

Die Tropidinyl(Trop)-Gruppe ist ein neuartiger, mit der Cyclopenta-dienyl(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.

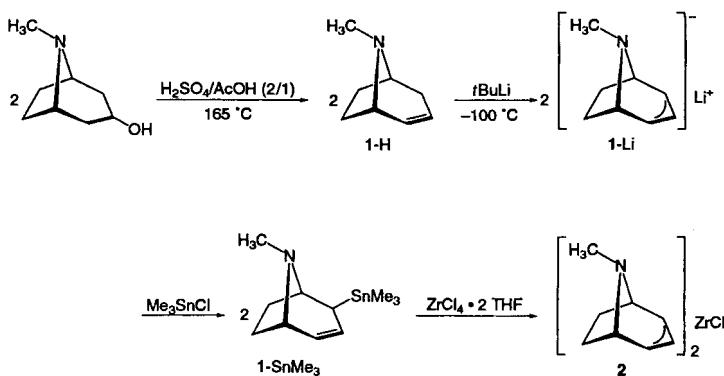
## Synthese, Struktur und Reaktivität von Zirconium(IV)-Komplexen mit Tropidinylliganden\*\*

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.<sup>[1]</sup> Die Verwendung von Metallocen-Katalysatoren zur Ziegler-Natta-Polymerisation von Alkenen<sup>[2]</sup> 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.<sup>[3, 4]</sup> Wir haben daher versucht, Systeme zu entwickeln, in denen der anionische Allyl-Ligand über zwei Brücken mit einem neutralen Zwei-Elektronen-Donor verbunden ist,<sup>[5]</sup> 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 Molekülgurüsts zu lokalisieren. Auch der Verlust des Liganden durch β-Hydrideliminierung ist erschwert (Bredt-Regel).<sup>[6–8]</sup> 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).<sup>[9]</sup> Durch Behandlung der bicyclischen Verbindung mit starken Basen wie *tert*-Butyllithium bei tiefen Temperaturen kann an der Allylposition deprotoniert werden.<sup>[10]</sup> Anschließende Zugabe von Trimethylzinnchlorid zum Lithiumsalz des Tropidinyl(trop)-Anions, **1-Li**, führt in guten Ausbeuten zur stannylierten Verbindung **1-SnMe<sub>3</sub>**. Gibt man zu einer Dichlormethanlösung von  $ZrCl_4 \cdot 2\text{THF}$  zwei Äquivalente **1-SnMe<sub>3</sub>**, erhält man den gewünschten, zweifach substituierten Zirconiumkomplex  $[(\text{trop})_2ZrCl_2]$  **2** in 59% Ausbeute (Schema 1). Alternative Herstellungsmöglichkeiten, die von **1-H** oder vom entsprechenden Sillyl-Derivat und  $Zr^{IV}$ -Vorstufen wie  $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$ ,  $[\text{Zr}(\text{O}t\text{Bu})_4]$



Schema 1. Synthese des Komplexes **2** ausgehend von Tropin.

oder  $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$  ausgehen, führen selbst bei erhöhter Temperatur nicht zum gewünschten Produkt. Auch die Zugabe des trop-Anions zu  $\text{Zr}^{IV}$ -Ausgangsverbindungen führt lediglich zu nicht charakterisierbaren Gemischen aus verschiedenen Komplexen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ist sehr einfach und deutet darauf hin, daß der Komplex  $C_2$ -symmetrisch ist. Die Struktur von **2** im Festkörper wurde an einem Einkristall durch Direkte Methoden<sup>[11]</sup> bestimmt und mit Fourier-Techniken<sup>[12]</sup> verfeinert (Abb. 1).<sup>[13]</sup> Überraschenderweise ist der Komplex hier  $C_1$ -symmetrisch, wobei die beiden trop-Liganden um  $76.86^\circ$  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  $\text{Zr1-C9}$  und  $\text{Zr1-C11}$  manifestiert. Der  $\text{Cl1-Zr1-Cl2}$ -Bindungswinkel ist mit  $100.89(3)^\circ$  etwas stumpfer als der entsprechende Winkel in  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  ( $97.1^\circ$ ).<sup>[14]</sup> Die Bindungslängen  $\text{Zr1-Cl1}$  und  $\text{Zr1-Cl2}$  sind mit  $2.5051(8)$  bzw.  $2.5089(8)$  Å etwas größer als die in Zirconocendichlorid (2.44 Å).<sup>[14]</sup>

