

Experimentelles

2: Unter Ar werden bei 70 °C innerhalb von 15 h Lösungen von 3.3 g (9 mmol) 1 in 250 mL wasserfreiem DMF und 2.14 g (6 mmol) 4 in 250 mL DMF synchron zu 8 g CsCO₃ in 1.2 L DMF getropft. Danach wird weitere 15 h bei 70 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird mit CHCl₃ extrahiert und durch Chromatographie an Kieselgel (Eluens: CH₂Cl₂/MeOH, 10:1) gereinigt (*R*_f-Wert: 0.63); Fp = 282–285 °C; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TFA): δ = 5.38 (s, 12 H), 7.35 (d, 12 H, ³J = 9 Hz), 7.63 (s, 6 H), 8.08 (d, 12 H, ³J = 9 Hz), 8.37 (s, 6 H), 8.5 (d, 6 H, ³J = 8 Hz), 9.07 (d, 6 H, ³J = 8 Hz); FAB-MS (Matrix: m-Nitrobenzylalkohol): *m/z* 1321 (*M*⁺ + H). Die extreme Schwerlöslichkeit von 2 in reinem CDCl₃ ermöglichte nur die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums unbefriedigender Qualität; man erkennt jedoch deutlich, daß die Verschiebung der OCH₂-Protonen gegenüber der Messung in CDCl₃/TFA unverändert ist (δ = 5.39). Die aromatischen Protonen absorbieren bei δ = 7.17–8.33.

3: Darstellung analog zu der von 2. Das Produkt wird nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluens: CH₂Cl₂/MeOH, 40:1) erhalten (*R*_f-Wert: 0.27); Fp = 263 °C; ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.2 (t, 12 H, ³J = 5 Hz), 4.26 (t, 12 H, ³J = 5 Hz), 7.06 (d, 12 H, ³J = 9 Hz), 7.55 (s, 6 H), 7.82 (d, 6 H, ³J = 8 Hz), 8.04 (d, 6 H, ³J = 8 Hz), 8.26 (d, 12 H, ³J = 9 Hz); FAB-MS (Matrix: Dithioerythritol/Dithiothreitol + 2 n HCl): *m/z* 1283 (100%, (*M*⁺ + H)), 1256 (17%).

15–17: Zu 132 mg (0.1 mmol) 2 in 20 mL entgastem DMF werden unter Rühren in Ar-Atmosphäre 95 mg (0.3 mmol) [Cu(CH₃CN)₄]BF₄[6] in 15 mL entgastem CH₃CN gegeben. Die Lösung färbt sich rotbraun. Man läßt 10 min Rühren und gibt dann kontinuierlich innerhalb 1 h 0.3 mmol des Phenanthrolin-Gastes, gelöst in 15 mL entgastem CH₂Cl₂, zu. Nach 3 h wird zur Trockne eingedampft, in CH₂Cl₂ aufgenommen, durch préparative Schichtchromatographie (PSC) gereinigt (Eluens: CH₂Cl₂/Methanol, 10:1) und aus CH₂Cl₂/Benzol umkristallisiert. [**15**(BF₄)₃]·3H₂O: Fp = 302–303 °C; [**16**(BF₄)₃]·3H₂O: Fp = 285–287 °C.

11a, 13a, 14a: Darstellung analog zu der von 12a[3 b]. Die Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-λ⁶-Spektrophotometer, die Lumineszenzspektren mit einem Perkin-Elmer-650-40-Spektrofluorimeter aufgenommen. Die Emissionslebensdauern wurden mit einem Edinburg-Photonenzähler gemessen. Die Quantenausbeuten wurden mit [Os(bpy)₃]²⁺ als Standard bestimmt (φ = 5 · 10⁻³ in CH₃CN bei Raumtemperatur [7]).

