

(CDCl₃, 50 MHz): δ = 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.

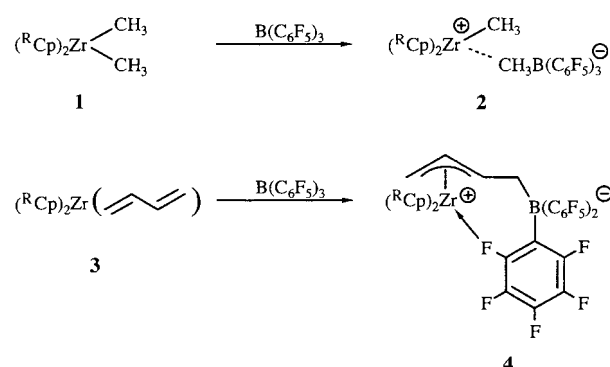
- [15] E. Piers, T. Wong, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3609–3610; E. Piers, M. A. Romero, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1215–1216; E. Piers, E. J. McEachern, M. A. Romero, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1173–1176.
 [16] Die Dimere treten bei Stille-Kupplungen und verwandten Reaktionen häufig 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 Zirkonium-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.^[1] 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 Alleinheit darüber entscheiden, ob die Stabilisierung des Elektronendefizit-Metallzentrums durch eine intramolekulare Metall-CH₂[B]-Ionenpaar-Wechselwirkung^[2] oder durch M-FC-Koordination erfolgt.^[3]

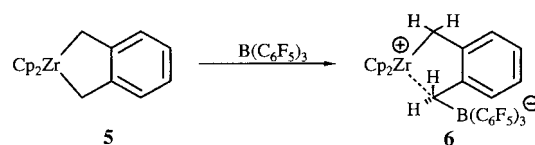
T. J. Marks et al. haben gezeigt, daß Dimethylzirconocene **1** (^RCp = allgemein substituiertes Cyclopentadienid) ein Methylanion auf die starke Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)-boran übertragen. Die resultierenden Verbindungen **2** liegen im Festkörper und in Lösung als recht stabile Ionenpaare vor (Zr-CH₃[B] \approx 2.55 Å, $\Delta G_{\text{dis}}^\ddagger \approx$ 16–18 kcal mol⁻¹). Erst die bei Einwirkung von reaktiven α -Olefinen einsetzende Polymerisation scheint die Ionenpaar-Wechselwirkung in diesen sehr reaktiven Ziegler-Katalysatoren effektiv zu lösen.^[4] Wir haben festgestellt, daß die (Butadien)zirconocen-Komplexe **3**^[5a] B(C₆F₅)₃ an die endständige CH₂-Gruppe des konjugierten Dienliganden unter Bildung der Metallocen-Borat-Betaine **4** addieren.^[6] Die entstandene substituierte π -Allylgruppierung in **4** ist *E*-konfiguriert. Aus geometrischen Grün-



den ist eine intramolekulare Zr-CH₂[B]-Ionenpaarbindung in **4** analog zur Zr-CH₃[B]-Wechselwirkung in **2** nicht möglich. Das System **4** stabilisiert sich deshalb durch Koordination des *ortho*-F-Atoms eines C₆F₅-Substituenten des Borans an das elektrophile Metallzentrum. Die Stärke der Zr-F-Wechselwirkung wurde zu ca. 8.5 kcal mol⁻¹ bestimmt.^[7] Auch hier wird durch Zugabe eines reaktiven α -Olefins die „Schutzgruppe“ des katalytisch aktiven Zr⁺-Zentrums entfernt: Die Verbindungen **4** sind aktive Ein-Komponenten-Metallocen-Ziegler-Katalysatoren.^[6]

Falls die einfache Erklärung zutrifft, daß die intramolekulare Zr-CH₂[B]-Ionenpaarbildung in **4** durch die geometrisch ungünstige *E*-Stellung des CH₂B(C₆F₅)₃-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-CH₂[B]-Anordnungen favorisieren. Wir haben jetzt zwei solche Betainsysteme hergestellt und stereochemisch sowie bezüglich ihrer intramolekularen AllylCH₂B(C₆F₅)₃-Zr-Wechselwirkung charakterisiert.

