-Mg(1)-C(2)	118.53(10)	$C(5)-Mg(1)-Cl(1)^{a}$	151.57(9)
C(3)-Mg(1)-C(2)	34.86(10)	$C(1)-Mg(1)-Cl(1)^{a}$	120.82(9)
O(1)-Mg(1)-C(4)	130.44(12)	$Cl(1)-Mg(1)-Cl(1)^{a}$	90.33(3)
C(3)-Mg(1)-C(4)	34.56(12)	$O(1)-Mg(1)-Mg(1)^{a}$	97.21(7)
C(2)-Mg(1)-C(4)	57.32(11)	$C(3)-Mg(1)-Mg(1)^{a}$	112.30(8)
O(1)-Mg(1)-C(5)	98.27(11)	$C(2)-Mg(1)-Mg(1)^{a}$	129.65(8)
C(3)-Mg(1)-C(5)	57.31(11)	$C(4)-Mg(1)-Mg(1)^{a}$	123.46(10)
C(2)-Mg(1)-C(5)	57.12(11)	$C(5)-Mg(1)-Mg(1)^{a}$	154.63(10)
C(4)-Mg(1)-C(5)	34.17(13)	$C(1)-Mg(1)-Mg(1)^{a}$	163.41(9)
O(1)-Mg(1)-C(1)	92.39(10)	$Cl(1)-Mg(1)-Mg(1)^{a}$	45.40(2)
C(3)-Mg(1)-C(1)	57.23(10)	$Cl(1)^{a}-Mg(1)-Mg(1)^{a}$	44.93(2)
C(2)-Mg(1)-C(1)	34.25(10)	$Mg(1)-Cl(1)-Mg(1)^{a}$	89.67(3)
C(4)-Mg(1)-C(1)	56.69(11)	C(14)-O(1)-C(11)	109.7(2)
C(5)-Mg(1)-C(1)	34.06(11)	C(14)-O(1)-Mg(1)	124.70(18)
O(1)-Mg(1)-Cl(1)	94.78(7)	C(11)-O(1)-Mg(1)	125.61(18)
C(3)-Mg(1)-Cl(1)	110.83(8)	C(5)-C(1)-C(2)	108.6(3)
C(2)-Mg(1)-Cl(1)	145.62(9)	C(5)-C(1)-C(6)	125.8(3)
C(4)-Mg(1)-Cl(1)	95.43(8)	C(2)-C(1)-C(6)	125.6(3)
C(5)-Mg(1)-Cl(1)	113.13(9)	C(5)-C(1)-Mg(1)	72.83(16)
C(1)-Mg(1)-Cl(1)	147.18(9)	C(2)-C(1)-Mg(1)	72.06(15)
$O(1)-Mg(1)-Cl(1)^{a}$	95.36(7)	C(6)-C(1)-Mg(1)	122.8(2)
$C(3)-Mg(1)-Cl(1)^{a}$	100.38(8)	C(1)-C(2)-C(3)	107.6(3)
$C(2)-Mg(1)-Cl(1)^{a}$	94.45(8)	C(1)-C(2)-C(7)	126.1(3)
C(3)-C(2)-C(7)	126.3(3)	C(4)-C(5)-C(10)	126.3(4)
C(1)-C(2)-Mg(1)	73.68(16)	C(1)-C(5)-Mg(1)	73.10(16)

