

len Fällen hat sich die katalytische Reduktion zur Bildung des Pyrrols am besten bewährt. Nach Filtration des Katalysators und Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer konnte ein schon relativ reines Rohprodukt erhalten werden.

Diese neuartige Pyrrolsynthese ermöglicht die direkte, regioselektive Herstellung unstabilisierter Alkylpyrrole. Die Synthesestrategie folgt dem von *Shemin* vorgeschlagenen Mechanismus der Biosynthese des Porphobilinogens. Die enzymatische Synthese des Pyrrols **5** aus einem Molekül Lävulinsäure und einem Molekül  $\delta$ -Aminolävulinsäure ist beschrieben<sup>[10]</sup>. Unsere nicht-enzymatische Synthese des Pyrrols **4a** ist deshalb eine biomimetische Reaktion.

### Typische Arbeitsvorschrift

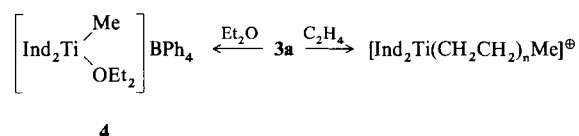
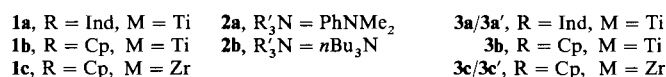
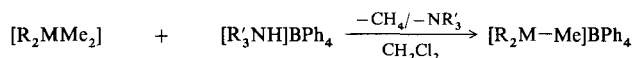
**Aldolprodukt 3:** Zu einer Lösung von 2.17 g (0.01 mol) des Azidacetals **2a** in 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden unter starkem Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  8.8 mL (0.08 mol)  $\text{TiCl}_4$  in zwei Portionen gegeben ( $\text{N}_2$ -Atmosphäre). Anschließend wird eine Lösung von 2.43 g (0.012 mol) Silylenolether **1a** in 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  langsam so zugegeben, daß die Temperatur  $-70^\circ\text{C}$  nicht überschreitet. Die rotbraun gefärbte Suspension wird 10 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 100 mL Eiswasser gegeben. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird mit  $3 \times 50$  mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $2 \times 50$  mL gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach dem Abdestillieren des Hydrolyseproduktes Methylävlävinat ( $40^\circ\text{C}$ ,  $10^{-3}$  Torr) werden 2.58 g eines Rohproduktes mit der folgenden Zusammensetzung erhalten: Aldolprodukt **3a** als Diastereomergemisch (71 %); zwei Eliminierungsprodukte (4 %); 5-Azidävlävinäuremethylester (9 %, Ausbeuten bezogen auf **2a**).

Eingegangen am 26. Februar 1990 [Z 3819]

Synthese von kationischen, durch Donorliganden stabilisierten Titankomplexen beschrieben<sup>[2]</sup> und konnten an Modellverbindungen zeigen, welcher Reaktionsweg ungesättigten Substraten für Einschleibungsreaktionen in die Titan-Alkyl-Bindung offensteht<sup>[3]</sup>. Von anderer Seite wurde berichtet, daß sowohl kationische Alkylkomplexe in Gegenwart schwach koordinierender Liganden wie THF<sup>[4]</sup> als auch basenfreie zwitter-ionische Verbindungen wie  $[\text{Cp}_2\text{-Zr-C}_6\text{H}_4\text{BPh}_3]$  in der Lage sind, Ethylen ohne Zusatz von Alkylaluminium-Verbindungen zu polymerisieren, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur<sup>[5]</sup>. Dadurch wird die katalytische Aktivität kationischer Alkylverbindungen zwar nahegelegt, Informationen über die Struktur solcher Verbindungen bei Bedingungen, unter denen Polymerisationskatalyse beobachtet wird, liegen bisher aber nicht vor. Wir berichten jetzt über die Darstellung einiger kationischer Alkyltitan- und -zirconium-Verbindungen in Lösung sowie über die direkte Beobachtung der Insertion von Ethylen in die Ti-CH<sub>3</sub>-Bindung.

