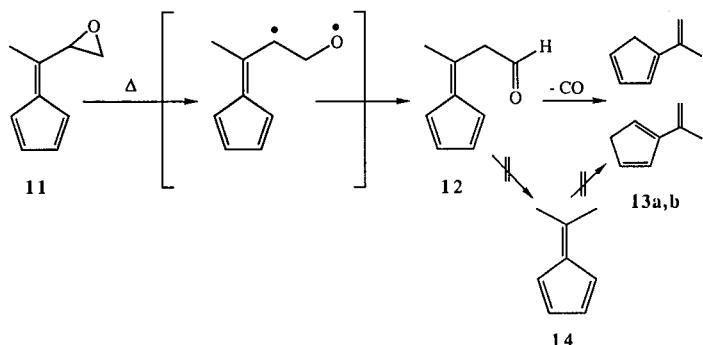


Wir konnten zeigen, daß **14** unter den genannten Bedingungen nur geringfügig zu **13a, b** isomerisiert, wie auch schon von Zimmermann et al.^[20] festgestellt wurde. Das Isomerenverhältnis **13a**:**13b** war bei allen Versuchen identisch mit dem Gleichgewichtsverhältnis ($64:36 \pm 4\%$). Insbesondere konnte in keinem Fall das 5-alkylierte Cyclopentadien- isomer detektiert werden, so daß angenommen werden muß, daß die Diene **13** unter den Thermolysebedingungen bereits vollständig äquilibrieren.



Während also mit dem Cyclopropylfulven **3** eine elektrocyclische $[\pi^6 + \sigma^2]$ -Reaktion zu verzeichnen war, verhindert die rasche Bildung der Carbonylgruppe eine entsprechende Reaktion beim Oxiranylfulven **11**. Wir versuchen zur Zeit, durch Blockierung der Oxiranpositionen eine Ringschlußreaktion auch bei der Thermolyse von 6-Oxiranyl-pentafulvenen zu erzwingen und so den Zugang zu iridoiden Verbindungen (Oxa-analogen Dihydroinden) zu ermöglichen.

Eingegangen am 26. Januar 1990 [Z 3759]

CAS-Registry-Nummern:

3, 61010-59-1; **5**, 127382-14-3; **6**, 127382-15-4; **7**, 127382-16-5; **8**, 127382-17-6; **9**, 127382-18-7; **10**, 127399-02-4; **11**, 92119-15-8; **12**, 127382-19-8; **13a**, 26385-00-2; **13b**, 26385-01-3.

- [1] J. J. Gajewski, C. J. Gavender, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1057.
- [2] A. G. Griesbeck, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 4981; *Synthesis* 1990, 144.
- [3] T.-L. Ho, *Carbocycle Construction in Terpene Synthesis*, VCH, Weinheim 1988.
- [4] K. Antczak, J. F. Kingston, A. G. Fallis, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2077; *Can. J. Chem.* 62 (1984) 2451.
- [5] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, G. Liang, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 661. Das dort angegebene ^1H -NMR Spektrum ist nicht korrekt. Die Fulvenringprotonen erscheinen bei 6.40 (mc, 3H) und 6.65 (mc, 1H) (200 MHz, CDCl_3).
- [6] K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1849.
- [7] Isomerenverhältnisse aus ^1H - und ^{13}C -NMR-Integration; NMR-Daten von **6**: ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.92$ (d, 3H, $J = 0.8$ Hz), 2.20 (m, 2H), 2.53 (m, 2H), 2.98 (br. s, 2H), 5.8 (m, 1H), 5.95–6.05 (m, 2H). ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.9$ (q), 23.4 (t), 40.2 (t), 122.1 (d), 123.5 (d), 125.6 (d), 137.2 (s), 143.1 (s), 143.6 (s).
- [8] M. F. Semmelhack, H. N. Weller, J. S. Foos, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 292.
- [9] Zur Kristallstrukturanalyse von **9**: farblose Plättchen mit einem Molekül Aceton pro **9**, aus Aceton kristallisiert. Triklin, Raumgruppe P_1 , 3323 gemessene Reflexe, 2939 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ für die Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerung verwendet. Gitterkonstanten: $a = 1004.9(6)$, $b = 1291.3(7)$, $c = 797.7(4)$ pm, $\alpha = 101.25(5)$, $\beta = 96.31(5)$, $\gamma = 95.37(5)$ °, $Z = 2$; $R = 0.071$, $R_w = 0.076$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54327, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] $\text{Fp} = 253\text{--}256^\circ\text{C}$ (Zers.): ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.81$ (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 2.02 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 2.07 (s, 3H), 2.25 (mc, 2H), 2.93 (m, 2H), 3.00 (s, 3H), 3.04 (s, 3H), 4.71 (s, 1H), 5.30 (s, 1H),