Eingegangen am 4. Juni 1991 [Z 4676]

CAS-Registry-Nummern:

- 1, 88498-43-5; 2, 136034-17-8; 3, 136059-97-7; 4, 18226-42-1; 5, 555-77-1; 11, 116287-98-0; 11a, 136059-96-6; 12, 484-11-7; 13, 4733-39-5; 13a, 111290-82-5; 14a, 128039-68-9; 15, 136088-30-7; 16, 136088-32-9; 17, 136088-34-1.

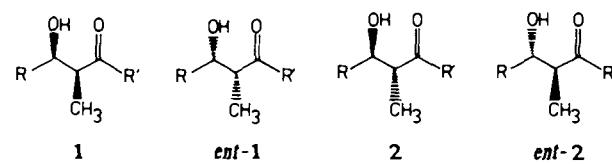
- [1] a) S. Grammenudi, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1119; b) F. Ebmeyer, F. Vögtle, *ibid.* 101 (1989) 95 bzw. 28 (1989) 79; c) J. de Mendoza, E. Mesa, J.-C. Rodriguez-Ubis, P. Vasquez, F. Vögtle, P.-M. Windscheif, K. Rissanen, J. M. Lehn, D. Lilienbaum, R. Ziessel, *ibid.* 103 (1991) 1365 bzw. 30 (1991) Nr. 10; d) F. Ebmeyer, F. Vögtle in *Bioorganic Chemistry Frontiers*, Vol. 1 Springer, Berlin 1990, S. 145.
- [2] a) J.-C. Rodriguez-Ubis, B. Alpha, D. Planchel, J. M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 2264; b) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89.
- [3] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5091; b) C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, J. P. Kintzinger, P. Maltese, *Nouv. J. Chim.* 8 (1984) 573; c) C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 513; d) J. C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, C. Hemmert, A. K. Khemiss, D. Mitchell, J. P. Sauvage, J. Weiss, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 8002; e) J. P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* 23 (1990) 319.
- [4] a) F. Vögtle, M. Zuber, R. G. Lichtenthaler, *Chem. Ber.* 106 (1973) 717; b) K. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 914; c) H. Stetter, W. Böckmann, *Chem. Ber.* 84 (1951) 834; d) B. Dung, F. Vögtle, *J. Inclusion Phenom.* 6 (1988) 429; e) N. Sendhoff, W. Kißener, F. Vögtle, S. Franken, H. Puff, *Chem. Ber.* 121 (1988) 2179.
- [5] a) A. K. Ichinaga, J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 4290; b) A. K. I. Gushurst, D. R. McMillin, C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *ibid.* 28 (1989) 4070; c) R. M. Everly, R. Ziessel, R. Sulfert, D. R. McMillin, *ibid.* 30 (1991) 559; d) R. M. Everly, D. R. McMillin, *Photochem. Photobiol.* 50 (1989) 711; e) N. Armaroli, V. Balzani, L. DeCola, J. P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, J. M. Kern, unveröffentlicht; f) N. Armaroli, V. Balzani, F. Barigelli, L. DeCola, J. P. Sauvage, C. Hemmert, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4033; g) Übersicht: V. Balzani, F. Scandola: *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester 1991.
- [6] H. Meerwein, V. Hederich, K. Wunderlich, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* 291 (1958) 541.
- [7] E. M. Kober, J. V. Caspar, R. S. Lumpkin, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 3722.

Anti- und diastereofacial-selective Aldolareaktionen mit (*R*)-(2-Siloxy-1,2,2-triphenylethyl)propionat **

Von Manfred Braun* und Hubert Sacha

Professor Leonhard Birköfer zum 80. Geburtstag gewidmet

Für die gezielte Synthese der *syn*-β-Hydroxycarbonylverbindungen 1 und *ent*-1 stehen heute hocheffiziente Varianten der Aldolareaktion zur Verfügung, deren Ausgangsverbindungen größtenteils chirale Propionamide sind. Dagegen sind *anti*-selektive Aldolareaktionen, die auf der Addition chiraler Propionsäureester an Aldehyde basieren, teils aufgrund mangelnder einfacher Diastereoselektivität (*anti*-2 versus *syn*-1), teils aufgrund unzureichender diastereofacialer Selektivität (2 versus *ent*-2) als problematisch bekannt^[1]. In neuerer Zeit wurden in Ansätzen effektivere Enolate und Silylketenacetale als Ausgangsverbindungen entwickelt, die aber aufgrund teilweise schwer zugänglicher chiraler Auxiliare nicht leicht verfügbar sind^[2]. Wir berichten hier erstmals über