Versetzt man eine Dichlormethanolösung von Bis(indenyl)dimethyltitan **1a** mit einem Äquivalent Dimethylanilinium-tetraphenylborat **2a**, so erhält man Methan und eine dunkelbraune Lösung des Kations  $[\text{Ind}_2\text{TiMe}]^{\oplus}$  von **3a** (Schema 1). Die Reaktion läßt sich durch Hochfeld-NMR-Spektroskopie bequem verfolgen (siehe *Experimentelles*). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal der Methylgruppe der Ausgangsverbindung **1a** ( $\delta = -0.94$ ) wird durch ein Singulett bei  $\delta = -0.15$  ersetzt; das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal der Methylgruppe von **3a** liegt mit  $\delta = 70.8$  innerhalb des für kationische Alkyltitan-Verbindungen zu erwartenden Bereichs<sup>[2b]</sup>.

- [1] R. B. Frydman, B. Frydman, A. Valasinas in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins*, Vol. VI, Academic Press, New York 1979, S. 1–123.
- [2] F. J. Leeper, *Nat. Prod. Rep.* 6 (1989) 171–203.
- [3] a) G. F. Barnard, R. Itoh, L. Hohberger, D. Shemin, *J. Biol. Chem.* 252 (1977) 8965–8974; b) P. M. Jordan, J. S. Seehra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 240.
- [4] R. J. Sundberg in C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 331.
- [5] T. Mukaiyama, *Angew. Chem.* 89 (1977) 858–866; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 817–825.
- [6] a) S. G. Wilkinson in J. F. Stoddart (Hrsg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford 1979, S. 624; b) M. O. Forster, H. E. Fierz, *J. Chem. Soc.* 93 (1908) 669–678.
- [7] R. D. Miller, D. R. McKean, *Synthesis* 1979, 730–732.
- [8] a) G. M. Rubottom, R. C. Mott, D. S. Krueger, *Synth. Commun.* 7 (1977) 327–332; b) A. Itoh, K. Oshima, H. Yamamoto, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 2050–2054.
- [9] E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* 88 (1988) 298–368.
- [10] D. L. Nandi, D. Shemin, *J. Biol. Chem.* 243 (1968) 1236–1242.



**Schema 1.** Ind = Indenyl, Cp = Cyclopentadienyl.

Entsprechend werden das tieforange  $[\text{Cp}_2\text{TiMe}]\text{BPh}_4$  **3b** und das hellgelbe  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]\text{BPh}_4$  **3c** in Dichlormethan aus **1b** bzw. **1c** und  $[\text{PhNMe}_2\text{H}]\text{BPh}_4$  **2a** erhalten. Die Reaktionen von **1a** und **1c** mit  $[\text{nBu}_3\text{NH}]\text{BPh}_4$  **2b** ergeben in analoger Weise **3a'** bzw. **3c'**. Bei Zusatz von Diethylether zu Lösungen von **3a** bildet sich  $[\text{Ind}_2\text{TiMe}(\text{Et}_2\text{O})]\text{BPh}_4$  **4** in Form kaum löslicher, feiner schwarzer Kristalle, während Acetonitril mit **3b** das bekannte Addukt  $[\text{Cp}_2\text{TiMe}(\text{NCMe})]\text{BPh}_4$  <sup>[2b]</sup> ergibt.

Für die Komplexkationen sind die Strukturen A–E (Schema 2) denkbar. Gegen die trigonal-planare Koordination A spricht die beobachtete Inäquivalenz der Protonen H-1 und H-3 des Indenyl-Fünfrings in **3a**; die Signalstruktur ähnelt der isolierbarer pseudo-tetraedrischer Komplexe des Typs  $[\text{Ind}_2\text{TiMe}(\text{L})]^\oplus$  [2b]. Ein Vergleich der C-H-Kopplungskonstanten der Methylgruppe in **3a** ( $J = 128.7$  Hz) und im nicht-agostischen  $[\text{Ind}_2\text{TiMe}_2]$  ( $J = 125.2$  Hz) schließt eine agostische Wechselwirkung wie in **B** zwar nicht zwingend aus, macht sie aber wenig wahrscheinlich; neutrale und zu **3b** isoelektronische Scandiumkomplexe haben ebenfalls keinen eindeutigen Hinweis für einen agostischen Methyl-liganden erbracht [6].