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



Mit einem Moläquivalent B(C₆F₅)₃ reagiert **5** in Toluol bei Raumtemperatur augenblicklich zum 1:1-Addukt **6**. Nach Übersichten 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(C₆F₅)₃-Einheit an das C4-Atom addiert hat. Die Verbindung **6** ist ein inneres Ionenpaar aus einem [Cp₂ZrR]⁺-Kation und einem [RB(C₆F₅)₃]⁻-Anion (Abb. 1). Die Strukturparameter ihrer Cp₂Zr-Gruppierung sind die üblichen gewinkelter Metalloceneinheiten mit einem Gruppe-4-Metallzentrum.^[8] 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.

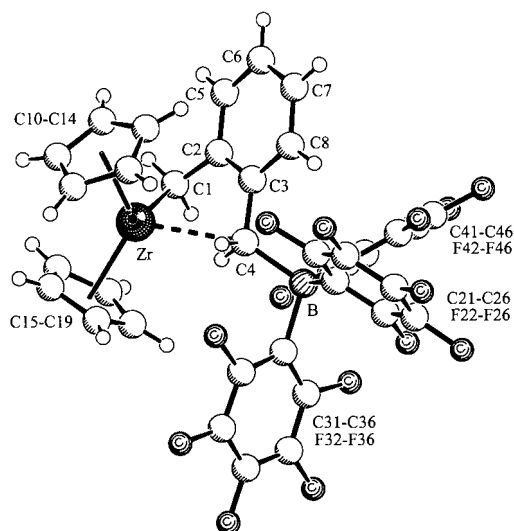


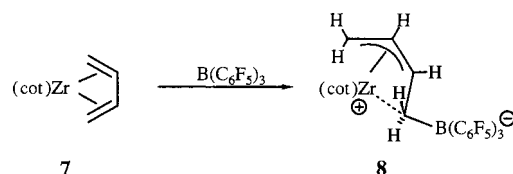
Abb. 1. Molekülstruktur des Betains **6** im Kristall. Die Ionenpaar-Wechselwirkung zwischen Zr und C4 ist durch die unterbrochene Linie angedeutet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr-C4 2.595(3), Zr-C_{cp} (Mittelwert) 2.508(4), C1-C2 1.472(5), C2-C3 1.414(4), C2-C5 1.406(5), C5-C6 1.358(5), C6-C7 1.395(5), C7-C8 1.370(5), C3-C8 1.401(4), C3-C4 1.517(4), C4-B 1.682(3), B-C21 1.655(4), B-C31 1.663(5), B-C41 1.646(5); C1-C2-C5 119.7(3), C2-C5-C6 122.3(3), C5-C6-C7 119.5(4), C6-C7-C8 119.9(4), C7-C8-C3 121.6(3), C8-C3-C4 119.8(3), C3-C4-B 119.1(3), C4-B-C21 117.4(2), C4-B-C31 108.1(3), C4-B-C41 103.3(2), C21-B-C31 102.3(2), C21-B-C41 112.1(3), C31-B-C41 114.0(2); für weitere Werte siehe Text.

Bindungsverhältnisse um das sp³-hybridisierte Kohlenstoffatom C4, das den B(C₆F₅)₃-Substituenten trägt, machen die strukturelle Besonderheit des Komplexes **6** aus: Der Abstand von C4 zum Zirkoniumatom ist kurz (2.595(3) Å), und der Zr-C4-B-Winkel beträgt 155.3(2)°. Wir sehen die Zr-C4-Wechselwirkung als elektrostatische Ionenpaar-Wechselwirkung an. In Einklang damit sind die C-H-Bindungen an C4 anders als die am verzerrt tetraedrisch koordinierten Zentrum C1 auf das Übergangsmetallatom hin orientiert (Winkel C3-C4-B 119.1(3)°). Der resultierende „Ionenpaar-Fünfring“ ist nicht eben, sondern erinnert an die „Envelope“-Geometrie des Ausgangsmaterials **5**; der Faltungswinkel (d.h. der Winkel zwischen den Ebenen Zr/C1/C4 und C2/C3/C5–C8) beträgt 68.6°. [9] Die Winkel in diesem Fünfring weichen zum Teil ganz erheblich von den sonst üblichen Bindungswinkeln ab (C1-Zr-C4 75.41(11), Zr-C1-C2 93.5(2), Zr-C4-C3 85.4(2), C1-C2-C3 121.7(3), C2-C3-C4 121.6(3)°). Die Schweratome an C4 (d.h. Zr, C3, B) liegen nahezu in einer Ebene (Winkelsumme 359.8°). Damit nimmt der C4-B-Vektor eine *gauche*-Anordnung zum benachbarten Arenring ein (Diederwinkel C8-C3-C4-B –47.9(4), C2-C3-C4-B 135.0(3)°). Es entsteht also durch die intramolekulare Ionenpaar-Wechselwirkung zwischen Zr und C4 eine Situation, die elektrostatisch wie sterisch eine optimale Stabilisierung des Systems **6** ergibt.

