

C-H-Aktivierung in Calciumkomplexen

Intramolekulare C-H-Aktivierung in Erdalkalimetall-Komplexen**

Sjoerd Harder*

In den letzten zehn Jahren hat die Zahl der σ - und π -gebundenen organometallischen Komplexe der schweren Erdalkalimetalle (Ca, Sr, Ba) sprunghaft zugenommen. Obwohl die Reaktivität dieser Verbindungen wenig erforscht ist, ist mittlerweile klar, dass sie mehr sind als nur „schwere Grignard-Verbindungen“.^[1-3] Ihre Strukturen und ihr chemisches Verhalten werden oft mit denjenigen der frühen d-Block- und insbesondere der Lanthanoid-organischen Verbindungen verglichen.^[4] Die hier beschriebene C-H-Aktivierung in einem Benzylcalcium-Komplex ist eine weitere Analogie zwischen den Erdalkali- und den frühen d-Block- und f-Block-Metallen.

Wir berichteten vor kurzem über die heteroleptische Benzylcalciumverbindung **1** als Initiator für die lebende syndiotaktische Polymerisation von Styrol.^[5] Um die Syndioselektivität zu erhöhen, variierten wir den „Spectator“-Liganden der Benzylcalciumkomplexe. Die Bedeutung der β -Diketiminat(nacnac)-Liganden in der Polymerisationskatalyse^[6] veranlasste uns, ihre Verwendung in heteroleptischen Benzylcalcium-Initiatoren zu untersuchen.

Heteroleptische Erdalkalimetallkomplexe können durch Ligandenaustausch zwischen zwei homoleptischen Verbindungen erhalten werden: $R_2M + R'_2M \rightleftharpoons 2RMR'$.^[7] Diese Schlenk-Gleichgewichte sind sowohl sterisch als auch elektronisch kontrolliert: Für **1** beispielsweise liegt das Gleichgewicht vollständig auf der Seite des heteroleptischen Komplexes.^[5] Wegen des sterischen Anspruchs des dipp-nacnac-Liganden (dipp = *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)) ist anzunehmen, dass auch das Gleichgewicht zwischen **2** und dem sterisch überladenen $[Ca(dipp\text{-nacnac})_2]$ (**3**) auf der Seite des heteroleptischen Komplexes liegt (Schema 1). In einem Gemisch aus **2** und **3** beobachtet man jedoch bei Raumtemperatur überhaupt keinen Ligandenaustausch. Wie die

[*] Priv.-Doz. Dr. S. Harder

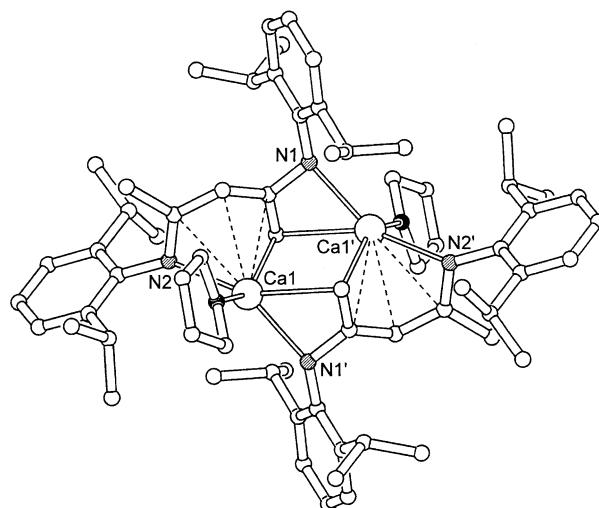
Fachbereich Chemie
Universität Konstanz
Postfach 5560, M 738, 78457 Konstanz (Deutschland)
Fax: (+49) 7531-88-3137
E-mail: harder@chemie.uni-konstanz.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF AG (Ludwigshafen) unterstützt. Ich möchte mich bei Prof. Dr. H.-H. Brintzinger (Universität Konstanz) für anregende Diskussionen herzlich bedanken. Außerdem bedanke ich mich bei Dr. M. H. Prosenc und dem Rechenzentrum Hamburg für „Fernrechenzeit“.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Strukturanalyse zeigt, wird **3** durch C–H \cdots π -Wechselwirkungen zwischen den Isopropylgruppen und den Arylringen effektiv stabilisiert,^[8] sodass erst beim Erhitzen des Gemisches aus **2** und **3** die heteroleptische Verbindung **4** gebildet wird.^[9] Nach zwei Tagen bei 50°C scheiden sich aus der Reaktionsmischung große, hellgelbe Kristalle ab, die durch Röntgenstrukturanalyse als der dimere Calciumkomplex **5** mit verbrückenden dipp-nacnac-Dianionen charakterisiert wurden (Schema 1). Dieser Komplex entstand durch Deprotonierung einer Methylgruppe des anionischen dipp-nacnac-Liganden durch das Benzylanion.