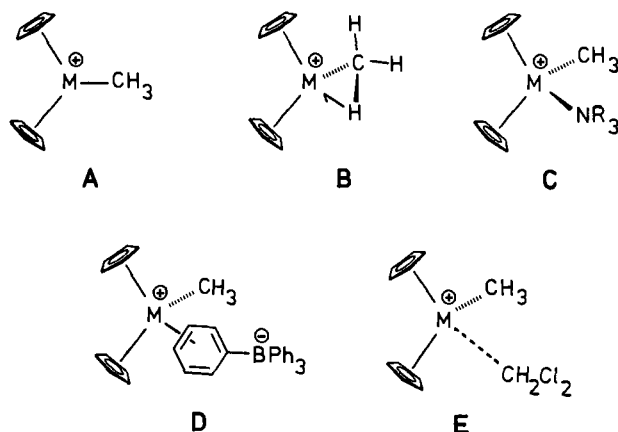
## Darstellung, Struktur und Olefinpolymerisationsaktivität basenfreier kationischer 14-Elektronen-Alkyltitan- und -zirkoniumkomplexe\*\*

Von *Manfred Bochmann\**, *Andrew J. Jaggar*  
und *Julian C. Nicholls*

Mehrere Befunde stützen die Annahme, daß kationische Alkylkomplexe vom Typ  $[\text{Cp}_2\text{M-R}]^{\oplus}$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) als die katalytisch aktiven Zentren in der homogenen Ziegler-Natta-Polymerisation anzusehen sind<sup>[1]</sup>. Wir haben kürzlich die

[\*] Dr. M. Bochmann, A. J. Jaggar, Dr. J. C. Nicholls  
School of Chemical Sciences  
University of East Anglia  
Norwich NR4 7TJ (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council gefördert. Wir danken Dr. J. A. Daniels (ICI Wilton) für Gelpermeationschromatographie-Messungen.



Schema 2.

Man kann erwarten, daß Lewis-acide kationische Metallzentren, wie man sie in **3a**–**3c** findet, zu Wechselwirkungen mit dem Anion  $\text{BPh}_4^-$  tendieren. Aus  $[\text{PhNMe}_2\text{H}]\text{BPh}_4^-$  **2a** dargestellte Lösungen von **3a**–**3c** zeigen im Arenbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums ein recht kompliziertes Signalmuster. In Dichlormethanolösungen von  $[\text{PhNMe}_2\text{H}]\text{BPh}_4^-$  **2a** werden die chemischen Verschiebungen des Anions stark durch das Kation beeinflusst, wahrscheinlich aufgrund von Ionenpaarbildung, während freies Tetraphenylborat, wie es in  $[\text{nBu}_3\text{NH}]\text{BPh}_4^-$  **2b** vorliegt, klar getrennte Signale für die *para*-, *meta*- und *ortho*-Protonen ergibt<sup>[7]</sup>. Lösungen von **3a**–**3c** zeigen bei  $-40^\circ\text{C}$  sowohl assoziierte als auch freie  $\text{BPh}_4^-$ -Ionen im Verhältnis von 3:1 bis 3:2. Daneben liegt freies Dimethylanilin vor; ein Addukt von Typ C wird nicht gefunden. Ferner gibt es selbst bei tiefer Temperatur keinen Hinweis darauf, daß einer der Phenylringe des  $\text{BPh}_4^-$ -Ions an ein Metallzentrum gebunden ist oder sich in seiner chemischen Umgebung von den anderen drei Phenylgruppen unterscheidet (vgl. D). Im Gegensatz dazu haben wir kürzlich einen  $\eta^6\text{-BPh}_4^-$ -Komplex eines Trialkylzirconium-Kations isoliert,  $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BPh}_3)]^{[8]}$ . Nach diesen Beobachtungen haben die basenfreien Kationen von **3** eine pseudo-tetraedrische und wahrscheinlich solvensstabilisierte Struktur des Typs E<sup>[9]</sup>.

Bei den aus  $[\text{nBu}_3\text{NH}]\text{BPh}_4^-$  **2b** und **1** gebildeten Titan- und Zirkonium-Kationen liegt nur freies  $\text{BPh}_4^-$  vor; Ionenpaar-Bildung tritt nicht ein. Wegen der Basizität von  $\text{nBu}_3\text{N}$  ist die Bildung labiler Aminkomplexe vom Typ C anzunehmen. Im Einklang damit ist bei den mit **2b** hergestellten Komplexen **3a'** und **3c'** die Polymerisationsaktivität für Ethylen auf etwa 20 % der Aktivität von **3a** und **3c** reduziert.