In Lösung zeigt **6** bei 253 K die ¹H/¹³C-NMR-Signale von paarweise diastereotopen Cp-Liganden (δ = 5.41/112.0, 4.48/111.1 bei 600/150 MHz), C1- (δ = 2.17, 1.80) und C4-Protonen (δ = 0.89, 0.30). [9] Das ¹³C-NMR-Signal von C1 liegt bei δ = 57.6; das C4-Signal ist vermutlich wegen des benachbarten Boratoms sehr breit; es konnte nicht lokalisiert werden. Die ¹⁹F-NMR-Spektren von **6** sind temperaturabhängig. Aber schon bei 253 K treten 14 Signale auf (zwei der o-F-Signale sind zufällig isochron). Diese Spektren schließen eine F-Koordination an das elektrophile Zirkoniumzentrum auch in Lösung klar aus. Die beobachtete Aufspaltung rührt von der gehinderten Rotation des B(C₆F₅)₃-„Propellers“ auf der

NMR-Zeitskala her, wie sie schon für andere RB(C₆F₅)₃-Systeme gefunden wurde. [10]

Die intramolekulare Ionenpaarbildung in **6** ist kein Sonderfall, sondern tritt anscheinend immer dann auf, wenn ein Metallocen-Borat-Betain-System mit sterisch günstiger Z-Allyl-Anordnung vorliegt. Von substituierten [Zr(allyl)(cot)]-Einheiten ist bekannt, daß die Z-Konfiguration der substituierten Allylgruppe besonders bevorzugt ist. [11] Deshalb haben wir den (η⁴-Butadien)(η⁸-cyclooctatetraen)zirkonium-Komplex **7** [12] mit B(C₆F₅)₃ umgesetzt. Bei Raumtemperatur addiert sich das Lewis-saure Boran augenblicklich und völlig selektiv an das C4-Atom des Butadienliganden unter Bildung von **8**. Auch hier erhielten wir durch Über-



schichten der Toluollösung mit Pentan innerhalb von drei Tagen Einkristalle. Deren Röntgenstrukturanalyse ergab einen η⁸-cot-(Zr-C(cot) 2.371(5)–2.433(5) Å) und einen Z-konfigurierten CH₂[B]-substituierten Allylliganden am Zirkonium (Abb. 2). Die Anbindung der Allyleinheit an das

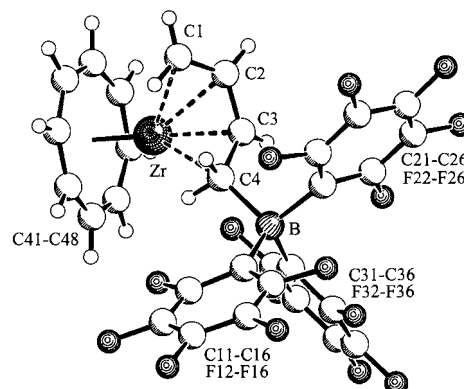


Abb. 2. Molekülstruktur von **8** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr-C_{cp} (Mittelwert) 2.403(3), B-C11 1.656(5), B-C21 1.645(5), B-C31 1.656(6); C1-Zr-C2 31.1(2), C1-Zr-C3 59.7(2), C1-Zr-C4 69.8(2), C2-Zr-C3 34.4(2), C2-Zr-C4 60.1(1), C3-Zr-C4 34.7(1), Zr-C1-C2 68.8(3), Zr-C2-C1 80.0(3), Zr-C2-C3 65.6(2), Zr-C3-C2 80.0(2), Zr-C3-C4 85.5(2), Zr-C4-C3 59.8(2), C1-C2-C3 123.2(4), C2-C3-C4 122.2(4), C3-C4-B 114.7(3); für weitere Werte siehe Text.

