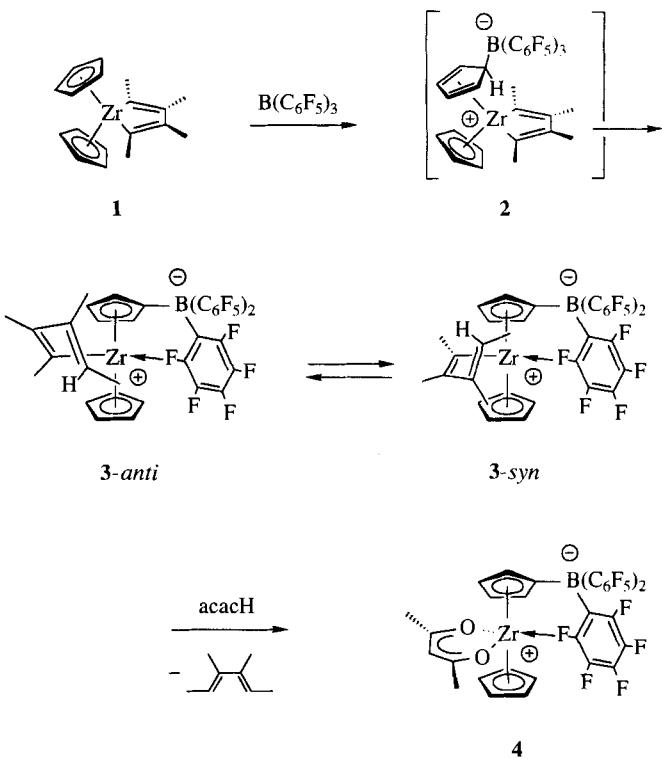


- [2] M. Buerke, A. S. Weyrich, Z. Zheng, F. C. A. Gaeta, M. J. Forrest, A. M. Lefer, *J. Clin. Invest.* **1994**, 1140.
- [3] a) Y. C. Lin, C. W. Hummel, D.-H. Huang, Y. Ichikawa, K. C. Nicolaou, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5452; b) Y. Ichikawa, Y. C. Lin, D. P. Dumas, G. J. Shen, 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. Rampal, Z.-L. Zheng, C. Perez, L. E. Walker, S. A. DeFrees, F. C. A. Gaeta, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 3459; d) D. 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. Ceconi, 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. Prodger, 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 Inhibierungsanalyse basiert auf einem zellfreien Kompetitionsassay. Einzelheiten hierzu werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [10] Ein SLE^a-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.

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 Katalysatorenentwicklungen interessant sein könnten^[4].

Wir haben 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetramethylzirconacyclopentadien **1** mit Tris(pentafluorophenyl)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 Zirconium-Kohlenstoff- σ -Bindung gespalten wurde (Abb. 1). Der Komplex **3** enthält jetzt einen σ -gebundenen Trimethylpentadienyl-Liganden am Zirconium. Die C1-C2-Doppelbindung (Numerierung siehe Abb. 1) befindet sich in der σ -Bindungsebene des Metallocens (Diederwinkel Zr-C1-C2-C3 – 8.6(5) $^\circ$). Die C3-C4-Doppelbindung ist dagegen fast vollständig aus dieser Ebene herausgedreht (Diederwinkel C1-C2-C3-C4 – 66.9(5) $^\circ$, C6-C2-C3-C7 – 61.0(5) $^\circ$). Trotzdem wird die C3-C4-Doppelbindung vermutlich höchstens sehr schwach an das sehr elektrophile Zirconiumatom 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 Zirconium und als charakteristisches Merkmal ein Tris(pentafluorophenyl)boran-substituiertes Cyclopentadienylsystem [η^5 -C₅H₄B(C₆F₅)₃]^[6, 7]. Somit liegt bei **3** formal eine Betain-Struktur vor, mit positiver Partialladung am Zirconium und negativer Partialladung am Bor. Das so resultierende Elek-

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, Zirconiums 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 funktionisierte Liganden

[*] 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 Alfried-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung und vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.

