

dukt anzeigt. – Bei der analogen Herstellung von 1 und 2 wird hingegen Ph_3SiLi zu den Organobordibromiden gegeben.

[5] H. Nöth, G. Höllerer, *Chem. Ber.* 99 (1966) 2197.

[6] Analysendaten: 1: $^1\text{H-NMR}$ (Bruker WP 270, C_6D_6): $\delta = 0.35$ (s), 7.20–7.80 (m); IR (Perkin Elmer 457, *n*-Heptan): ν_{Bsi} [cm^{-1}] = 480 und 512; MS (Kratos MS 80, 30 eV, HR und PM): m/z 544 (M^+ , 1.1%), 529 ($M^+ - 15$, 1.6%), 260 (32.2%), 259 (100%), 225 (9%), 199 (35%), 183 (31%); Borgehalt (titrimetrisch nach oxidativer Probenaufbereitung): 1.79% (ber. 1.98%). – 2: $^1\text{H-NMR}$: 2.22 (s), 2.35 (s), 6.82 (s), 7.10–7.70 (m); IR: 512 und 530; MS: 648 (M^+ , 1.0%), 529 ($M^+ - 119$, 5.1%), 333 (34%), 259 (80%), 199 (63%), 119 (100%); Borgehalt: 1.64% (ber. 1.76%). – 3: $^1\text{H-NMR}$: 7.10–7.70 (m); IR: 532; MS: 529 ($M^+ - 259$, 1.0%), 270 (529–259, 4.6%), 260 (75%), 259 (60%), 225 (19%); Borgehalt: 1.44% (ber. 1.37%). – 4: $^1\text{H-NMR}$: 0.27 (s), 0.81 (m), 1.28 (t), 2.87 (s), 7.10–7.80 (m); IR: 515; MS: 341 ($M^+ - 15$, 4.9%), 260 (54%), 259 (100%), 97 ($M^+ - 259$, 28.4%), 82 (33%), 53 (12%). – 5: $^1\text{H-NMR}$: 0.46 (s), 7.20–7.92 (m); IR: 505; MS: 444 (M^+ , 2.5%), 429 ($M^+ - 15$, 1.0%), 260 (25.7%), 259 (100%), 185 ($M^+ - 259$, 20.8%), 184 (42.3%), 183 (24.5%), 75 (9.7%), 59 (26.3%). – 6: $^1\text{H-NMR}$: 0.70 (t), 1.57 (m), 1.60 (m), 3.61 (t), 7.15–7.75 (m); IR: 512; MS: 342 (M^+ , 2.0%), 259 (54%), 199 (100%), 119 (10%), 83 ($M^+ - 259$, 17%), 69 (57%), 55 (33%), 41 (28%), 28 (59%).

[7] Arbeitsvorschrift: Eine sorgfältig entgaste Lösung von 50 mg (0.063 mmol) 3 und 110 mg (0.63 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen in 10 mL 3-Methylpentan wird in einer Tieftemperaturphotolyseapparatur 5 h bei -196°C belichtet ($\lambda = 254$ nm). Nach Auftauen wird vom ausgefallenen Hexaphenyldisilan (Identifizierung durch IR und MS) abgetrennt und 5 als gelbliches Öl aus der Lösung isoliert.

[8] Die Synthese eines Borirens via Methylborandiyli wurde vor kurzem beschrieben: S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 48.

[9] Im Absorptionsspektrum zeigt 5 eine Bande ab 450 nm. Zum aromatischen Charakter von Borirenen vgl. K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2589.