Zirkoniumzentrum ist recht unsymmetrisch. Die Zr-C3-Bindung ist am kürzesten (2.266(4) Å), die Zr-C2- und Zr-C1-Abstände sind deutlich länger (2.450(4) bzw. 2.588(5) Å). Damit in Einklang ist die Kurz-lang-Sequenz der C-C-Abstände in der Allyleinheit (C1-C2 1.359(8), C2-C3 1.407(6) Å). Der C3-C4-Abstand ist 1.493(5) Å. Das Kohlenstoffatom C4 ist wieder verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert (C4-B 1.665(5), C4-Zr 2.614(4) Å; Zr-C4-B 148.8(3)°). Der Diederwinkel C2-C3-C4-B beträgt –139.6(4)°. Die Wasserstoffatome an C4 scheinen wieder zum Metallatom hin orientiert zu sein. Es liegt auch in **8** eine intramolekulare Ionenpaar-Wechselwirkung unter Ausbildung eines metallacyclischen Fünfrings vor. Die Strukturen der Verbindungen **8** und **6** sind diesbezüglich eng verwandt.

In den Lösungs-¹H- und -¹³C-NMR-Spektren von **8** liegen die Signale des η⁸-cot-Liganden bei δ = 5.94 bzw. 96.9 (J_{CH} =

169 Hz) und die des Allylliganden bei $\delta = 2.80, 2.05$ (*syn,anti*-1-H), 4.75 (*meso*-2-H) und 2.08 (*syn*-3-H) bzw. 79.9 ($J_{\text{CH}} = 166, 158$ Hz), 127.1 (154 Hz) und 103.1 (172 Hz).^[13] Die *gauche*-Anordnung des $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Substituenten an C4 (siehe oben) zusammen mit der Zr-C4-Ionenpaarbindung macht die Wasserstoffatome 4-H und 4-H' diastereotop, folglich werden zwei ^1H -NMR-Signale bei $\delta = 0.07$ und -1.00 gefunden. Das ^{13}C -NMR-Signal von C4 liegt bei $\delta = 14.1$ ($J_{\text{CB}} = 37$ Hz). Diese Lage ist typisch für ein $\text{CH}_2[\text{B}]$ -Kohlenstoffatom mit direktem Kontakt zu einem Zirkoniumatom. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **8** zeigt bis 193 K drei scharfe *o*-, *m*- und *p*-F-Signale des $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Substituenten. Hinweise auf eine C-F-Koordination gibt es auch in Lösung nicht.

Unsere hier beschriebenen Befunde sprechen dafür, daß sich die intramolekulare Stabilisierung der Gruppe-4-Metallocen-Borat-Betaine-Systeme durch die geometrischen Verhältnisse der $\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Allyleinheit steuern läßt. Bei *E*-Konfiguration koordiniert eine *ortho*-C-F-Bindung an das Zirkoniumatom, bei *Z*-Orientierung bildet sich eine stabile Ionenpaar-Wechselwirkung zwischen dem Übergangsmetallatom und der $\text{CH}_2[\text{B}]$ -Einheit aus.^[14]

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Schutzgas (Argon) durchgeführt.

6: 326 mg (1.00 mmol) **5** [5] und 520 mg (1.01 mmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurden in 2 mL Toluol suspendiert und mit 10 mL Pentan überschichtet. Nach drei Tagen konnte das Betain in Form roter Kristalle isoliert werden. Ausbeute: 585 mg (70%); Schmp.: 104°C (Zers.). ^1H -NMR (599.9 MHz, 253 K, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 7.59$ (d, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1 H, 5-H), 6.78 (pseudo-t, 1 H, 7-H), 6.73 (pseudo-t, 1 H, 6-H) 6.26 (d, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1 H, 8-H), 5.41, 4.48 (je s, 5 H, Cp), 2.17 (d, $J_{\text{HH}} = 12.7$ Hz, 1 H, 1-H), 1.80 (d, $J_{\text{HH}} = 12.7$ Hz, 1 H, 1-H), 0.89 (br, 1 H, 4-H'), 0.30 (br, 1 H, 4-H); ^{13}C -NMR (150.8 MHz, 253 K, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 148.3$ (d, $J_{\text{CF}} = 250$ Hz, *o*-C von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 140.6, 140.3 (C_{quart} , C-2, C-3), 139.4 (d, $J_{\text{CF}} = 250$ Hz, *p*-C von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 137.5 (d, $J_{\text{CF}} = 250$ Hz, *m*-C von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 131.0 (CH, C-5), 130.6 (CH, C-7), 129.8 (CH, C-8), 126.3 (CH, C-6), 112.0, 111.1 (CH, Cp), 57.6 (CH_2 , C-1), *ipso*-C von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und C4 konnten bei 253 K nicht detektiert werden (Zuordnung gesichert durch GCOSY-, GHSQC- und GHMBC-Experimente [16]); ^{19}F -NMR (564.3 MHz, 253 K, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = -167.3$, -166.1 ($2 \times$), -165.3 , -164.7 , -162.0 (br., 6 F, *m*-F), -160.5 , -159.6 , -159.4 (br., 3 F, *p*-F), -141.7 , -137.3 , -134.3 , -130.6 , -129.5 , -128.8 (br., 6 F, *o*-F); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3119, 2963, 2921, 1642, 1513, 1458, 1382, 1281, 1085, 981, 825$ cm^{-1} . Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{BF}_5\text{Zr}$ (837.5): ber. C 51.63, H 2.17; gef. C 50.93, H 2.75.