Die Kristallstrukturanalyse des zentrosymmetrischen Dimers **5** (Abbildung 1) zeigt, dass die verbrückenden dipp-nacnac-Liganden in der ungewöhnlichen *N,N-trans*-Konfor-

Abbildung 1. Struktur des Dimers **5** im Kristall.

mation vorliegen. Der dianionische Ligand koordiniert an die beiden Ca^{2+} -Ionen in unterschiedlicher Weise: Auf den ersten Blick scheint er einerseits als 1-Azapentadienyl-, andererseits als 1-Azaallyl-Ligand zu binden (Abbildung 2). Die Koordinationsphäre des Calciums wird durch einen thf-Liganden vervollständigt.

Es gibt viele Beispiele für Komplexe mit Azaallyl-Liganden,^[10] doch nur wenige Strukturuntersuchungen von metallkoordinierten Azapentadienyl-Liganden.^[11] Der 2,4-disubstituierte Azapentadienyl-Ligand in **5** ist nicht ideal

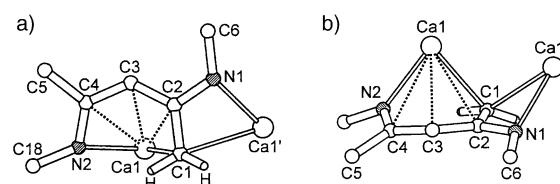
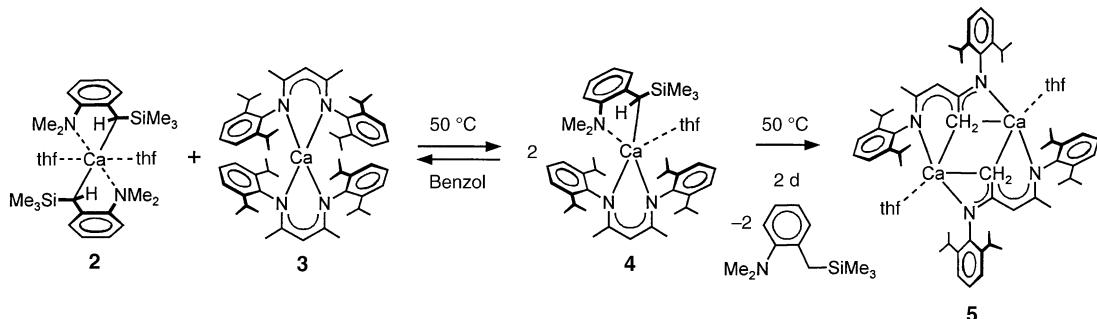
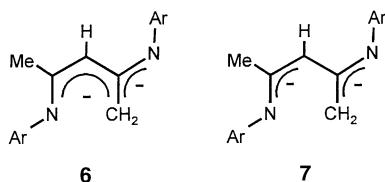


Abbildung 2. Zwei Ansichten des nacnac $^{2-}$ -Liganden in **5**. Nur die Wasserstoffatome an C1 sind gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Ca1-C1 2.594(3), Ca1-C2 2.824(2), Ca1-C3 2.777(3), Ca1-C4 2.832(4), Ca1-N2 2.418(2), Ca1'-C1 2.662(3), Ca1'-C2 2.793(2), Ca1'-N1 2.361(2), C1-C2 1.418(4), C2-C3 1.447(3), C2-N1 1.364(3), C3-C4 1.404(3), C4-N2 1.340(3).



