

Die Tropidindyl(Trop)-Gruppe ist ein neuartiger, mit der Cyclopentadienyl(Cp)-Gruppe isoelektronischer Ligand, der aus einem leicht zugänglichen Naturstoff erhältlich ist. Mit dem Trop-Liganden können Zr-Komplexe hergestellt werden, die Metallocenen sehr ähneln. So fungieren sie nach Aktivierung mit Methylalumoxan als Katalysatoren in Ethylen-Polymerisationen. Mehr über die Synthese und Eigenschaften dieser neuartigen Komplexe berichten R. G. Bergman und G. G. Lavoie auf den folgenden Seiten.

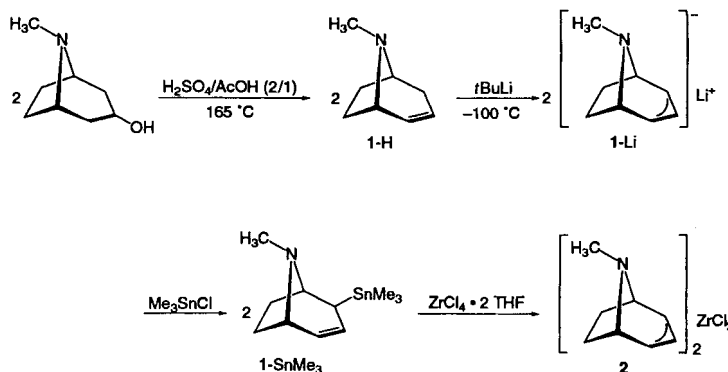
Synthese, Struktur und Reaktivität von Zirkonium(IV)-Komplexen mit Tropidinylliganden**

Gino G. Lavoie und Robert G. Bergman*

Untersuchungen mit Cyclopentadienyl- (Cp) und Bis(cyclopentadienyl)-Metallkomplexen haben entscheidend zur Erforschung der Grundlagen sowie zur Entwicklung praktischer Anwendungen der Organometallchemie beigetragen.^[1] Die Verwendung von Metallocen-Katalysatoren zur Ziegler-Natta-Polymerisation von Alkenen^[2] ist einer der bedeutendsten Fortschritte auf diesem Gebiet in jüngerer Zeit. Diese Entwicklung löste ein starkes Interesse an der Synthese von Liganden aus, die mit Cp zwar isoelektronisch sind, dem Metallzentrum aber andere Eigenschaften z. B. hinsichtlich Reaktionsgeschwindigkeit oder Selektivität verleihen können.

Da Cp als Kombination aus einem delokalisierten, anionischen Allyl-Drei-Elektronen-Liganden und einem neutralen Alken-Zwei-Elektronen-Liganden betrachtet werden kann, ergibt sich die Möglichkeit, die Allylgruppe auch mit anderen Zwei-Elektronen-Liganden zu kombinieren. Komplexe mit solchen Liganden sind zwar isoelektronisch mit Cp-Metallkomplexen, wären aber weniger symmetrisch als diese. Allylkomplexe früher Übergangsmetalle sind allerdings zumeist thermisch wenig stabil.^[3,4] Wir haben daher versucht, Systeme zu entwickeln, in denen der anionische Allyl-Ligand über zwei Brücken mit einem neutralen Zwei-Elektronen-Donor verbunden ist,^[5] um so zu stabileren Metallkomplexen zu gelangen. Wir berichten hier über die Synthese von Komplexen mit dem gut zugänglichen, bicyclischen Tropidin 1-H (Schema 1). Die Verwendung von 1 hat mehrere Vorteile: 1) Der aus 1 gebildete Ligand weist (räumlich) getrennte 2σ- und 4π-Elektronen-Donorstellen auf. 2) Die Brücke aus zwei Kohlenstoffatomen trägt dazu bei, die Doppelbindung der Allylfunktion in einem Teil des Molekülgerüsts zu lokalisieren. Auch der Verlust des Liganden durch β-Hydrideliminierung ist erschwert (Bredt-Regel).^[6–8] 3) Der Ligand enthält keine Gruppen, die eine rasche Desaktivierung durch Cyclometallierung aus intramolekularer CH-Aktivierung ermöglichen könnten. Nach unserer Kenntnis ist dies die erste Mitteilung über die Koordination eines Übergangsmetallzentrums durch den Tropidinylliganden.