C(3)-C(2)-Mg(1)	72.21(16)	C(4)-C(5)-Mg(1)	72.38(17)
C(7)-C(2)-Mg(1)	121.7(2)	C(10)-C(5)-Mg(1)	125.1(2)
C(4)-C(3)-C(2)	107.4(3)	O(1)-C(11)-C(12)	105.8(3)
C(4)-C(3)-C(8)	125.8(3)	C(13)-C(12)-C(11)	104.5(3)
C(4)-C(3)-Mg(1)	73.22(18)	C(12)-C(13)-C(14)	104.1(3)
C(2)-C(3)-Mg(1)	72.92(16)	O(1)-C(14)-C(13)	105.1(3)
C(8)-C(3)-Mg(1)	121.8(2)	C(16)-C(15)-C(20)	120.0
C(5)-C(4)-C(3)	108.6(3)	C(16)-C(15)-C(21)	133.1(8)
C(5)-C(4)-C(9)	125.4(4)	C(20)-C(15)-C(21)	106.8(8)
C(3)-C(4)-C(9)	126.0(4)	C(15)-C(16)-C(17)	120.0
C(5)-C(4)-Mg(1)	73.45(18)	C(18)-C(17)-C(16)	120.0
C(3)-C(4)-Mg(1)	72.23(17)	C(17)-C(18)-C(19)	120.0
C(9)-C(4)-Mg(1)	122.2(2)	C(18)-C(19)-C(20)	120.0
C(1)-C(5)-C(4)	107.9(3)	C(19)-C(20)-C(15)	120.0
C(1)-C(5)-C(10)	125.6(4)		
C(4)-C(3)-Mg(1) $C(2)-C(3)-Mg(1)$ $C(2)-C(3)-Mg(1)$ $C(3)-C(4)-C(3)$ $C(5)-C(4)-C(9)$ $C(3)-C(4)-Mg(1)$ $C(3)-C(4)-Mg(1)$ $C(3)-C(4)-Mg(1)$ $C(1)-C(5)-C(4)$ $C(1)-C(5)-C(10)$	73.22(18) $72.92(16)$ $121.8(2)$ $108.6(3)$ $125.4(4)$ $126.0(4)$ $73.45(18)$ $72.23(17)$ $122.2(2)$ $107.9(3)$ $125.6(4)$	C(13)-C(12)-C(11) $C(12)-C(13)-C(14)$ $O(1)-C(14)-C(13)$ $C(16)-C(15)-C(20)$ $C(16)-C(15)-C(21)$ $C(20)-C(15)-C(21)$ $C(15)-C(16)-C(17)$ $C(18)-C(17)-C(16)$ $C(17)-C(18)-C(19)$ $C(18)-C(19)-C(20)$ $C(19)-C(20)-C(15)$	104.0(3) $104.1(3)$ $105.1(3)$ 120.0 $133.1(8)$ $106.8(8)$ 120.0 120.0 120.0 120.0 120.0 120.0

Zur Nummerierung s. Abb. 44, S. 58.

^aSymmetrieoperation: -x + 1/2, -y + 3/2, -z + 1

7 Literaturverzeichnis

- [1] G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham und F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 1011-1012.
- [2] G. Wilkinson und J. M. Birmingham, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 4281-4284.
- [3] N. J. Long, *Metallocenes An introduction to sandwich complexes*, Blackwell Science, Oxford **1997**, 1-285.
- 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, 541-547.
- [6] M. Aulbach und F. Küber, Chem. Unserer Zeit, 1994, 28, 197-208.
- [7] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger und R. Waymouth, Angew. Chem., 1995, 107, 1255-1283. ; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34, 1143-1170.
- [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, 85-93.
- [10] D. J. Sikora, D. W. Macomber und M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.*, 1986, 25, 317-379.
- [11] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Honold und U. Thewalt, J. Organomet. Chem., 1987, 320, 37-45.