Schema 1. Ligandenaustausch zwischen **2** und **3** zum heteroleptischen Komplex **4** und Bildung des Dimers **5**.

planar (Abbildung 2b): Die mittleren und maximalen Abweichungen von der Ebene mit den kleinsten Fehlerquadraden für N1-C1-C3-C4-C5-N2 betragen 0.132 bzw. 0.233 Å. Ähnliche Abweichungen wurden in monoanionischen dipp-nacnac-Liganden beobachtet.^[8] Die Bindungslängen in der dipp-nacnac²⁻-Einheit weisen jedoch auf eine von 6



verschiedene elektronische Situation hin. Wegen des großen C2-C3-Abstandes (1.447(3) Å) sollte der Ligand nicht als delokalisiertes 8-Elektronen-Azapentadienyl/Azaallyl-Dianion betrachtet werden, sondern eher als zwei 4-Elektronen-Azaallyl-Anionen, die durch die C2-C3-Bindung verknüpft sind (7). Die beiden 2-substituierten Azaallyl-Einheiten N1/C1/C2/C3 und N2/C3/C4/C5 sind weitgehend planar und um C2-C3 mit einem Winkel von 20.6(2)° gegeneinander verdreht. Die C-C- und C-N-Abstände innerhalb der Azaallyl-Einheiten stimmen sehr gut mit denjenigen eines homoleptischen $[\text{Mg}(\text{azaallyl})_2]$ -Komplexes überein (C-C: 1.406(6) Å und C-N: 1.347(5) Å).^[10b] Die Arylsubstituenten an den Stickstoffatomen sind ein wenig aus den Azaallyl-Ebenen gedreht, wie es häufig bei dieser Klasse von Liganden beobachtet wird. Die Kohlenstoffatome in den verbrückenden CH_2 -Einheiten zeigen eine Hybridisierung zwischen sp^2 und sp^3 (Summe der Valenzwinkel: 345(1)°).

Die Geometrieoptimierung eines nacnac^{2-} -Ions in Ab-initio-Rechnungen^[12] führt zu einer planaren Struktur (Abbildung 3), in welcher die meisten Bindungslängen gut mit denjenigen der Kristallstrukturanalyse übereinstimmen. Nur die C2-C3-Bindung, die die Azaallyl-Einheiten verbindet, ist in der Rechnung für das freie nacnac^{2-} -Ion länger. Die N,N-*trans*-Konformation ist um 5.4 kcal mol⁻¹ energieärmer als die planare N,N-*cis*-Konformation. Dies liegt vermutlich an der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Stickstoffatomen, die den größten Teil der negativen Ladung tragen.

Der extrem luftempfindliche Komplex **5** ist unlöslich in aromatischen Lösungsmitteln, löst sich jedoch ein wenig in THF. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung einer

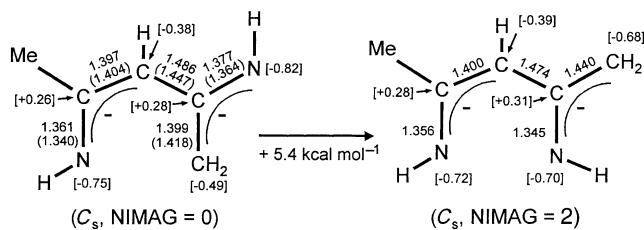
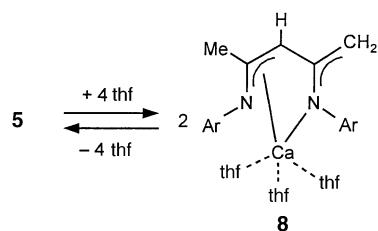


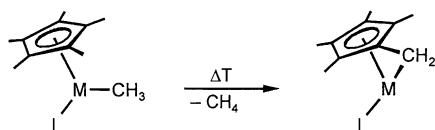
Abbildung 3. MP2/6-31+G*-optimierte Strukturen des nacnac²⁻-Ions. NIMAG = Zahl imaginärer Frequenzen. Die N,N-*trans*-Konformation (links) entspricht einem Energieminimum (NIMAG = 0). Werte in runden Klammern: Bindungslängen der Kristallstruktur [Å]. Werte in eckigen Klammern: Gruppenladungen (Summe der Ladungen des Schweratoms und der gebundenen Wasserstoffatome; NPA-Methode).

frisch zubereiteten Lösung von **5** in $[D_8]THF$ zeigt die langsame Umwandlung einer $Ca(dipp\text{-}nacnac)$ -Spezies in eine weitere; das Gleichgewicht wird bei Raumtemperatur erst nach 24 Stunden erreicht. Alle NMR-spektroskopischen Daten weisen darauf hin, dass ein stark temperatur- und konzentrationsabhängiges Gleichgewicht zwischen zwei Spezies mit *dipp*-*nacnac*-Liganden in *N,N*-*trans*- bzw. *N,N*-*cis*-Konformation vorliegt^[13] (siehe *Experimentelles*). Daher handelt es sich wahrscheinlich um ein Gleichgewicht zwischen dem Dimer **5** und dem monomeren Komplex **8** (Schema 2).^[14] Die *N,N*-*cis*-Konformation in **8** ermöglicht die vorteilhafte Koordination über die beiden Stickstoffatome.