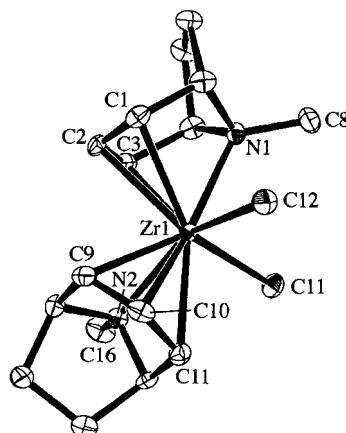


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{Zr1-Cl1}$  2.5051(8),  $\text{Zr1-Cl2}$  2.5089(8),  $\text{Zr1-C1}$  2.537(3),  $\text{Zr1-C2}$  2.518(3),  $\text{Zr1-C3}$  2.523(3),  $\text{Zr1-C9}$  2.493(3),  $\text{Zr1-C10}$  2.595(3),  $\text{Zr1-C11}$  2.595(3),  $\text{Zr1-N1}$  2.353(3),  $\text{Zr1-N2}$  2.369(3);  $\text{Cl1-Zr1-Cl2}$  100.89(3).

Der Gegensatz zwischen der Struktur im Festkörper und dem gemessenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum veranlaßte uns, die Beweglichkeit von **2** näher zu untersuchen und eine Reihe von  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz) bei unterschiedlichen Temperaturen aufzunehmen. Diese Messungen belegen die hohe Beweglichkeit der Liganden, und so ließ sich erst bei  $-90^\circ\text{C}$  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  $-48^\circ\text{C}$  läßt sich für die Rotation der trop-Liganden eine Barriere von  $19\text{ kcal mol}^{-1}$  ermitteln.

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

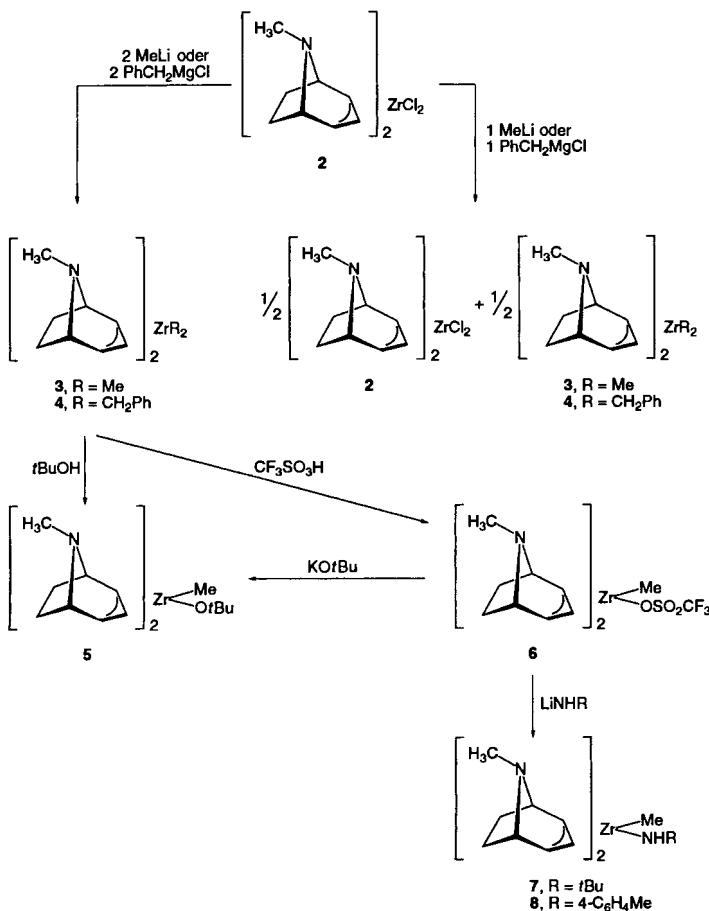
[\*] Prof. R. G. Bergman, Dr. G. G. Lavoie  
Department of Chemistry, University of California  
Berkeley, CA 94620 (USA)  
Telefax: Int. + 510/642-7714  
E-mail: bergman@ccchem.berkeley.edu

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

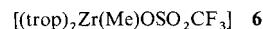
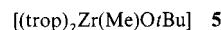
Auch die Struktur von **3** wurde röntgenographisch untersucht.<sup>[13]</sup> Wie in **2** stehen auch bei **3** die beiden trop-Liganden in keiner Symmetriebeziehung zueinander, sondern sind gegeneinander um  $87.71^\circ$  und damit um über  $10^\circ$  mehr als in **2** verdreht. Warum die Energiebarriere 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 Zirconiumzentrum 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.  $95.6^\circ$ ).<sup>[15]</sup> Wurde **3** längere Zeit dem Vakuum einer dynamischen Vakumanlage ausgesetzt, zerfiel es zu einem nicht näher charakterisierten, weißen Pulver.