8: 250 mg (1.00 mmol) **7** [12] und 520 mg (1.02 mmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurden in 2 mL Toluol miteinander umgesetzt. Die Farbe schlug von Blaugrün nach Rotbraun um. Man überschichtete die Toluolphase vorsichtig mit 6 mL Pentan. Nach drei Tagen fiel das Produkt in Form roter Kristalle an. Ausbeute: 530 mg (70%); Schmp.: 54°C (Zers.). ^1H -NMR (599.9 MHz, 298 K, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 5.94$ (s, 8 H, cot), 4.75 (m, 1 H, 2-H), 2.80 (dd, $J_{\text{HH}} = 9.8/2.0$ Hz, 1 H, 1-H'), 2.08 (m, 1 H, 3-H), 2.05 (d, $J_{\text{HH}} = 9.8$ Hz, 1 H, 1-H), 0.07 (br., 1 H, 4-H'), -1.00 (br., 1 H, 4-H); ^{13}C -NMR (150.8 MHz, 298 K, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 148.4$ (d, $J_{\text{CF}} = 240$ Hz, *o*-C von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 139.0 (d, $J_{\text{CF}} = 240$ Hz, *p*-C von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 137.3 (d, $J_{\text{CF}} = 240$ Hz, *m*-C von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 127.1 (CH, $J_{\text{CH}} = 154$ Hz, C-2), 103.1 (CH, $J_{\text{CH}} = 172$ Hz, C-3), 96.9 (CH, $J_{\text{CH}} = 169$ Hz, cot), 79.9 (CH_2 , $J_{\text{CH}} = 166, 158$ Hz, $J_{\text{CH}} = 9$ Hz, C-1), 14.1 (CH_2 , $J_{\text{CB}} = 37$ Hz, C-4), *ipso*-C von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ nicht beobachtet (Zuordnung durch GCOSY- und GHSQC-Experimente [16] gesichert); ^{19}F -NMR (564.3 MHz, 298 K, $[\text{D}_8]\text{Benzol}$): $\delta = -165.7$ (t, $J_{\text{FF}} = 21$ Hz, 6 F, *m*-F), -161.1 (t, $J_{\text{FF}} = 20$ Hz, 3 F, *p*-F), -135.0 (d, $J_{\text{FF}} = 21$ Hz, 6 F, *o*-F). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3086, 2963, 2922, 1645, 1516, 1454, 1274, 1086, 976, 814, 757$ cm^{-1} . Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{BF}_5\text{Zr}$ (761.4): ber. C 47.32, H 1.85; gef. C 47.11, H 2.12.

Röntgenstrukturanalyse von **6**: $0.60 \times 0.50 \times 0.08$ mm, $a = 27.026(2)$, $b = 12.785(1)$, $c = 20.425(1)$ Å, $\beta = 117.54(1)^\circ$, $V = 6256.7(7)$ Å³, $\rho_{\text{ver}} = 1.778$ g cm⁻³, $\mu = 4.70$ cm⁻¹, empirische Absorptionskorrektur via φ -Scan-Daten ($0.968 \leq C \leq 0.999$), $Z = 8$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 223$ K, $\omega/2\theta$ -Scans, 6543 gemessene Reflexe ($\pm h, -k, +l$), $[(\sin \theta)/\lambda] = 0.62$ Å⁻¹, 6357 unabhängige und 3905 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], 478 verfeinerte Parameter, $R = 0.038$, $wR2 = 0.084$, max./min. Restelektrendichte $0.69/-0.37$ e Å⁻³, Wasserstoffatome berechnet und als reitende Atome verfeinert.