Tropidin 1-H ist durch Dehydratisierung von Tropin unter stark sauren Bedingungen gut zugänglich (Schema 1).^[9] Durch Behandlung der bicyclischen Verbindung mit starken Basen wie *tert*-Butyllithium bei tiefen Temperaturen kann an der Allylposition deprotoniert werden.^[10] Anschließend Zugabe von Trimethylzinnchlorid zum Lithiumsalz des Tropidinylliganden (trop)[–] führt in guten Ausbeuten zur stannylierten Verbindung 1-SnMe₃. Gibt man zu einer Dichlormethanol-Lösung von ZrCl₄·2THF zwei Äquivalente 1-SnMe₃, erhält man den gewünschten, zweifach substituierten Zirkoniumkomplex [(trop)₂ZrCl₂] 2 in 59% Ausbeute (Schema 1). Alternative Herstellungsmöglichkeiten, die von 1-H oder vom entsprechenden Silyl-Derivat und Zr^{IV}-Vorstufen wie [Zr(NMe₂)₄], [Zr(ORu)₄]



Schema 1. Synthese des Komplexes 2 ausgehend von Tropin.

oder [Zr(CH₂Ph)₄] ausgehen, führen selbst bei erhöhter Temperatur nicht zum gewünschten Produkt. Auch die Zugabe des trop-Anions zu Zr^{IV}-Ausgangsverbindungen führte lediglich zu nicht charakterisierbaren Gemischen aus verschiedenen Komplexen. Das ¹H-NMR-Spektrum von 2 in CD₂Cl₂ ist sehr einfach und deutet darauf hin, daß der Komplex C₂-symmetrisch ist. Die Struktur von 2 im Festkörper wurde an einem Einkristall durch Direkte Methoden^[11] bestimmt und mit Fourier-Techniken^[12] verfeinert (Abb. 1).^[13] Überraschenderweise ist der Komplex hier C₁-symmetrisch, wobei die beiden trop-Liganden um 76.86° gegeneinander gedreht sind. Der mit C1, C2, C3, C8 und N1 bezeichnete trop-Ligand koordiniert das Metallzentrum symmetrisch, der andere hingegen unsymmetrisch, was sich auch in den unterschiedlichen Bindungslängen von Zr1-C9 und Zr1-C11 manifestiert. Der C11-Zr1-Cl2-Bindungswinkel ist mit 100.89(3)° etwas stumpfer als der entsprechende Winkel in [Cp₂ZrCl₂] (97.1°).^[14] Die Bindungslängen Zr1-C11 und Zr1-Cl2 sind mit 2.5051(8) bzw. 2.5089(8) Å etwas größer als die in Zirkonocendichlorid (2.44 Å).^[14]

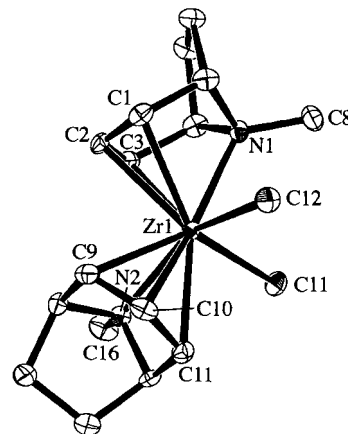


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen[Å] und -winkel[°]: Zr1-C11 2.5051(8), Zr1-Cl2 2.5089(8), Zr1-C1 2.537(3), Zr1-C2 2.518(3), Zr1-C3 2.523(3), Zr1-C9 2.493(3), Zr1-C10 2.595(3), Zr1-C11 2.595(3), Zr1-N1 2.353(3), Zr1-N2 2.369(3); C11-Zr1-Cl2 100.89(3).

Der Gegensatz zwischen der Struktur im Festkörper und dem gemessenen ¹H-NMR-Spektrum veranlaßte uns, die Beweglichkeit von 2 näher zu untersuchen und eine Reihe von ¹H-NMR-Spektren (300 MHz) bei unterschiedlichen Temperaturen aufzunehmen. Diese Messungen belegen die hohe Beweglichkeit der Liganden, und so ließ sich erst bei –90 °C ein Spektrum aufnehmen, das auf zwei nichtäquivalente trop-Liganden hindeutet. Dieses Spektrum stimmt mit der im Festkörper beobachteten Struktur überein. Anhand der Dekoaleszenz der zentralen Allylprotonen bei –48 °C läßt sich für die Rotation der trop-Liganden eine Barriere von 19 kcal mol^{–1} ermitteln.

