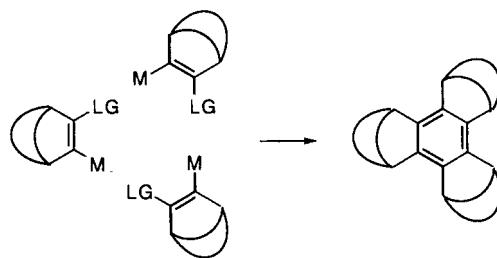


- [10] K. Eichhorst-Gerner, A. Stabel, G. Moessner, D. Declerq, S. Valiyaveettil, V. Enkelmann, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1599–1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1492–1495.
- [11] G. C. McGonigal, R. H. Bernhardt, D. J. Thomson, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 28–30; G. C. McGonigal, R. H. Bernhardt, Y. H. Yeo, D. J. Thomson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 1107–1110.
- [12] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, *253*, 424–427; S. Buchholz, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 188–190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 189–191; J. P. Rabe, D. Buchholz, L. Askadskaya, *Synth. Met.* **1993**, *54*, 339–349, zit. Lit.
- [13] M. Hibino, A. Sumi, I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, *34*, 3354–3359.



Schema 1. Stille-Kupplung von polycyclischen Olefinen zu dreifach anellierten Benzolen. M = Metall, Organometallgruppe; LG = Abgangsgruppe.

## Cyclotrimerisierung von Brom(stannyly)alkenen zu dreifach anellierten Benzolen\*\*

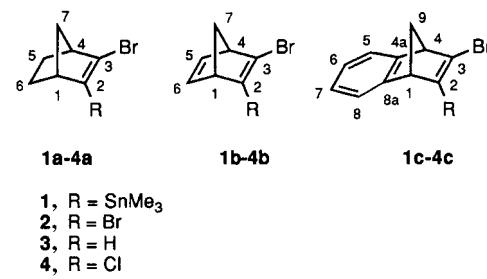
Richard Durr, Sergio Cossu, Vittorio Lucchini und Ottorino De Lucchi\*

Dreifach anellierte Benzole stoßen sowohl als aromatische Verbindungen mit alternierenden Bindungslängen<sup>[1]</sup> als auch als potentielle Vorstufen für wichtige Fullerene-Fragmente<sup>[2]</sup> auf wachsendes Interesse. Abgesehen von den einfachsten Verbindungen dieses Typs (Triphenylen und Tricycloalkyl-derivate)<sup>[3]</sup> werden dreifach anellierte Benzole aus polycyclischen Verbindungen auf zwei Arten hergestellt: aus Chloralkenen mit einer starken Base<sup>[4]</sup> oder aus Dibromalkenen durch Halogen-Metall-Austausch.<sup>[5]</sup> In beiden Fällen sind die Ausbeuten sehr niedrig – gewöhnlich  $\leq 10\%$  –, und es entstehen erhebliche Mengen an Polymeren. Auch die Verwendung von Metallen wie Nickel als Template<sup>[6]</sup> führt zu unberechenbaren Resultaten. Die schlechten Ausbeuten können den tatsächlichen Wert dieser Verbindungen als Vorstufen für Fullerene-Teilstrukturen und möglicherweise auch von Fullererenen erheblich beeinträchtigen, und für die Entwicklung von Synthesewegen zu diesen Verbindungen werden zweifellos neue Verfahren zur aromatischen Cyclotrimerisierung geeigneter Vorstufen benötigt. Wir beschreiben hier eine einfache Methode, die die Trimere unter sehr milden Reaktionsbedingungen und in reproduzierbar hohen Ausbeuten liefert.