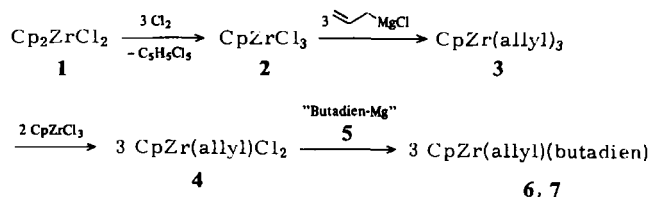
$(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^4\text{-butadien})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-zirconium, ein System isomerer Monocyclopentadienylzirconium(II)-Verbindungen**}$

Von Gerhard Erker*, Klaus Berg, Carl Krüger, Gerhard Müller, Klaus Angermund, Reinhard Benn und Gerhard Schroth

Elektronisch ungesättigte Komplexverbindungen von Übergangsmetallen der linken Seite des Periodensystems interessieren im Zusammenhang mit der Entwicklung aktiver Katalysatoren zur CC-Verknüpfung von Olefinen. Die wenigen Verbindungen der Organometallfragmente $(\eta\text{-Cyclooctatetraen})\text{M}$ sowie $(\eta\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) sind aktuelle Beispiele^[1]. Wir haben vor kurzem einen bequemen allgemeinen Zugang zum Mono($\eta\text{-cyclopentadienyl}$)zirconium-System gefunden^[2]. Dadurch wurde nun die Synthese der $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^4\text{-butadien})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{zirconium-Verbindungen 6, 7}$ möglich, des unseres Wissens ersten isolierten und strukturell umfassend charakterisierten Mono($\eta\text{-cyclopentadienyl}$)zirconium(II)-Systems.

Die Radikalkettenchlorierung von Zirconocendichlorid 1 bei $20\text{--}25^\circ\text{C}$ in CCl_4 führt zu CpZrCl_2 2 (amorpher Feststoff, 96%)^[2]. Reaktion mit Allylmagnesiumchlorid in Ether bei -40°C im Molverhältnis 1:3 liefert Triallyl($\eta\text{-cyclopentadienyl}$)zirconium 3^[3], isoliert (65%) nach Extraktion mit Pentan (-35°C) und Kristallisation (-78°C).

3 beginnt sich oberhalb -10°C zu zersetzen. Mit Zirconiumhalogeniden reagiert es unter Ligandenaustausch. Durch die bei -40°C sehr langsame (72 h) Komproportionierung von 3 mit CpZrCl_3 (Molverhältnis 1:2) wird Allyl($\eta\text{-cyclopentadienyl}$)zirconiumdichlorid 4 zugänglich (Schema 1). 4 wurde nicht isoliert, sondern direkt mit „Butadien-Magnesium“ 5^[4b] umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung bei Raumtemperatur und Kristallisation (Pentan, -78°C) wird 6 als dunkelrote Kristalle (70% Ausbeute) erhalten.



Schema 1.

Die Molekülstruktur von 6 (Abb. 1) leitet sich von einer quadratischen Pyramide mit apikalem $\eta\text{-Cp}$ -Liganden ab ($\text{Zr}-\text{C}(\text{Cp}) = 2.512(7)$ Å), bei der ein $\eta^3\text{-Allyl}$ - und ein $\eta^4\text{-Butadien}$ jeweils zwei Positionen der Basis besetzen. Die Symmetrie im Kristall ist C_s . In der Spiegelebene liegen die Normalen zu den planaren Kohlenstoffgerüsten der drei π -Liganden. Wie sehr häufig bei Komplexen dieses Strukturtyps^[5] sind die offenkettigen π -Liganden zur Spitze des pyramidalen Gerüsts geöffnet. Es werden typische Bindungsparameter für die $(\eta^3\text{-Allyl})\text{Zr}$ -Einheit gefunden^[6] ($\text{Zr}-\text{C}3 = 2.443(7)$, $\text{Zr}-\text{C}4 = 2.446(8)$, $\text{C}3-\text{C}4 = 1.440(8)$ Å, $\text{C}3, \text{C}4, \text{C}3^* = 119.9(9)^\circ$). Wie für einen Zirconium-Komplex erwartet, unterscheiden sich die Bindungslängen der (*s-cis*- η^4 -Dien)metall-Einheit von denen entsprechender Einheiten mit elektronenreichen „späten“ Übergangsmetallen. Mit Werten von 1.384(7) ($\text{C}1-\text{C}2$), 1.358(8) ($\text{C}2-\text{C}2^*$), 2.360(5) ($\text{Zr}-\text{C}1$) und 2.463(5) Å ($\text{Zr}-\text{C}2$) ist jedoch der σ -Komplexcharakter von 6 deutlich schwächer ausgeprägt als bei (*s-cis*- η^4 -Dien) ZrCp_2 -Komplexen^[7].

