

$\text{Me}_3\text{SiF}$  unter Bildung von **10**. Zur Gewinnung von **11** durch  $\text{Me}_3\text{SiF}$ -Abspaltung aus **9** wird **9** bei 6 Torr durch einen auf  $400^\circ\text{C}$  erhitzen, 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**: farbloser Feststoff; Ausbeute: 11.1 g (51%);  $F_p = 41^\circ\text{C}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  422 ( $M^+ - \text{CH}_3$ ), 345 (100) ( $M^+ - \text{Me}_3\text{SiF}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , TMS int.):  $\delta = 0.25$  ( $\text{NSiMe}_3$ ,  $J(\text{HF}) = 1.05$  Hz), 0.27 ( $\text{SiSiMe}_3$ ,  $J(\text{HF}) = 0.5$  Hz);  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ext.):  $\delta = 44.6$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 3.18$  ( $\text{SiSiC}_3$ ,  $J(\text{CF}) = 1.04$  Hz), 4.38 ( $\text{NSiC}_3$ ,  $J(\text{CF}) = 2.1$  Hz);  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{F}_6$  int.):  $\delta = 156.3$ ;  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = -121.5$  ( $\text{SiBF}_3$ ),  $-10.22$  ( $\text{Si}_3$ ,  $J(\text{SiF}) = 8.52$  Hz), 4.69 ( $\text{NSi}_2$ ,  $J(\text{SiF}) = 15.2$  Hz).
- [5] **10**: farblose Flüssigkeit; Ausbeute: 7.4 g (45%);  $K_p = 47^\circ\text{C}/0.01$  Torr;  $F_p = 15^\circ\text{C}$ ; FI-MS:  $m/z$  329 ( $M^+$ ); IR (rein,  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 1940 ( ${}^{10}\text{B}=\text{N}$ ), 1885 ( ${}^{11}\text{B}=\text{N}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , TMS int.):  $\delta = 0.10$  ( $\text{NSiMe}_3$ ), 0.23 ( $\text{CSiMe}_3$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ext.):  $\delta = 21.0$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS int.):  $\delta = 2.55$  ( $\text{NSiC}_3$ ), 3.15 ( $\text{CSiC}_3$ );  $^{14}\text{N-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\text{MeNO}_2$  ext.):  $\delta = -262.4$ ;  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS int.):  $\delta = -12.21$  ( $\text{NSi}_2$ ,  $J(\text{SiN}) = 15$  Hz), 0.12 ( $\text{CSi}_3$ ).
- [6] **11**: farblose Flüssigkeit; Ausbeute: 9.8 g (57%);  $K_p = 50^\circ\text{C}/0.01$  Torr; FI-MS:  $m/z$  345 ( $M^+$ ); IR (rein,  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 1925 ( ${}^{10}\text{B}=\text{N}$ ), 1875 ( ${}^{11}\text{B}=\text{N}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , TMS int.):  $\delta = 0.08$  ( $\text{NSiMe}_3$ ), 0.24 ( $\text{SiSiMe}_3$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ext.):  $\delta = 21.9$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 1.82$  ( $\text{SiSiC}_3$ ), 2.32 ( $\text{NSiC}_3$ );  $^{14}\text{N-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\text{MeNO}_2$  ext.):  $\delta = -218.3$ ;  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = -143.5$  ( $\text{BSi}_1$ ),  $-11.1$  ( $\text{NSi}_2$ ),  $-9.46$  ( $\text{SiSi}_3$ ,  $J(\text{SiSi}) = 57.4$  Hz).
- [7] H. U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1954; P. Paetzold, C. von Plotto, 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.