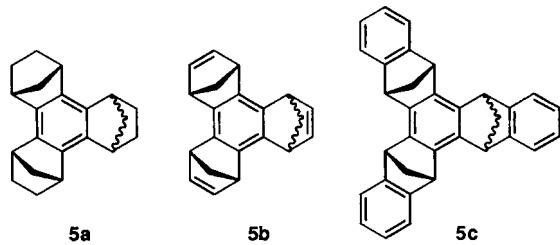
Wir hatten beabsichtigt, die Stille-Kupplung<sup>[7]</sup> auf Olefine anzuwenden, die an einem Kohlenstoffatom ein geeignetes Metallatom M und an dem anderen eine Abgangsgruppe LG tragen, und dabei auf eine Trimerisierung zum dreifach anellierten aromatischen Produkt (Schema 1) anstelle der unkontrollierten Polymerisation gehofft. Es stellte sich schließlich heraus, daß Olefine, die als „Metall“ eine Trimethylstannylgruppe und als Abgangsgruppe ein Bromatom

enthalten, mit  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  glatt Cyclotrimere in hohen Ausbeuten geben.

Die Ausgangsverbindungen für die Cyclotrimerisierungen sind Brom(trimethylstannyl)alkene. Wir wählten die Norbornene **1a–c**, weil diese aus fünf- und sechsgliedrigen Ringen aufgebauten Verbindungen mögliche Vorstufen von Fullerene-Teilstrukturen sind, wenn sich die Cyclotrimere entsprechend umlagern können.



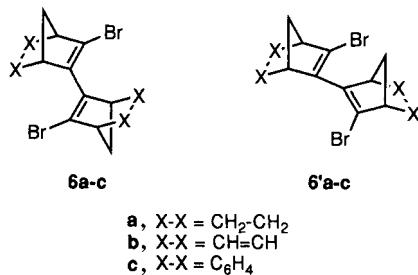
Die Brom(stannyly)derivate **1a–c**<sup>[8]</sup> wurden in hohen Ausbeuten unter Standardbedingungen aus den Dibromverbindungen **2a–c**<sup>[9]</sup> durch Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium in THF und anschließende Umsetzung mit Trimethylzinnchlorid erhalten. Wurde die Lösung einer der Verbindungen **1a–c** in THF zu einer äquimolaren Menge an  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in THF gegeben, so fand eine rasche, an einem Farbumschlag von Blau nach Braun zu erkennende Reaktion statt, und die cyclotrimerisierten Produkte **5a–c**<sup>[10]</sup> wurden – jeweils als statistisches (3:1) *anti/syn*-Isomerengemisch – in bis zu 80 % Ausbeute erhalten.



Die zu **5a–c** führenden Reaktionen gleichen sich in ihrem Verlauf nicht vollständig: Während **5a** und **5b** nahezu rein aus **1a** bzw. **1b** erhalten wurden, entstand aus **1c** auch eine kleinere Menge der Dimere **6c** und **6'c**<sup>[11]</sup> (15 %). Anders als bei anderen Verfahren zur Cyclotrimerisierung<sup>[4,5]</sup> wurden hier in keinem Fall Polymere gebildet. Die isomeren Dimere **6c** und **6'c** entstehen etwa im Verhältnis 1:1. Die zentrosymmetrische Struktur von **6c** und die  $C_2$ -symmetrische Struktur von **6'c** machen eine Zuordnung der NMR-Signale durch

[\*] Prof. Dr. O. De Lucchi, Dr. R. Durr, Dr. S. Cossu  
Dipartimento di Chimica, Università Ca' Foscari di Venezia  
Dorsoduro 2137, I-30123 Venezia (Italien)  
Telefax: Int. + 41/529-8517  
E-mail: delucchi@unive.it

Prof. Dr. V. Lucchini  
Dipartimento di Scienze Ambientali, Università Ca' Foscari di Venezia  
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom CNR (Rom) gefördert. Wir danken der Regione Veneto, Dipartimento per l'Industria e l'Energia, für die Finanzierung eines Varian-Unity-400-NMR-Gerätes und Prof. Dr. Metin Balci für eine Probe Dibrombenzonorbornadien.



übliche Verfahren (z.B. die Messung von NOE-Differenzspektren) unmöglich. Es konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle gezüchtet werden. Nach Lit.<sup>[12]</sup> waren die Dimere sogar die einzigen zu erwartenden Produkte.