Wegen der guten Verfügbarkeit von 2 waren auch erste Untersuchungen seiner Reaktivität möglich. Wird 2 mit zwei Äquiva-

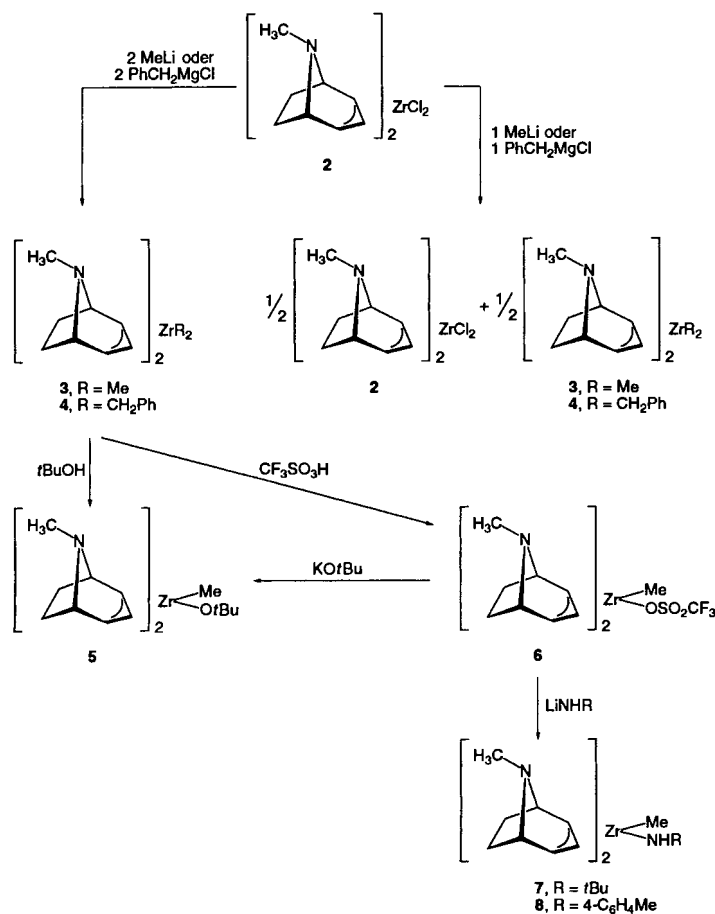
[*] Prof. R. G. Bergman, Dr. G. G. Lavoie
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94620 (USA)
Telefax: Int. + 510/642-7714
E-mail: bergman@cchem.berkeley.edu

[**] Wir danken Dr. P. A. Goodson, Dr. R. E. Powers und Dr. F. Hollander für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Fördernummer CHE-9633374), von der Union Carbide Co. und vom Arthur C. Cope Fund der American Chemical Society gefördert.

lenten Methyllithium versetzt, erhält man den Dimethylzirkoniumkomplex $[(\text{trop})_2\text{ZrMe}_2]$ **3** (Schema 2). Ähnlich wie das Dichlorid **2** zeigt auch **3** bei Raumtemperatur ein einfaches ^1H -NMR-Spektrum. Anders als bei **2** spalten die Signale von **3** selbst bei Temperaturen bis zum Gefrierpunkt von Dichlormethan nicht auf.

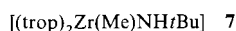
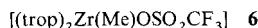
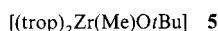
Auch die Struktur von **3** wurde röntgenographisch untersucht.^[13] Wie in **2** stehen auch bei **3** die beiden trop-Liganden in keiner Symmetriebeziehung zueinander, sondern sind gegeneinander um 87.71° und damit um über 10° mehr als in **2** verdreht. Warum die Energiebarriere für die Rotation der trop-Liganden in **3** wesentlich niedriger ist als bei der Dichlorverbindung **2** können wir derzeit nicht erklären. Die Bindungen zwischen dem Zirkoniumzentrum und den koordinierenden Atomen des trop-Liganden in **3** sind länger als die in **2**. Die Zr-C(Me)-Bindungslängen und der C(Me)-Zr-C(Me)-Bindungswinkel betragen $2.316(2)$ und $2.315(2)$ Å bzw. $95.75(9)^\circ$. Diese Werte ähneln denen des Dimethylzirconocens ($2.280(5)$ und $2.275(5)$ Å bzw. 95.6°).^[15] Wurde **3** längere Zeit dem Vakuum einer dynamischen Vakuumanlage ausgesetzt, zerfiel es zu einem nicht näher charakterisierten, weißen Pulver.