### Metallocen-Torsionsisomerie:

#### Die gehinderte Cp-Rotation in (*s-cis*- $\eta$ -Butadien)-bis( $\eta$ -*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium\*\*

Von Gerhard Erker\*, Thomas Mühlenernd, Reinhart Benn, Anna Rufinska, Yi-Hung Tsay und Carl Krüger

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

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

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. T. Mühlenernd, Dr. R. Benn [†], Dr. A. Rufinska [‡], 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*- $\eta$ -Butadien)bis( $\eta$ -*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium **1**<sup>[4]</sup> zeigt bei hinreichend hohen Temperaturen NMR-Spektren, die  $C_{2v}$ -Molekülsymmetrie vorspiegeln. Dies Erscheinungsbild wird durch zwei dynamische Prozesse hervorgerufen, die sich in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen durch Änderung der Linienformen unabhängig voneinander nachweisen lassen. Bei 188 K sind im 100.6 MHz- $^{13}\text{C-NMR}$ -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  $\Delta G^\ddagger(233\text{ K}) = 9.8 \pm 0.2$  kcal/mol abschätzen. Wir interpretieren diesen Befund als Ausdruck einer Äquilibrierung von zwei enantiomeren Cp-Rotationsisomeren  $1 \rightleftharpoons 1'$  (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  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Austausch der terminalen Dien-Protonen beobachtet. Aus der Koaleszenz der entsprechenden Signale folgt  $\Delta G^\bullet(265\text{ K}) = 13.5 \pm 0.2$  kcal/mol für diesen für *s-cis*-Dienkomplexe mit einem metallacyclischen  $\sigma^2, \pi$ -Strukturgerüst typischen Ringinversionsprozeß ( $1' \rightleftharpoons 1''$ )<sup>[5]</sup>. Der Wechsel von scheinbarer  $C_{2v}$ - über  $C_s$ -Molekülsymmetrie zu einer chiralen Komplexgeometrie lässt sich entsprechend im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** mit abnehmender Temperatur verfolgen<sup>[6]</sup>.

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

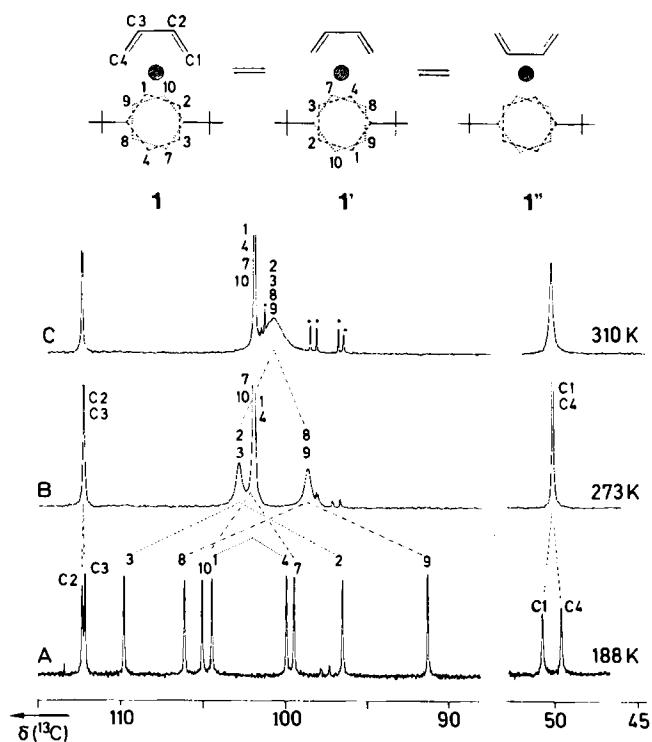


Abb. 1. Ausschnitte aus den  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ) von **1** bei 188 K, 273 K und 310 K. Die mit \* gekennzeichneten Signale gehören nicht zu **1**.

des Metalls mit den internen Dienpositionen an<sup>[7]</sup>. Wie die beobachtete C-C-Bindungslängensequenz (lang/kurz/lang) des Butadienliganden ist dies typisch für Dienmetallocene von Elementen der 4. Nebengruppe<sup>[5a,b]</sup>. 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 Metallocens (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 Cp<sub>2</sub>Zr-Komplexen verkleinerte Öffnungswinkel des Metallocengerüstes ( $\theta = 122.5^\circ$ )<sup>[8]</sup> beruht vermutlich auf sterischen Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen mit dem Dienliganden.

