

- [2] M. Buerke, A. S. Weyrich, Z. Zheng, F. C. A. Gaeta, M. J. Forrest, A. M. Lefer, *J. Clin. Invest.* **1994**, 1140.
- [3] a) Y. C. Lin, C. W. Hummel, D.-H. Huang, Y. Ichikawa, K. C. Nicolaou, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5452; b) Y. Ichikawa, Y. C. Lin, D. P. Dumas, G. J. Shen, E. Garcia-Junceda, M. A. Williams, R. Bayer, C. Ketcham, L. E. Walker, J. C. Paulson, C.-H. Wong, *ibid.* **1992**, 114, 9283; c) G. E. Ball, R. A. O'Neill, J. E. Schultz, J. B. Lowe, B. W. Weston, J. O. Nagy, E. G. Brown, C. J. Hobbs, M. D. Bednarski, *ibid.* **1992**, 114, 5449.
- [4] B. J. Graves, R. L. Crowther, C. Chandran, J. M. Rumberger, S. Li, K. S. Huang, D. H. Presky, P. C. Familletti, B. A. Wolitzky, D. K. Burns, *Nature* **1994**, 367, 532.
- [5] a) B. K. Brandley, M. Kiso, S. Abbas, P. Nikrad, O. Srivastava, C. Foxall, Y. Oda, A. Hasegawa, *Glycobiology* **1993**, 3, 633; b) S. A. DeFrees, F. C. A. Gaeta, Y. C. Lin, Y. Ichikawa, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7549; c) J. Y. Ramphal, Z.-L. Zheng, C. Perez, L. E. Walker, S. A. DeFrees, F. C. A. Gaeta, *J. Med. Chem.* **1994**, 37, 3459; d) T. Tyrrell, P. James, B. N. Narasinga Rao, C. Foxall, S. Abbas, F. Dasgupta, M. Nashed, A. Hasegawa, M. Kiso, D. Asa, J. Kidd, B. K. Brandley *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, 88, 10372; e) R. M. Nelson, S. Dolish, A. Aruffo, O. Cecconi, M. P. Bevilacqua, *J. Clin. Invest.* **1993**, 91, 1157; f) A. Giannis, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 178.
- [6] a) N. M. Allanson, A. D. Davidson, F. M. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3945; b) J. A. Ragan, K. Cooper, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1994**, 4, 2563; c) S. Hanessian, H. Prabhanjan, *Synlett* **1994**, 868; d) T. Uchiyama, V. P. Vassilev, T. Kajimoto, W. Wong, H. Huang, C.-C. Lin, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5395; e) H. Huang, C.-H. Wong, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 3100; f) J. C. Procter, M. J. Bamford, P. M. Gore, D. S. Holmes, V. Saez, P. Ward, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2339; g) B. N. Narasinga Rao, M. B. Anderson, J. H. Musser, J. H. Gilbert, M. E. Schaefer, C. Foxall, B. K. Brandley, *J. Biol. Chem.* **1994**, 269, 19663.
- [7] a) T. Müller, G. Hummel, R. R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 325; b) H. Kondo, S. Aoki, Y. Ichikawa, R. L. Halcomb, H. Ritzen, C.-H. Wong, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 864.
- [8] Diese ungewöhnliche Aminosäure wurde aus Glycin und *O*-Benzylglycolaldehyd L-Threonin-Aldolase-katalysiert hergestellt: V. P. Vassilev, T. Uchiyama, T. Kajimoto, C.-H. Wong, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4081. α -Hydroxymethylserin für die analoge Synthese von **2** wurde nach der Vorschrift von Otani und Winitz hergestellt: T. T. Otani, M. Winitz, *Arch. Biochem. Biophys.* **1960**, 90, 254.
- [9] Die Inhibitionsanalyse basiert auf einem zellfreien Kompetitionsassay. Einzelheiten hierzu werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [10] Ein SLe^x-RGD-Konjugat wurde als wirksamer Inhibitor von P-Selectin beschrieben: U. Sprengard, G. Kretzschmar, E. Bartnik, C. Hüls, H. Kunz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 990.