Die Umsetzung von **2** mit zwei Äquivalenten Benzylmagnesiumchlorid führt erwartungsgemäß zum Bis(benzyl)zirkonium-Derivat **4**. Dessen ^1H -NMR-Spektrum deutet auf die C_2 -Symmetrie des Komplexes hin, doch eine kürzlich durchgeführte Röntgenstrukturuntersuchung^[13] zeigt in Übereinstimmung mit den bei **2** und **3** erhaltenen Ergebnissen zwei nicht-äquivalente trop-Liganden. Wurde jeweils nur ein Äquivalent Methyllithium oder Benzylmagnesiumchlorid mit **2** umgesetzt, erhielt man ein 1:1-Gemisch aus der Ausgangsverbindung und den entsprechenden Bis(alkyl)zirkonium-Verbindungen.



Schema 2. Substitutionsreaktionen von **2**.

Die Protonolyse von **3** mit *tert*-Butylalkohol bei Raumtemperatur lieferte quantitativ die gelbe Verbindung **5** (Schema 2). Bei der Umsetzung von **3** mit *tert*-Butylamin, wurde der entsprechende *tert*-Butylamido-Komplex nicht gebildet. Erhitzt man das Reaktionsgemisch auf 77°C , so zerfällt **3**, bevor das gewünschte **7** gebildet wird. Verbindung **7** ließ sich allerdings in einer Reinheit von 95% (Ausbeute 92%) durch Protonierung von **3** mit einem Äquivalent Trifluormethansulfonsäure und anschließende Zugabe von einem Äquivalent $\text{LiNH}t\text{Bu}$ zum gebildeten **6** herstellen. In gleicher Weise lassen sich **8** und **5** durch Umsetzung der entsprechenden Nucleophile mit **6** synthetisieren. Wie **3** zerfällt auch **8** nach einer Stunde im Vakuum zu einem nicht näher charakterisierten, weißen Pulver.



Es wurden auch erste Experimente zur Verwendung von $[(\text{trop})_2\text{ZrX}_2]$ -Komplexen als Polymerisationskatalysatoren durchgeführt. Die Zugabe von Methylaluminoxan (MAO) in großem Überschuß zu einer Lösung von **2** in Toluol in einer Ethylen-Atmosphäre lieferte eine violette Lösung, die die Polymerisation des Alkens katalysierte. Die durch Vergleichsmessungen ermittelte, berechnete Produktivität von 17 kg Polyethylen pro mol Katalysator und Stunde ist etwa 14mal niedriger als die der Ethylen-Polymerisation mit $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$ unter gleichen Reaktionsbedingungen.^[16] In weiteren Arbeiten soll nun gezeigt werden, ob die trop-Liganden während der Polymerisation am Metallzentrum verbleiben. (Wie ein Gutachter anmerkte, deutet die Tatsache, daß die Liganden **3** bei der Behandlung mit Trifluormethansulfonsäure nicht abgespalten werden, auf sehr stabile Bindungen zwischen dem Zirkoniumzentrum und dem Liganden hin.)

Aufbauend auf den hier beschriebenen Ergebnissen lassen sich nun Synthesewege entwickeln, mit denen sich Substituenten an die Ringe des trop-Liganden einführen lassen und zwei trop-Liganden zu einer *ansa*-Verbindung verknüpfen lassen sollten. Arbeiten hierzu sowie die Entwicklung von Methoden zur Koordination anderer Metallzentren durch trop-Liganden sind im Gange.

Experimentelles

Die Synthesen und die analytischen Daten von 1-SnMe₃, **2**, **3** und **4** werden im folgenden, die Daten von **5**–**8** an anderer Stelle detailliert beschrieben.

Sicherheitshinweis: Wegen der hohen Toxizität von Organozinnverbindungen und wegen der hohen neurologischen Aktivität von Tropidin-Derivaten dürfen diese Verbindungen nur an einem gut gelüfteten Arbeitsplatz gehandhabt werden. Ein Hautkontakt ist durch das Tragen von Schutzkleidung und Handschuhen zu vermeiden.