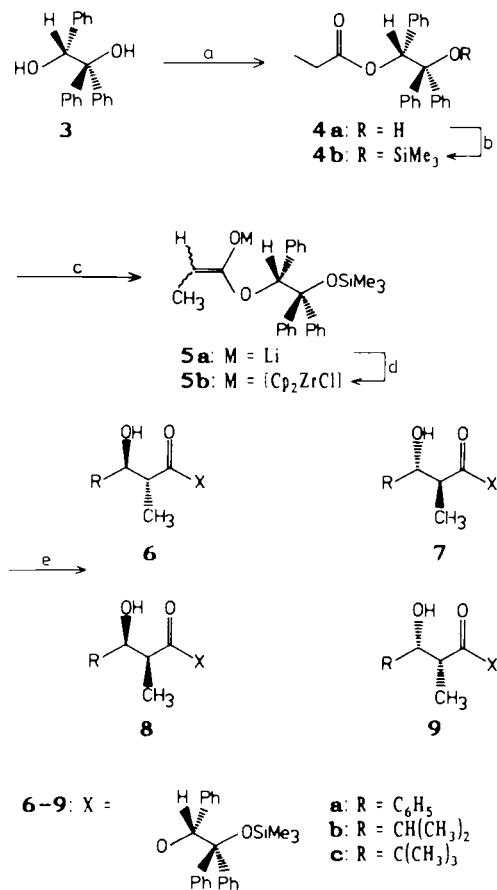
anti- und diastereofacial-selective Aldoladditionen des Propionsäureesters 4b, dessen chiraler Baustein Triphenylglycol in beiden enantiomeren Formen (3 und *ent*-3) leicht zu erhalten ist und sich als Acetat bereits vielfach bewährt hat^[3].

Die Veresterung des *R*-Diols 3 mit Propionylchlorid erfolgt erwartungsgemäß ausschließlich an der sekundären Hydroxygruppe und führt zum Propionat 4a, das sich durch *O*-Silylierung^[4] in den Propionsäureester 4b (90% Gesamtausbeute) umwandeln läßt (Schema 1, Tabelle 1). Wird das durch Deprotonierung von (2-Siloxy-1,2,2-triphenylethyl)propionat 4b mit Lithiumcyclohexylisopropylamid in situ erzeugte Lithiumenolat 5a mit [Cp₂ZrCl₂] zu 5b ummetalliert, so führt die anschließende Addition an Aldehyde zur überwiegenden Bildung der *anti*-Diastereomere 6/7 (Tabelle 1), deren Anteil am Rohproduktgemisch sich jeweils NMR-spektroskopisch ermitteln läßt (Tabelle 2). Zugleich werden bei dieser Aldoladdition auch hohe diastereofaciale Selektivitäten beobachtet: die Diasteromerenverhältnisse 6:7 liegen zwischen 97:3 und > 98:2.

