

Me₃SiF unter Bildung von **10**. Zur Gewinnung von **11** durch Me₃SiF-Abspaltung aus **9** wird **9** bei 6 Torr durch einen auf 400°C erhitzten, 30 cm langen Ofen geleitet. **10** und **11** werden destillativ gereinigt.

Eingegangen am 3. Dezember 1984,
in veränderter Fassung am 14. Januar 1985 [Z 1097]

- [1] M. Haase, U. Klingebiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
[2] M. Haase, U. Klingebiel, L. Skoda, *Z. Naturforsch. B 39* (1984) 1500.
[3] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5820.
[4] **9**: farblos Feststoff; Ausbeute: 11.1 g (51%); Fp = 41°C; MS (70 eV): m/z 422 (3) ($M^+ - CH_3$), 345 (100) ($M^+ - Me_3SiF$); ¹H-NMR (CH₂Cl₂, TMS int.): δ = 0.25 (NSiMe₃, J(HF) = 1.05 Hz), 0.27 (SiSiMe₃, J(HF) = 0.5 Hz); ¹¹B-NMR (CH₂Cl₂/CDCl₃, BF₃·OEt₂ ext.): δ = 44.6; ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 3.18 (SiSiC₃, J(CF) = 1.04 Hz), 4.38 (NSiC₃, J(CF) = 2.1 Hz); ¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂, C₆F₆ int.): δ = 156.3; ²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = -121.5 (SiBF), -10.22 (Si₃, J(SiF) = 8.52 Hz), 4.69 (NSi₂, J(SiF) = 15.2 Hz).
[5] **10**: farblose Flüssigkeit; Ausbeute: 7.4 g (45%); Kp = 47°C/0.01 Torr; Fp = 15°C; FI-MS: m/z 329 (M^+); IR (rein, [cm⁻¹]): 1940 (¹⁰B=N), 1885 (¹¹B=N); ¹H-NMR (CH₂Cl₂, TMS int.): δ = 0.10 (NSiMe₃), 0.23 (CSiMe₃); ¹¹B-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆, BF₃·OEt₂ ext.): δ = 21.0; ¹³C-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆, TMS int.): δ = 2.55 (NSiC₃), 3.15 (CSiC₃); ¹⁴N-NMR (CDCl₃, TMS, MeNO₂ ext.): δ = -262.4; ²⁹Si-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆, TMS int.): δ = -12.21 (NSi, J(SiN) = 15 Hz), 0.12 (CSi₃).
[6] **11**: farblose Flüssigkeit; Ausbeute: 9.8 g (57%); Kp = 50°C/0.01 Torr; FI-MS: m/z 345 (M^+); IR (rein, [cm⁻¹]): 1925 (¹⁰B=N), 1875 (¹¹B=N); ¹H-NMR (CH₂Cl₂, TMS int.): δ = 0.08 (NSiMe₃), 0.24 (SiSiMe₃); ¹¹B-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆, BF₃·OEt₂ ext.): δ = 21.9; ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 1.82 (SiSiC₃), 2.32 (NSiC₃); ¹⁴N-NMR (CDCl₃, TMS, MeNO₂ ext.): δ = -218.3; ²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = -143.5 (BSi), -11.1 (NSi), -9.46 (SiSi₃, J(SiSi) = 57.4 Hz).
[7] H. U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1954; P. Paetzold, C. von Plötho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *ibid.* **117** (1984) 1089; H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch. B 38* (1983) 1460; H. Nöth, S. Weber, B. Rasthofer, C. Narula, A. Konstantinov, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 1453.