Leitet man in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen von **3a** bei  $-40^\circ\text{C}$  ca. 5 Äquivalente Ethylen ein, so reduziert dies die Intensität des  $\text{Ti-CH}_3$ -Signals bei  $\delta = -0.15$ ; gleichzeitig erscheinen neue Alkylsignale bei  $\delta = 0.7, 0.9$  und  $1.2$ . Die Signale verstärken sich bei weiterer Ethylenzugabe, bis man einen Niederschlag von Polyethylen beobachtet<sup>[12]</sup>. Das  $\text{Ti-CH}_3$ -Signal verschwindet während der Anfangsphase des Kettenaufbaus nur unvollkommen; anscheinend verläuft die erste Ethyleninsertion langsamer als die nachfolgenden Polymerisations-schritte<sup>[13]</sup>.

Lösungen von **3a** polymerisieren Ethylen unter Normaldruck bei  $+10$  bis  $-60^\circ\text{C}$ , mit einem Aktivitätsmaximum bei etwa  $-20^\circ\text{C}$  und einem deutlichen Abfall oberhalb von  $+15^\circ\text{C}$ . Die hohe anfängliche Polymerisationsrate sinkt nach 10 bis 15 min auf ein niedrigeres, relativ stabiles Niveau. Die Molekülmassenverteilung des Polyethylens sinkt mit der Polymerisationstemperatur von  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.5$  bei  $+10^\circ\text{C}$  auf 2.0 bei  $-40^\circ\text{C}$ ; eine enge Verteilung ist typisch für chemisch homogene aktive Zentren. Methylen-Seitenket-

ten und ungesättigte Endgruppen sind den IR-Spektren heißgepresster Filme zufolge nicht vorhanden<sup>[14]</sup>. Unter gleichen Bedingungen ist die katalytische Aktivität von **3b** und **3c** geringer als die von **3a**. Von den drei Katalysatoren zeigt der Zirkoniumkomplex **3c** die größte thermische Stabilität; zwar ist er anfänglich weniger aktiv als **3a**, wird aber auch weniger schnell deaktiviert. Propen wird von **3a** bei  $0^\circ\text{C}$  mit geringerer Aktivität polymerisiert. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen an konformativ beweglichen und bei vergleichbaren Temperaturen aktiven Katalysatoren<sup>[15]</sup> hat das gebildete Polypropylen ataktische Struktur.

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter gereinigtem Argon durchgeführt.

Reaktionen mit  $[\text{PhNMe}_2\text{H}]\text{BPh}_4^-$  **2a**: Für NMR-Experimente wurden 37 mg (0.084 mmol)  $[\text{PhNMe}_2\text{H}]\text{BPh}_4^-$  **2a** in 0.3 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Eine Lösung von 26.5 mg (0.086 mmol)  $[\text{Ind}_2\text{TiMe}_2]$  **1a** in 0.3 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurde injiziert, das Röhrchen abgeschmolzen und die Probe auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt. Bei  $-60^\circ\text{C}$  begann die Lösung, sich dunkel zu färben; nach 10–15 min bei  $0^\circ\text{C}$  war die Bildung von **3a** vollständig. Proben von **3b** und **3c** wurden auf ähnliche Weise hergestellt. In allen Fällen wurde Methanentwicklung beobachtet ( $\delta = 0.22$ ).

**3a**:  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.15$  (s, 3H, Ti-Me), 5.98 (dd, unvollständig aufgelöst, 1H, Indenyl-H-1), 5.78 (t, 1H, Indenyl-H-2,  $J = 3.3$  Hz), 6.21 (dd, unvollständig aufgelöst, 1H, Indenyl-H-3), 7.2–7.8 (Indenyl-H-4–H-7, nicht aufgelöst); assoziiertes  $\text{BPh}_4^-$ : 7.63 („d“, *ortho*-H), 7.51 („t“, *meta*-H), 7.56 („t“, *para*-H); freies  $\text{BPh}_4^-$ : 7.21 (nicht aufgelöst, *ortho*-H), 7.07 („t“, *meta*-H), 6.93 („t“, *para*-H); freies Dimethylanilin: 2.92 (s, N-Me), 6.71 („d“, *ortho*-H), 7.22 („t“, *meta*-H), 6.68 („t“, *para*-H).  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 70.8$  (Ti-Me,  $J(\text{C-H})$  128.7 Hz). In einigen Proben wurde ein zweiter, nicht näher identifizierter Titankomplex gefunden, charakterisiert durch NMR-Signale bei  $\delta = -0.19$  (Ti-Me), 5.94, 6.01 und 6.35 (Indenyl); diese Spezies nimmt an Polymerisationsreaktionen nicht teil. **3b**:  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.26$  (s, 3H, Ti-Me), 6.28 (s, 10H, Cp). **3c**:  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.26$  (s, 3H, Ti-Me), 6.28 (s, 10H, Cp). **3c'**:  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.27$  (s, 3H, Zr-Me), 6.25 (s, 10H, Cp). Die Werte für freies und assoziiertes  $\text{BPh}_4^-$  und für Dimethylanilin in Lösungen von **3b** und **3c** entsprechen denen für **3a**.