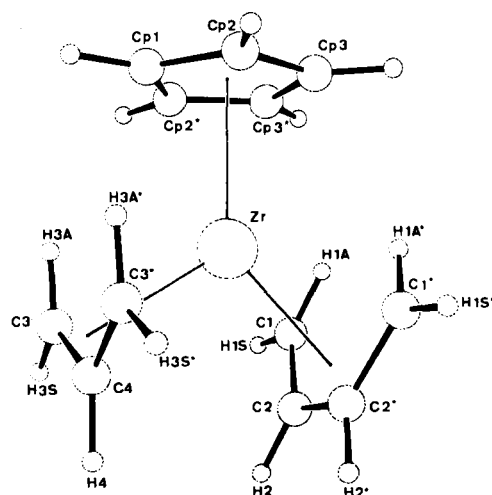


Abb. 1. Molekülstruktur von 6 im Kristall. Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{m}$; $a = 7.412(1)$, $b = 11.335(2)$, $c = 7.5916(8)$ Å, $\beta = 117.699(7)^\circ$, $V = 564.759$ Å³, $Z = 2$, 1561 beobachtete Reflexe, 64 Parameter verfeinert, $R = 0.051$, $R_w = 0.068$. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50786, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, K. Berg
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

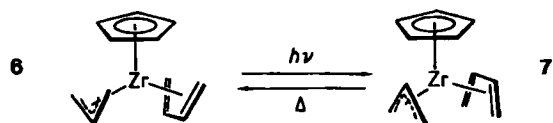
Prof. Dr. C. Krüger [*], Dr. G. Müller [*], K. Angermund [*],
Dr. R. Benn [*], G. Schroth [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[*] Röntgenstrukturanalyse; [*] NMR-Analyse.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die NMR-Spektren von **6**^[8] sowie die ¹H-NMR-NOE-Differenzspektren weisen **6** eine analoge Struktur in Lösung zu. Dynamisches Verhalten des Allylliganden wird durch ¹H-NMR-Spektren (60 MHz) bei erhöhter Temperatur aufgedeckt (AA'BB'X → A₄X-Aufspaltungsmuster, ΔG[‡]_{105°C} = 19.1 ± 0.3 kcal/mol, abgeschätzt aus der Koaleszenz der Methylenprotonen^[4a]).

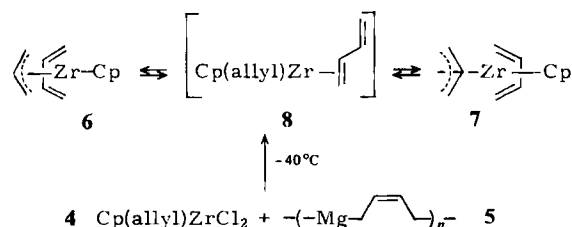
Die Photolyse (Philips HPK 125, Pyrex-Filter, Toluol, -40°C) von **6** führt praktisch quantitativ zu **7**. Die Bildung dieses Isomers kann am Auftreten des neuen, zu kleineren δ-Werten verschobenen Cp-Singulets im NMR-Spektrum verfolgt werden. Man erkennt den (s-cis-η⁴-Butadien)-Liganden sowie die π-Allyleinheit^[8]. Nach den NMR-Daten sowie den ¹H-NMR-NOE-Differenzspektren unterscheiden sich **6** und **7** in erster Linie durch die Anordnung der Allyl- und der Butadien-Einheit zur Cp-Gruppe: Die offenkettigen π-Liganden sind in **7** zur Basis des pyramidalen Gerüsts geöffnet (Schema 2)^[1a,9].



