

Reaktion von (Butadien)zirconocen mit Tris(pentafluorophenyl)boran – ein neuer Weg zur Herstellung Alumoxan-freier Metallocen-Ziegler-Katalysatoren**

Bodo Temme, Gerhard Erker*, Jörn Karl, Heinrich Luftmann, Roland Fröhlich und Sirpa Kotila

Die Bedeutung der Katalysatoren vom Ziegler-Typ auf Basis gewinkelter Metallocene mit Metallen der Gruppe 4 nimmt rasch zu^[1]. Diese Verbindungen werden sich vermutlich zur nächsten Generation industriell einsetzbarer Ziegler-Katalysatoren für die α -Olefin-Polymerisation entwickeln^[2]. Um ein aktives Katalysatorsystem zu erhalten, wird meist der Metallocenkomplex mit einem großen Überschuß an Methylalumoxan behandelt^[3]. Neue Aktivierungsmethoden werden erforscht, und zwar besonders solche, die ohne überstöchiometrische Mengen an Aktivatorkomponenten auskommen, um diese sehr reaktiven C-C-Verknüpfungskatalysatoren weiterzuentwickeln und insbesondere um die Anwendungsbreite dieser Katalysatoren auch auf andere Reaktionen außer den Polymerisationen zu erweitern. Besonders wünschenswert sind Methoden, die gut charakterisierbare aktive Katalysatoren oder deren direkte Vorfächer liefern. Erste Erfolge in dieser Richtung haben Ionenpaa-re vom Typ $\{[\text{Cp}_2\text{M}^+]\}\{\text{BR}_4^-\}$ und verwandte Verbindungen erzielt, die sich durch Umsetzung mit reaktiven α -Olefinen in aktive homogene Ziegler-Katalysatoren umwandeln lassen^[4]. Wir haben jetzt einen Weg gefunden, Metallocen-Borat-Betaine auf sehr einfache Weise herzustellen^[5], bei denen das Kation mit dem inertnen Anion zu einem nach außen neutralen Molekül so verbunden ist, daß die für die katalytische Aktivität wichtige Alkylmetallocen-Kation-Funktion erhalten bleibt. Diese neuen Organometallverbindungen sind neutrale kovalente Moleküle, die α -Olefine ohne die Hilfe zusätzlicher Aktivatoren mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten polymerisieren können.

Wir haben kürzlich gezeigt, daß (Butadien)zirconocen **1a** Aluminiumverbindungen XAlR_2 unter glatter Bildung der Heterodimetallkomplexe **2a** addiert. Diese Verbindungen zeigen dynamisches Verhalten, wobei die Al-X-Bindung reversibel ge-

öffnet wird (niedrige Aktivierungsbarriere)^[6]. Um Komplexe dieses Typs als aktive Metallocen-Betain-Katalysatoren für die α -Olefin-Polymerisation einsetzen zu können, muß ihre Zusammensetzung so gewählt werden, daß der heterolytische Bruch der Zr-X -Bindung derart erleichtert wird, daß er unter den Katalysebedingungen dominiert. Wir haben dies bei dem nachfolgend beschriebenen System durch die Einführung eines schwächer koordinierenden Brückenliganden zum Zirconiumzentrum und durch eine deutlich stärkere elektronische Stabilisierung des negativen Endes des potentiellen Betain-Dipols erreicht.

Die Umsetzung von (Butadien)zirconocen **1a**^[7] mit Tris(pentafluorophenyl)boran in Toluol im Temperaturbereich von -78°C bis Raumtemperatur ergibt das 1:1-Additionsprodukt **3a** in 85% Ausbeute. Die als Feststoff isolierte Verbindung **3a** löst sich gut in Tetrahydrofuran und kann in diesem Lösungsmittel spektroskopisch und durch Folgereaktionen charakterisiert werden. Komplex **3a** läßt sich auch in Toluol oder Benzol handhaben, sollte jedoch in den aromatischen Lösungsmitteln frisch hergestellt werden, da sich festes **3a** nur schlecht in diesen nichtkoordinierenden Solventien löst. Aus Toluol wurden Einkristalle von **3a** für die Kristallstrukturanalyse erhalten. An die Metalloceneinheit in **3a** ist eine verzerrte π -Allylgruppe koordiniert ($\text{Zr-C1 } 2.339(5)$, $\text{Zr-C2 } 2.494(6)$, $\text{Zr-C3 } 2.710(5)$, $\text{C1-C2 } 1.414(9)$, $\text{C2-C3 } 1.342(8)$ Å, $\text{C1-C2-C3 } 123.5(6)^\circ$; Abb. 1), an