Die Umsetzung von **2** mit zwei Äquivalenten Benzylmagnesiumchlorid führt erwartungsgemäß zum Bis(benzyl)zirconium-Derivat **4**. Dessen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum deutet auf die  $C_2$ -Symmetrie des Komplexes hin, doch eine kürzlich durchgeführte Röntgenstrukturuntersuchung<sup>[13]</sup> zeigt in Übereinstimmung mit den bei **2** und **3** erhaltenen Ergebnissen zwei nicht-äquivalente trop-Liganden. Wurde jeweils nur ein Äquivalent Methylolithium oder Benzylmagnesiumchlorid mit **2** umgesetzt, erhielt man ein 1:1-Gemisch aus der Ausgangsverbindung und den entsprechenden Bis(alkyl)zirconium-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  $77^\circ\text{C}$ , 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  $\text{LiNH}_\text{tBu}$  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 Methylalumininoxan (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.<sup>[16]</sup> 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 Zirconiumzentrum 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  $1\text{-SnMe}_3$ , **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-SnMe<sub>3</sub>:** Zu einer auf  $-100^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von Tropin[9] (10.7 g, 88.9 mmol) in 500 mL Pentan wurde tropfenweise in 15 min *tert*-Butylolithium (1.7 M in Pentan, 52 mL, 88 mmol) gegeben. Zur Vervollständigung der Deprotonierung wurde 3 d bei  $-80^\circ\text{C}$  gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde danach auf  $-100^\circ\text{C}$  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  $50^\circ\text{C}$  destilliert. Man erhielt 11.2 g (45%) **1-SnMe<sub>3</sub>**.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.52$  (m, 2 H, Olefin-H), 3.13 (m, 1 H, Brückenkopf-H), 3.04 (br. s, 1 H, Brückenkopf-H), 2.42 (s, 4 H, NMe und  $\text{CHSnMe}_3$ ), 2.07 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.46 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.06 (s, 9 H, SnMe<sub>3</sub>; das Signal ist durch  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{117}\text{Sn}$  (8.7 bzw. 7.7%) aufgespalten,  $J = 25.5$  Hz);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 127.3$ , 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 ( $\text{CH}_3\text{SnMe}_3$ ), – 10.1 ( $\text{SnMe}_3$ ); HR-MS:  $m/z$  ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_1\text{Sn}_1$ : 287.0696; gef.: 287.0702.
- 2: Eine Lösung von  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  (758 mg, 2.01 mmol) in Dichlormethan (25 mL) wurde in einem Schlenk-Gefäß unter Rühren in 5 min mit 1- $\text{SnMe}_3$  (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.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 5.72 (dd,  $J$  = 7 Hz, 2H, zentrales Allyl-H), 4.31 (d,  $J$  = 7 Hz, 2H, terminales Allyl-H), 4.29 (d,  $J$  = 7 Hz, 2H, terminales Allyl-H), 3.73 (br. s, 4H, Brückenkopf-H), 2.48 (s, 6H, NMe), 2.23 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 5.38 (dd,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, zentrales Allyl-H), 4.26 (br. s, 4H, terminales Allyl-H), 3.54 (br. s, 4H, Brückenkopf-H), 2.29 (s, 6H, NMe), 1.84 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.68 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 132.0 (C(3)) 87.6 (C(2) und C(4)), 67.0 (C(1) und C(5)), 41.2 (NMe), 38.9 ( $\text{CH}_2$ ); Elementaranalyse ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Zr}$ : 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  $\sim -30^\circ\text{C}$  gekühlt. Diese Lösung wurde mit MeLi (1.4 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 414  $\mu\text{L}$ , 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.