Die alkalische Hydrolyse des mit Benzaldehyd erhaltenen Adduktgemisches 6a/7a/8a/9a zu Carbonsäure 10a und die anschließende Umsetzung mit Diazomethan führen nach Säulenchromatographischer Reinigung (zur Abtrennung des *syn*-Isomers) zum Methylester 10b (85% Ausb.), der mit 96% ee anfällt. Ein Drehwertvergleich^[5] beweist die (2R,3S)-Konfiguration des Esters 10b, dessen optische Reinheit zusätzlich durch ¹H-NMR-Messungen mit dem Verschiebungssreagens [Eu(hfc)₃]^[6] bestätigt wird. Die LiAlH₄-Reduktion der Rohprodukte 6b/7b/8b/9b und 6c/7c/8c/9c, die durch Addition des Zirconiumenolats 5b an Isobutyraldehyd bzw. Pivalaldehyd entstehen, liefert die Diole 11a bzw. 11b, die nach Säulenchromatographie an Kieselgel (zur Abtrennung von 3 sowie von den jeweiligen *syn*-Isomeren) mit Diastereomerenreinheiten von > 98% de anfallen (chemische Aus-

[*] Prof. Dr. M. Braun, Dipl.-Chem. H. Sacha
Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie von der BASF AG (Chemikalien-spenden) gefördert.



Schema 1. Synthese und Aldoladdition des Propionats **4b**. a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$, CH_2Cl_2 , Pyridin b) 2 Äquiv. Lithiumdiisopropylamid, 3 Äquiv. Me_3SiCl ; 1 M Salzsäure. c) Lithiumcyclohexylisopropylamid, THF. d) $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$, RCHO , THF.

Tabelle 1. Addukte **6/7/8/9** durch Addition des Enolats **5b** an Aldehyde RCHO .

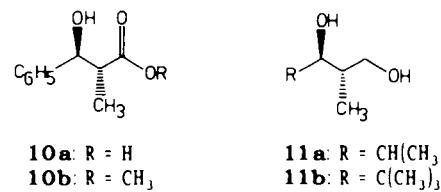
R	Ausb. an 6-9 [a]	6/7/8/9 (<i>anti:syn</i>)	6/7
Ph	a 90	89:11	97.5:2.5
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	b 82	>98:2	97:3
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	c 75	>98:2	>98:2

[a] Rohausbeuten in [%].

Tabelle 2. Physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **4** und **6**.

beuten: 63 bzw. 68%); die Enantiomerenüberschüsse liegen bei 94% bzw. > 97% ee. Die Konfigurationen (*2S,3R*)-2,4-Dimethylpentan-1,3-diol **11a** und (*2S,3S*)-2,4,4-Trimethyl-

pentan-1,3-diol **11b**^[7] ergeben sich durch Drehwertvergleiche^[8]. Die Überprüfung der ee-Werte erfolgt nach Veresterung beider Hydroxygruppen mit dem Mosher-Reagens^[9] durch $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektroskopie.



Während das Zirconiumenolat **5b** des *R*-konfigurierten Propionats **4b** stets mit hoher Bevorzugung die *Si*-Seite der Aldehyde angreift, resultiert die entgegengesetzte Topizität bei Additionen des Silylketenacetals **5** ($\text{M} = \text{SiMe}_3$) unter Mukaiyama-Bedingungen^[10]. Hierbei ist jedoch die diastereofaciale Selektivität geringer als bei der Verwendung des Zirconiumenolats **5b**. Das Lithiumenolat **5a** liefert ebenfalls überwiegend *anti*-Addukte, zeigt jedoch nahezu keine diastereofaciale Selektivität. Die hochstereoselektive *anti*-Addition von **5b**^[11] ist um so erstaunlicher, als bisher verwendete Zirconiumenolate, teilweise unabhängig von ihrer Konfiguration (*E* oder *Z*), *syn*-selektiv reagieren^[12]. Sowohl bei der Hydrolyse zur Carbonsäure **10a** als auch im Zuge der Reduktion zu den Diolen **11** wird das chirale Auxilar Triphenylglycol **3** racemisierungsfrei zurückgewonnen. Ausgehend von **S-3**^[13] ist ein Zugang zu den enantiomeren Produkten möglich.