5.42 (s, 1H). ^{13}C -NMR (50 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 15.9$ (q), 23.2 (t), 24.8 (t), 25.4 (q), 25.9 (q), 39.6 (t), 54.9 (d), 58.7 (d), 62.7 (d), 65.8 (s), 131.4 (s), 135.5 (s), 154.4 (s), 154.6 (s), 158.2 (s), 158.8 (s).

- [11] Diese ausgeprägte Stereoselektivität konnte auch bei der entsprechenden Reaktion mit einem Euro[3,4-*b*]furan festgestellt werden: W. Eberbach, H. Fritz, N. Laber, *Angew. Chem.* 100 (1988) 599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 568.
- [12] F. K. Brown, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1971.
- [13] H. Meier, A. Pauli, P. Kochhan, *Synthesis* 1987, 573.
- [14] Wir danken Herrn Dr. Markus Dörr (Sandoz AG, Basel) für die Durchführung der MNDO-Rechnungen [15].
- [15] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4907.
- [16] H. Meier, A. Pauli, H. Kolhorn, P. Kochhan, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1607.
- [17] Definiert als das Isomer mit der niedrigsten Bildungswärme bei 25°C in der Gasphase, nach S. A. Godleski, P. von R. Schleyer, E. Osawa, W. T. Wipke, *Prog. Phys. Org. Chem.* 13 (1981) 63.
- [18] Das entsprechende Dihydroinden mit Fulvenstruktur hat mit $\Delta H_f = 36.8 \text{ cal mol}^{-1}$ eine beachtlich höhere Bildungswärme als die Isomere **A**, **B** und **C**.
- [19] H. M. R. Hoffmann, O. Koch, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 2939.
- [20] G. Zimmermann, M. Remmler, B. Ondruschka, F. D. Kopinke, B. Olk, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1855.

Ein metallorganischer, oberflächenorientierter Ansatz zur Steuerung der Porenöffnungsgröße von Zeolithen: durch Aufpfropfen von Dineopentylmagnesium modifizierter Mordenit **

Von Albert Théolier, Emmanuel Custodero, Agnès Choplin, Jean-Marie Basset* und Francis Raatz

Formselektivität ist eine der wichtigsten Eigenschaften von Zeolithen bei ihrer Anwendung als Katalysatoren oder Adsorbentien^[1]. Diese Eigenschaft ist unter anderem von der jeweiligen Porengröße und/oder der Größe der Porenöffnungen abhängig. Für spezielle Anwendungen bei der Adsorption und der Synthese von Feinchemikalien sind definierte Porendurchmesser auf der Schnittfläche erforderlich. Diese sind durch direkte Synthese nicht zugänglich. Ein Ansatz, dieses Problem zu umgehen, besteht darin, die jeweilige Porenöffnung von Zeolithen nach der Synthese zu modifizieren. Durch Abscheidung von Alkoxy silanen aus der Gasphase (CVD-Verfahren, chemical vapor deposition)^[2–9] und einen abschließenden Brennschritt erhält man auf der Außenoberfläche des Zeoliths eine Siliciumschicht. Die so hergestellte Deckschicht ist jedoch heterogen, da manche Poren vollständig verstopft sind, während andere nicht verändert werden^[10, 11].