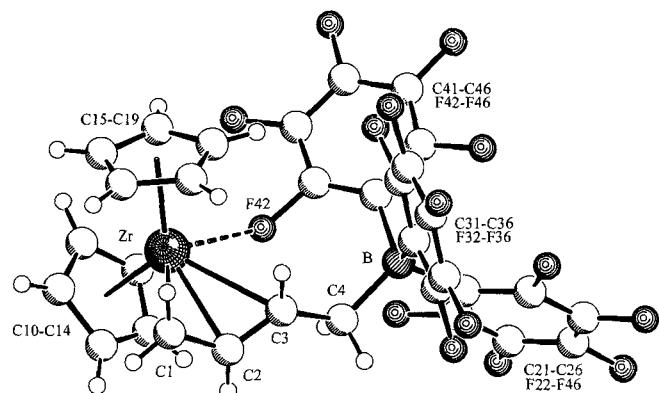
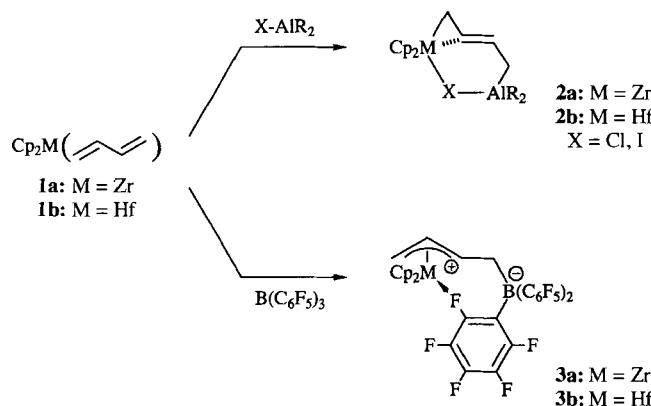


Abb. 1. Molekülstruktur von **3a** im Kristall.

das C4-Atom die $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppe ($\text{C3-C4 } 1.521(8)$, $\text{C4-B } 1.633(9)$ Å). Ein wichtiges Merkmal der Struktur von **3a** ist, daß einer der *ortho*-Fluorosubstituenten, F42, schwach an das Zirconiumatom gebunden ist ($\text{Zr-F42 } 2.423(3)$, $\text{C42-F42 } 1.402(6)$ Å, $\text{C42-F42-Zr } 140.0(3)^\circ$). Durch diese Zirconium-Fluor-Wechselwirkung^[4a, 5c] wird die freie Koordinationsstelle am Zr-Zentrum des Zr-B-Betains **3a** besetzt, so daß eine stabile metallacyclische Komplexverbindung vorliegt.

In Kenntnis der charakteristischen spektroskopischen Daten der Zr-Al-Komplexe **2a** schreiben wir wegen den ähnlichen, sehr typischen NMR-Spektren der neuen Zr-B-Verbindung **3a** auch in Lösung eine metallacyclische Struktur mit verzerrter (π -Allyl)metallocen-Einheit zu [$^{13}\text{C-NMR}$ in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$: $\delta = 52.7$, 123.8 , 131.1 , 28.5 (C1–C4)]. Verbindung **3a** ist chiral und zeigt daher die Signale diastereotoper Cp-Liganden ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.32$, 5.28 in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$). Darüber hinaus weist dieser metallacyclische Zr-B-Komplex dynamisches Verhalten auf: Bei hoher Temperatur tauschen die Protonen $1-\text{H}_{\text{syn}}/\text{H}_{\text{anti}}$ sowie $4-\text{H}/4-\text{H}'$ schnell auf der $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala im aromatischen Lösungsmittel aus ($\Delta G^\ddagger \approx 17.2 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei 350 K ^[8]). Auch das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum von **3a** deutet auf dynamisches Verhalten hin. Erst bei 187 K in einer übersättigten $[\text{D}_8]\text{Toluol}$