Die Produktverteilung hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Im Falle von **1c** entsteht z.B. bei hoher Verdünnung vorwiegend die destannylierte Verbindung **3c**<sup>[13]</sup> (0–10%) und eine geringere Menge der Dimere **6c/6'c**, während durch hohe Konzentration die Bildung der Dimere **6c/6'c** gegenüber der Trimere begünstigt wird. Hohe Temperaturen fördern ebenfalls die Bildung der Dimere. Unseren Versuchsergebnissen zufolge erhält man die höchsten Ausbeuten an anellierten Verbindungen, wenn man das Kupfer(II)-nitrat bei Raumtemperatur zu einer etwa 0.1M Lösung der jeweiligen Brom(stannyl)verbindung in THF hinzufügt.

Die Reaktion kann auch als Eintopfreaktion ausgehend von **2a–c** durchgeführt werden. Gibt man nacheinander  $n\text{BuLi}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  und  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  zu, so erhält man die Trimere **5a–c** in jeweils 50–60% Ausbeute. Das hierbei anfallende Produkt ist jedoch mit kleinen Mengen an **4a–c** (5–15%) und **3a–c** (0–15%) verunreinigt. Die Bildung von **3a–c** überrascht wegen des Wassergehalts des Kupfersalzes nicht, und die Entstehung der chlorhaltigen Derivate könnte auf die aus dem Trimethylzinnchlorid freigesetzten Chloridionen zurückzuführen sein.

Die Umsetzung mit anderen Kupfersalzen nimmt einen anderen Verlauf. Beispielsweise geben **1b** und **1c** mit  $\text{CuCl}_2$  unter ähnlichen Reaktionsbedingungen quantitativ **4b** bzw. **4c**.<sup>[14]</sup> Bei dieser Reaktion konnten weder Cyclotrimere noch Dimere nachgewiesen werden. Die Umsetzung von **1c** mit Kupfer(I)-chlorid in DMF<sup>[15]</sup> liefert quantitativ **4c**.<sup>[14]</sup> Mit Eisen(III)-chlorid entstehen ausschließlich **3a–c**, während  $\text{Pd}^{0}$ <sup>[16]</sup> unter Standard-Stille-Bedingungen unwirksam ist, wie entsprechende Ansätze ergaben, bei denen die Ausgangsverbindungen zurückgewonnen wurden.<sup>[7]</sup>

Der Mechanismus der Bildung der Cyclotrimere unter dem katalytischen Einfluß von Kupfer(II)-nitrat ist noch ungeklärt. Aufgrund ähnlicher Versuche und bisher erschienener Berichte<sup>[13]</sup> kann man vermuten, daß eine Zinn/Kupfer-Transmetallierung zur Bildung eines Kupferorganyls führt, aus dem ein Vinylradikal entsteht. Bei Raumtemperatur ist das radikalische Zwischenprodukt reaktiv genug, um das Bromatom eines weiteren Moleküls aus seiner Position unter Bildung des dreifach anellierten Produkts **5** zu verdrängen. Bei niedrigerer Temperatur reicht die Energie der Vinylradikale hierfür nicht aus, so daß diese nur mit Wasser reagieren oder dimerisieren können. Dies wird durch eine hohe Konzentration zusätzlich begünstigt. Will man die Effizienz der Cyclotrimersierung optimieren, so darf die Konzentration der Radikale während des gesamten Reaktionsverlaufs nicht zu hoch werden (damit die Dimerisierung nicht gefördert wird), weshalb die C-Cu-Bindung nicht zu rasch gespalten werden sollte. Die Bildung der Chlorderivate in Gegenwart

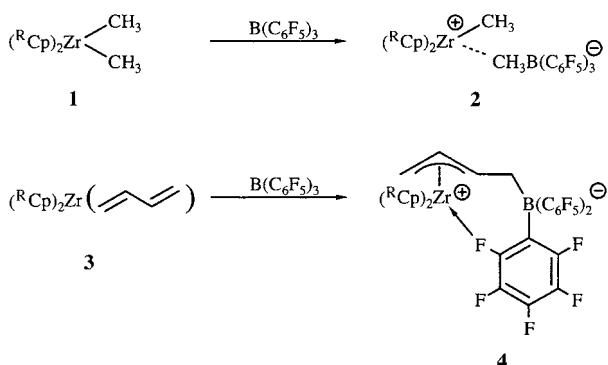
von  $\text{CuCl}_2$  läßt sich gut mit einer inneren nucleophilen Substitution erklären, die über eine Ligandenkupplung<sup>[17]</sup> in der beim Angriff des Chloridions auf das Zinnatom entstehenden hypervalenten Spezies verläuft.