Ein anderer Weg zur Steuerung der Formselektivität könnte in der chemischen Aufpfropfung eines sperrigen Organometallkomplexes an der Außenoberfläche eines Zeoliths – am besten direkt an den Poreneingängen – bestehen. Die sterische Hinderung durch die Organometalleinheit könnte dann über die Größe des organischen Teils leicht modifiziert werden. Wir berichten hier über das unseres Wissens erste Beispiel für dieses Verfahren; wir haben die Adsorptionseigenschaften eines Mordenits über die Reaktion von Dineopentylmagnesium MgNp_2 mit seinen äußeren OH-Gruppen modifiziert^[12].

Diese Oberflächenreaktion wurde unter Sublimation (Methode A)^[13] oder in flüssiger Phase durchgeführt (Methode

[*] Dr. J.-M. Basset, A. Théolier, E. Custodero, Dr. A. Choplin
Institut de Recherches sur la Catalyse
2 Avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex (Frankreich)

Dr. F. Raatz
Institut Français du Pétrole
1-4 Avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur gefördert (Vertrag Nr. 86B0777).

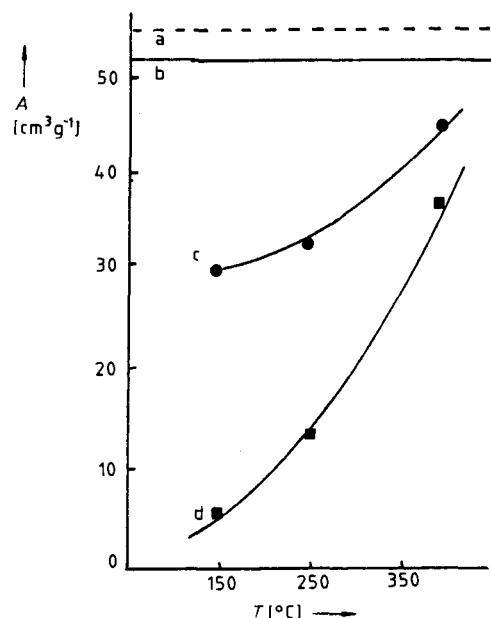
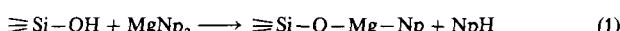


Abb. 1. Adsorptionsvermögen A von H-Mordenit (a, b) und MgNp-H-Mordenit (c, d) als Funktion der Behandlungstemperatur T für Hexan (a, c) und Isooctan (b, d).

B)^[14]. Um die Oberflächenreaktion von MgNp₂ mit Mordenit zu charakterisieren, wurden Vorversuche mit bei 400 °C im Vakuum behandeltem Siliciumdioxid (SiO₂₍₄₀₀₎) durchge-

führt. Anhand von IR-Daten^[15], volumetrischen Messungen^[16], Elementaranalysen^[17] und ¹³C-MAS-NMR-Daten konnte gezeigt werden, daß die Reaktion nach Gleichung (1) abläuft.



Die Neopentylgruppe zeigt zwei getrennte ¹³C-NMR-Signale bei $\delta = 31.82$ (CH₃) und 28.51 (CH₂). Die an die Oberfläche gebundene Spezies ist thermisch^[18] stabil, wie für Verbindungen des Typs Mg(R)(OR) zu erwarten ist^[19]. Die v(CH)-Banden verschwinden erst oberhalb von 300 °C völlig.

Die Reaktion von MgNp₂ mit dem Mordenit wurde in situ IR-spektroskopisch verfolgt: Aufsublimieren von MgNp₂ auf Mordenit führt zum Verschwinden der für Oberflächen-SiOH-Gruppen charakteristischen Bande bei $\tilde{\nu} = 3745 \text{ cm}^{-1}$ und zum Auftreten schwächer, für v(CH₃)-Schwingungen typischer Banden bei 2955 und 2869 cm⁻¹. Ähnliches beobachtet man unter vergleichbaren Bedingungen bei Siliciumdioxid. Die Magnesiummenge, die mit den beiden Methoden (A oder B) aufgepfropft werden kann, übersteigt niemals 0.2 Gew.-%. Wie beim Siliciumdioxid ist die aufgepfropfte Organometalleinheit bis ca. 200 °C stabil; oberhalb dieser Temperatur zersetzt sie sich in Neopentan und eine nicht identifizierte Magnesiumspezies.