* Prof. Dr. G. Erker, Dr. B. Temme, Dipl.-Chem. J. Karl, Dr. H. Luftmann, Dr. R. Fröhlich, Dr. S. Kotila
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster
Telefax: Int. + 251/83-9772
E-mail: erker@uni-muenster.de

** Diese Arbeit wurde von dem Fonds der Chemischen Industrie, der Alfried-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung, dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Hoechst AG gefördert.

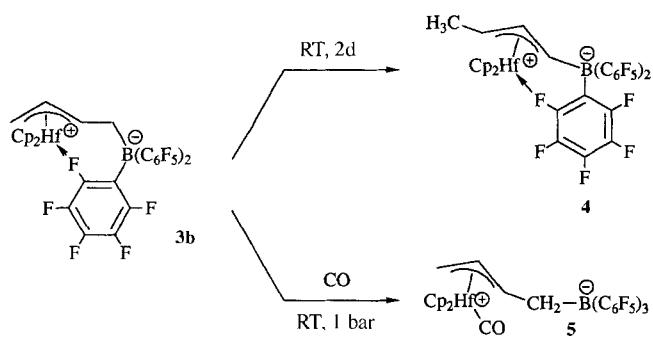
Lösung sind die Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum aufgelöst, das neben den Signalen von drei *para*-Fluor- ($\delta = -158.5, -159.2, -160.9$) und sechs *meta*-Fluorsubstituenten ($\delta = -163.6, -164.7$ (drei überlappende Signale), $-165.1, -165.3$) sechs klar getrennte Resonanzsignale für die *ortho*-Fluorsubstituenten aufweist; fünf von diesen erscheinen im erwarteten Bereich ($\delta = -126.4, -130.6, -131.8, -134.0, -137.5$; externer Standard: CFCl_3), während ein Signal stark hochfeldverschoben ist (-213.2). Diese Beobachtung belegt, daß auch in Lösung ein Fluor substituent der $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Einheit an das stark elektrophile Zirconiumzentrum koordiniert ist^[15c]. Im Gegensatz zum Verhalten in den nichtkoordinierenden aromatischen Lösungsmitteln zeigt **3a** in $[\text{D}_8]\text{Tetrahydrofuran}$ noch bei viel tieferen Temperaturen dynamisches Verhalten. In $[\text{D}_8]\text{THF}$ wurde die Aktivierungsbarriere der formalen Allylinversion aus den ^1H -NMR-Spektren (600 MHz) zu ΔG_{ent} (207 K) $\approx 10.0 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ abgeschätzt. In THF unterscheiden sich zudem die ^{13}C -NMR-Verschiebungen des $\mu\text{-C}_4\text{H}_5$ -Liganden ($\delta = 46.8, 114.2, 147.1, 35.0$) so von denen in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, daß man das Vorliegen einer Verbindung mit koordiniertem THF annehmen muß.

Hält man die entsprechende Hafnium-Bor-Verbindung **3b** für zwei Tage in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei Raumtemperatur, so lagert sie quantitativ zum isomeren Betainkomplex **4** um^[19]. Im koordinieren-

den Solvens THF konnten wir diese Wasserstoff-Verschiebung nicht beobachten^[10]. Mit Kohlenmonoxid entsteht der formal d^0 -konfigurierte (π -Allyl)carbonylhafnium-Komplex **5**, der durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde (Abb. 2)^[11].