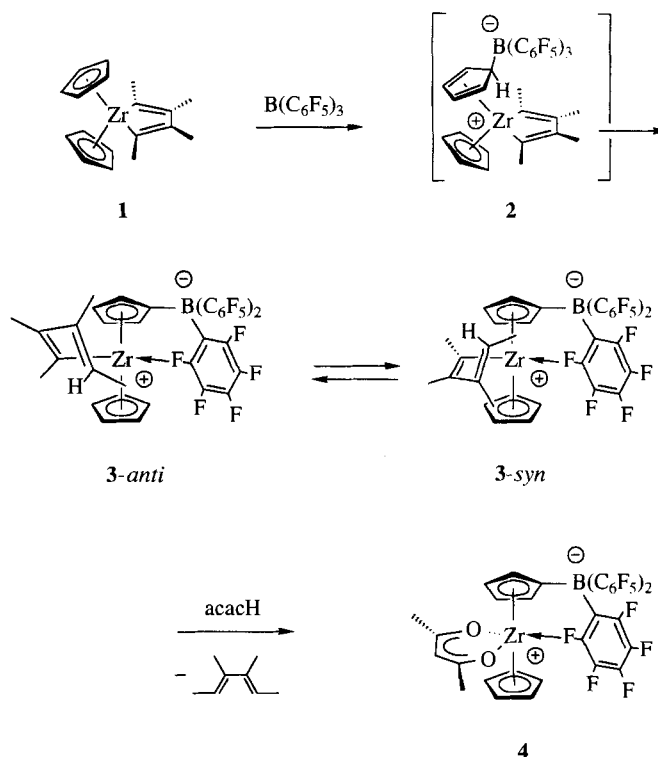
Bildung eines Zirconocen-Betain-Systems durch elektrophile Substitutionsreaktion mit $B(C_6F_5)_3$ am Cyclopentadienylliganden**

Johannes Ruwwe, Gerhard Erker* und Roland Fröhlich

Cyclopentadienylkomplexe von Metallen der rechten Seite des Periodensystems gehen oft sehr leicht Reaktionen an den Cp-Ringen analog der elektrophilen aromatischen Substitution ein. Die Substitutionsreaktionen des Ferrocens sind dafür das bekannteste allgemeine Beispiel^[1]. Entsprechende Reaktionen an den gewinkelten Metallocenen des Titans, Zirkoniums und Hafniums sind unseres Wissens bisher wenig bekannt, so daß die gewinkelten Metallocene dieser Metalle mit Substituenten und funktionellen Gruppen am Cp-Liganden auf anderen Wegen – meist über bereits entsprechend funktionalisierte Ligand-

vorstufen – hergestellt werden müssen^[2]. Dabei wäre die Erschließung synthetischer Zugänge zu Cp-funktionalisierten Derivaten aus den einfachen Metallocenen wegen des Katalysatorpotentials dieser Gruppe-4-Metallkomplexe^[3] von großer Bedeutung. Wir haben jetzt ein Beispiel für eine Reaktion eines Zirconocenkomplexes gefunden, die man als eine Funktionalisierung eines Cp-Liganden im Sinne einer elektrophilen aromatischen Substitution, ähnlich der elektrophilen Funktionalisierung des Ferrocens, auffassen kann. Dabei entstehen neuartige Metallocen-Betain-Komplexe, die für Katalysatorentwicklungen interessant sein könnten^[4].

Wir haben 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetramethylzirconacyclopentadien **1** mit Tris(pentafluorphenyl)boran bei Raumtemperatur in Toluol umgesetzt. Dabei entsteht in glatter Reaktion das Produkt **3**, das als hellgelber Feststoff in 78 % Ausbeute isoliert wurde. Aus Ether wurden Einkristalle von **3** für die Kristallstrukturanalyse erhalten.



Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß bei der Reaktion von **1** mit $B(C_6F_5)_3$ eine Zirkonium-Kohlenstoff- σ -Bindung gespalten wurde (Abb. 1). Der Komplex **3** enthält jetzt einen σ -gebundenen Trimethylpentadienyl-Liganden am Zirkonium. Die C1-C2-Doppelbindung (Numerierung siehe Abb. 1) befindet sich in der σ -Bindungsebene des Metallocens (Diederwinkel Zr-C1-C2-C3 – 8.6(5)°). Die C3-C4-Doppelbindung ist dagegen fast vollständig aus dieser Ebene herausgedreht (Diederwinkel C1-C2-C3-C4 – 66.9(5)°, C6-C2-C3-C7 – 61.0(5)°). Trotzdem wird die C3-C4-Doppelbindung vermutlich höchstens sehr schwach an das sehr elektrophile Zirkoniumatom koordiniert sein (Abstände C3-Zr 2.932(4) Å, C4-Zr 3.040(4) Å)^[5]. Daneben enthält Verbindung **3** noch einen η^5 -gebundenen Cp-Liganden [η^5 -C₅H₅] am Zirkonium und als charakteristisches Merkmal ein Tris(pentafluorphenyl)boran-substituiertes Cyclopentadienylsystem [η^5 -C₅H₄B(C₆F₅)₃]^[6, 7]. Somit liegt bei **3** formal eine Betain-Struktur vor, mit positiver Partialladung am Zirkonium und negativer Partialladung am Bor. Das so resultierende Elek-

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

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

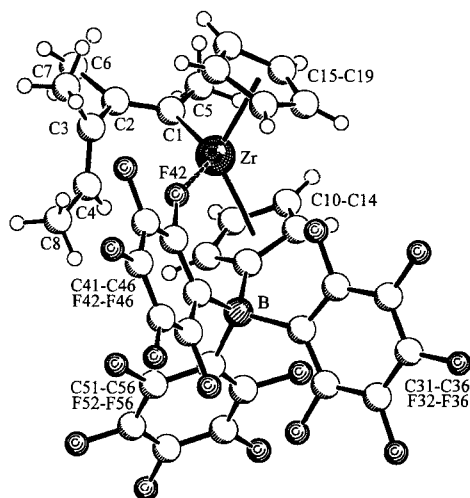


Abb. 1. Struktur von 3-*syn* im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr-C1 2.252(4), C1-C2 1.329(6), C2-C3 1.498(6), C3-C4 1.340(6), C4-C8 1.494(6), C10-B 1.648(5), C10-C11 1.415(5), C10-C14 1.440(5), C11-C12 1.411(5), C12-C13 1.398(6), C13-C14 1.410(6), B-C31 1.653(5), B-C41 1.661(6), B-C51 1.637(5), Zr-F42 2.322(2), C42-F42 1.388(4), C43-F43 1.340(5), C46-F46 1.372(6); C42-F42-Zr 150.6(2), F42-Zr-C1 130.41(12), C2-C1-Zr 110.2(3), C5-C1-Zr 127.7(3), C2-C1-C5 121.5(4), C1-C2-C3 118.0(4), C2-C3-C4 117.9(4), C3-C4-C8 125.8(4).

tronendefizit am Zirkonium wird aber in 3 wirksam kompensiert, denn ein *o*-ständiger Fluorsubstituent einer C_6F_5 -Gruppe besetzt die entstandene freie Koordinationsstelle. Dadurch wird in 3 wieder eine pseudotetraedrische Koordination am Zirkonium erreicht: Der D1-Zr-D2-Winkel (D1 und D2 kennzeichnen die Schwerpunkte der beiden Cp-Ringe) beträgt 130.4° , und das „divalente“ Fluoratom (F42) liegt mit C1 in der σ -Ligandenebene. Der C1-Zr-F42-Winkel beträgt $130.4(1)^\circ$.