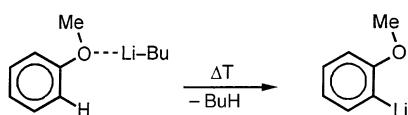
Schema 2. Gleichgewicht von Dimer **5** und Monomer **8** in THF. Ar = 2,6-Diisopropylphenyl.

Die Deprotonierung in Schema 1 könnte man als eine intramolekulare C-H-Aktivierung oder Cyclometallierung bezeichnen. Diese Reaktion ist typisch für die Chemie der frühen Übergangsmetalle.^[15] Die Bildung von „Tuck-in“-Komplexen (Schema 3) ist wahrscheinlich das am besten



Schema 3. Bildung von „Tuck-in“-Komplexen.

erforschte Beispiel der intramolekularen C-H-Aktivierung und wurde bei metallorganischen Verbindungen der Gruppen 3 (inklusive der Lanthanoide),^[15c,d] 4^[15e-g] und 5 beobachtet.^[15h] Andererseits könnte man die Reaktion in Schema 1 auch als eine dirigierte Metallierung beschreiben. Die *ortho*-dirigierte Lithiierung von Methoxybenzol^[16] (Schema 4) ist ein anschauliches Beispiel für eine regioselek-



Schema 4. *ortho*-Dirigierte Lithiierung von Methoxybenzol.

tive Deprotonierung, die über intermediäre Komplexierung verläuft. Derartige Complex-Induced Proximity Effects (CIPEs) werden häufig in der stereo- und regioselektiven organischen Synthese genutzt.^[17] Die Stellung von Calcium zwischen den Alkali- und den frühen Übergangsmetallen stellt einen Bezug zwischen diesen beiden Reaktionstypen her. Dass intramolekulare C-H-Aktivierungen auch als *ortho*-Metallierungen bezeichnet wurden,^[15a,b] zeigt die Verwandtschaft mit der *ortho*-dirigierten Lithiierung.

Die zweite Deprotonierung des dipp-nacnac-Liganden ist wegen ihrer hohen Ausbeute (61 %) bemerkenswert.^[18] Während die zweite Deprotonierung des Acetylacetonato-Liganden (acac[–]) bekannt ist,^[19] sind alle Versuche fehlgeschlagen, dipp-nacnacH zweifach zu deprotonieren: Nach der Reaktion von dipp-nacnacH mit vier Äquivalenten der Superbase *n*BuLi/KOtBu in THF und Protonierung mit deuteriertem Methanol wurde nur geringfügige Deuterierung der Methylgruppe gefunden (<5%).^[20] Im Gemisch der Kaliumsalze von (*o*-Me₂N-C₆H₄)CHSiMe₃[–] und dipp-nacnac[–] in THF wurden ebenfalls keine dipp-nacnac^{2–}-Ionen beobachtet. Daher kann die Reaktion in Schema 1 sicherlich als C-H-Aktivierung bezeichnet werden. Die Beobachtung einer C-H-Aktivierung in einem Benzylcalcium-Komplex ist ein weiterer Stein in der Brücke zwischen der Chemie der Erdalkali- und der d- und f-Block-Metalle.

Experimentelles

Kristallines [Ca(*o*-Me₂N-C₆H₄)CHSiMe₃]₂(thf)₂^[5a] (**2**, 3.70 g, 6.19 mmol) und [Ca(dipp-nacnac)₂]^[8] (**3**, 5.30 g, 6.06 mmol) wurden in 35 mL Benzol gelöst und über Nacht auf 50°C erhitzt. Hierbei bildeten sich hellgelbe Kristalle von **5**. Nach zwei Tagen Reaktionszeit wurden große Kristalle von **5** isoliert: 3.98 g, 3.77 mmol, 61 %.