Obwohl es keinen direkten Hinweis darauf gibt, daß Di-neopentylmagnesium ausschließlich an der Außenoberfläche des Mordenits aufgepfropft wird, sprechen mehrere Beobachtungen für diese Hypothese: Daß die Menge des aufgepfropften Magnesiums nie größer als 0.2 Gew.-% ist, stimmt mit der Zahl der auf der Außenoberfläche verfügbaren OH-Gruppen gut überein^[20]. Der van-der-Waals-Radius von solvatisiertem MgNp₂ (MgNp₂ · 2Et₂O) ist größer als der Mordenit-Poreneingang (6.7 × 7.0 Å). Folglich sollte bei Methode B der Komplex nur schwer in das Poresystem eindringen können. Der van-der-Waals-Radius von nicht solvatisiertem MgNp₂ in der Gasphase ist etwa so groß wie der des Poreneingangs. Die Tatsache, daß beide Methoden zu ähnlichen Ergebnissen (z. B. bei Magnesiumgehalt und Adsorptionsdaten) führen, läßt jedoch darauf schließen, daß MgNp₂ vor allem mit der Außenoberfläche des Zeoliths reagiert.

Die Adsorptionseigenschaften der MgNp-modifizierten Mordenite sind nach einer Pulschromatographiemethode gemessen worden^[21]. Die so für *n*-Hexan (kinetischer Durchmesser $\sigma = 4.2 \text{ \AA}$) und Isooctan ($\sigma = 6.3 \text{ \AA}$) bestimmten Adsorptionskapazitäten sind in Abbildung 1 als Funktion der Behandlungstemperatur des Mg-Mordenits dargestellt. Zwei Punkte sollten betont werden: 1) Die Aufpfropfung der Organometalleinheit verringert die Adsorptionskapazität des Mordenits für Hexan um den Faktor 2 und unterdrückt die Adsorption von Isooctan fast völlig; 2) mit steigender Behandlungstemperatur des modifizierten Mordenits nimmt diese Selektivität gegenüber *n*-Hexan ab und verschwindet schließlich oberhalb 400 °C. Dieses Phänomen hängt mit der thermischen Stabilität der aufgepfropften Organometalleinheit zusammen.

Die genannten Ergebnisse zeigen, daß die Aufpfropfung einer Organometallverbindung auf die Außenoberfläche von Mordenit tatsächlich ein Weg ist, um die Formselektivität von Zeolithen zu steuern.

Ein Computermodell^[22] der Wechselwirkung von MgNp₂ mit den auf der Außenoberfläche von Mordenit verfügbaren SiOH-Gruppen zeigt, daß die Aufpfropfung einer MgNp-Einheit auf die (001)-Fläche prinzipiell auf zwei Arten möglich ist – über nur ein Oberflächen-O-Atom [es ergibt sich ($\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{MgNp}$) oder über zwei O-Atome: einen 1e-Donor