Somit ist der Komplex 3 im Kristall chiral, und diese Chiralität wird auch in Lösung bei Raumtemperatur beibehalten. Dies folgt aus dem typischen Erscheinungsbild der NMR-Spektren. Der $\eta^5-C_5H_4B(C_6F_5)_3$ -Ligand zeigt vier 1H -NMR-Signale bei $\delta = 6.34, 5.69, 5.55, 4.82$ und fünf ^{13}C -NMR-Signale (im Cp-Teil) bei $\delta = 125.0, 124.8, 119.3, 115.5, 114.3$ (siehe Experimentelles). Man muß daher annehmen, daß unter diesen Meßbedingungen die *o*-Fluor-Koordination an das Zirkoniumzentrum erhalten bleibt. Verbindung 3 zeigt bei Temperaturerniedrigung im NMR-Spektrometer dynamisches Verhalten. Bei 213 K in $[D_8]$ Toluol wird das erwartete ^{19}F -NMR-Signal des verbrückenden *o*-Fluorsubstituenten bei $\delta = -185$ gefunden. Dieses Signal spaltet bei 188 K in zwei Resonanzen nahezu gleicher Intensität bei $\delta = -184$ und -186 auf. Auch im 1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum wird bei tiefer Temperatur die Anwesenheit zweier nahezu gleich populierter diastereoisomerer Komplexe gefunden [1H -/ ^{13}C -NMR in CD_2Cl_2 bei 200 K: $\delta = 6.21/6.00$ (s, Cp), $1.28/1.27$ (d, je $^3J_{HH} = 5.6$ Hz, $=CHCH_3$)/Signalpaare für C1 bei $\delta = 182.2/180.0$, $\eta^5-C_5H_5$ bei $\delta = 112.7/112.0$ und CH_3 bei $\delta = 22.1/21.1, 15.8/15.5, 13.8/13.7, 13.2/12.9$]. Anscheinend wird auch in Lösung die charakteristische nicht-konjugierte Konformation des σ -Dienylliganden beibehalten. Wir nehmen an, daß es sich bei den Diastereoisomeren um die Verbindungen 3-*syn* und 3-*anti* handelt. Diese wandeln sich in Lösung bei Raumtemperatur schnell durch Rotation um die C2-C3- σ -Bindung ineinander um, können durch „Ausfrieren“ dieser Rotation auf der NMR-Zeitskala bei tiefer Temperatur aber nebeneinander beobachtet werden [$\Delta G^\ddagger(267\text{ K}) = 12.7 \pm 0.5$ kcal mol $^{-1}$]. Aus dem kinetisch offenen System kristallisiert bevorzugt das Diastereomer 3-*syn* aus, in dem die C3-C4-Doppelbindung und der $\eta^5-C_5H_4B(C_6F_5)_3$ -Ligand *syn*-stän-

dig bezüglich der σ -Ligandenebene am gewinkelten Metallocen angeordnet sind (siehe Abb. 1).

Im Verlauf der Reaktion von 1 mit $B(C_6F_5)_3$ zu 3 ist ein Wasserstoffatom an das α -Kohlenstoffatom des metallacyclischen Fünfrings unter Bildung des trimethylsubstituierten σ -Pentadienylliganden transferiert worden [1H -/ ^{13}C -NMR bei Raumtemperatur: $\delta = 5.36$ (q, 1 H, $^3J = 6.0$ Hz, $=CHCH_3$)/ $\delta = 105.9$ ($^1J_{CH} = 168$ Hz, $=CHCH_3$)]. Wir nehmen an, daß dieses H-Atom vom Cp-Ring stammt^[7]. Üblicherweise abstrahiert $B(C_6F_5)_3$ von Organometallsubstraten σ -Alkylgruppen oder Hydrid unter Bildung ionischer Produkte^[8]. Bei 1 sind diese Reaktionen wohl so ungünstig, daß stattdessen die sonst nicht favorisierte Addition des elektrophilen Reagens an einen Cp-Ring abläuft. Diese Addition kann zu einem (η^4 -Cyclopentadien)metallkomplex 2 mit *exo*-ständigem $B(C_6F_5)_3$ -Substituenten und *endo*-ständigem Wasserstoffatom an C5 führen. Vermutlich wird die abschließende Säure-Base-Reaktion unter Bildung von 3 durch die räumliche Nachbarschaft des Protons zur basischen Zr-C(sp^2)-Bindung im Zwischenprodukt 2 erleichtert.