Metalloen-Torsionsisomerie: Die gehinderte Cp-Rotation in (*s-cis*-η-Butadien)- bis(η-*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium**

Von Gerhard Erker*, Thomas Mühlenbernd,
Reinhard Benn, Anna Rufińska, Yi-Hung Tsay und
Carl Krüger

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Cyclopentadienyl(Cp)-Metall-Torsionsbarriere bei Metalloenen ist häufig sehr klein. Die Aktivierungsenergie der Rotation um die Cp-M-Bindung, z. B. in Ferrocen, wurde mit verschiedenen verlässlichen Methoden auf 0.9 bis 1.8 ± 0.3 kcal/mol bestimmt^[1]. Deshalb wird üblicherweise die ungehinderte Rotation um den Cp-Zentrum-Metall-Vektor bei (η-Cyclopentadienyl)übergangsmetall-Komplexen in Lösung angenommen. Dies trifft jedoch für Metalloene mit sperrigen Substituenten an den Cp-Liganden keineswegs allgemein zu^[2]. Wir haben unseres Wissens zum ersten Mal die gehinderte Cp-M-Rotation in einem substituierten gewinkelten Metalloen, einem in zunehmendem Maße in der Organometallchemie verwendeten Strukturgerüst^[3], in Lösung nachgewiesen und die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß abgeschätzt.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. T. Mühlenbernd, Dr. R. Benn [*], Dr. A. Rufińska [*], Dr. Y.-H. Tsay [*], Prof. Dr. C. Krüger [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] NMR-Analyse

[***] Röntgen-Strukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(*s-cis*-η-Butadien)bis(η-*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium **1**^[4] zeigt bei hinreichend hohen Temperaturen NMR-Spektren, die C_{2v}-Molekülsymmetrie vorseignen. Dies Erscheinungsbild wird durch zwei dynamische Prozesse hervorgerufen, die sich in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen durch Änderung der Linienformen unabhängig voneinander nachweisen lassen. Bei 188 K sind im 100.6 MHz-¹³C-NMR-Spektrum von **1** sämtliche Dien- und Cp-Kohlenstoffatome inäquivalent (vgl. Abb. 1, Spektrum A). Bei Temperaturerhöhung beobachtet man ein paarweises Zusammenlaufen der Signale (Spektrum B). Aus der Koaleszenz einander entsprechender Paare läßt sich übereinstimmend eine Gibbs-Aktivierungsenergie von ΔG[‡] (233 K) = 9.8 ± 0.2 kcal/mol abschätzen. Wir interpretieren diesen Befund als Ausdruck einer Äquilibrierung von zwei enantiomeren Cp-Rotationsisomeren **1** ⇌ **1'** (schematische Darstellung vgl. Abb. 1). Bei weiterer Temperaturerhöhung findet man nur noch zwei Signale für die Cp-Methinkohlenstoffatome (Spektrum C). Zusätzlich zur Äquilibrierung der *tert*-Butylabsorptionen wird dabei im ¹H-NMR-Spektrum der Austausch der terminalen Dien-Protonen beobachtet. Aus der Koaleszenz der entsprechenden Signale folgt ΔG[‡] (265 K) = 13.5 ± 0.2 kcal/mol für diesen für *s-cis*-Dienkomplexe mit einem metallacyclischen σ²,π-Strukturgerüst typischen Ringinversionsprozeß (**1'** ⇌ **1''**)^[5]. Der Wechsel von scheinbarer C_{2v}- über C_s-Molekülsymmetrie zu einer chiralen Komplexgeometrie läßt sich entsprechend im ¹H-NMR-Spektrum von **1** mit abnehmender Temperatur verfolgen^[6].

Eine Molekülgeometrie im Festkörper, die alle Merkmale der in Lösung bei tiefer Temperatur „ausgefrorenen“ stabilsten Konformation aufweist, zeigt die Röntgen-Strukturanalyse von **1**^[4]. Die (*s-cis*-η⁴-Butadien)zirconium-Einheit in **1** hat ausgeprägten σ-Charakter. Es werden kurze Zr-C1/C4-Bindungslängen gefunden. Die vergleichsweise großen Zr-C2/C3-Abstände zeigen π-Wechselwirkung