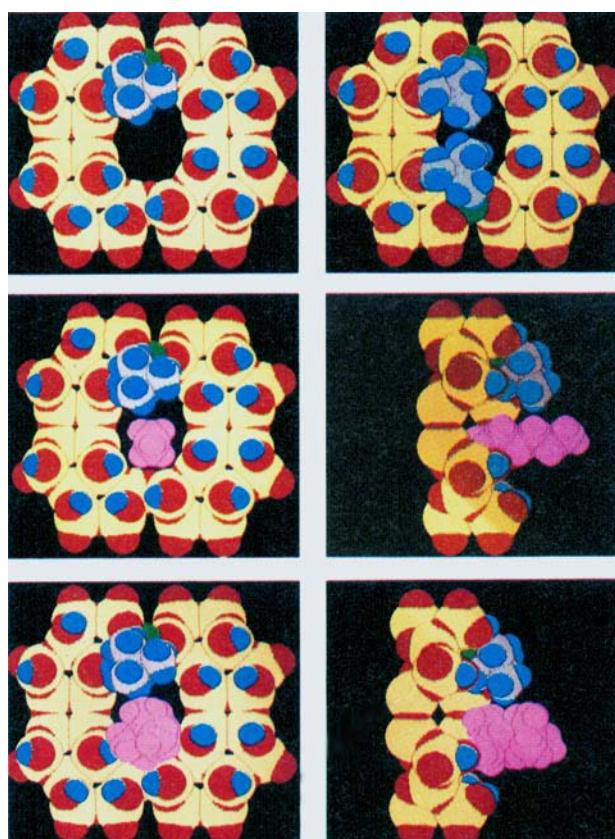


Abb. 2. Mit dem Computer erhaltene Darstellungen von modifiziertem Mordenit. Von oben nach unten: eine mögliche Aufpfropfungsstelle für -MgNp am Poreneingang von Mordenit (links) und sterische Überladung am Poreneingang bei Aufpfropfung von zwei -MgNp-Einheiten (rechts); freier Durchtritt von *n*-Hexan, wenn nur eine -MgNp-Einheit aufgepfropft ist (Vorder- und Seitenansicht); sterische Barriere für Isooctan (Vorder- und Seitenansicht). Rot: Sauerstoff, gelb: Silicium, grün: Magnesium, grau: Kohlenstoff, blau: Wasserstoff, rosa: Gastmolekül. Die Atome sind mit ihren van-der-Waals-Radien gezeigt.

(\equiv Si-O) und einen 2e-Donor (benachbartes \equiv Si-OH, kann das Mg-Atom koordinieren) [es ergibt sich (\equiv Si-O)(\equiv Si-OH)MgNp] (Abb. 2). Auf den (010)- und (100)-Flächen sind nur 1e-Donoren vorhanden, die zu (\equiv Si-O)MgNp führen. Wenn bereits eine MgNp-Einheit aufgepropft ist, könnte die Reaktion eines zweiten MgNp₂-Moleküls in der unmittelbaren Nachbarschaft aus sterischen Gründen erschwert sein. Auf jeden Fall können in der Nachbarschaft einer Porenöffnung nicht mehr als zwei MgNp-Einheiten aufgepropft werden (Abb. 2). Das Computermodell weist auch darauf hin, daß nur ein kleiner Teil der aufgepropften MgNp-Gruppen die Porenöffnungsweite und damit die Selektivität der Adsorptionseigenschaften wirksam steuert. Wenn nur eine MgNp-Gruppe pro Porenöffnung aufgepropft wird, kann man sich leicht vorstellen, wie derart modifizierter Mordenit zwischen *n*-Hexan und Isooctan differenziert (Abb. 2): Im Fall des Isooctans scheint es zahlreiche kurze Kontaktabstände zwischen dem Kohlenwasserstoff und dem Organometallrest zu geben, im Fall des *n*-Hexans jedoch keine oder nur sehr wenige. Werden zwei MgNp-Gruppen pro Porenöffnung aufgepropft, kann kein Kohlenwasserstoff in das Poresystem eindringen (Abb. 2), was mit dem erniedrigten Adsorptionsvermögen für *n*-Hexan in Einklang ist.

Diese Voruntersuchung zeigt, daß es möglich sein sollte, formselektive Systeme für bestimmte Anwendungen zu entwerfen, wenn man einen leicht erhältlichen Zeolith mit Organometallkomplexen umsetzt, deren Raumanspruch präzise abgestimmt ist. Gegenwärtig werden Untersuchungen zur vollständigen Charakterisierung dieser neuen Feststoffe (genaue Lokalisation des metallorganischen Restes) durchgeführt. Darüber hinaus sollen andere Zeolith/Komplex-Kombinationen untersucht werden. Die mit diesem Ansatz erhaltenen Substanzen könnten als Adsorbentien oder Katalysatoren bei niedriger Temperatur Verwendung finden. Davor abgesehen könnten sukzessive Reaktionen (wie Hydrolyse, Komplexaufpfropfung ...) zu einem Schicht-um-Schicht-Aufbau einer Oxideckschicht auf dem Zeolith führen. Derartige Feststoffe könnten auch bei höheren Temperaturen katalytisch wirksam sein.