Ein eingegangen am 27. Juni 1997 [Z10610]

**Stichwörter:** Aromatizität • Cyclotrimersierungen • C-C-Verknüpfungen • Synthesemethoden • Zinn

- [1] K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9583–9587; A. M. Rouhi, *Chem. Eng. News* **1996**, *74*(14), 27–31.
- [2] R. Faust, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1429–1432.
- [3] C. M. Buess, D. D. Lawson, *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 313–330; S. Hagen, L. T. Scott, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7198–7199.
- [4] Siehe z. B. K. Shahrai, H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7136–7140; S. B. Singh, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3412–3415; N. L. Frank, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2102–2103.
- [5] Siehe z. B.: M. A. Pericas, A. Riera, O. Rossell, F. Serratosa, M. Seco, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 942–943; K. Komatsu, S. Aonuma, Y. Jinbu, R. Tsuji, C. Hiroswa, K. Takeuchi, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 195–203.
- [6] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 1–8.
- [7] J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508–524; T. N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803–815.
- [8] **1a:** Öl;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 2.95 (1H, m, H1 oder H4), 2.90 (1H, m, H4 oder H1), 1.62 und 0.97 (2H, aufgespaltenes AB-System,  $J(5,5') = 10.2$  Hz, H5), 1.61 und 1.17 (2H, aufgespaltenes AB-System,  $J(6,6') = 11.0$  Hz, H6), 1.57 und 1.10 (2H, aufgespaltenes AB-System,  $J(7,7') = 8.4$  Hz, H7), 0.22 (9H, s mit Sn-Satelliten,  $J(\text{H}, {}^{117}\text{Sn}) = 54.0$  Hz,  $J(\text{H}, {}^{119}\text{Sn}) = 56.6$  Hz, Me);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 147.46 (C2,  $J(\text{C}, {}^{117}\text{Sn}) = 408.8$ ,  $J(\text{C}, {}^{119}\text{Sn}) = 427.8$  Hz), 146.16 (C3,  $J(\text{C}, \text{Sn}) = 3.2$  Hz), 52.16 (C1 oder C4,  $J(\text{C}, \text{Sn}) = 30.5$  Hz), 49.06 (C4 oder C1,  $J(\text{C}, \text{Sn}) = 32.3$  Hz), 47.79 (C7,  $J(\text{C}, \text{Sn}) = 19.8$  Hz), 25.72 (C5,  $J(\text{C}, \text{Sn}) = 4.5$  Hz), 24.48 (C6,  $J(\text{C}, \text{Sn}) = 9.7$  Hz), –9.33 (Me,  $J(\text{C}, {}^{117}\text{Sn}) = 346.6$  Hz,  $J(\text{C}, {}^{119}\text{Sn}) = 362.3$  Hz). – **1b:** Öl;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 6.86 (1H, dd,  $J = 5.2, 2.9$  Hz, H2 oder H5), 6.68 (1H, dd,  $J = 5.2, 2.9$  Hz, H6 oder H5), 3.75 (1H, bs, H1 oder H4), 3.52 (1H, br, s, H4 oder H1), 2.20 (1H, dt,  $J = 6.0, 1.7$  Hz, H7), 1.99 (1H, dt,  $J = 6.0, 1.7$  Hz, H7), 0.22 (9H, s mit Sn-Satelliten,  $J(\text{H}, {}^{117}\text{Sn}) = 54.5$ ,  $J(\text{H}, {}^{119}\text{Sn}) = 57.0$  Hz, Me);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 150.72 (C3,  $J(\text{C}, {}^{117}\text{Sn}) = 414.7$ ,  $J(\text{C}, {}^{119}\text{Sn}) = 433.9$  Hz), 148.88 (C2,  $J(\text{C}, \text{Sn}) = 12.5$  Hz), 142.57 (C5,  $J(\text{C}, \text{Sn}) = 4.6$  Hz), 141.51 (C6,  $J(\text{C}, \text{Sn}) = 7.2$  Hz), 73.20 (C6,  $J(\text{C}, \text{Sn}) = 16.6$  Hz), 60.32 (C1 oder C4,  $J(\text{C}, \text{Sn}) = 31.2$  Hz), 56.99 (C4 oder