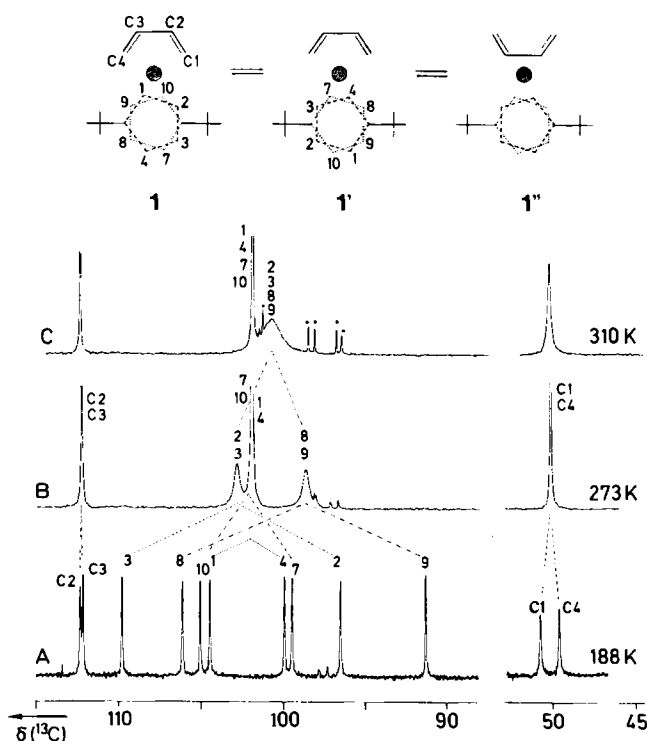


Abb. 1. Ausschnitte aus den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren (100.6 MHz, [D₈]Toluol) von **1** bei 188 K, 273 K und 310 K. Die mit * gekennzeichneten Signale gehören nicht zu **1**.

des Metalls mit den internen Dienpositionen an^[7]. Wie die beobachtete C-C-Bindungslängensequenz (lang/kurz/lang) des Butadienliganden ist dies typisch für Dienmetallocene von Elementen der 4. Nebengruppe^[5a,b]. Das auffälligste Merkmal der Molekülstruktur von **1** ist die Stellung der substituierten Cp-Liganden; sie sind gestaffelt angeordnet, die *tert*-Butylsubstituenten nehmen *trans*-Stellung zueinander ein und befinden sich in den lateralen Sektoren des gewinkelten Metalloccens (Abb. 2). Die Vektoren C5–Cp5 und C9–Cp6 sind jeweils um ca. 11° gegenüber den Cp-Ebenen zu der dem Metall abgewandten Seite abgewinkelt. Dies sowie der gegenüber anderen Cp₂Zr-Komplexen verkleinerte Öffnungswinkel des Metalloccengerüsts ($\theta = 122.5^\circ$)^[8] beruht vermutlich auf sterischen Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen mit dem Dienliganden.

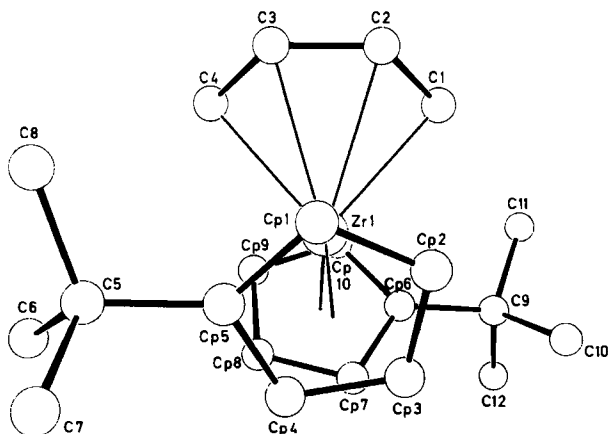


Abb. 2. Molekülstruktur von **1** im Kristall.

Es ist anzunehmen, daß bei Bis(*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid **2** die 1-analoge Konformation mit *trans*-ständigen Cp-Substituenten bevorzugt ist^[9]. Im ¹³C-NMR-Spektrum (100.6 MHz) von **2** haben wir jedoch bis –100°C keine Anzeichen für eine Linienverbreiterung durch Ausfrieren dieses Rotameren (C₂-Symmetrie) in Lösung gefunden^[10]. Die Wechselwirkung zwischen dem Dienliganden und den Cp-Substituenten in **1** ist demnach vermutlich von entscheidender Bedeutung für die Größe der Barriere der Cp-Rotation.