Eingegangen am 15. Februar 1990 [Z 3799]

- [1] N. Y. Chen, W. E. Garwood, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 28 (1986) 185.
- [2] H. Olson, P. G. Rodewald, US-A 4 379 761 (1983), Mobil Oil Co.
- [3] P. G. Rodewald, US-A 4 465 886, 4 477 583 (1984), Mobil Oil Co.
- [4] P. T. Allen, B. M. Drinkard, E. H. Hunger, US-A 3 724 170 (1973), Mobil Oil Co.
- [5] I. A. Cody, US-A 4 451 572 (1983), EXXON Research.
- [6] M. Niwa, H. Ito, S. Kato, T. Hattori, Y. Murakami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 819; *Proc. Int. Congr. Catal.* 8th (1984) 701.
- [7] M. Niwa, S. Kato, T. Hattori, Y. Murakami, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 80 (1984) 3135.
- [8] Y. Murakami, A. Furuta, H. Ito, S. Okada, JP-B 60 187 317, 60 187 318, 60 187 319 (1985).
- [9] M. Niwa, K. Yamazaki, Y. Murakami, *Chem. Lett.* 1989, 441.
- [10] M. Niwa, C. V. Hidalgo, T. Hattori, Y. Murakami, *Proc. Int. Zeolite Conf.* 7th (1986) 297.
- [11] M. Niwa, Y. Kawashima, T. Hibino, Y. Murakami, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 84 (1988) 4327.
- [12] MgNp₂ wurde aus NpBr und Mg hergestellt (R. R. Schrock, G. D. Feldmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3360). Die Mordenite (großporig, von Norton, Si/Al = 6.5. und Toyosoda, Si/Al = 10.2) wurden in Na- oder H-Form verwendet; sie wurden unter Vakuum vorbehandelt (400 °C, 16 h), um jegliche Wasserspuren zu entfernen. Diethylether wurde vor Verwendung destilliert. Alle Versuche wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Wasser mit Standard-Schlenkrohren oder der Zerschlagventil-Technik durchgeführt.
- [13] Methode A: MgNp₂ wird auf den auf 150 °C erwärmten Zeolith aufsublimiert (150 °C, 10⁻⁴ mm Hg); auf der Zeolithoberfläche physisorbiert. Überschuß des Komplexes wird durch 4 h Evakuieren bei der gleichen Temperatur entfernt.
- [14] Methode B: 1 g Zeolith wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 50 mg Komplex in 10 mL Ether in Kontakt gebracht. Nach ca. 30 min wird

die Lösung mit einer Spritze entfernt und der Feststoff zweimal mit je 10 mL Ether gewaschen; dann wird bei Raumtemperatur 6 h evakuiert.