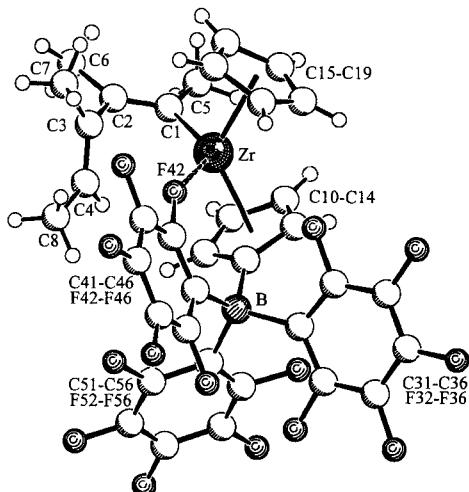


Abb. 1. Struktur von **3-syn** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr-C1 2.252(4), C1-C2 1.329(6), C2-C3 1.498(6), C3-C4 1.340(6), C4-C8 1.494(6), C10-B 1.648(5), C10-C11 1.415(5), C10-C14 1.440(5), C11-C12 1.411(5), C12-C13 1.398(6), C13-C14 1.410(6), B-C31 1.653(5), B-C41 1.661(6), 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 Zirconium 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 Zirconium 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 Zirconiumzentrum erhalten bleibt. Verbindung **3** zeigt bei Temperaturerniedrigung im NMR-Spektrometer dynamisches Verhalten. Bei 213 K in $[D_8]\text{Toluol}$ 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 $^3J_{HH} = 5.6\text{ Hz}$, $=\text{CHCH}_3$)/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 [$\Delta G^\ddagger(267\text{ K}) = 12.7 \pm 0.5\text{ kcal mol}^{-1}$]. 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, $^3J = 6.0\text{ Hz}$, $=\text{CHCH}_3$)/ $\delta = 105.9$ ($^1J_{CH} = 168\text{ Hz}$, $=\text{CHCH}_3$)]. Wir nehmen an, daß dieses H-Atom vom Cp-Ring stammt^[17]. Üblicherweise abstrahiert $B(C_6F_5)_3$ von Organometallsubstraten σ -Alkylgruppen oder Hydrid unter Bildung ionischer Produkte^[18]. 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- (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 Acetylacetone unter protolytischer Abspaltung von 3,4-Dimethylhexa-2,4-dien und Bildung des (Acetylacetonato)zirconium-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 Methinresonanzen 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 Signalpaare 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.

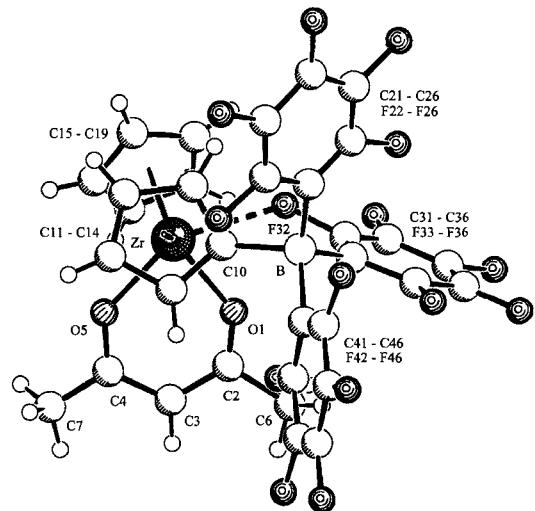


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall.