Die Eigenschaften von **3a** und der analogen Hafniumverbindung **3b** weisen darauf hin, daß sich die C_6F_5 -Brücke bei diesen Komplexen sehr leicht unter Bildung eines sehr reaktiven ($\mu\text{-C}_4\text{H}_5\text{M-B-Betains öffnet. Erwartungsgemäß wird Ethylen von 3a rasch polymerisiert (die Aktivität }a\text{ beträgt ca. 135 g Polyethylen pro mmol [Zr] · h bei }20^\circ\text{C in verdünnter Toluol-Lösung). Verbindung 3a katalysiert auch die Polymerisation von Propen, wobei in Toluol bei }50^\circ\text{C Polypropylen mit einer Aktivität von ca. 28 g Polymer pro mmol [Zr] · h gebildet wurde. Wie zu erwarten ist die durch 3a katalysierte Polymerisation in flüssigem Propen viel effektiver. Bei einem Polymerisationsexperiment ausgehend von 100 mg (0.36 mmol) (Butadien)zirconocen **1a** und 186 mg (0.36 mmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, aus denen in situ **3a** erzeugt wurde, in 10 L flüssigem Propen wurden bei 70°C (30 bar, 1 h) ca. 800 g Polypropylen (ca. 2.2 kg Polymer pro mmol [Zr] · h) erhalten^[12]. Die gebildeten Polymere haben die typischen Eigenschaften von Polyethylen (Schmp. 126°C) und Polypropylen (ataktisch, relativ niedriges Molekulargewicht), die mit homogenen Ziegler-Katalysatoren, die sich vom Bis(cyclopentadienyl)zirconium-Grundkörper ableiten, hergestellt wurden^[1-3].$

Wegen der chemischen Eigenschaften von **3a** und **3b** muß man annehmen, daß die Fluorbrücke bei der Polymerisation sehr leicht geöffnet wird. Im Falle der Zr-Verbindung entsteht dann eine Betainspezies, **6** oder **7**, mit sehr elektrophilem Zirco-



den Solvens THF konnten wir diese Wasserstoff-Verschiebung nicht beobachten^[10]. Mit Kohlenmonoxid entsteht der formal d^0 -konfigurierte (π -Allyl)carbonylhafnium-Komplex **5**, der durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde (Abb. 2)^[11].

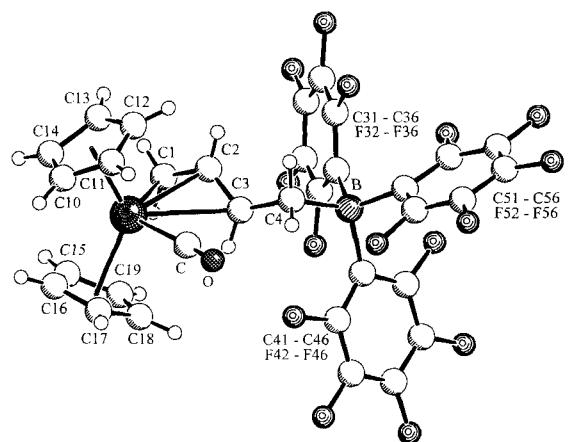
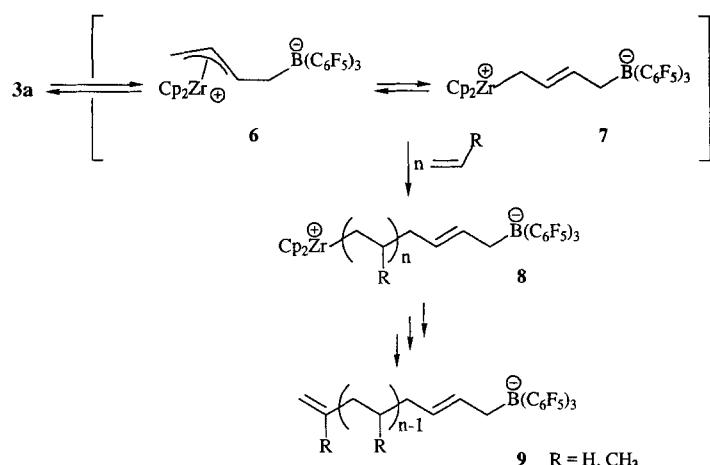


Abb. 2. Molekülstruktur von **5** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Hf-C 2.246(7), C-O 1.109(8), Hf-C1 2.396(5), Hf-C2 2.514(5), Hf-C3 2.742(5), C1-C2 1.399(8), C2-C3 1.369(8), C3-C4 1.497(7), C4-B 1.675(8); Hf-C-O 176.2(6).

niumzentrum, das zur Koordination und Insertion von α -Olefinen in der Lage ist^[13]. Tatsächlich gibt es experimentelle Hinweise für dieses Reaktionsverhalten eines von **3a** abgeleiteten Betains. Wir haben mit Laser-Desorptions-Ionisations-Massenpektrometrie (LDI-MS) versucht^[14], die in der Initiierungsphase gebildeten anionischen Polymere auch in kleiner Menge neben dem „MS-stillen“ neutralen Polypropylen nachzuweisen.