Röntgenstrukturanalyse von **8**: $0.60 \times 0.50 \times 0.40$ mm, $a = 11.365(1)$, $b = 17.676(1)$, $c = 14.047(3)$ Å, $\beta = 99.10(1)^\circ$, $V = 2786.4(7)$ Å³, $\rho_{\text{ver}} = 1.815$ g cm⁻³, $\mu = 5.17$ cm⁻¹, empirische Absorptionskorrektur via φ -Scan-Daten ($0.878 \leq C \leq 0.998$), $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 223$ K,

$\omega/2\theta$ -Scans, 5889 gemessene Reflexe ($\pm h, -k, +l$), $[(\sin \theta)/\lambda] = 0.62$ Å⁻¹, 5661 unabhängige und 4003 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], 424 verfeinerte Parameter, $R = 0.046$, $wR2 = 0.122$, max./min. Restelektrendichte $0.83/-0.77$ e Å⁻³, Wasserstoffatome berechnet und als reitende Atome verfeinert.

Alle Datensätze wurden auf einem Enraf-Nonius-MACH3-Diffraktometer gemessen. Folgende Programme wurden verwendet: zur Datenreduktion MolEN, zur Strukturlösung SHELXS-86, zur Strukturverfeinerung SHELXL-93, zur graphischen Darstellung SCHAKAL-92. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100478“ 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).

Eingegangen am 11. Juni 1997 [Z10534]

Stichwörter: Betaine • Ionenpaarbildung • Sandwichkomplexe • Ziegler-Katalysatoren • Zirkonium

- [1] Dominierend elektrostatische Bindungen sind bei Organometallverbindungen der elektropositiven Hauptgruppenmetalle dagegen eher die Regel; siehe beispielsweise A. M. Sapse, P. von R. Schleyer, *Lithium Chemistry*, Wiley, New York, 1995, zit. Lit.; *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 1 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, 1995, zit. Lit.
- [2] J. J. Eisch, K. R. Caldwell, S. Werner, C. Krüger, *Organometallics* 1991, 10, 3417; A. D. Horton, J. H. G. Frijs, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1152; X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3623; C. Sishita, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *ibid.* 1992, 114, 1112; M. Bochmann, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1181; M. Bochmann, S. J. Lancaster, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Organometallics* 1994, 13, 2235; M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1634; P. A. Deck, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6128; M. A. Giardello, M. S. Eisen, C. L. Stern, T. J. Marks, *ibid.* 1995, 117, 12114; *J. Organomet. Chem.* 1995, 497, 55; A. Cano, T. Cuenca, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *ibid.* 1996, 526, 227; A. D. Horton, *Organometallics* 1996, 15, 2675; Y.-X. Chen, C. L. Stern, S. Yang, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 12451; siehe auch: B. Temme, J. Karl, G. Erker, *Chem. Eur. J.* 1996, 2, 919; J. Karl, G. Erker, *J. Mol. Catal.*, im Druck.; *Chem. Ber.*, 1997, 130, 1261.
- [3] a) A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics* 1991, 10, 3910; X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *ibid.* 1991, 10, 840; *Angew. Chem.* 1992, 104, 1406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1375; J. Ruwwe, G. Erker, R. Fröhlich, *ibid.* 1996, 108, 108 bzw. 1996, 35, 80; b) A. R. Siedle, R. A. Newmark, W. M. Lamanna, J. C. Huffman, *Organometallics* 1993, 12, 1491; c) R. Uson, J. Fornies, M. Tomás, F. A. Cotton, L. R. Falvello, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 2482; R. M. Catala, D. Cruz-Garriz, A. Hills, D. L. Hughes, R. L. Richards, P. Sosa, H. Torrens, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 261; H. Plenio, R. Diodone, *Chem. Ber.* 1996, 129, 1211; *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 356; H. Plenio, R. Diodone, D. Badura, *Angew. Chem.* 1997, 109, 130; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 156; Übersicht: R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* 1990, 99, 89; S. H. Strauss, *Chem. Rev.* 1993, 93, 927; J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *ibid.* 1994, 94, 373; R. J. Kulawiec, E. M. Holt, M. Lavin, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* 1987, 26, 2559.
- [4] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 10015; L. Jia, X. Yang, A. Ishihara, T. J. Marks, *Organometallics* 1995, 14, 3135.
- [5] a) G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* 1985, 24, 1, zit. Lit. b) G. S. Bristow, M. F. Lappert, T. R. Martin, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 399.
- [6] 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.
- [7] J. Karl, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; J. Karl, Dissertation, Universität Münster, 1997. Im entfernt verwandten $[\text{Cp}_2\text{ZrOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ liegt auch ein intramolekularer Zr-F-Kontakt vor; die Dissoziationsenergie wurde hier aus den dynamischen ^{19}F -NMR-Spektren zu ca. 10 kcal mol⁻¹ abgeschätzt (siehe Lit. [3b]).
- [8] *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, 1995; D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*, Wiley, New York, 1986.
- [9] Die Verbindung **5** ist dynamisch und zeigt ein sehr schnelles Umklappen des nichtplanaren metallacyclischen Fünfrings, das die isoenergetischen Envelope-Konformere ineinander überführt. Auch bei **6** sprechen die Befunde für eine analoge Automatisierung, allerdings mit einer sehr viel größeren Aktivierungsbarriere ($T_{\text{koaleszenz}}(\text{Cp}) \approx \text{Raumtemperatur}$) als bei **5**.