Eingegangen am 15. November 1984,
in veränderter Fassung am 14. Januar 1985 [Z 1071]

- [1] a) K. Schlögl, *Top. Stereochem.* **1** (1967) 39; viele neue Arbeiten sind in [2] zitiert; b) ähnlich kleine Werte werden auch für die Cp-Rotation in Verbindungen gewinkelter Metallocene gefunden: D. F. R. Gilson, G. Gomez, *J. Organomet. Chem.* **240** (1982) 41.
- [2] a) 1,1',4,4'-Tetra-*tert*-butyluranocen: $\Delta G^\ddagger_{\text{rot}}(-70^\circ\text{C}) = 8.3$ kcal/mol; 1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butylferrocen: $\Delta G^\ddagger_{\text{rot}}(-27.5^\circ\text{C}) = 13.1$ kcal/mol: W. D. Luke, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3241; b) vgl. auch: W. Hofmann, W. Buchner, H. Werner, *Angew. Chem.* **89** (1977) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 795; J. L. Davidson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 113.
- [3] P. Renaut, G. Tainturier, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **148** (1978) 35, 43; siehe auch: P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 121; G. Erker, *ibid.* **17** (1984) 103.
- [4] **1** wurde durch Umsetzung von **2** [3] mit „Butadien-Magnesium“ hergestellt (92% Ausbeute, Fp = 93°C, korrekte Elementaranalyse). Über Details zur Synthese und zu den chemischen Eigenschaften von **1** wird gesondert berichtet. ¹H-NMR ([D₈]Toluol, –90°C, Bezeichnung entsprechend Abb. 1): Butadien: $\delta = -0.72$ (H1a), –0.39 (H4a), 3.38 (H1s), 3.15 (H4s), 4.95 (H2), 4.68 (H3); Cp–R (H an Cp1–4, 7–10): 5.46, 5.58, 5.72, 3.84, 4.75, 5.28, 4.42, 4.50; (*t*Bu): 1.07, 1.29. ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, –85°C, ¹J(CH) [Hz] in Klammern): Butadien (C1–C4): $\delta = 50.8$ (130,