In einer typischen Serie von Experimenten haben wir Propen mit **3a** bei Normaldruck in Toluol bei 40°C polymerisiert und die Reaktionen nach kurzer Zeit (ca. 10 min.) abgebrochen. Das Lösungsmittel wird abgezogen, eine Probe in Tetrahydrofuran gelöst und mit Tetrabutylammoniumbromid versetzt. Die Probe wird ins Massenspektrometer gebracht, in dem das Solvens im Vakuum verdampft. Das Laser-Desorptions-Verfahren liefert aus diesem aufgetragenen Feststoff die Flugzeit-Massenspektren der Anionen (typisches Spektrum in Abb. 3). Neben einigen stärkeren Einzelsignalen (z.B. $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BOH}]^-$ bei m/z 529) erkennt man eine breite Verteilung von Anionen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{propen})_{n-1}(\text{butadien})-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ **9** (z.B. $m/z = 1280$ für $n = 17$). Für das in Abbil-

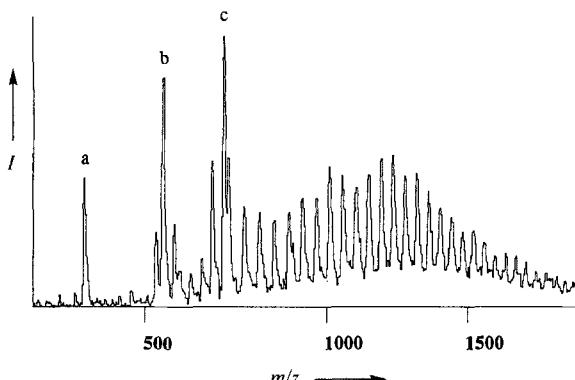


Abb. 3. LDI-TOF-Massenspektrum der Anionen **9** (die Signale a–c stammen von $B(C_6F_5)_3$ -Sekundärprodukten).

dung 3 gezeigte Spektrum wird eine Verteilung von oligomeren Anionen gefunden, für die $n = 5-27$ beträgt. Es wird ein breites Maximum bei Werten um $n \approx 16-18$ beobachtet. Diese Analyse zeigt, daß bei der Polymerisation von Propen mit dem Katalysator **3a** anionische Polymere mit einer Molekulargewichtsverteilung, die typisch für einen solchen konsekutiven Insertionsprozeß ist, entstehen und Boratgruppen enthalten. Diese wurden vermutlich in der Anfangsphase des katalytischen Prozesses aus **6** oder **7** gebildet. Unser Experiment belegt, daß ausgehend von **3a** mit α -Olefinen polymerisierte Katalysatorsysteme entstehen. Dies ist auch deshalb interessant, weil ein kovalent gebundenes α -Olefin-Polymer durch seine bevorzugte Sekundärstruktur im Verlauf des Polymerisationsprozesses den aktiven Teil des Katalysatorsystems vermutlich zunehmend schützen kann. Der Katalyseprozeß ausgehend von **3a** könnte damit einen neuen Weg zu einer dynamischen Stabilisierung aktiver Katalysatoren aufzeigen, die durch die fortschreitende Katalyse selbst betrieben und gefördert wird.