¹H-NMR (600 MHz, [D₈]THF, 20°C). Dimer **5** mit N,N-trans-Konformation: δ = 0.91 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3H; *i*Pr-Me), 0.96 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3H; *i*Pr-Me), 1.07 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3H; *i*Pr-Me), 1.11 (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 3H; *i*Pr-Me), 1.13 (d, ³J(H,H) =

6.8 Hz, 3H; *i*Pr-Me), 1.19 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3H; *i*Pr-Me), 1.20 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3H; *i*Pr-Me), 1.21 (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 3H; *i*Pr-Me), 1.49 (s, 3H; Me_{CS}), 1.77 (m, thf), 2.06 (dd, ²J(H,H) = 4.7 Hz, ⁴J(H,H) = 1.3 Hz, 1H; CH₂), 3.09 (h, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 1H; *i*Pr-CH), 3.23 (h, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 1H; *i*Pr-CH), 3.46 (h, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 1H; *i*Pr-CH), 3.52 (h, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 1H; *i*Pr-CH), 3.58 (m, thf), 4.03 (d, ²J(H,H) = 4.7 Hz, 1H; CH₂), 4.11 (d, ⁴J(H,H) = 1.3 Hz, 1H; CH_{CS}), 6.69–7.12 ppm (m, 6H; Aryl). Monomer **8** mit N,N-cis-Konformation: δ = 1.11 (d br, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6H; *i*Pr-Me), 1.16 (d br, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6H; *i*Pr-Me), 1.21 (d br, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6H; *i*Pr-Me), 1.27 (d br, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6H; *i*Pr-Me), 1.55 (s, 3H; Me_{CS}), 1.77 (m, thf), 2.04 (d, ²J(H,H) = 2.9 Hz, 1H; CH₂), 2.83 (d, ²J(H,H) = 2.9 Hz, 1H; CH₂), 3.58 (m, thf), 3.68 (h br, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 2H; *i*Pr-CH), 3.76 (h br, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 2H; *i*Pr-CH's), 4.77 (s, 1H; CH_{CS}), 6.69–7.12 ppm (m, 6H; Aryl). Das N,N-trans/N,N-cis-Verhältnis beträgt in einer 0.028 M Lösung von **5** in THF bei 20°C 35:65, bei 60°C 66:34; bei dieser Temperatur konnte keine Koaleszenz der CH₂-Signale beobachtet werden, was auf langsame Rotation um die C-CH₂-Bindung hindeutet. Das Verhältnis ist auch konzentrationsabhängig: In einer 0.014 M Lösung beträgt es bei 20°C 19:81.

Kristallstrukturbestimmung von **5**:^[21] Enraf Nonius CAD4, T = –120°C, Mo_{Kα}, $2\theta_{\max}$ = 52.2°, 6149 unabhängige Reflexe, 3912 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Kristalldaten: orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, a = 13.6171(9), b = 21.2667(19), c = 21.4561(17), V = 6213.5(8) Å³, C₆₆H₆₀Ca₂N₄O₂, M_f = 1057.63, Z = 4, $R1$ = 0.0507, $wR2$ = 0.1386, GOF = 1.00, ρ_{\max} = 0.40 e Å^{–3}, ρ_{\min} = –0.32 e Å^{–3}, μ = 0.228 mm^{–1}. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die CH₂-Wasserstoffatome wurden gefunden und frei verfeinert. CCDC-200810 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 30. Januar 2003 [Z51055]

Stichwörter: Calcium · Carbanionen · C-H-Aktivierung · Erdalkalimetalle · Metallierungen

- [1] D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 41.
- [2] Übersichtsartikel: a) T. P. Hanusa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 329; b) J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2761.
- [3] a) A. Yanagisawa, S. Habaue, K. Yasue, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6130; b) M. L. Hays, T. P. Hanusa, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2435; c) K. Ruhlandt-Senge, J. S. Alexander, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2732; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2658.
- [4] a) R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* **1990**, *9*, 1128; b) R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2454; c) M. Rieckhoff, U. Pieper, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1079; d) D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2168; e) K. Izod, W. Clegg, S. T. Liddle, *Organometallics* **2000**, *19*, 3640; f) V. Knapp, G. Müller, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 183.
- [5] a) S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics* **2001**, *20*, 1044; b) S. Harder, F. Feil, K. Knoll, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4261.
- [6] a) W.-K. Kim, M. J. Fevola, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheinhold, K. H. Theopold, *Organometallics* **1998**, *17*, 4541; b) P. H. M. Budzelaar, A. B. van Oort, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485; c) C. E. Radzewich, I. A. Guzei, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8673; d) J. Prust, A. Stasch,