**4**: Eine Lösung von 0.37 g (1.2 mmol)  $[\text{Ind}_2\text{TiMe}_2]$  **1a** in 5 mL Toluol wurde bei  $-70^\circ\text{C}$  in eine Suspension von 0.441 g  $[\text{PhNMe}_2\text{H}]\text{BPh}_4^-$  **2a** in 20 mL Dichlormethan-Diethylether (1:1) injiziert. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur fiel schwarzes, feinkristallines **4** aus, das abfiltriert, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{O}$  gewaschen und getrocknet wurde (0.2 g, 0.29 mmol, 29%). Akzeptable Elementaranalyse.  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6\text{N}$ ):  $\delta = 0.23$  (s, 3H, Ti-Me), 1.09 (t, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.36 (q, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.38 (m, 2H, Indenyl), 6.51 (m, 4H, Indenyl), 7.2 (m, 20H, Indenyl,  $\text{BPh}_4^-$ ), 8.08 (m, breit, 8H,  $\text{BPh}_4^-$ ).

Reaktionen mit  $[\text{nBu}_3\text{NH}]\text{BPh}_4^-$  **2b**: Darstellung wie für  $[\text{PhNMe}_2\text{H}]\text{BPh}_4^-$  **2a** beschrieben. **3a'**:  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.15$  (Ti-Me), 5.99 (dd, unvollständig aufgelöst, 1H, Indenyl-H-1), 5.79 (t, 1H, Indenyl-H-2,  $J = 3.3$  Hz), 6.22 (dd, unvollständig aufgelöst, 1H, Indenyl-H-3), 7.3–7.7 (m, Indenyl-H-4–H-7);  $\text{BPh}_4^-$ : 7.41 (nicht aufgelöst, *ortho*-H), 7.08 („t“, *meta*-H), 6.93 („t“, *para*-H);  $\text{nBu}_3\text{N}$ :  $\delta = 0.89, 0.94, 1.18, 2.11, 2.43$ .

**3c'**:  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.27$  (s, 3H, Zr-Me), 6.24 (s, 10H, Cp); die Werte für  $\text{BPh}_4^-$  und  $\text{nBu}_3\text{N}$  sind mit den unter **3a'** aufgeführten fast identisch.

Allgemeine Arbeitsweise für Polymerisationen: 0.240 g (0.544 mmol)  $[\text{PhNMe}_2\text{H}]\text{BPh}_4^-$  **2a** wurden in 30 mL Dichlormethan suspendiert und auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Injektion von 3.05 mL einer 0.18 M Lösung von  $[\text{Ind}_2\text{TiMe}_2]$  **1a** in Toluol (0.549 mmol) unter schnellem Rühren wurde ein Strom gereinigten Ethylens durch den Kolben geleitet. Nach 2 h wurde die Reaktion durch Zugabe von 10 mL Methanol beendet. 3.25 g Polyethylen wurden isoliert ( $\bar{M}_n$ , bezogen auf NBS1475-Standard: 16,000;  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.0$ ).

Eingegangen am 5. März 1990 [Z 3824]

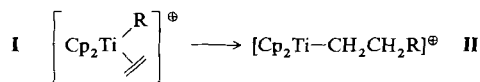
CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 49596-02-3; **1b**, 1271-66-5; **1c**, 12636-72-5; **2a**, 118573-45-8; **2b**, 64167-39-1; **3a**, 127686-08-2; **3b**, 127686-09-3; **3c**, 127686-10-6; **4**, 127686-12-8;  $[\text{Cp}_2\text{TiMe}(\text{NCMe})]\text{BPh}_4^-$ , 109630-95-7;  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 74-85-1.

[1] a) F. S. Dyachkowski, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *J. Polym. Sci. Part C* 16 (1967) 2333; b) J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7219; c) P. G. Gassman, M. R. Callstrom, *ibid.* 109 (1987) 7875; d) C. A. Jolly, D. S. Marynick, *ibid.* 111 (1989) 7968.