Eingegangen am 1. April 1995 [Z 7857]

Stichworte: Alkene · Polymerisationen · Sandwichkomplexe · Ziegler-Katalysatoren · Zirconiumverbindungen

- [1] W. Kaminsky, K. Külper, H.-H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.
- [2] Übersicht: M. Aulbach, F. Kübler, *Chemie Unserer Zeit* **1994**, *28*, 197; H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- [3] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99, zit. Lit.
- [4] $[(Cp^*\text{ZrR})^+ \cdot \{R_4B\}^-]$ -Ionenpaare und verwandte Verbindungen: a) M. Bochmann, G. Karger, A. J. Jaggar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1038; A. D. Horton, J. H. G. Frijns, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1152; X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1375; C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112; G. G. Hlatky, R. R. Eckman, H. W. Turner, *Organometallics* **1992**, *11*, 1413; C. J. Schaverien, *ibid.* **1992**, *11*, 3476; C. Pellecchia, A. Immirzi, A. Grassi, A. Zambelli, *ibid.* **1993**, *12*, 4473; C. Pellecchia, A. Grassi, A. Immirzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1160; J. J. Eisch, S. I. Pombrik, G.-X. Zheng, *Organometallics* **1993**, *12*, 3856; D. J. Gillis, M. J. Tudoret, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2543; F. Calderazzo, G. Pampaloni, L. Rocchi, U. Englert, *Organometallics* **1994**, *13*, 2592; Übersichtsartikel: M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1181; J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373; b) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015.
- [5] a) Ein anderer Zr-B-Betain-Typ wird beschrieben bei: G. G. Hlatky, H. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728; D. M. Amorose, R. A. Lee, J. L. Petersen, *Organometallics* **1991**, *10*, 2191; b) Kürzlich wurde berichtet, daß die Reaktion von $[Cp^*\text{TaMe}_2(\text{butadien})]$ mit $B(C_6F_5)_3$ in $[D_6]\text{Benzol}$ eine Lösung liefert, die eine geringfügige Polymerisationsaktivität gegenüber Ethy-