- [15] Die Reaktion von MgNp₂ mit Siliciumdioxid (bei 400 °C vorbehandelt) führt zum vollständigen Verbrauch der Si-OH-Gruppen (Verschwinden der Bande bei $\tilde{\nu}$ = 3745 cm⁻¹) und zum Auftreten von ν (C-H)-Banden bei $\tilde{\nu}$ = 2955 und 2869 cm⁻¹, die der aufgepropften Neopentyleinheit zuzuordnen sind.
- [16] Die Reaktion von MgNp₂ mit Siliciumdioxid₄₀₀ führt zur Entwicklung von 1 mol NpH pro mol Mg.
- [17] Das Mg/C-Verhältnis nach dem Aufpropfen beträgt 1/5, wie man es für -MgNp auf einer Oberfläche erwartet.
- [18] Der aufgepropfte Organometallrest zerstellt sich oberhalb von 200 °C, wobei hauptsächlich Neopantan und Spuren von Methan gebildet werden.
- [19] E. C. Ashby, G. F. Willard, A. B. Goel, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1221.
- [20] Die Zahl der Oberflächen-SiOH-Gruppen, die auf den (100)- und (010)-Flächen für das Aufpropfen von MgNp zur Verfügung stehen, beträgt etwa 2 pro Elementarzelle und Ebene. Diese beiden Ebenen bilden den größten Teil der Außenoberfläche von 27 m² g⁻¹. Daher kann man auf eine Höchstmenge von ca. 0.15 Gew.-% Mg schließen.
- [21] Der modifizierte Zeolith wird *in situ* hergestellt oder in eine Chromatographie-Säule überführt. Seine Adsorptionskapazität für einen bestimmten Kohlenwasserstoff korreliert mit der Zahl der Pulse, die auf die Säule eingespritzt werden müssen, um am Auslauf ein konstantes Signal zu erhalten. Der Druck des Kohlenwasserstoffes (gesteuert vom durchperlenden Argonstrom) wurde von uns so gewählt, daß $p/p_0 = 1$.
- [22] Die Computermodelle wurden unter Verwendung von ALCHEMY (TRIPOS Assoc.) erstellt. Kristallographische Parameter von Mordenit: W. M. Meier, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 115 (1961) 439. Die Bindungsängen und -winkel der MgNp-Einheit wurden der Elektronenbeugungsuntersuchung von MgNp entnommen (E. C. Ashby, L. Fernholz, A. Haaland, R. Seip, R. S. Smith, *Acta Chem. Scand.* A34 (1980) 213). Als Mg-O-Abstand wurde 1.98 Å gewählt (Durchschnittswert).

Ein paramagnetischer μ -Methylenkomplex mit kurzer Cr^{III}-Cr^{III}-Bindung **

Von Seok Kyun Noh, Robert A. Heintz, Christoph Janiak, Shawn C. Sendlinger und Klaus H. Theopold*

μ -Methylenkomplexe^[1] mit ungepaarten Elektronen sind selten^[2], und solche mit Chrom sind bisher unbekannt. Im Zuge unserer Untersuchungen über die Reaktivität von paramagnetischen Alkylchrom(III)-Verbindungen^[3] haben wir jetzt eine ungewöhnliche Substanz erhalten, in der eine Methylenbrücke und zwei Methylbrücken eine Cr-Cr-Bindung flankieren. Dieser Komplex liefert das erste Beispiel für eine Metall-Metall-Bindung zwischen zwei Cr^{III}-Ionen in einem flächenverbrückten Bioktaeder^[4].

Wir haben vor kurzem über die Darstellung des methylverbrückten Zweikernkomplexes [Cp*(CH₃)Cr(μ -CH₃)]₂ 1 (Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl) berichtet^[3g]. Diese elektronenarme Verbindung zerfällt in Lösung bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von ca. 4.5 h. Experimente mit einer Töpler-Pumpe und gaschromatographische Untersuchungen zeigten, daß in dieser Reaktion 0.92 Moläquivalente Methan gebildet werden. Im ¹H-NMR-Spektrum wurde die Cp*-Resonanz von 1 (δ = 0.56 in C₆D₆) durch ein neues Signal bei δ = 3.0 ersetzt. Kristallisation des metallorganischen Produktes aus Hexan bei -30 °C lieferte analysenreines [{Cp*Cr(μ -CH₃)₂(μ -CH₂)} 2 in 45% Ausbeute (Schema 1)^[5]. Diese intramolekulare C-H-Aktivie-

[*] Prof. Dr. K. H. Theopold [+], Dr. S. K. Noh, R. A. Heintz, Dr. C. Janiak, Dr. S. C. Sendlinger
Department of Chemistry, Baker Laboratory
Cornell University, Ithaca, NY 14853 (USA)

[+] Neue Adresse:

Department of Chemistry and Biochemistry
University of Delaware, Newark, DE 19716 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-8820354) und vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (NATO-Stipendium für C. J.) gefördert.