Verbindung 3 ist auf dem beschriebenen Weg gut zugänglich und kann vermutlich als Ausgangspunkt zur Entwicklung einer Metallocen-Betain-Chemie von Gruppe-4-Metallkomplexen mit internem Borat-Ion am Cp-Liganden dienen. Eine erste Reaktion in diesem Sinne haben wir bereits durchgeführt: 3 reagiert bei Raumtemperatur in Toluol-Lösung glatt mit Acetylaceton unter protolytischer Abspaltung von 3,4-Dimethylhexa-2,4-dien und Bildung des (Acetylacetonato)zirkonium-Betain-Komplexes 4. In 4 liegt eine unsymmetrische acac-Koordination vor. In Lösung wird dies bei tiefer Temperatur (203 K) im 1H -NMR-Spektrum (in CD_2Cl_2) durch das Auftreten von Methylresonanzen des acac-Liganden bei $\delta = 2.06$ und 1.73 bestätigt (acac-CH-Signal bei $\delta = 5.73$, $\eta^5-C_5H_5$ -Signal bei $\delta = 6.16$). Da der Komplex 4 durch die *o*-Fluorkoordination chiral wird, werden bei tiefer Temperatur auch vier Methinresonanzen des $\eta^5-C_5H_4B(C_6F_5)_3$ -Liganden beobachtet ($\delta = 6.65, 6.54, 5.93, 5.79$). Schnelle Enantiomerisierung auf der NMR-Zeitskala führt zur Koaleszenz entsprechender Signalaare und resultiert in einem vereinfachten 1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur. Die unsymmetrische Anbindung des Acetylacetonat-Liganden und die Fluorkoordination lassen sich auch durch eine Röntgenstrukturanalyse von 4 nachweisen (siehe Abb. 2). Wegen des hohen *R*-Wertes (0.12) werden Details dieser Struktur nicht diskutiert.

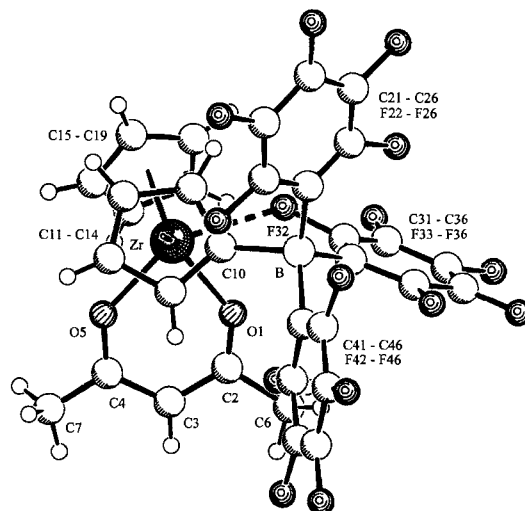


Abb. 2. Struktur von 4 im Kristall.