- [10] W. Ahlers, B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, T. Fox, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 191; W. Ahlers, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1079.
- [11] W. J. Highcock, R. M. Mills, J. L. Spencer, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 128; D. J. Brauer, C. Krüger, *Organometallics* **1982**, 1, 204, 207.
- [12] a) G. Wilke, L. Stehling, unveröffentlichte Ergebnisse; b) G. Wilke in *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 3 (Hrsg.: M. Tsutsui), Plenum, New York, **1979**, S. 1; c) Arbeitsvorschrift: J. Wicher, Dissertation, Universität Bochum, **1983**; d) ^1H -NMR-Spektrum: R. Benn, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, 71.
- [13] E. G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 97, 183; A. D. Horton, *Organometallics* **1992**, 11, 3271.
- [14] In Amsterdam wurde auch das 1,1-Bis(cyclopentadienyl)zirconaindan[15] mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ unter Bruch der Zr-C(sp³)-Bindung geöffnet. Nach den NMR-Daten liegt hier vermutlich eine Produktgeometrie vor, bei der sowohl die Wechselwirkung des Zirconiumatoms mit der $\text{CH}_2[\text{B}]$ -Gruppierung ($\delta(^{13}\text{C}) = 14.6$) als auch die mit einem *ortho*-Fluorsubstituenten ($\delta(^{19}\text{F}) = -180.2$) in der Hauptebene des gewinkelten Metallocens konformativ begünstigt sind: M. Schreuder Goedheijt, Dissertation, Vrije Universiteit Amsterdam, **1996**.
- [15] G. Erker, K. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3659.
- [16] S. Braun, H. Kalinowski, S. Berger, *100 and More Basic NMR Experiments*, VCH, Weinheim, **1996**, zit. Lit.

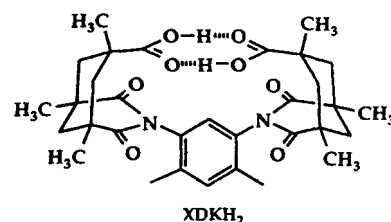
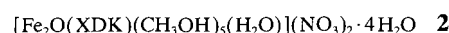
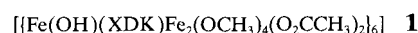
Ein cyclischer Octadecaeisen(III)-Komplex: ein molekulares Achtzehner-Rad**

Stephen P. Watton, Peter Fuhrmann, Laura E. Pence, Andrea Caneschi, Andrea Cornia, Gian Luca Abbati und Stephen J. Lippard*

Die Entwicklung von Strategien zur Synthese vielkerniger Metallcluster hat in neuerer Zeit auf unterschiedlichen Gebieten, darunter den Materialwissenschaften,^[1] der Bioanorganischen Chemie^[2] und der Festkörperphysik,^[3,4] zu beachtlichen Erfolgen geführt. Aus dem Aufbau großer Übergangsmetallcluster resultieren häufig neuartige chemische und physikalische Eigenschaften. So erhielt man mit nanometergroßen Polyeisen- und Polymangankomplexen mit High-spin-Grundzuständen eindomänige magnetische Partikel, die Hystereseeffekte rein molekularen Ursprungs aufweisen können.^[1,3] Diese Verbindungen sind auch deshalb von Interesse, weil die Eigenschaften immer größerer Verbände miteinander wechselwirkender Metallzentren sich allmählich denen der unendlich ausgedehnten Feststoffe annähern sollten.^[1a,c] Ferner sind große cyclische, viele Metallzentren enthaltende Cluster auch bei der Nachahmung von Eigenschaften linearer Koordinationspolymere nützlich.^[5]