153), 112.32 (157), 112.15 (156), 49.6 (131, 155); Cp–R (Cp1–10): 104.5 (167), 96.5 (168), 109.8 (171), 99.9 (167), 132.8 (–), 125.9 (–), 99.5 (168), 106.1 (166), 91.3 (170), 105.1 (171); (*t*Bu): 32.5 (–), 32.2 (125); 31.5 (–), 31.9 (126). Eine stereospezifische Zuordnung der Resonanzen wurde nicht vorgenommen. Die Zugehörigkeit der Signale 1–4 zu einem Cp-Ring und 7–10 zu dem zweiten gründet sich auf die Nachbarschaft der Protonen und wurde mittels eines 2D-¹³C-¹H-korrelierten Spektrums auf die C-Atome übertragen. Röntgen-Strukturanalyse von **1**: P2₁/n, $a = 18.412(3)$, $b = 9.448(2)$, $c = 23.751(3)$ Å, $\beta = 106.141(9)^\circ$, $V = 3968.59$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.30$ g cm^{–3}, $\mu = 5.43$ cm^{–1}, $Z = 8$, Gesamtzahl der Reflexe: 8952, beobachtete Reflexe: 5869, 415 verfeinerte Parameter, $R = 0.0471$, $R_w = 0.0412$. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Mittelwerte der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle): Zr–C1 2.335(4), Zr–C2 2.525(8), Zr–C3 2.524(15), Zr–C4 2.332(9), C1–C2 1.425(7), C2–C3 1.385(7), C3–C4 1.423(6) Å; C1–C2–C3 126.0(6), C2–C3–C4 127.0(5), Zr–C1–C2 80.5(3), C3–C4–Zr 80.5(8)°. Faltungswinkel des Dien-Zr-Gerüsts (C1,Zr,C4/C1,C2,C3,C4) = 68°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51122, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [5] a) G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, A.-P. Chiang, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3300, 3311; R. Benn, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* **228** (1982) 71; b) G. Erker, K. Engel, C. Krüger, G. Müller, *Organometallics* **3** (1984) 128; G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck; C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf, K. Engel, *Organometallics* **4** (1985) 215; c) siehe auch: B. Gautheron, G. Tainturier, *J. Organomet. Chem.* **262** (1984) C30.
- [6] (*s-cis*- η^4 -Butadien)bis(η^5 -*tert*-butylcyclopentadienyl)hafnium **3** zeigt analoges Verhalten. ¹H-NMR ([D₈]Toluol, –95°C): Butadien: $\delta = -0.87$ (H1a), –0.54 (H4a), 3.14 (H1s), 2.92 (H4s), 5.20 (H2), 4.95 (H3); Cp–R (H an Cp1–4, 7–10): 5.23, 5.44, 5.78, 4.06, 4.62, 5.28, 4.48, 4.72; (*t*Bu): 1.12, 1.30. ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, –85°C, ¹J(CH) [Hz] in Klammern): Butadien (C1–C4): $\delta = 46.4$ (140), 114.66 (152), 114.19 (152), 45.7 (139); Cp–R (Cp1–10): 102.7 (165), 95.2 (168), 111.7 (168), 100.4 (166), 133.1 (–), Cp6 durch Lösungsmittelsignale verdeckt, 99.7 (168), 106.6 (168), 90.5 (170), 104.1 (170); (*t*Bu): 32.6 (–), 31.6 (126), 31.8 (–). Die kristallinen Metallocenkomplexe **3** und **1** sind isomorph.
- [7] G. Erker, K. Kropp, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **2** (1983) 1555.
- [8] a) E. D. Jemmis, S. Alexandratos, P. von R. Schleyer, A. Streitwieser, Jr., H. F. Schaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5695; zum Problem der Abwinkelung von Substituenten an π -Liganden siehe auch: R. Goddard, C. Krüger, F. Mark, R. Stansfield, X. Zhang, *Organometallics*, im Druck, zit. Lit. sowie [5b]; b) bei Liganden von geringem Raumbedarf werden für Cp₂ZrX₂-Komplexe typische Werte für θ von ca. 128 bis 135° gefunden: J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1729; P. C. Wailes, R. S. P. Coutts, H. Weigold: *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic Press, New York 1974, S. 122; zit. Lit.
- [9] Dies wurde für (η -C₃H₄/Bu)₂TiCl₂ kürzlich durch eine Röntgen-Strukturanalyse nachgewiesen: R. A. Howie, G. P. McQuillan, D. W. Thompson, *J. Organomet. Chem.* **268** (1984) 149; siehe jedoch: J. L. Petersen, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6422.
- [10] Gleiches gilt für (η -C₃H₄/Bu)₂HfCl₂.

Versiegelung und Öffnung porenhaltiger Monoschicht-Vesikelmembranen

Von Jürgen-Hinrich Fuhrhop*, Ulrich Liman und
Hans Hermann David

Kürzlich haben wir über den Kanalbildner Monensin-pyromellitat **1** berichtet, der eine Monoschicht-Vesikelmembran aus **2a** für Lithium-Ionen durchlässig macht; schon etwa zehn Moleküle von **1** reichen aus, um einen Lithiumkanal in einer Vesikel aus etwa 10⁵ Molekülen **2a** zu erzeugen^[1]. Hier berichten wir über die Weiterentwicklung der porösen Vesikel zu einem verschlossenen Gefäß molekularer Dimension (Durchmesser ca. 1000 Å, Wandstärke ca. 25 Å), das durch Ansäuern geöffnet werden kann. Analoge Systeme sind bisher nur von proteinhaltigen Zellmembranen^[2] und polymeren Vesikel- und Kapselmem-

[*] Prof. Dr. J.-H. Fuhrhop, Dipl.-Chem. U. Liman,
Dipl.-Chem. H. H. David
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, 1000 Berlin 33