C1,  $J(\text{C}, \text{Sn}) = 33.7$  Hz), –9.56 (Me,  $J(\text{C}, {}^{117}\text{Sn}) = 349.5$ ,  $J(\text{C}, {}^{119}\text{Sn}) = 365.8$  Hz). – **1c:** Öl;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 7.31 (1H, m, H5 oder H8), 7.14 (1H, m, H8 oder H5), 6.96 (2H, m, H6 und H7), 4.00 (1H, m, H1 oder H4), 3.84 (1H, m, H4 oder H1), 2.52 (1H, dt,  $J = 7.3, 1.6$  Hz, H9), 2.25 (1H, dt,  $J = 7.3, 1.5$  Hz, H9), 0.21 (9H, s mit Sn-Satelliten,  $J(\text{H}, {}^{117}\text{Sn}) = 54.8$ ,  $J(\text{H}, {}^{119}\text{Sn}) = 57.2$  Hz, Me);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 152.12 (C3,  $J(\text{C}, {}^{117}\text{Sn}) = 396.1$ ,  $J(\text{C}, {}^{119}\text{Sn}) = 414.6$  Hz), 149.87 (C4a,  $J(\text{C}, \text{Sn}) = 3.7$  Hz), 149.57 (C8a,  $J(\text{C}, \text{Sn}) = 7.9$  Hz), 147.70 (C2,  $J(\text{C}, \text{Sn}) = 9.2$  Hz), 124.98, 124.32, 121.93, 121.20 (C5, C6, C7, C8), 68.22 (C9,  $J(\text{C}, \text{Sn}) = 16.8$  Hz), 60.28 (C1 oder C4,  $J(\text{C}, \text{Sn}) = 31.0$  Hz), 57.04 (C4 oder C1,  $J(\text{C}, \text{Sn}) = 33.0$  Hz), –9.30 (Me,  $J(\text{C}, {}^{117}\text{Sn}) = 349.9$ ,  $J(\text{C}, {}^{119}\text{Sn}) = 365.8$  Hz).
- [9] a) **2a:** P. G. Gassman, I. Gennick, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5211–5213; b) **2b:** J. Kenndoff, K. Polborn, G. Sezimies, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6117–6123; c) **2c:** siehe Zitat in Lit. [10c].
- [10] a) **5a:** Quantitative Ausbeute; identisch mit einer nach dem Verfahren von P. G. Gassman und I. Gennick (*J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6863–6864) erhaltenen Vergleichsprobe (*syn/anti*-Isomerengemisch). b) **5b:** Ausbeute: 78%; identisch mit einer nach dem Verfahren von R. Durr, O. De Lucchi, S. Cossu und V. Lucchini (*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 2447–2448) erhaltenen Vergleichsprobe (*syn/anti*-Isomerengemisch). c) **5c:** 81% Ausbeute; identisch mit einer nach dem Verfahren von S. Cossu, O. De Lucchi, V. Lucchini, G. Valle, M. Balci, A. Dastan und B. Demirci (*Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5319–5322) erhaltenen Vergleichsprobe.
- [11] Zu **6c** und **6'c** siehe Zitat in Lit. [10c].
- [12] S. Ghosal, G. P. Luke, K. S. Kyler, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4296–4298; R. L. Beddoe, T. Cheeseright, J. Wang, P. Quayle, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 283–286.
- [13] Zu **3a** und **3b** siehe Lit. [9a, b]. **3c:** J. W. Wilt, P. J. Chenier, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1562–1570.
- [14] **4b:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 6.86–6.93 (2H, m), 3.58–3.63 (1H, m), 3.50–3.55 (1H, m), 2.41–2.46 (1H, dt,  $J = 6.3, 1.6$  Hz), 2.16–2.21 (1H, dt,  $J = 6.3, 1.6$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  = 144.00, 141.64, 141.06, 128.30, 71.49, 57.86, 56.87; siehe auch Lit. [9b]. – **4c:** Öl;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 7.40–7.34, 7.05–7.00 (4H, m), 3.90 (1H, bs), 3.85 (1H, s), 2.73 (1H, dt,  $J = 7.6, 1.6$  Hz), 2.40 (1H, dt,  $J = 7.6, 1.6$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$