Experimentelles

6c: Eine aus 0.36 mL (2.1 mmol) Isopropylcyclohexylamin und 2.1 mmol Butyllithium (1.6 M in Hexan) erzeugte Lösung von Lithiumisopropylcyclohexylamid in 10 mL THF wird unter N_2 -Atmosphäre mit 0.84 g (2.0 mmol) **4b** in 10 mL THF versetzt und 90 min bei -105°C bis -78°C gerührt. Nach Abkühlen auf -105°C gibt man 1.84 g (6.3 mmol) $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ in 26 mL THF (auf -78°C vorgekühlt) tropfenweise zu, läßt 2 h bei -60°C röhren, kühl erneut auf -105°C ab und addiert tropfenweise eine Lösung von 0.33 mL (3.0 mmol) 2,2-Dimethylpropanal in 10 mL THF. Nach 1 h bei -100°C und 3 h bei -78°C wird die Lösung nacheinander mit 15 mL 1 M Salzsäure, 10 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung und 40 mL Wasser versetzt, 1 h bei 25°C gerührt und mit Ethylacetat aufgearbeitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 0.76 g (75%) rohes **6c**, das laut 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch mit etwa 1% *7c* und 1% der *syn*-Isomeren **8c/9c** verunreinigt ist.

11b: Das erhaltene Rohprodukt **6c** wird 20 h bei 25°C mit 1.15 g (30.0 mmol) LiAlH_4 in Diethylether behandelt. Nach wäßriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Abtrennung [Kieselgel; Ethylacetat/n-Hexan (3:2)] von **3** ($R_f = 0.38$) werden 0.18 g (80%) **11b** eluiert. $[\alpha]_D^{25} = -5.1$ ($c = 1.78, \text{CHCl}_3$).

Eingegangen am 13. Mai 1991 [Z 4624]

CAS-Registry-Nummern:

3, 95061-46-4; **4a**, 135789-36-5; **4b**, 135789-37-6; **5**, 135822-23-0; **6a**, 135789-38-7; **6b**, 135789-39-8; **6c**, 135789-40-1; **10a**, 36041-79-9; **10b**, 36041-80-2; **11a**, 97906-32-6; **11b**, 105497-75-4; PhCHO, 100-52-7; iPrCHO, 78-84-2; tBuCHO, 630-19-3; Propionylchlorid, 79-03-8.

[1] Übersichten: a) D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, *Top. Stereochem.* 13 (1982) 1; b) C. H. Heathcock in D. J. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3, Part B, Academic, New York 1984, Kap. 2; c) S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1; d) M. Braun in V. Snieckus (Hrsg.): *Advances in Carbanion Chemistry*, JAI Press, Greenwich, CT, USA, im Druck.

[2] G. Helmchen, U. Leikauf, I. Taufer-Knöpfel, *Angew. Chem.* 97 (1985) 874; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 874; S. G. Davies, I. M. Dordor-Hedgecock, P. Warner, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2125; W. Oppolzer, J. Marco-Contelles, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1699; C. Palazzi, L. Colombo, C. Gennari, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1735; S. Masamune, T. Sato, B. M. Kim, T. Wollmann, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8279; M. T. Reetz, E. Rivadeneira, C. Niemeyer, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 3863; E. J. Corey, S. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4976; R. O. Duthaler, P.

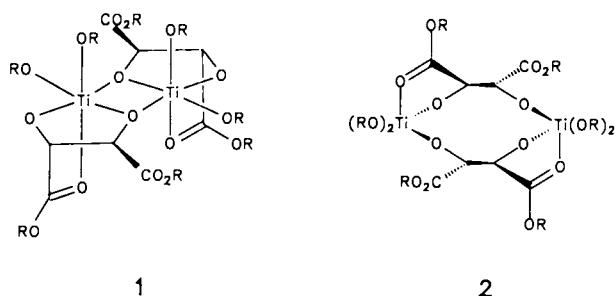
- Herold, S. Wyler-Helfer, M. Riediker, *Helv. Chim. Acta* 73 (1990) 659.
 Kürzlich ist auch die Verwendung chiraler Amide in *anti*-selektiven Aldol-additionen beschrieben worden: A. G. Myers, K. L. Widdowson, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 9672; C. H. Heathcock, H. Danda, M. M. Hansen, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 173.