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) B(C₆F₅)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: C₃₆H₂₂F₁₂BZr (841.2), ber. C 51.35, H 2.64; gef. C 50.72, H 2.97%. ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 200 MHz, 300 K): δ = 6.34, 5.69, 5.55, 4.82 (m, je 1 H, C₅H₄[B]), 5.51 (s, 5 H, Cp), 5.36 (q, ³J = 6.0 Hz, 1 H, =CHCH₃), 1.39, 1.31, 1.25 (s, je 3 H, CH₃), 0.99 (d, ³J = 6.0 Hz, 3 H, =CHCH₃). ¹³C-NMR ([D₆]Benzol, 50 MHz, 300 K): δ = 182.0 (Zr=C), 148.9, 139.5, 137.7 (¹J_{CF} = 242, 264, 266 Hz, B(C₆F₅)₃); 136.7, 125.0, 124.8, 119.3, 115.5, 114.3, 112.7 (Cp), 105.9 (=CHCH₃), 22.7, 21.6, 15.8, 15.2. ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol): δ = -16.5. ¹⁹F-NMR ([D₆]Benzol, 300 K): δ = -131.0 bis -142.0 (bm, 6 F, o-C₆F₅), -153.2 (m, 3 F, p-C₆F₅), -163.2 (m, 6 F, m-C₆F₅). Röntgenstrukturanalyse von **3** (Einkristalle aus Ether): C₃₆H₂₂BF₁₂Zr, M_r = 841.57, Kristallgröße 1.4 × 0.5 × 0.2 mm³, α = 10.878(1), b = 17.529(1), c = 17.494(1) Å, β = 96.91°, V = 3311.5(4) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.688 g cm⁻³, μ = 4.44 cm⁻¹, empirische Absorptionskorrektur, Z = 4, monoklin, Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14), Enraf-Nonius-Mach-III-Diffraktometer, λ = 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 röhrt 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, Fp = 152 °C (Zers., DSC). ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 50 MHz, 300 K): δ = 6.05, 5.69 (m, je 2 H, C₅H₄[B]), 5.54 (s, 5 H, Cp), 4.88 (s, 1 H), 1.27 (s, 6 H, acac). ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 50 MHz, 300 K): δ = 6.30 (br.s, 4 H, C₅H₄[B]), 6.24 (s, 5 H, Cp), 5.82 (s, 1 H), 1.96 (s, 6 H, acac). ¹³C-NMR ([D₆]Toluol, 50 MHz, 300 K): δ = 193.2 (acac, C), 149.0 (¹J_{CF} = 252 Hz) und 138.0 (¹J_{CF} = 227 Hz, o- und m-C₆F₅; p- und ipso-C₆F₅-M-Signale nicht lokalsiert), 121.3, 119.3, 117.5 (C₅H₄[B]), 115.5 (Cp), 104.1 (acac, CH), 25.6 (acac, CH₃). ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol): δ = -15.8. ¹⁹F-NMR ([D₆]Benzol): δ = -138.5, -153.6, -161.8 (o-, p-, m-C₆F₅). Röntgenstrukturanalyse von **4**: C₃₃H₁₆O₂F₁₂BZr, M_r = 831.49, Kristallgröße 0.5 × 0.2 × 0.05 mm³, α = 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, μ = 4.73 cm⁻¹, Z = 4, orthorhombisch, Raumgruppe P2(1)2(1)2(1) (Nr. 19), Enraf-Nonius-Mach-III-Diffraktometer, λ = 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. Priemer, *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**, *104*, 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. Frijns, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1152; D. M. Amoroso, R. A. Lee, J. L. Petersen, *Organometallics* **1991**, *10*, 2191; 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; M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1181; C. Pellecchia, A. Immirzi, A. Grassi, A. Zambelli, *Organometallics* **1993**, *12*, 4473; C. Pellecchia, A. Grassi, A. Immirzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1160; J. J. Eisch, S. I. Pombruk, 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. Siegle, R. A. Newmark, W. M. Lamanna, J. C. Huffman, *Organometallics* **1993**, *12*, 1491; F. Calderazzo, G. Pampanoli, 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 [Cp₂Zr-O-CMe₂CH₂CH₂CH=CH₂]⁺ liegt eine intramolekulare Olefin-Koordination an das Zirconium-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 Cp₂WH₂ mit der Lewis-Säure RBCl₃ beobachtet. Hier fungiert das Metallzentrum selbst als Base, und es entsteht das Substitutionsprodukt (RCl₂B-C₅H₄)CpWH₂: H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1613; vgl. auch: R. Gleiter, W. Wittner, *ibid.* **1994**, *127*, 1797.

[8] A. S. Guram, R. F. Jordan, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5595; K. Ishihara, N. Hananuki, H. Yamamoto, *Synlett* **1993**, 577; *ibid.* **1994**, *963*; X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015; R. Quyoun, 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*): (*t*Bu₃Si)₂M–M(Si*t*Bu₃)₂ (M = 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 (R₂M)₂ mit Clustern aus den Borhomologen M = 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 RM → 3 R₂M + 3 M → 2 R₃M + 4 M), die sich aber mit sperrigen Substituenten

[*] 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.