- [12] S. A. Cohen, P. R. Auburn und J. E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 1136-1143.
- [13] G. Erker, C. Krüger und G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.*, **1985**, *24*, 1-39.
- [14] A. Ohff, S. Pulst, C. Lefeber, N. Peulecke, P. Arndt, V. V. Burlakov und U. Rosenthal, *Synlett*, **1996**, 111-118.
- [15] J. Heinrichs, Dissertation, RWTH Aachen, 1999.
- [16] R. Beckhaus, A. Lützen, D. Haase, W. Saak, J. Stroot, S. Becke und J. Heinrichs, *Angew. Chem.*, 2001, 112, in press; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2001, 40, in press.
- [17] A. Christofides, J. A. K. Howard, J. L. Spencer und F. G. A. Stone, J. Organomet. Chem., 1982, 232, 279-292.
- [18] H. Werner, G. T. Crisp, P. W. Jolly, H.-J. Kraus und C. Krüger, Organometallics, 1983, 2, 1369-1377.
- [19] U. Behrens und E. Weiss, J. Organomet. Chem., 1975, 96, 399-433.
- [20] F. Edelmann, B. Lubke und U. Behrens, *Chem. Ber.*, **1982**, *115*, 1325-1331.
- [21] B. Lubke, F. Edelmann und U. Behrens, Chem. Ber., 1983, 116, 11-26.
- [22] E. O. Fischer und W. Pfab, Z. Naturforsch., 1952, 7b, 377-379.
- [23] G. Wilkinson, J. Organomet. Chem., 1975, 100, 273-278.
- [24] C. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart 1990.
- [25] G. E. Herberich, W. Koch und H. Lueken, J. Organomet. Chem., 1978, 160 , 17-23.
- [26] J. L. Priego, L. H. Doerrer, L. H. Rees und M. L. H. Green, *Chem. Commun.*, 2000, 779-780.
- [27] R. D. Rogers, R. V. Bynum und J. L. Atwood, J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 5238-5239.

- [28] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K.
 Ebel und S. Brode, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1119-1122. ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1021-1023.
- [29] K. Jonas, B. Gabor, R. Mynott, K. Angermund, O. Heinemann und C. Krüger, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 1790-1793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 1712-1714.
- [30] K. Jonas, P. Kolb, G. Kollbach, B. Gabor, R. Mynott, K. Angermund, O. Heinemann und C. Krüger, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 1793-1796. ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 1714-1718.
- [31] K. Costuas und J.-Y. Saillard, Chem. Commun., 1998, 2047-2048.
- [32] C. R. Lucas, M. Green, R. A. Forder und K. Prout, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 97-98.
- [33] W. W. Lunkens Jr. und R. A. Andersen, *Organometallics*, 1995, 14, 3435-3439.
- [34] J. W. Lauher und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 1729-1742.
- [35] J. L. Calderon, F. A. Cotton, B. G. DeBoer und J. Takats, J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 3592-3597.
- [36] V. I. Kulishov, E. M. Brainina, N. G. Bokiy und Y. T. Struchkov, J. Organomet. Chem., 1972, 36, 333-334.
- [37] H. Jacobsen, H. Berke, T. Brackemeyer, T. Eisenblätter, G. Erker, R.
 Fröhlich, O. Meyer und K. Bergander, *Helv. Chim. Acta*, 1998, *81*, 1692-1709.
- [38] J. Kopf, H. J. Vollmer und W. Kaminsky, *Cryst. Struct. Commun.*, **1980**, 9, 985-990.
- [39] T. Brackemeyer, G. Erker und R. Fröhlich, *Organometallics*, **1997**, *16*, 531-536.
- [40] T. Brackemeyer, G. Erker, R. Froehlich, J. Prigge und U. Peuchert, *Chem. Ber.*, *Recl.*, **1997**, *130*, 899-902.