Schema 2.

7 wird nur bei hinreichend tiefer Temperatur beobachtet. Beim Erwärmen bildet sich **6** in glatter Reaktion zurück. Die thermisch induzierte Isomerisierung **7** → **6** folgt einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit ΔG[‡]_{10°C} = 22.1 ± 0.2 kcal/mol.

Die Reaktion von CpZr(allyl)Cl₂ **4** mit „Butadien-Magnesium“ **5** unterhalb -30°C hat ein etwas anderes Resultat: Auch in der Dunkelreaktion entsteht **7** im Gemisch mit **6** (55:45). Es ist anzunehmen, daß diese Reaktion über eine Zwischenstufe **8** verläuft^[10], die sich bei kinetischer Kontrolle mit nahezu gleicher Wahrscheinlichkeit unter Bildung der Isomere **6** und **7** stabilisiert (Schema 3). Möglicherweise erfolgt auch die thermisch induzierte Isomerisierung **7** ⇌ **6** über **8**. Nach den experimentellen Befunden kann jedoch zwischen diesem Weg der Dienrotation und einem Ringinversionsmechanismus^[7,11] nicht entschieden werden.



Schema 3.

Wie das Beispiel der isolierten Komplexe **6** und **7** zeigt, ist nach Schema 1 ein System isomerer Mono(η-cyclopentadienyl)zirkonium(II)-Verbindungen mit quadratisch-pyramidalen Struktur gut zugänglich geworden. Durch Substitution an C1, C2 oder C3 (siehe Abb. 1) werden diese Verbindungen chiral^[12] und somit für katalytische CC-Verknüpfungsreaktionen vom Ziegler-Natta-Typ besonders interessant.

Eingegangen am 13. Februar 1984 [Z 708]

[1] a) H.-J. Kablitz, R. Kallweit, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **44** (1972) C49; H.-J. Kablitz, G. Wilke, *ibid.* **51** (1973) 241; L. Stehling, G. Wilke,

unveröffentlicht, zit. in G. Wilke, *Fundam. Res. Homogen. Catal.* **3** (1979) 1; G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **200** (1980) 349; b) J. Blenkins, H. J. deLiefde Meijer, J. Teuben, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **99** (1980) 216; *J. Organomet. Chem.* **218** (1981) 383; *Organometallics* **2** (1983) 1483; c) P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *ibid.* **1** (1982) 793; J. R. Wengrovius, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **205** (1981) 319.