1-SnMe₃: Zu einer auf -100°C gekühlten Lösung von Tropin[9] (10.7 g, 88.9 mmol) in 500 mL Pentan wurde tropfenweise in 15 min *tert*-Butyllithium (1.7 M in Pentan, 52 mL, 88 mmol) gegeben. Zur Vervollständigung der Deprotonierung wurde 3 d bei -80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde danach auf -100°C gekühlt und in 15 min mit Trimethylzinnchlorid (1 M in Hexan, 104 mL, 104 mmol) versetzt. Die blaßgelbe Lösung entfärbte sich sofort, und es fiel ein weißer Niederschlag aus. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde noch 30 min gerührt, bevor vorsichtig Wasser (100 mL) hinzugegeben wurde und die organischen Verbindungen mit Pentan extrahiert wurden. Die Extrakte wurden mit konzentrierter wäßriger Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand bei 3 mtorr und 50°C destilliert. Man erhielt 11.2 g (45%) 1-SnMe₃. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.52$ (m, 2H, Olefin-H), 3.13 (m, 1H, Brückenkopf-H), 3.04 (br. s, 1H, Brückenkopf-H), 2.42 (s, 4H, NMe und CHSnMe_3), 2.07 (m, 2H, CH_2), 1.81 (m, 1H, CH_2), 1.46 (m, 1H, CH_2), 0.06 (s, 9H, SnMe₃); das Signal ist durch ^{119}Sn und ^{117}Sn (8.7 bzw. 7.7%) aufgespalten, $J = 25.5$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 127.3$, 127.1 (Olefin-C), 60.1, 58.7 (Brückenkopf-C), 36.7 (C(7) oder C(8)), 34.8 (NMe),

33.1 (C(7) oder C(8)), 30.5 (CHSnMe₃), -10.1 (SnMe₃); HR-MS: *m/z* ber. für C₁₁H₂₁N₁Sn₁: 287.0696; gef.: 287.0702.

2: Eine Lösung von ZrCl₄·2 THF (758 mg, 2.01 mmol) in Dichlormethan (25 mL) wurde in einem Schlenk-Gefäß unter Rühren in 5 min mit 1-SnMe₃ (1.16 g, 4.02 mmol) versetzt, woraufhin sie orangefarben wurde. Es wurde 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Feststoff mit Dichlormethan gewaschen. Flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand gründlich mit Pentan gewaschen und dann mit Toluol extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und es blieben 478 mg (59%) eines analysenreinen, orangefarbenen Pulvers zurück. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 5.72 (dd, *J* = 7, 2 Hz, zentrales Allyl-H), 4.31 (d, *J* = 7 Hz, 2 H, terminales Allyl-H), 4.29 (d, *J* = 7 Hz, 2 H, terminales Allyl-H), 3.73 (br. s, 4 H, Brückenkopf-H), 2.48 (s, 6 H, NMe), 2.23 (s, 8 H, CH₂); ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 5.38 (dd, *J* = 7.3 Hz, 2 H, zentrales Allyl-H), 4.26 (br. s, 4 H, terminales Allyl-H), 3.54 (br. s, 4 H, Brückenkopf-H), 2.29 (s, 6 H, NMe), 1.84 (s, 4 H, CH₂), 1.68 (m, 4 H, CH₂); ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂): δ = 132.0 (C(3)) 87.6 (C(2) und C(4)), 67.0 (C(1) und C(5)), 41.2 (NMe), 38.9 (CH₂); Elementaranalyse ber. für C₁₅H₂₄N₂Cl₂Zr: C 47.28, H 5.95, N 6.89; gef.: C 46.78, H 5.85, N 6.60; HR-MS: *m/z* ber.: 404.0364; gef.: 404.0361.