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 4.86 (dd,  $J$  = 7.4 Hz, 2H, zentrales Allyl-H), 3.87 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, terminales Allyl-H), 3.86 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, terminales Allyl-H), 3.31 (m, 4H, Brückenkopf-H), 2.12 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.02 (s, 6H, NMe), 1.90 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.22 (s, 6H,  $\text{ZrMe}_2$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 4.85 (dd,  $J$  = 7.2 Hz, 2H, zentrales Allyl-H), 3.87 (d,  $J$  = 7.2 Hz, terminales Allyl-H), 3.51 (br. s, 4H, Brückenkopf-H), 2.30 (s, 6H, NMe), 2.23 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ ), – 0.30 (s, 6H,  $\text{ZrMe}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 126.3 (zentrales Allyl-C), 80.4 (terminales Allyl-C), 66.8 (Brückenkopf-C), 40.4 (NMe), 39.9 ( $\text{CH}_2$ ), 25.8 ( $\text{ZrMe}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 149.7 (zentrales Allyl-C), 103.9 (terminales Allyl-C), 90.1 (Brückenkopf-C), 63.9 (NMe), 63.2 ( $\text{CH}_2$ ), 47.6 ( $\text{ZrMe}_2$ ); Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Zr}$ : 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  $\sim -30^\circ\text{C}$  gekühlt. Diese Lösung wurde mit Benzylmagnesiumchlorid (1 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 481  $\mu\text{L}$ , 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  $\sim -30^\circ\text{C}$  wurden analysenreine Kristalle von 4 erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.27 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 4H, Ar), 7.12 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 4H, Ar), 6.90 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H, Ar), 5.14 (dd,  $J$  = 7.4 Hz, 2H, zentrales Allyl-H), 3.80 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, terminales Allyl-H), 3.78 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, terminales Allyl-H), 2.85 (br. s, 4H, Brückenkopf-H), 2.05 (s, 6H, NMe), 1.95 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 1.72 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 155.8 ( $\text{C}_{ipso}$ ), 128.9 (zentrales Allyl-C), 128.0 (Ar), 125.7 (Ar), 119.4 ( $\text{C}_{para}$ ), 83.8 (terminales Allyl-C), 66.4 (Brückenkopf-C), 58.6 ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 40.2 (NMe), 39.5 ( $\text{CH}_2$ ); Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Zr}$ : 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  $\mu\text{mol}$ ) 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 Dunkelorangefarben, dann nach Blau und schließlich nach Violett um. Diese Farbe verblaßte 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 Polmer wurde abfiltriert und sorgfältig im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 102 mg (17  $\text{kg}\text{h}^{-1}$  pro mol Katalysator). Ähnliche Reaktionsbedingungen wurden für Kontrollexperimente mit [ $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ] verwendet (240  $\text{kg}\text{h}^{-1}$  pro mol Katalysator).
- Eingegangen am 20 Mai 1997 [Z 10450]
- Stichörter:** Polymere · Sandwichkomplexe · Tropidin · Zirconium
- [1] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987.  
[2] H. H. Bräntzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, 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. Steinrücke, 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] DIRIDIF92: P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla, *The DIRIDIF 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  $\sim -30^\circ\text{C}$  erhalten. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden unter Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gelöst. Details der Röntgenstrukturanalysen von 3 und 4 werden an anderer Stelle beschrieben werden. – Kristallstrukturdaten von 2:  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Zr}$ ; orangefarbene, plättchenförmige Kristalle ( $0.08 \times 0.14 \times 0.35$  mm), monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 7.0931(2)$ ,  $b = 18.2744(2)$ ,  $c = 12.8139(3)$  Å,  $\beta = 85.777(1)$ °,  $V = 1652.53(5)$  Å<sup>3</sup>. 2193 beobachtete Reflexe ( $I > 3.00\sigma(I)$ ); 190 Variablen;  $R = 0.028$ ,  $R_w = 0.035$ ,  $R_{\text{all}} = 0.042$ , GOF = 1.33. – Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) 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@chemcrys.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. Hrcic, R. V. Bynum, R. A. Penttila, J. L. Atwood, *Organometallics* **1983**, *2*, 750.  
[16] Das Molekulargewicht des Polyethylen 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 $\text{La}^{III}$ 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<sup>[1]</sup> und kann zur Steuerung von physikalischen Eigenschaften durch Licht genutzt werden.<sup>[2]</sup> 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  
Sakaadani, 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 and Technology Foundation gefördert.