[2] a) M. Bochmann, L. M. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1610; b) M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, R. L. Short, *Organometallics* 6 (1987) 2556; M. Bochmann, A. J. Jaggar, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Polyhedron* 8 (1989) 1838.

- [3] M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Organometallics* 7 (1988) 1148.
- [4] a) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willet, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7410; b) R. F. Jordan, R. E. LaPointe, C. S. Bajgur, S. F. Echols, R. Willet, *ibid.* 109 (1987) 4111; c) R. Taube, L. Krukowka, *J. Organomet. Chem.* 347 (1988) C9.
- [5] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2728.
- [6] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 203.
- [7] [PhNMe<sub>2</sub>H]BPh<sub>4</sub> **2a**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): Kation: δ = 2.92 (N-Me), 6.87 („d“, ortho-H, J ≈ 8 Hz), 7.26 („t“, meta-H), 6.83 („t“, para-H); Anion: δ = 7.61 („d“, ortho-H, J ≈ 8 Hz), 7.46 („t“, meta-H), 7.55 („t“, para-H). [nBuNH]BPh<sub>4</sub> **2b**: δ = 0.89, 1.10, 1.17, 2.13 (N-Bu), 7.44 (nicht aufgelöst, ortho-H), 7.09 („t“, meta-H), 6.95 („t“, para-H, J ≈ 7.3 Hz).
- [8] M. Bochmann, G. Karger, A. J. Jaggard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [9] Die Koordination von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an Lewis-acide Metallzentren ist z. B. für [CpM(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)PF<sub>6</sub>] [10] und [Pd(μ-O<sup>-</sup>TeF<sub>5</sub>)<sub>4</sub>][Ag(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [11] bekannt.
- [10] W. Beck, K. Schlöter, *Z. Naturforsch.* 33 B (1978) 1214.
- [11] T. D. Newbound, M. R. Colman, M. M. Miller, G. P. Wulfsberg, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3762.
- [12] Komplexe mit koordiniertem Ethen als Vorstufe zur Insertion in die Ti-C-σ-Bindung (I → II) wurden nicht gefunden. In Abwesenheit von d-Elektronen können Metalle der 4. Nebengruppe π-Komplexe durch Rückbindung nicht stabilisieren; es ist daher unwahrscheinlich, daß solche Spezies eine nachweisbare Lebensdauer besitzen. Für eine theoretische Behandlung des Ethen-Insertionsschritts siehe [1 d]. Die Anwesenheit von d-Elektronen führt in frühen Übergangsmetallen wegen Rückbindung mit hohem Energiegewinn zu einer hohen Insertionsbarriere: O. Eisenstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6148; *ibid.* 103 (1981) 4308.



- [13] Diese Beobachtung stimmt überein mit früheren Ergebnissen an einem Cp<sub>2</sub>TiMeCl/AlMeCl<sub>2</sub>-Katalysatorsystem, bei dem nur ein Teil der verfügbaren Ti-Me-Bindungen am Kettenaufbau teilnahm: G. Fink, W. Fenzl, R. Mynott, *Z. Naturforsch.* 40 B (1985) 158.
- [14] J. Haslam, H. A. Willis, D. C. M. Squirrel: *Identification and Analysis of Plastics*, 2. Aufl., Heyden, London 1980.
- [15] W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.* 145/146 (1986) 149. Im Gegensatz dazu ergibt das thermisch labile Cp<sub>2</sub>TiPh<sub>2</sub>/Methylaluminoxan-System unterhalb -45 °C isotaktisches Polypropylen: J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355.