3: 2 (118 mg, 0.290 mmol) wurde in 10 mL THF gelöst und auf -30 °C gekühlt. Diese Lösung wurde mit MeLi (1.4 M in Et₂O, 414 µL, 0.580 mmol) versetzt und 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach der Filtration der Extrakte wurden die flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Vakuum entfernt. Man erhielt 94.6 mg (89%) eines analysenreinen, gelben Feststoffs. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.86 (dd, *J* = 7.4 Hz, 2 H, zentrales Allyl-H), 3.87 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H, terminales Allyl-H), 3.86 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H, terminales Allyl-H), 3.31 (m, 4 H, Brückenkopf-H), 2.12 (m, 4 H, CH₂), 2.02 (s, 6 H, NMe), 1.90 (m, 4 H, CH₂), 0.22 (s, 6 H, ZrMe₂); ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 4.85 (dd, *J* = 7.2 Hz, 2 H, zentrales Allyl-H), 3.87 (d, *J* = 7.2 Hz, terminales Allyl-H), 3.51 (br. s, 4 H, Brückenkopf-H), 2.30 (s, 6 H, NMe), 2.23 (s, 8 H, CH₂), -0.30 (s, 6 H, ZrMe₂); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 126.3 (zentrales Allyl-C), 80.4 (terminales Allyl-C), 66.8 (Brückenkopf-C), 40.4 (NMe), 39.9 (CH₂), 25.8 (ZrMe₂); ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂): δ = 149.7 (zentrales Allyl-C), 103.9 (terminales Allyl-C), 90.1 (Brückenkopf-C), 63.9 (NMe), 63.2 (CH₂), 47.6 (ZrMe₂); Elementaranalyse: ber. für C₁₈H₃₀N₂Zr: C 59.12, H 8.27, N 7.66; gef.: C 59.43, H 8.38, N 7.60; LR-MS (EI): *m/z* ber.: 364; gef.: 364.

4: 2 (103 mg, 0.254 mmol) wurde in 10 mL THF gelöst und auf -30 °C gekühlt. Diese Lösung wurde mit Benzylmagnesiumchlorid (1 M in Et₂O, 481 µL, 0.481 mmol) versetzt und die Lösung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieben 110 mg (88%) eines orangefarbenen Feststoffs zurück. Durch Diffusion von Pentan in eine Lösung dieses Feststoffs in Toluol bei -30 °C wurden analysenreine Kristalle von 4 erhalten. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.27 (t, *J* = 7.7 Hz, 4 H, Ar), 7.12 (t, *J* = 7.7 Hz, 4 H, Ar), 6.90 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H, Ar), 5.14 (dd, *J* = 7.4 Hz, 2 H, zentrales Allyl-H), 3.80 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H, terminales Allyl-H), 3.78 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H, terminales Allyl-H), 2.85 (br. s, 4 H, Brückenkopf-H), 2.05 (s, 6 H, NMe), 1.95 (m, 4 H, CH₂Ph), 1.72 (s, 8 H, CH₂); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 155.8 (C_{ipso}), 128.9 (zentrales Allyl-C), 128.0 (Ar), 125.7 (Ar), 119.4 (C_{para}), 83.8 (terminales Allyl-C), 66.4 (Brückenkopf-C), 58.6 (CH₂Ph), 40.2 (NMe), 39.5 (CH₂); Elementaranalyse: ber. für C₃₀H₃₈N₂Zr: C 69.58, H 7.40, N 5.41; gef.: C 69.56, H 7.60, N 5.21.

Ethen-Polymerisation durch 2 und MAO: In einem Schlenk-Gefäß mit 1 atm Ethen wurde eine Lösung von 2 (5.3 mg, 13 µmol) in 8 mL Toluol in 1 min bei Raumtemperatur mit MAO (Akzo, Typ 4, 3.4 mL, 13 mmol) versetzt. Die Farbe der gelben Lösung schlug sofort nach Dunkelorange, dann nach Blau und schließlich nach Violett um. Diese Farbe verbläute nach 15–20 min. Die Lösung wurde unter konstantem Druck von 1 atm Ethen 45 min gerührt. Danach wurde die Polymerisation durch vorsichtige Zugabe von angesäuertem Methanol (5% HCl) abgebrochen. Das Polymer wurde abfiltriert und sorgfältig im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 102 mg (17 kg⁻¹ pro mol Katalysator). Ähnliche Reaktionsbedingungen wurden für Kontrollexperimente mit [Cp₂ZrCl₂] verwendet (240 kg⁻¹ pro mol Katalysator).