Experimentelles

Reaktion von **1** mit Tris(pentafluorophenyl)boran: 640 mg (1.94 mmol) **1** [9] werden in 50 mL Toluol gelöst und mit einer Lösung von 980 mg (1.94 mmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in 35 mL Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wird 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan gewaschen (2×25 mL) und dann im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.12 g (78%) **3**, gelbliches Pulver, Schmp. 101°C (Zers., DSC). Elementaranalyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{F}_{15}\text{B}_2\text{Zr}$ (841.2), ber. C 51.35, H 2.64, gef. C 50.72, H 2.97%. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 200 MHz, 300 K): $\delta = 6.34, 5.69, 5.55, 4.82$ (m, je 1 H, $\text{C}_5\text{H}_4[\text{B}]$), 5.51 (s, 5 H, Cp), 5.36 (q, $^3J = 6.0$ Hz, 1 H, $=\text{CHCH}_3$), 1.39, 1.31, 1.25 (s, je 3 H, CH_3), 0.99 (d, $^3J = 6.0$ Hz, 3 H, $=\text{CHCH}_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 50 MHz, 300 K): $\delta = 182.0$ (Zr-C=), 148.9, 139.5, 137.7 ($^1J_{\text{CF}} = 242, 264, 266$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 136.7, 125.0, 124.8, 119.3, 115.5, 114.3, 112.7 (Cp), 105.9 ($=\text{CHCH}_3$), 22.7, 21.6, 15.8, 15.2. $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = -16.5$. $^{19}\text{F-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 300 K): $\delta = -131.0$ bis -142.0 (bm, 6 F, $\text{O-C}_6\text{F}_5$), -153.2 (m, 3 F, $p\text{-C}_6\text{F}_5$), -163.2 (m, 6 F, $m\text{-C}_6\text{F}_5$). Röntgenstrukturanalyse von **3** (Einkristalle aus Ether): $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{BF}_{15}\text{Zr}$, $M_r = 841.57$, Kristallgröße $1.4 \times 0.5 \times 0.2$ mm³, $a = 10.878(1)$, $b = 17.529(1)$, $c = 17.494(1)$ Å, $\beta = 96.91^\circ$, $V = 3311.5(4)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.688$ g cm⁻³, $\mu = 4.44$ cm⁻¹, empirische Absorptionskorrektur, $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ (Nr. 14), Enraf-Nonius-Mach-III-Diffraktometer, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 223$ K, 7067 gemessene Reflexe ($+h, -k, \pm l$), $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.59$ Å⁻¹, 6707 unabhängige und 4745 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 482 verfeinerte Parameter, $R = 0.044$, $wR^2 = 0.145$, Programme: SHELXS-86, SHELXL-93, SCHAKAL-92. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404021 angefordert werden.

Umsetzung von **3** mit Acetylaceton: 380 mg (0.45 mmol) **3** werden in 25 mL Toluol gelöst. Man gibt eine Lösung von 100 mg (1.00 mmol) Acetylaceton in 5 mL Toluol zu und rührt 1 h bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan (3×20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 306 mg (81%) **4** als farbloses Pulver, $\text{Fp} = 152^\circ\text{C}$ (Zers., DSC). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 50 MHz, 300 K): $\delta = 6.05, 5.69$ (m, je 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4[\text{B}]$), 5.54 (s, 5 H, Cp), 4.88 (s, 1 H), 1.27 (s, 6 H, acac). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 50 MHz, 300 K): $\delta = 6.30$ (br.s, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_4[\text{B}]$), 6.24 (s, 5 H, Cp), 5.82 (s, 1 H), 1.96 (s, 6 H, acac). $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Toluol}$, 50 MHz, 300 K): $\delta = 193.2$ (acac, C), 149.0 ($^1J_{\text{CF}} = 252$ Hz) und 138.0 ($^1J_{\text{CF}} = 227$ Hz, $o\text{-}$ und $m\text{-C}_6\text{F}_5$; $p\text{-}$ und $ipso\text{-C}_6\text{F}_5$ -M-Signale nicht lokalisiert), 121.3, 119.3, 117.5 ($\text{C}_5\text{H}_4[\text{B}]$), 115.5 (Cp), 104.1 (acac, CH), 25.6 (acac, CH_3). $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = -15.8$. $^{19}\text{F-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = -138.5$, -153.6 , -161.8 ($o\text{-}$, $p\text{-}$, $m\text{-C}_6\text{F}_5$). Röntgenstrukturanalyse von **4**: $\text{C}_{33}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{-F}_{15}\text{B}_2\text{Zr}$, $M_r = 831.49$, Kristallgröße $0.5 \times 0.2 \times 0.05$ mm³, $a = 13.207(2)$, $b = 14.918(4)$, $c = 15.891(2)$ Å, $V = 3130.9(10)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.764$ g cm⁻³, $\mu = 4.73$ cm⁻¹, $Z = 4$, orthorhombisch, Raumgruppe $\text{P}2(1)2(1)2(1)$ (Nr. 19), Enraf-Nonius-Mach-III-Diffraktometer, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 173$ K, 3107 gemessene Reflexe ($+h, \pm k, \pm l$), $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.62$ Å⁻¹, 3096 unabhängige und 1815 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 469 verfeinerte Parameter, $R = 0.121$, $wR^2 = 0.351$.