- (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 148.16, 147.71, 144.33, 129.16, 125.52, 125.48, 122.03 (2C), 66.74, 57.98, 56.98; GC-MS: *m/z*: 256, 254, 221, 219, 195, 177 (100), 175, 139, 115, 99, 87, 63.
- [15] E. Piers, T. Wong, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3609–3610; E. Piers, M. A. Romero, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1215–1216; E. Piers, E. J. McEachern, M. A. Romero, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1173–1176.
- [16] Die Dimere treten bei Stille-Kupplungen und verwandten Reaktionen häufig als Nebenprodukte auf; siehe z.B.: L. S. Liebeskind, G. B. Stone, S. Zhang, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7917–7920.
- [17] S. Oae, Y. Uchida, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 202–208.



## Nichtkovalente Wechselwirkungen bei Organometallverbindungen: intramolekulare Metall-Kohlenstoff-Ionenpaarbildung bei Zirconium-Borat-Betainen\*\*

Jörn Karl, Gerhard Erker,\* Roland Fröhlich, Frank Zippel, Friedrich Bickelhaupt, Marcel Schreuder Goedheijt, Otto S. Akkerman, Paul Binger und Jörg Stannek

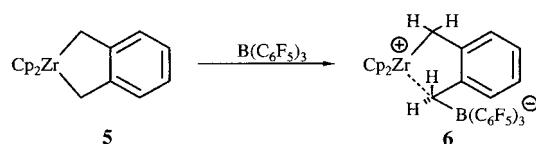
Nichtkovalente Metall-Ligand-Wechselwirkungen und Ionenpaarbindungen werden auch in der Organometallchemie der Übergangsmetalle eine immer wichtigere Rolle als strukturbildendes Element und als latente Funktionalität spielen.<sup>[1]</sup> Es wird wichtig werden, die Bildung solcher Bindungsbeziehungen gezielt zu steuern und zu kontrollieren. Wir haben jetzt gefunden, daß bei einer Substanzklasse von Metallocen-Borat-Betainen geometrische Faktoren an der Allyleinheit darüber entscheiden, ob die Stabilisierung des Elektronendefizit-Metallzentrums durch eine intramolekulare Metall-CH<sub>2</sub>[B]-Ionenpaar-Wechselwirkung<sup>[2]</sup> oder durch M-FC-Koordination erfolgt.<sup>[3]</sup>

T. J. Marks et al. haben gezeigt, daß Dimethylzirconocene **1** (<sup>R</sup>Cp = allgemein substituiertes Cyclopentadienid) ein Methylanion auf die starke Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)-boran übertragen. Die resultierenden Verbindungen **2** liegen im Festkörper und in Lösung als recht stabile Ionenpaare vor ( $Zr-CH_3[B] \approx 2.55 \text{ \AA}$ ,  $\Delta G_{\text{dis}}^{\ddagger} \approx 16-18 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Erst die bei Einwirkung von reaktiven  $\alpha$ -Olefinen einsetzende Polymerisation scheint die Ionenpaar-Wechselwirkung in diesen sehr reaktiven Ziegler-Katalysatoren effektiv zu lösen.<sup>[4]</sup> Wir haben festgestellt, daß die (Butadien)zirconocen-Komplexe **3**<sup>[5a]</sup> B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> an die endständige CH<sub>2</sub>-Gruppe des konjugierten Dienliganden unter Bildung der Metallocen-Borat-Betaine **4** addieren.<sup>[6]</sup> Die entstandene substituierte  $\pi$ -Allylgruppierung in **4** ist *E*-konfiguiert. Aus geometrischen Grün-