- [41] G. M. Diamond, M. L. H. Green, N. A. Popham und A. N. Chernega, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1993, 2535-2536.
- [42] M. Neuenschwander, Chapter 16. Fulvenes, in: The Chemistry of doublebonded functional groups (S. Patai, Hrsg.), Bd. 2, John Wiley Sons Ltd, Chichester 1989, 1131-1268.
- [43] L. C. A. de Carvalho, M. Dartiguenave, F. Dahan, Y. Dartiguenave, J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel und H. Iloughmane, *Organometallics*, 1986, 5, 2205-2211.
- [44] R. C. Kerber und D. J. Ehntholt, Synthesis, 1970, 449-465.
- [45] T. A. Albright, R. Hoffmann und P. Hofmann, *Chem. Ber.*, **1978**, *111*, 1591-1602.
- [46] U. Behrens, J. Organomet. Chem., 1979, 182, 89-98.
- [47] J. E. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell und H. H. Brintzinger, J. Am. Chem. Soc., 1972, 94, 1219-1238.
- [48] C. McDade, J. C. Green und J. E. Bercaw, Organometallics, 1982, 1, 1629-1634.
- [49] G. A. Luinstra und J. H. Teuben, Organometallics, 1992, 11, 1793-1801.
- [50] R. Beckhaus, J. Sang, J. Oster und T. Wagner, J. Organomet. Chem., 1994, 484, 179-190.
- [51] R. Beckhaus, Angew. Chem., 1997, 109, 694-722.; Angew. Chem. Int. Ed.
 Engl., 1997, 36, 686-713.
- [52] R. Beckhaus, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1997, 1991-2001.
- [53] R. Beckhaus, J. Oster, J. Sang, I. Strauß und M. Wagner, *Synlett*, 1997, 241-249.
- [54] M. Wagner, Dissertation, Universität Oldenburg, 1999, 1-121.
- [55] L. E. Schock, C. P. Brock und T. J. Marks, *Organometallics*, **1987**, *6*, 232-241.
- [56] J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Aufl., John Wiley & Sons, New York 1992, 1-1495.

- [57] J. Jeffery, E. J. Probitts und R. J. Mawby, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1984, 2423-2427.
- [58] H. Alper und D. E. Laycock, *Synthesis*, **1980**, 799.
- [59] M. Bolte und M. Amon, Acta Crystallogr.Sect.C: Cryst.Struct.Commun., 1997, 53, 1354-1356.
- [60] V. I. Kulishov, E. M. Brainina, N. G. Bokiy und Y. T. Struchkov, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1970, 475.
- [61] J. G. Garcia, M. L. McLaughlin und F. R. Fronczek, Acta Cryst., 1989, C45 , 1099-1100.
- [62] G. C. Bazan, G. Rodriguez und B. P. Cleary, J. Am. Chem. Soc., **1994**, 116, 2177-2178.
- [63] R. E. Cramer, P. N. Richmann und J. W. Gilje, J. Organomet. Chem., 1991, 408, 131-136.
- [64] P.-M. Pellny, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg und U. Rosenthal, Z. Anorg. Allg. Chem., 1999, 625, 910-918.
- [65] P. G. Gassman, D. J. Macomber und J. W. Hershberger, *Organometallics*, 1983, 2, 1470-1472.
- [66] P. Burger, K. Hortmann und H. H. Brintzinger, *Makromol. Chem.*, *Macromol. Symp.*, 1993, 66, 127-140.
- [67] J. M. Manriquez, R. D. Sanner, R. E. Marsch und J. E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 3042.
- [68] F. Bottomley, I. J. B. Lin und P. S. White, J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 703-704.
- [69] F. Edelmann, O. Koch und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *311*, 111-123.
- [70] P. J. Meunier-Piret, P. Piret und M. van Meerssche, Acta Cryst., 1965, 19, 85-91.
- [71] F. W. B. Einstein, R. H. Jones, X. Zhang, X. Yan, R. Nagelkerke und D. Sutton, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1989, 1424-1426.