Eingegangen am 7. Juli,
veränderte Fassung am 6. Oktober 1995 [Z 8177]

Stichworte: Betaine · Borverbindungen · Metallocene · Substitutionen · Zirconiumverbindungen

- [1] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458; Übersicht: W. E. Watts in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, **1982**, Vol. 8, Kap. 59, S. 1013.
- [2] a) W. P. Hart, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1196; W. P. Hart, D. Shihua, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 111; M. D. Rausch, J. F. Lewison, W. P. Hart, *ibid.* **1988**, *358*, 161; S. S. Jones, M. D. Rausch, T. E. Bitterwolf, *ibid.* **1990**, *396*, 279; M. Ogasa, D. T. Mallin, D. W. Macomber, M. D. Rausch, R. D. Rogers, A. N. Rollins, *ibid.* **1991**, *405*, 41; S. S. Jones, M. D. Rausch, T. E. Bitterwolf, *ibid.* **1993**, *450*, 27; b) K. P. Stahl, G. Boche, W. Massa, *ibid.* **1984**, *277*, 113; C. P. Casey, F. Nief, *Organometallics* **1985**, *4*, 1218; D. Morcos, W. Tikkanen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 15; W. A. Schenk, C. Labude, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1489; M. Ogasa, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 279; c) P. Burger, H. H. Brintzinger, *ibid.* **1991**, *407*, 207; W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, T. Priemeier, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2025; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *20*, 2040; G. Erker, S. Wilker, C. Krüger, R. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10983; G. Erker, S. Wilker, C. Krüger, M. Nolte, *Organometallics* **1993**, *12*, 2140, zit. Lit.
- [3] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- [4] Andere Beispiele stabiler Metallocen-Betaine und verwandter Systeme: G. G. Hlatky, H. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728; M. Bochmann, G. Karger, A. J. Jaggar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1038; A. D. Horton, J. H. G. Frijs, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1152; D. M. Amorose, R. A. Lee, J. L. Petersen, *Organometallics* **1991**, *10*, 2191; X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**,