 - [3] M. Braun, *Angew. Chem.* 99 (1987) 24; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 24 sowie [1d] und dort zit. Lit.; K. Prasad, K.-M. Chen, O. Repic, G. E. Hardtmann, *Tetrahedron Asymmetry* 1 (1990) 703; T. Allmendinger, E. Felder, E. Hungerbühler, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 7301.
 - [4] Dabei bildet sich zunächst das Silylketenacetal **5** ($M = \text{SiMe}_3$), das im Zuge der Aufarbeitung (1N Salzsäure) in den Propionsäureester **4b** übergeht. Unterbleibt die Säurebehandlung, so lässt sich das Silylketenacetal isolieren.
 - [5] C. Gennari, L. Colombo, G. Bertolini, G. Schimperna, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2754.
 - [6] $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$: Tris[3-(2,2,3,3,4,4-heptafluor-1-hydroxybutyriden)-d-camphoroatoeuropium (Aldrich).
 - [7] Formale Konfigurationsumkehr an C-Atom 3, da die *tert*-Butylgruppe in **11b**, anders als der Isopropylrest in **11a**, eine höhere Priorität hat als das Kohlenstoffatom 2.
 - [8] I. Taufer-Knöpfel, *Dissertation*, Universität Würzburg 1986; W. R. Roush, K. Ando, D. B. Powers, A. D. Palkowitz, R. L. Halterman, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6339.
 - [9] J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 2543.
 - [10] Vgl. T. Mukaiyama, *Org. React. (N.Y.)* 28 (1982) 203.
 - [11] Auch bei Reaktion von **5b** mit Acetaldehyd liegt der Anteil des *anti*-konfigurierten Hauptdiastereomers im Rohproduktgemisch bei ca. 95%.
 - [12] Vgl. [1a] und zit. Lit.; T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5807; G. Iwasaki, M. Shibasaki, *ibid.* 28 (1987) 3257. Lediglich im Fall α -disubstituierter Zirconiumolate von Ketonen ist kürzlich *anti*-Selektivität beobachtet worden: S. Yamago, D. Machii, E. Nakamura, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 2098.
 - [13] R. Devant, U. Mahler, M. Braun, *Chem. Ber.* 121 (1988) 397.

Konkurrierendes Auftreten von isomeren (Dialkyltartrato)zirconocen-Dimeren mit Dimetallatricyclus- und zehngliedrigen Dimetallamonocyclus-Gerüsten **

Von Gerhard Erker*, Stefan Dehnicke, Matthias Rump,
Carl Krüger, Stefan Werner und Matthias Nolte

Zweikernige (Dialkyltartrato)titanalkoholate sind Ausgangsstoffe für wichtige enantioselektive Katalysatoren^[1]. Dabei ist offen, ob die katalytisch aktiven Spezies sich nur von dem im Festkörper vorliegenden dimetallatricyclischen Strukturtyp **1** ableiten^[2, 3] oder ob sie mit den isomeren zehngliedrigen Dimetallammonocyclen **2**^[4] im Gleichgewicht stehen. Wir haben Struktur und dynamisches Verhal-