- [72] J. Stroot, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak und A. Lützen, *Organometallics*, 2001, 20, submitted.
- [73] R. Beckhaus, *Titanocenes, in: Metallocenes* (R. L. Halterman und A. Togni, Hrsg.), Kap. 4, VCH, Weinheim **1998**, 153-239.
- [74] J. W. Pattiasina, H. J. Heeres, F. Van Bolhuis, A. Meetsma, J. H. Teuben und A. L. Spek, *Organometallics*, **1987**, 6, 1004-1010.
- [75] T. Stuhldreier, H. Keul und H. Höcker, *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, 21, 1093-1098.
- [76] H. Frauenrath, H. Keul und H. Höcker, Macromolecules, 2001, 34, 14-19.
- [77] P. J. Shapiro, Eur. J. Inorg. Chem., 2001, 321-326.
- [78] H. Schwemlein und H. H. Brintzinger, J. Organomet. Chem., 1983, 254, 69-74.
- [79] N. Schneider, F. Schaper, K. Schmidt, R. Kirsten, A. Geyer und H. H. Brintzinger, *Organometallics*, 2000, 19, 3597-3604.
- [80] O. Koch, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, **1982**, *115*, 1313-1324.
- [81] F. Edelmann, K.-J. Jens und U. Behrens, *Chem. Ber.*, **1978**, *111*, 2895-2900.
- [82] F. Edelmann, P. Behrens, S. Behrens und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 1986, *310*, 333-355.
- [83] J. Donovalova, C. R. Jackson und E. A. Mintz, J. Organomet. Chem., 1996, 512, 85-89.
- [84] Dennis M. Bensley und Eric. A. and Jr. Mintz, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *353*, 93-102.
- [85] G. Erker und U. Korek, Z. Naturforsch., **1989**, 44b, 1593-1598.
- [86] J. W. Pattiasina, C. E. Hissink, J. L. de Boer, A. Meetsma, J. H. Teuben und A. L. Spek, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 7758-7759.
- [87] Y. Sun, R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, M. Parvez und G. P. A. Yap, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 5132-5143.
- [88] V. Skibbe und G. Erker, J. Organomet. Chem., 1983, 241, 15-26.

- [89] S. B. Jones und J. L. Petersen, Organometallics, 1985, 4, 966-971.
- [90] S. Thanedar und M. F. Farona, J. Organomet. Chem., 1982, 235, 65-68.
- [91] M. M. Corradi, M. M. Duncalf, G. A. Lawless und M. P. Waugh, Chem. Commun., 1997, 203-204.
- [92] S. Hauptman, J. Graefe und H. Remane, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1976**.
- [93] F. X. Kohl und P. Jutzi, J. Organomet. Chem., 1983, 243, 119-121.
- [94] U. Kölle und B. Fuss, *Chem. Ber.*, **1984**, *117*, 743-752.
- [95] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- [96] 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*, 3078-3083.
- [97] M. L. H. Green und N. Ishihara, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1994, 657-666.
- [98] A. N. Chernega, A. J. Graham, M. L. H. Green, J. Haggitt, J. Lloyd, C. P. Mehnert, N. Metzler und SouterJ., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1997, 2293-2304.
- [99] R. Uhrhammer, D. G. Black, T. G. Gardner, J. D. Olsen und R. F. Jordan, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 8493-8494.
- [100] J. Sang, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1992.
- [101] G. M. Sheldrick, Acta Cryst., 1990, A46, 467.

Lebenslauf

Persönliche Daten:	
	Manfred Penkhues
	Moorgärten 19
	49377 Vechta
	geb. am 30.07.1965 in Schledehausen
	verheiratet
Schulbildung:	
1978-1986	Gymnasium Antonianum in Vechta
	Abitur: Mai 1986
Wehrdienst:	
1986-1987	Wachbataillon in Delmenhorst
Hochschulausbildung:	
1988-1989	Universität Dortmund
	Studiengang: Chemietechnik
1989-1995	Carl von Ossietzky -Universität Oldenburg
	Studiengang: Diplom-Chemie
	Thema der Diplomarbeit: Einfluß der Reaktionsführung
	bei der Benzylierung von Methyl-α-D-gluconvranosid
	auf die Substitutionsmuster
	Abschluß: Dinlom Chemiker Gesentrate "gut"
	Austinuit. Dipioni-Chemiker, desaniulote gul.

Mitarbeiter in der Firma Miavit, Essen (Oldb.).
Fortbildung zum Qualitätsmanagementbeauftragten und internen Auditor bei der Firma Procon GmbH in Oldenburg.
Arbeitsuchend, (seit 11.09.1997 Nebentätigkeit als Lehrkraft bei der Schülernachhilfe).
Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg.
Arbeiten zum Thema: Fulvenkomplexe des Typs $Cp_2Zr(\eta^6-C_5H_4=CR_2)$ -Neuartige Elektronenüberschussverbindungen-, im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Beckhaus, an der Universität Oldenburg.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine außer den angebenen Quellen und Hilfmitteln verwendet habe.