Eingegangen am 20 Mai 1997 [Z10450]

Stichörter: Polymere · Sandwichkomplexe · Tropidin · Zirkonium

- [1] J. P. Collman, L. S. Hege, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987.
- [2] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143.
- [3] G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrück, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.*, **1966**, 78, 157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 151.
- [4] *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Elsevier, 1995.
- [5] J. Blümel, N. Hertkorn, B. Kanellakopoulos, F. H. Köhler, J. Lachmann, G. Müller, F. E. Wagner, *Organometallics* **1993**, 12, 3896.
- [6] K. J. Shea, *Tetrahedron* **1980**, 30, 1683.

- [7] G. L. Buchanan, *Chem. Soc. Rev.* **1974**, 3, 41.
- [8] G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 494; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 464.
- [9] A. Ladenburg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1888**, 217, 118.
- [10] Um die Zersetzung des Produktes zu nicht identifizierbaren Gemischen zu unterdrücken, ist es notwendig, die Deprotonierung bei niedrigen Temperaturen durchzuführen.
- [11] SIR92: A. Altomare, M. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343.
- [12] DIRDIF92: P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla, *The DIRDIF Program System, Technical Report of the Crystallography Laboratory*, University of Nijmegen (Niederlande), **1992**.
- [13] Für röntgenographische Untersuchungen geeignete Kristalle von 2 wurden durch langsame Diffusion von Pentan in eine Toluol-Lösung von 2 bei -30 °C erhalten. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden unter Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung gelöst. Details der Röntgenstrukturanalysen von 3 und 4 werden an anderer Stelle beschrieben werden. – Kristallstrukturdaten von 2: C₁₆H₂₄Cl₂N₂Zr; orangefarbene, plättchenförmige Kristalle (0.08 × 0.14 × 0.35 mm), monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*n* (Nr. 14), *a* = 7.0931(2), *b* = 18.2744(2), *c* = 12.8139(3) Å; β = 85.777(1)°, *V* = 1652.53(5) Å³. 2193 beobachtete Reflexe (*I* > 3.00 σ(*I*)); 190 Variablen; *R* = 0.028, *R*_w = 0.035, *R*_{int} = 0.042, GOF = 1.33. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100489“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [14] K. Prout, T. S. Cameron, R. A. Forder, S. R. Critchley, B. Denton, G. V. Rees, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 2290.
- [15] W. E. Hunter, D. C. Hrnir, R. V. Bynum, R. A. Penttilä, J. L. Atwood, *Organometallics* **1983**, 2, 750.
- [16] Das Molekulargewicht des Polyethylens ist nach ersten Untersuchungen recht hoch bei allerdings breiter Polydispersität (*M*_w = 628045; *M*_n = 14267). Wir danken Dr. Timothy Wenzel und Thomas Peterson, Union Carbide Corp., für die Durchführung dieser Messungen.

Die große Affinität eines Bis(spirobenzopyran)-Azakronenethers für La^{III} und der photoinduzierte Wechsel seiner Ionenselektivität zwischen mehrwertigen und einwertigen Metallionen**

Keiichi Kimura,* Tomohito Utsumi, Takashi Teranishi, Masaaki Yokoyama, Hidefumi Sakamoto, Masanori Okamoto, Ryuichi Arakawa, Hiroshi Moriguchi und Yoko Miyaji

Die Photochromie von Spirobenzopyranderivaten beruht auf dem Wechsel zwischen der elektrisch neutralen Spiropyranform und der zwitterionischen Merocyaninform^[1] und kann zur Steuerung von physikalischen Eigenschaften durch Licht genutzt werden.^[2] Wir interessieren uns für makrocyclische Liganden, deren Metallionen-Komplexierungsfähigkeit und/oder -Se-

[*] Prof. Dr. K. Kimura, T. Utsumi, T. Teranishi, Prof. Dr. M. Yokoyama
Chemical Process Engineering, Faculty of Engineering
Osaka University
Yamada-oka, Suita, Osaka 565 (Japan)
Telefax: Int. + 6/879-7935
E-mail: kimura@chem.eng.osaka-u.ac.jp

Dr. H. Sakamoto
Department of Applied Chemistry, Faculty of Systems Engineering
Wakayama University
Sakaedani, Wakayama 640 (Japan)

M. Okamoto, Prof. Dr. R. Arakawa, H. Moriguchi, Y. Miyaji
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University
Yamada-oka, Suita, Osaka 565 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur sowie durch die Nagase Science und Technology Foundation gefördert.