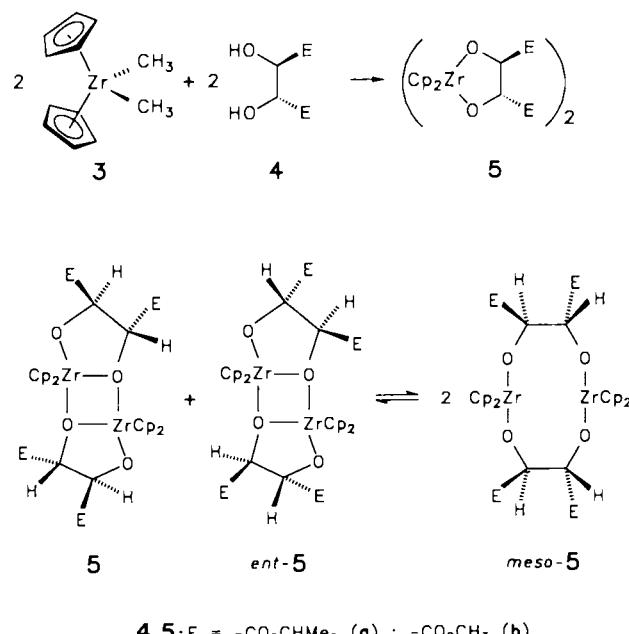


[*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. M. Rump
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, W-4400 Münster

Dr. S. Dehnicke
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg
Prof. Dr. C. Krüger, Dipl.-Chem. S. Werner, Dipl.-Chem. M. Nolte
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, W-4330 Mülheim a.d. Ruhr
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Alfred Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung und dem Bundesminister für Forschung und Technologie gefördert.

ten von (Dialkyltartrato)zirconocenen als katalytisch inaktive Modellsysteme von $1/2$ untersucht und dabei eine überraschende Beobachtung gemacht.

(*2R,3R*)-(+)-Diiisopropyltartrat **4a** reagiert mit Dimethylzirconocen **3** unter Methanabspaltung und Dimerisierung zum Dimetallatricyclus **5a**. Die dimetallatricyclische Struktur wird im Festkörper durch die Kristallstrukturanalyse (Abb. 1) und in Lösung durch Symmetrieeigenschaften



belegt, die sich aus den Tieftemperatur-NMR-Spektren ableiten lassen. So treten beispielsweise im ^1H -NMR-Spektrum (4.7 T) von **5a** bei 233 K in CD_2Cl_2 zwei Signalsätze der Methinprotonen der Isopropoxygruppen bei $\delta = 5.2$ und 4.9 im Verhältnis 1:1 auf; die Gerüst-Methinprotonen (Protonen der $\text{CH}(\text{E})\text{CH}(\text{E})$ -Einheit, E = CO_2CHMe_2) erscheinen als AX-System bei $\delta = 4.67$ und 4.17 ($^3J = 8.3$ Hz). Bei Erhöhung der Meßtemperatur wird paarweise Koaleszenz der Signale der Estergruppe sowie der Gerüst-Methinprotonen beobachtet. Oberhalb der Koaleszenztemperatur von 255 K erscheinen die Gerüst-Methinprotonen als Singulett. Für den zugrundeliegenden Austauschprozeß lässt sich aus den

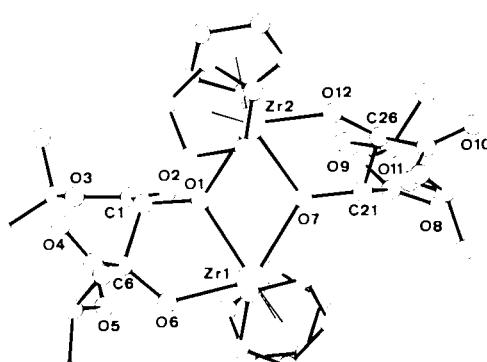


Abb. 1. Struktur des Dimetallatricyclus **5a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Zr1-O1 2.239(5), Zr1-O6 2.066(6), Zr1-O7 2.268(5), Zr2-O1 2.244(6), Zr2-O7 2.258(5), Zr2-O12 2.032(6); C1-O1-Zr2 127.8(5), Zr1-O1-Zr2 113.7(2), Zr1-O1-C1 118.2(5), C21-O7-Zr1 127.2(5), Zr1-O7-Zr2 112.1(2), Zr2-O7-C1 116.8(5); Faltung des zentralen Zr_1O_2 -Vierlings: 157 ; Winkel der Cp-Schwerpunktmöglichkeiten mit Zr1 und Zr2: 122.5 bzw. 121.2.