- len bei hohem Druck zeigt: K. Mashima, S. Fujikawa, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10990; c) A. R. Siedle, R. A. Newmark, W. M. Lamanna, J. C. Huffman, *Organometallics* **1993**, *12*, 1491.
- [6] G. Erker, R. Noe, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* **1992**, *11*, 4174; G. Erker, R. Noe, D. Wingbermühle, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 805.
- [7] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6344; H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* **1982**, *1*, 388; Zusammenfassung: G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 1.
- [8] M. L. H. Green, L.-L. Wong, A. Sella, *Organometallics* **1992**, *11*, 2660, zit. Lit.
- [9] **3a**: 820 mg (85 %) isoliert aus Toluol, Schmp. 121 °C. $^1\text{H-NMR}$ ($[D_6]\text{THF}$, 229 K): $\delta = 6.20$ (s, 10 H, Cp), 6.05 (m, 1 H, 2-H), 4.78 (m, 1 H, 3-H), 2.83 (m, 2 H, 4-H), 2.06 (m, 2 H, 1-H); $^1\text{H-NMR}$ ($[D_6]\text{Benzol}$, 300 K): $\delta = 5.88$ (m, 1 H, 2-H), 5.32, 5.28 (br. s, je 5 H, Cp), 5.23 (m, 1 H, 3-H), 2.56 (d, $^2J = 18$ Hz, 1 H, 4-H'), 2.25 (dd, $^2J = 18$, $^3J = 6$ Hz, 1 H, 4-H), 1.85 (dd, $^2J = 12$ Hz, $^3J = 5$ Hz, 1-H'), 1.47 (dd, $^2J = 8$, $^3J = 5$ Hz, 1 H, 1-H); $^{11}\text{B-NMR}$ ($[D_6]\text{Benzol}$): $\delta = -14.7$. Daten zur Strukturanalyse von **3a**: $C_{32}\text{H}_{16}\text{BF}_{15}\text{Zr}$, $M = 787.48$, $0.35 \times 0.20 \times 0.10$ mm, $a = 14.930(1)$, $b = 11.213(2)$, $c = 17.248(1)$ Å, $\beta = 97.23(1)$ °, $V = 2864.5(6)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.826$ g cm $^{-3}$, $\mu = 5.1$ cm $^{-1}$, $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71073$ Å, 6001 gemessene Reflexe ($\pm h, + k, + l$), $[\sin \theta / \lambda]_{\text{max}} = 0.62$ Å $^{-1}$, 5806 unabhängige und 3095 beobachtete Reflexe, 442 verfeinerte Parameter, $R = 0.055$, $wR^2 = 0.145$. **3b**: 850 mg (80 %) isoliert. $^1\text{H-NMR}$ ($[D_6]\text{THF}$, 205 K): $\delta = 6.21$ (s, 10 H, Cp), 5.78 (m, 1 H, CH), 4.81 (m, 1 H, CH), 2.61 (m, 2 H, 4-H), 1.80 (m, 2 H, 1-H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[D_6]\text{THF}$): $\delta = 149.0$, 138.6, 137.3, 126.5 (BAR_3), 148.0 ($^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 147$ Hz, CH), 114.7 ($^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 148$ Hz, CH), 110.4 (Cp), 46.8 ($^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 140$ Hz, Allyl-CH $_2$), 35.0 (br., B-CH $_2$); $^{11}\text{B-NMR}$ ($[D_6]\text{THF}$): $\delta = -13.0$, 4; $^1\text{H-NMR}$ ($[D_6]\text{Toluol}$): $\delta = 5.88$ (m, 1 H, CH), 5.43, 5.09 (s, je 5 H, Cp), 5.33 (m, 1 H, CH), 2.98 (m, 1 H, CH), 1.23 (d, 3 H, CH $_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[D_6]\text{Toluol}$): $\delta = 148.9$, 139.0, 137.5 (BAR_3 , ein Signal von Solvensresonanz verdeckt), 150.6 ($^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 145$ Hz, CH), 110.3 (Cp), 102.0 (br., B-CH), 68.5 ($^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 149$ Hz, CH), 18.2 ($^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 128$ Hz, CH $_3$).
- [10] G. Erker, R. Noe, D. Wingbermühle, J. L. Petersen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1213.
- [11] Daten zur Strukturanalyse von **5**: $C_{33}\text{H}_{16}\text{BF}_{15}\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, $M = 980.87$, $0.30 \times 0.20 \times 0.15$ mm, $a = 11.684(1)$, $b = 12.071(1)$, $c = 14.357(1)$ Å, $\alpha = 99.16(1)$, $\beta = 105.20(1)$, $\gamma = 110.84(1)$ °, $V = 1753.2(2)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.858$ g cm $^{-3}$, $\mu = 30.89$ cm $^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur, $Z = 2$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71073$ Å, ω - 2θ -Scan, 7444 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[\sin \theta / \lambda]_{\text{max}} = 0.62$ Å $^{-1}$, 7091 unabhängige und 5441 beobachtete Reflexe [$F > 4\sigma(F)$], 514 verfeinerte Parameter, $R = 0.037$, $wR^2 = 0.088$, max. Restelektronendichte 1.15(–1.00) e Å $^{-3}$. Direkte Methoden, H-Atome berechnet. Verwendete Programme: SHELLX 86, SHELLX 96, SCHAKAL. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerorschungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401927 und 401928 angefordert werden; andere Beispiele von d 0 -konfigurierten (Carbonyl)metallocenen: D. M. Antonelli, E. B. Tjaden, J. M. Stryker, *Organometallics* **1994**, *13*, 763; Z. Guo, D. C. Swenson, A. S. Guram, R. F. Jordan, *ibid.* **1994**, *13*, 766; A. S. Guram, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8991.
- [12] Wir danken der Metallocengruppe der Hoechst AG für dieses Experiment.
- [13] R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325, zit. Lit.
- [14] a) Flugzeit-Massenspektrometer (Eigenbau H. Luftmann), N $_2$ -Laser, $\lambda = 340$ nm, 3 ns-Pulsbreite, Beschleunigung einstufig 16 kV, Fluglänge 1 m, Auflösung $m/\Delta m$ 100–250 (50 % Tal), Massengenauigkeit ± 0.1 %. Die Verwendung einer Matrix (MALDI) war bei den vorliegenden Verbindungen nicht erforderlich. b) F. Hillenkamp, *Laser Induced Ion Formation from Organic Solids* in *Springer Ser. Chem. Phys.* **1983**, *25*, 190; M. A. Posthumus, P. G. Kristemakers, H. L. C. Meuselaar, M. C. T. N. De Brauw, *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 985; H. S. Creel, *TRIP* **1993**, *1*, 336; D. Price, G. J. Milne, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1990**, *99*, 1.