den ist eine intramolekulare Zr-CH<sub>2</sub>[B]-Ionenpaarbindung in **4** analog zur Zr-CH<sub>3</sub>[B]-Wechselwirkung in **2** nicht möglich. Das System **4** stabilisiert sich deshalb durch Koordination des *ortho*-F-Atoms eines C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Substituenten des Borans an das elektrophile Metallzentrum. Die Stärke der Zr-F-Wechselwirkung wurde zu ca. 8.5 kcal mol<sup>-1</sup> bestimmt.<sup>[7]</sup> Auch hier wird durch Zugabe eines reaktiven  $\alpha$ -Olefins die „Schutzgruppe“ des katalytisch aktiven Zr<sup>+</sup>-Zentrums entfernt: Die Verbindungen **4** sind aktive Ein-Komponenten-Metallocen-Ziegler-Katalysatoren.<sup>[6]</sup>

Falls die einfache Erklärung zutrifft, daß die intramolekulare Zr-CH<sub>2</sub>[B]-Ionenpaarbildung in **4** durch die geometrisch ungünstige *E*-Stellung des CH<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Substituenten am Allylliganden verhindert wird und so der Weg zur beobachteten Zr-F-Koordination eröffnet wird, könnten intramolekulare Zr-C-Ionenpaarstrukturen bei Systemen wieder begünstigt sein, die die isomeren *Z*-Allyl-CH<sub>2</sub>[B]-Anordnungen favorisieren. Wir haben jetzt zwei solche Betainsysteme hergestellt und stereochemisch sowie bezüglich ihrer intramolekularen AllylCH<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Zr-Wechselwirkung charakterisiert.

Als erste Verbindung haben wir (*ortho*-Chinodimethan)-zirconocen **5**<sup>[5b]</sup> eingesetzt. Dieser Komplex markiert das metallacyclische Extrem bei den (*s-cis*-Dien)metallocen-Komplexen: Die  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Zirconium und den beiden C-Atomen C2 und C3 ist nur noch marginal; **5** hat einen ausgeprägten 2-Zirconaindian-Charakter. Trotzdem geht diese Verbindung, bei der die *cisoid* Anordnung der C1-C2- und C3-C4-Vektoren durch die anellierte Phenyleneinheit fixiert ist, einige typische Reaktionen von (*s-cis*-1,3-Dien)zirconium-Komplexen ein.<sup>[5]</sup>



Mit einem Moläquivalent B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> reagiert **5** in Toluol bei Raumtemperatur augenblicklich zum 1:1-Addukt **6**. Nach Überschichten der Toluollösung mit Pentan bildeten sich innerhalb von drei Tagen Einkristalle von **6**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Diese ergab, daß sich die B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Einheit an das C4-Atom addiert hat. Die Verbindung **6** ist ein inneres Ionenpaar aus einem [Cp<sub>2</sub>ZrR]<sup>+</sup>-Kation und einem [R<sup>+</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anion (Abb. 1). Die Strukturparameter ihrer Cp<sub>2</sub>Zr-Gruppierung sind die üblichen gewinkelten Metalloceneinheiten mit einem Gruppe-4-Metallzentrum.<sup>[8]</sup> Die Zr-C1-Bindung ist sehr kurz (2.264(3) gegenüber 2.776(3) für Zr-C2 und 2.898(3) Å für Zr-C3). Die

[\*] Prof. Dr. G. Erker, Dr. J. Karl, Dr. R. Fröhlich, Dr. F. Zippel  
Organisch-chemisches Institut der Universität

Corrensstraße 40, D-48149 Münster  
Telefax: Int. + 251/83 39772  
E-mail: erker@uni-muenster.de

Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Dr. M. Schreuder Goedheijt, Dr. O. S. Akkermann  
Fakultät der Scheikunde, Vrije Universiteit Amsterdam  
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)

Prof. Dr. P. Binger, Dr. J. Stannek  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Max-Planck-Forschungspreis für G. E. und F. B.) gefördert.