- [2] G. Erker, K. Berg, L. Treschanke, K. Engel, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1277.
 [3] **3**, ¹H-NMR ([D₈]Toluol, -78°C): δ = 5.10 (s, 5 H, Cp), 2.95 (d, 12 H), 5.27 (m, 3 H, Allyl-dynamisch); IR (Cyclohexan, komp., 7°C): ν = 1535 (π-Allyl), 1595 cm⁻¹ (σ-Allyl), vgl. [4a].
 [4] a) E. G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **97** (1975) 183; b) K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *ibid.* **113** (1976) 201.
 [5] a) A. Immirzi, G. Allegra, *Acta Crystallogr. B* **25** (1969) 120; C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **33** (1971) 59; D. A. Whiting, *Cryst. Struct. Commun.* **1** (1972) 379; C. van Soest, A. van der Ent, E. C. Rooyers, *ibid.* **3** (1973) 527; G. Huttner, D. Neugebauer, A. Razavi, *Angew. Chem.* **87** (1975) 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 352; S. S. Wreford, J. F. Whitney, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3918; J.-Z. Liu, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3737; R. L. Harlow, P. J. Krusic, R. J. McKinney, S. S. Wreford, *Organometallics* **1** (1982) 1506; b) Ausnahmen: A. N. Nesmeyanov, I. I. Kritskaya, *J. Organomet. Chem.* **14** (1968) 387; A. Bond, B. Lewis, M. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1109; H. Yasuda, K. Mashima, T. Okamoto, A. Nakamura, *XI. Int. Conf. Organomet. Chem.*, Pine Mountain, GA (USA) 1983, Abstr. 79.
 [6] G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **94** (1982) 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 913; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1974; Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, K. Mashima, K. Nagasuna, H. Yasuda, A. Nakamura, *Chem. Lett.* **1982**, 1979; D. J. Brauer, C. Krüger, *First European Crystallogr. Conf.* (Bordeaux) 1973, A5.
 [7] G. Erker, K. Engel, C. Krüger, A.-P. Chiang, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3311; R. Benn, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* **228** (1982) 71; G. Erker, K. Engel, C. Krüger, G. Müller, *Organometallics* **3** (1984) 128.
 [8] **6**, ¹H-NMR ([D₈]Toluol): δ = 6.04 (Cp), -0.67 (H1A), 2.15 (H1S), 5.34 (H2), 1.23 (H3A), 1.81 (H3S), 6.05 (H4); ²J(H1A,H1S) = -7.6 Hz, ³J(H2,H2*) = 8.7, ³J(H1S,H2) = 9.4, ³J(H1A,H2) = 11.0, ²J(H3A,H3S) = 1.4, ³J(H3S,H4) = 9.1, ³J(H3A,H4) = 14.6; ¹³C-NMR: δ = 108.8 (Cp), 45.8 (dd, 143, 154 Hz, C1), 112.5 (d, 160, C2), 56.8 (dd, 160, 146, C3), 125.5 (d, 153, C4). - **7**, ¹H-NMR ([D₈]Toluol, -50°C): δ = 4.62 (Cp), -1.57 (H1A), 3.62 (H1S), 5.12 (H2), 0.94 (H3A), 3.26 (H3S), 6.08 (H4); ²J(H1A,H1S) = -7.4 Hz, ³J(H2,H2*) = 9.0, ³J(H1S,H2) = 9.6, ³J(H1A,H2) = 14.0, ²J(H3A,H3S) = 1.8 Hz, ³J(H3S,H4) = 8.7, ³J(H3A,H4) = 15.8; ¹³C-NMR: δ = 100.2 (Cp), 48.4 (dd, 142, 158 Hz, C1), 99.9 (d, 156, C2), 55.6 (dd, 150, 160 Hz, C3), 117.2 (d, 148, C4).
 [9] Vgl. W. J. Highcock, R. M. Mills, J. L. Spencer, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 128.
 [10] U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Organometallics* **2** (1983) 462.
 [11] J. W. Faller, A. M. Rosan, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4858.
 [12] K. Berg, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **263** (1984) 37, zit. Lit.

Ferroceniumsals - die ersten tumorhemmenden Eisenverbindungen**

Von Petra Köpf-Maier*, Hartmut Köpf und
Eberhard W. Neuse

Professor Ernst Otto Fischer gewidmet

Metalloceen-dihalogenide d-elektronenarmer Übergangsmetalle wie (η⁵-C₅H₅)₂MX₂ mit M = Ti, V, Nb, Mo^[1,2] oder oktaedrische Titankomplexe wie *cis*-Dihalogenobis(1-phenyl-1,3-butandionato)titan(IV)^[3], für die bisher tumorhemmende Aktivität nachgewiesen wurde, sind Neutralkomplexe und enthalten eine *cis*-konfigurierte MX₂-Gruppe; sie vermögen am Wirkungsort zwei benachbarte Koordina-

* Priv.-Doz. Dr. P. Köpf-Maier
Institut für Anatomie der Freien Universität
Königin-Luise-Straße 15, D-1000 Berlin 33
Prof. Dr. H. Köpf
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität Berlin

Prof. Dr. E. W. Neuse
Department of Chemistry, University of the Witwatersrand
Johannesburg (Südafrikanische Republik)

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.