Wir haben bereits einen cyclischen Decaeisen(III)-Komplex beschrieben – das „molekulare Eisenrad“ $[\{\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})\}_{10}]$ – und seine Festkörpereigenschaften unter-

sucht.^[5] In neuerer Zeit sind auch andere ringförmige Cluster hergestellt worden, von denen der neueste, ein molekulares Schaufelrad, sieben Ferroceneinheiten enthält.^[6] Wir beschreiben hier die Synthese, die Festkörperstruktur sowie die magnetischen Eigenschaften von **1**, wobei XDK das Dianion eines Diimids ist, das aus zwei Molekülen der Kempischen Tricarbonsäure und *meta* Xylylendiamin entsteht.^[7] Dieser Komplex, den wir als „molekulares Achtzehner-Rad“ bezeichnen, ist mit achtzehn Eisen(III)-Zentren im Ring der bisher größte cyclische Fe^{III} -Cluster.^[8]



Die Titelverbindung **1** wurde in leicht alkalischer Methanollösung des Dieisen(III)-Komplexes **2** in Gegenwart von Tetraalkylammoniumcarboxylatsalzen erhalten. Diesen Eisenkomplex haben wir bereits zur Herstellung von Modellverbindungen von carboxylatverbrückten Dieisenkernen verwendet, die in vielen Nichthäm-Proteinen vorkommen.^[9] Die Zusammensetzung der kristallinen Verbindung, ein Doppelsalz der Formel $\mathbf{1} \cdot 6\text{Et}_4\text{N}(\text{NO}_3) \cdot 15\text{CH}_3\text{OH} \cdot 6\text{Et}_2\text{O} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, wurde elementaranalytisch und durch die röntgenographische Strukturanalyse eines Einkristalls bestimmt. In Abbildung 1 ist die Struktur des molekularen Achtzehner-Rads senkrecht zur Ringebene gezeigt.

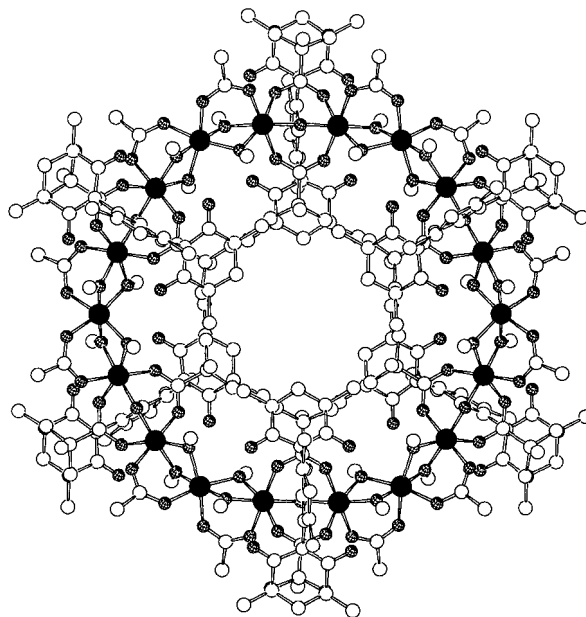


Abb. 1. Kugel-Stab-Darstellung von **1** senkrecht zur Ringebene. Eisenatome sind durch schwarze, Sauerstoffatome durch schattierte und Kohlenstoff- sowie Stickstoffatome durch weiße Kreise wiedergegeben. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

[*] Prof. Dr. S. J. Lippard, Prof. Dr. S. P. Watton, Dr. P. Fuhrmann, Prof. Dr. L. E. Pence
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Telefax: Int. +617/258-8150
E-mail: lippard@lippard.mit.edu

Dr. A. Caneschi
Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze
Dr. A. Cornia, Dr. G. L. Abbati
Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Modena

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem National Institute of General Medical Sciences (S. J. L.) sowie durch den italienischen CNR (A. C.) unterstützt. L. E. P. dankt den National Institutes of Health für ein Postdoc-Stipendium.