- W. Zheng, H. W. Roesky, E. Alexopoulos, I. Usón, D. Böhler, T. Schuchardt, *Organometallics* **2001**, *20*, 3825; e) V. C. Gibson, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7120; f) M. H. Chisholm, J. C. Huffman, K. Phomphrai, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 222; g) B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229.
- [7] a) K. F. Tesh, D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2409; b) D. J. Burkey, E. K. Alexander, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1994**, *13*, 2773.
- [8] S. Harder, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3782.
- [9] Das ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt die Spezies **2** und **3** sowie eine neue Spezies (**4**), die ein (*o*-Me₂N-C₆H₄)CHSiMe₃⁻-Ion und den dipp-nacnac-Liganden enthält. Diese Verbindung konnte nicht isoliert werden.
- [10] a) Übersichtsartikel: M. F. Lappert, D.-S. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 203; b) C. F. Caro, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1999**, 1433; c) W. P. Leung, H. Cheng, D.-S. Liu, Q.-G. Wang, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2000**, *19*, 3001.
- [11] a) J. R. Bleeke, S. T. Luaders, K. D. Robinson, *Organometallics* **1994**, *13*, 1592; b) J. A. Gutierrez, M. E. N. Clemente, M. A. Paz-Sandoval, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics* **1999**, *18*, 1068.
- [12] MP2/6-31+G*-optimierte Strukturen. Die Energien sind auf Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert: $E(\text{N,N-trans}) = -303.533785$ Hartree, $E(\text{N,N-cis}) = -303.525245$ Hartree. Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [13] Alle Signale wurden mithilfe zweidimensionaler NMR-Spektroskopie zugeordnet. Die Existenz des N,N-cis-Konformers wurde durch einen starken NOE-Kontakt zwischen dem CH-Proton des nacnac-Rückgrates und einem Proton der CH₂⁻-Gruppe nachgewiesen. Das N,N-trans-Konformer zeigt diesen NOE-Kontakt nicht. Letztere Spezies zeigt eine für H-C-C-C-H-Teilstrukturen mit W-Geometrie typische Kopplung $^4J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz zwischen dem CH-Proton des nacnac-Rückgrates und einem Proton der CH₂⁻-Gruppe.
- [14] Bei Temperaturerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten von **5**, nach der Seite, welche weniger THF-Kontakte aufweist und deshalb die höhere Entropie besitzt. Dagegen verschiebt sich das Gleichgewicht bei einer Konzentrationserniedrigung zugunsten der weniger aggregierten Spezies, des Monomers **8**.
- [15] a) Übersichtsartikel: I. P. Rothwell, *Polyhedron* **1985**, *4*, 177; b) M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 73; c) M. E. Thompson, J. E. Bercaw, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 1; d) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *Organometallics* **1991**, *10*, 134; e) J. E. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell, H.-H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1219; f) J. W. Pattiasina, C. E. Hissink, J. L. de Boer, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7758; g) A. R. Bulls, W. P. Schaefer, M. Serfas, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1987**, *6*, 1219; h) P. N. Riley, J. R. Parker, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1999**, *18*, 3579.
- [16] W. Bauer, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7191.
- [17] a) P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356; b) G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 1; c) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879.
- [18] Bisher wurden zwei Beispiele für Reaktionen an nacnac-Liganden veröffentlicht: a) eine Cycloaddition von Ethylen an einen nacnac-Liganden: C. E. Radzewich, M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9384; b) die intramolekulare C-H-Aktivierung eines *N*-Aryl-*ortho*-Protons im Komplex [Zr(CH₂Ph)₃(nacnac)]: B. Qian, W. J. Scanlon IV, M. R. Smith III, D. H. Motry, *Organometallics* **1999**, *18*, 1693.
- [19] a) J. von Seyerl, G. Huttner, K. Krüger, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 1552; b) W. Clegg, L. Horsburgh, R. E. Mulvey, M. J. Ross, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1233.
- [20] Das Reaktionsgemisch wurde zur Trockene eingeengt, mit CD₃OD behandelt und sofort ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. So wurden nur Spuren von CH₂D detektiert, während bei der Behandlung von **5** mit CD₃OD das erwartete CH₃/CH₂D-Verhältnis von 1:1 beobachtet wird. Die NMR-Analysen müssen sofort durchgeführt werden, da die Methylgruppen des dipp-nacnac-Liganden in CD₃OD unter basischen Bedingungen langsam deuteriert werden.
- [21] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Universiteit Utrecht, Utrecht, Nederland, **2000**.