- ibid.* **1992**, *11*, 3476; M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1181; C. Pellicchia, A. Immirzi, A. Grassi, A. Zambelli, *Organometallics* **1993**, *12*, 4473; C. Pellicchia, 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; K. Mashima, S. Fujikawa, A. Nakamura, *ibid.* **1993**, *115*, 10990; A. R. Siedle, R. A. Newmark, W. M. Lamanna, J. C. Huffman, *Organometallics* **1993**, *12*, 1491; F. Calderazzo, G. Pampaloni, L. Rocchi, U. Englert, *ibid.* **1994**, *13*, 2592; J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373; B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1755; siehe auch: G. Erker, R. Noe, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* **1992**, *11*, 4174; G. Erker, R. Noe, D. Wingbermühle, J. L. Petersen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1213; G. Erker, R. Noe, D. Wingbermühle, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 805; F. Barsan, M. C. Baird, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1065.
- [5] Im System $[\text{Cp}_2\text{Zr-O-CMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2]^+$ liegt eine intramolekulare Olefin-Koordination an das Zirconocen-Kation vor. Die entsprechenden Abstände im Kristall betragen 2.89(2) Å (Zr-C4) und 2.68(2) Å (Zr-C5): Z. Wu, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5867.
- [6] Nur wenige Bor-substituierte Metallocene mit anderen Zentralmetallen sind bekannt: B. Lockman, T. Onak, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2552; W. Ruf, M. Füller, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, C45; J. M. Burlitch, J. H. Burk, M. E. Leonowicz, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1702; B. Wrackmeyer, U. Dörfler, M. Herberhold, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 121; C. Dusemund, K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 333; A. Appel, H. Nöth, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 621; M. Bochmann, S. J. Lancaster, O. B. Robinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2081, zit. Lit.; siehe auch: H. Grundke, P. I. Paetzold, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1136.
- [7] Eine ähnliche Reaktion wurde kürzlich bei der Umsetzung des basischen Metallocenkomplexes Cp_2WH_2 mit der Lewis-Säure RBCl_2 beobachtet. Hier fungiert das Metallzentrum selbst als Base, und es entsteht das Substitutionsprodukt $(\text{RCl}_2\text{B-C}_5\text{H}_4)\text{CpWH}_3$: H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1613; vgl. auch: R. Gleiter, W. Wittwer, *ibid.* **1994**, *127*, 1797.
- [8] A. S. Guram, R. F. Jordan, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5595; K. Ishihara, N. Hananki, H. Yamamoto, *Synlett* **1993**, 577; *ibid.* **1994**, 963; X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015; R. Quyoum, Q. Wang, M.-J. Tudoret, M. C. Baird, *ibid.* **1994**, *116*, 6435; R. Gómez, M. L. H. Green, J. L. Haggitt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2607; T. Nagata, T. Toshihiro, T. Yamada, K. Imagawa, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 2614; B. Temme, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 177; D. Röttger, S. Schmuck, G. Erker, *ibid.*, im Druck.
- [9] E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829; D. R. Swanson, E. Negishi, *Organometallics* **1991**, *10*, 825.

Tetrasupersilyldiindium(*In-In*) und -dithallium(*Tl-Tl*): $(\text{tBu}_3\text{Si})_2\text{M-M}(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_2$ ($\text{M} = \text{In, Tl}$)**

Nils Wiberg*, Kerstin Amelunxen, Heinrich Nöth, Martin Schmidt und Holger Schwenk

Professor Heinz Peter Fritz gewidmet

Donorfreie, ungeladene Molekül-Verbindungen (RM)_n und (R_2M)₂ mit Clustern aus den Borhomologen $\text{M} = \text{Al, Ga, In, Tl}$ sind – anders als solche mit Borclustern^[1] – erst seit ca. zehn Jahren bekannt. Tatsächlich neigen die Verbindungen der Borhomologen zur Disproportionierung ($6\text{RM} \rightarrow 3\text{R}_2\text{M} + 3\text{M} \rightarrow 2\text{R}_3\text{M} + 4\text{M}$), die sich aber mit sperrigen Substituen-

[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. K. Amelunxen, Prof. Dr. H. Nöth, Dr. M. Schmidt, Dipl.-Chem. H. Schwenk, Institut für Anorganische Chemie der Universität Meiserstraße 1, D-80333 München

[**] Sterisch überladene Siliciumverbindungen, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 7. Mitteilung: N. Wiberg in Progress in Organosilicon Chemistry (Hrsg.: B. Marciniak, J. Chojnowski), Gordon and Breach, Amsterdam, **1995**, S. 19–39. – 6. Mitteilung: Lit. [9b]. Zugleich 99. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. 98. Mitteilung: N. Wiberg, M. Link, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1241.