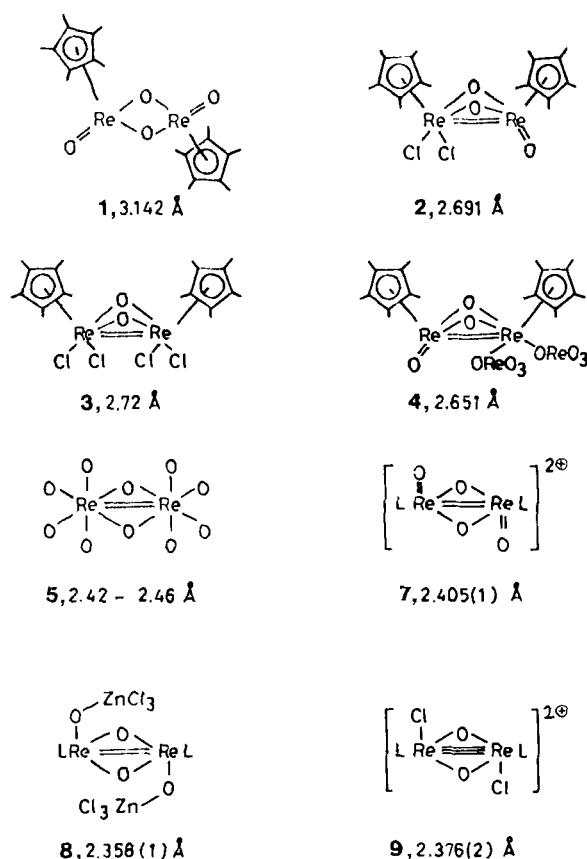
## Die Re-Re-Bindung in zweikernigen Di-μ-oxorheniumkomplexen mit dem Liganden 1,4,7-Triazacyclononan\*\*

Von Georg Böhm, Karl Wieghardt\*, Bernhard Nuber und Johannes Weiss

Professor Wolfgang Kirmse zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Entwicklung unserer Vorstellungen über Metall-Metall-Mehrfachbindungen in zweikernigen Komplexen haben Rheniumverbindungen eine herausragende Rolle gespielt<sup>[1]</sup>. So ist das [Re<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>-Ion das Lehrbuchbeispiel für eine ungestützte M-M-Vierfachbindung (Re-Re 2.24 Å)<sup>[2]</sup>. In zweikernigen Komplexen mit verbrückenden Liganden ist

die Identifizierung einer M-M-Bindung problematisch – vor allem, wenn die formale Bindungsordnung klein ist. M-M-Doppelbindungen sind bisher nur wenige charakterisiert worden<sup>[1]</sup>. Rhenium(v) hat eine d<sup>2</sup>-Elektronenkonfiguration und ist daher zur Bildung von M-M-Doppelbindungen prädestiniert. In den vergangenen Jahren haben Herrmann et al. eine Serie zweikerniger Re<sup>V</sup>-Verbindungen synthetisiert und strukturell charakterisiert<sup>[3]</sup>. Dabei wurde eine ungewöhnliche Variationsbreite des Re-Re-Abstandes in Komplexen mit dem Strukturelement [Re<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>]<sup>6+</sup> beobachtet: **1**<sup>[3a]</sup> hat ein planares Re<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gerüst und keine Re-Re-Bindung, während **2**, **3** und **4** ein gefaltetes Re<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gerüst mit einer Re-Re-Doppelbindung aufweisen<sup>[3]</sup> (Schema 1). In den Strukturen von Nd<sub>4</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>11</sub><sup>[4a]</sup> und La<sub>6</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>18</sub><sup>[4b]</sup> im Kristall wurden kantenverknüpfte dimere Einheiten **5** mit Re<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gerüst und den bisher kürzesten Re<sup>V</sup>-Re<sup>V</sup>-Abständen von 2.42 bzw. 2.46 Å gefunden. Zweikernige Koordinationsverbindungen des Typs **5** waren bisher unbekannt.



Schema 1. Strukturformeln der Verbindungen 1–5 und 7–9 mit Angabe der Re-Re-Abstände.

Wir haben in den letzten Jahren wiederholt auf die strukturelle und chemische Verwandtschaft der Organometallfragmente CpM und Cp\*M (Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>, Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub><sup>-</sup>) mit dem klassischen, isoelektronischen Fragment LM hingewiesen, in dem L das cyclische Triamin 1,4,7-Triazacyclononan (oder dessen N-trimethyliertes Derivat) ist. So kann z. B. das Kation [LReO<sub>3</sub>]<sup>+</sup><sup>[5]</sup> ganz analog zu [Cp\*ReO<sub>3</sub>]<sup>+</sup><sup>[6]</sup> durch oxidative Decarbonylierung des entsprechenden Carbonylkomplexes (hier [LRe(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup><sup>[7]</sup>) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hergestellt werden. Wir haben nun zwei zweikernige Analoga zu Herrmanns Verbindungen 1–4 synthetisiert und ihre Strukturen röntgenographisch bestimmt.

[\*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. G. Böhm  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität  
Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum  
Dr. B. Nuber, Prof. Dr. J. Weiss  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.