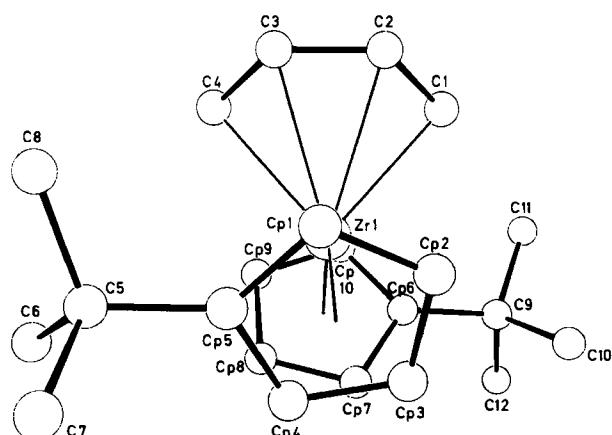


Abb. 2. Molekülstruktur von **1** im Kristall.

Es ist anzunehmen, daß bei Bis(*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid **2** die **1**-analoge Konformation mit *trans*-ständigen Cp-Substituenten bevorzugt ist<sup>[9]</sup>. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (100.6 MHz) von **2** haben wir jedoch bis –100°C keine Anzeichen für eine Linienverbreiterung durch Ausfrieren dieses Rotameren (C<sub>2</sub>-Symmetrie) in Lösung gefunden<sup>[10]</sup>. 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:  $\Delta G_{\text{rot}}^{\circ}(-70^\circ\text{C}) = 8.3 \text{ kcal/mol}$ ; 1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butylferrocen:  $\Delta G_{\text{rot}}^{\circ}(-27.5^\circ\text{C}) = 13.1 \text{ kcal/mol}$ ; 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. Renaud, 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,  $F_p = 93^\circ\text{C}$ , korrekte Elementaranalyse). Über Details zur Synthese und zu den chemischen Eigenschaften von **1** wird gesondert berichtet. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]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; (tBu): 1.07, 1.29. <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Toluol, –85°C,  $^1J(\text{CH})$  [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); (tBu): 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-<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-korrierten Spektrums auf die C-Atome übertragen. Röntgen-Strukturanalyse von **1**: P<sub>2</sub>/*n*,  $a = 18.412(3)$ ,  $b = 9.448(2)$ ,  $c = 23.751(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.141(9)^\circ$ ,  $V = 3968.59 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.30 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 5.43 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Z = 8$ , Gesamtzahl der Reflexe: 8952, beobachtete Reflexe: 5869, 415 verfeinerte Parameter,  $R = 0.0471$ ,  $R_w = 0.0412$ . Ausgewählte Bindungsängen 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)°. Fal tungswinkel des Dien-Zr-Gerüstes (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) C 30.
- [6] (*s-cis*-η<sup>4</sup>-Butadien)bis(η-*tert*-butylcyclopentadienyl)hafnium **3** zeigt analoges Verhalten. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]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; (tBu): 1.12, 1.30. <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Toluol, –85°C,  $^1J(\text{CH})$  [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); (tBu): 32.6 (–), 31.6 (126), 31.8 (–). Die kristallinen Metallocenkomplexe **3** und **1** sind isomorph.
- [7] G. Erker, K. Kropf, 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 Abwinklung von Substituenten an π-Liganden siehe auch: R. Goddard, C. Krüger, F. Mark, R. Stansfeld, X. Zhang, *Organometallics*, im Druck, zit. Lit. sowie [5b]; b) bei Liganden von geringem Raumbedarf werden für Cp<sub>2</sub>ZrX<sub>2</sub>-Komplexe typische Werte für  $\theta$  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-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>tBu)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> 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] Gleichtes gilt für (η-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>tBu)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>.

## Versiegelung und Öffnung porenhaltiger Monoschicht-Vesikelmembranen

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

Kürzlich haben wir über den Kanalbildner Monensipromellitat **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 10<sup>5</sup> Molekülen **2a** zu erzeugen<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup> 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