

**Zirconocenderivate**

**Bildung eines neuartigen *ansa*-Metallocen-Gerüsts durch intramolekulare photochemische [2+2]-Cycloaddition von Bis(2-alkenyl-indenyl)zirconium-Komplexen\*\***

Wan-Li Nie, Gerhard Erker,\* Gerald Kehr und Roland Fröhlich

Wegen der Empfindlichkeit gewinkelter Gruppe-4-Metallocene mit funktionellen Gruppen sind bisher nur wenige Reaktionen dieser Systeme bekannt.<sup>[1]</sup> Bemerkenswerte Ausnahmen bilden C-C-Verknüpfungen durch Mannich-Reak-

[\*] Dr. W.-L. Nie, Prof. Dr. G. Erker, Dr. G. Kehr, Dr. R. Fröhlich<sup>+</sup>  
Organisch-Chemisches Institut  
Universität Münster  
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)  
Fax: (+49) 251-833-36503  
E-mail: erker@uni-muenster.de

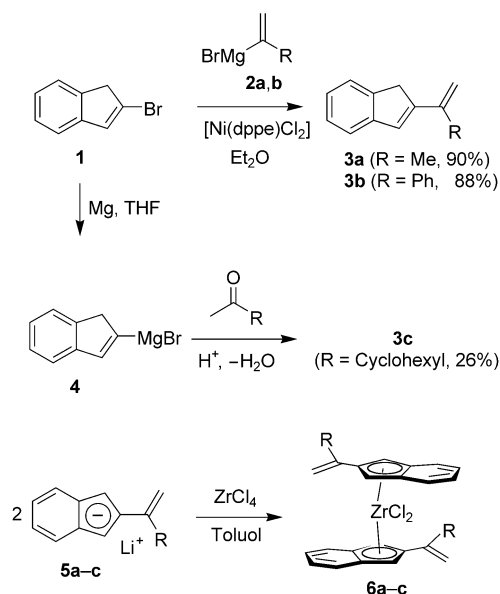
[<sup>+</sup>] Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. W.-L. Nie dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

tionen<sup>[2]</sup> sowie selektive Umwandlungen von olefinischen Substituenten an den Cyclopentadienylliganden der Metallocene durch metallacyclische Olefinkupplung<sup>[3]</sup> oder Olefinmetathese.<sup>[4]</sup> Vor einiger Zeit fanden wir, dass aus einigen Alkenylcyclopentadienyl-ZrCl<sub>2</sub>-Komplexen in photochemisch induzierten [2+2]-Cycloadditionen neuartige *ansa*-Metallocene entstehen. Allerdings zeichneten sich viele Beispiele durch ungünstige photostationäre Gleichgewichte aus.<sup>[5]</sup> 2-Alkenylindenyl-ZrCl<sub>2</sub>-Komplexe gehen sehr verlässlich derartige [2+2]-Cycloadditionen ein. Diese Reaktionen liefern interessante cyclobutenverbrückte *ansa*-Metallocene, in denen die anellierte Indenyl-Phenylringe symmetrisch ober- und unterhalb der  $\sigma$ -Liganden angeordnet sind, die die Reaktivität solcher gewinkelten Metallocene bestimmen. Hier beschreiben wir einige typische Beispiele dieser neuen Substanzklasse.

Wir haben die Liganden **3** auf zwei alternativen Wegen hergestellt.<sup>[6]</sup> Kreuzkupplung von 2-Brominden (**1**) mit den Alkenyl-Grignard-Reagentien **2a** (R = Me) und **2b** (R = Ph) lieferte die substituierten 2-Alkenylindene **3a,b** in guten Ausbeuten (Schema 1). Das cyclohexylsubstituierte 2-Alkenylinden wurde auf einem komplementären Weg ausgehend von 2-Indenylmagnesiumbromid (**4**) erhalten. Addition an Cyclohexylmethylketon gefolgt von H<sup>+</sup>-katalysierter Dehydratisierung lieferte beide isomeren Alkene. Nach chromatographischer Trennung erhielten wir das gewünschte Produkt **3c** in 26%iger Ausbeute. Die 2-Alkenylindene **3** wurden mit *n*-Butyllithium (**3a,c**) bzw. LDA (**3b**) bei 0°C in Et<sub>2</sub>O zu **5a-c** deprotoniert, die mit ZrCl<sub>4</sub> in Toluol die Bis(2-alkenylindenyl)ZrCl<sub>2</sub>-Komplexe **6a** (R = Me, 60%), **6b** (R = Ph, 51%) bzw. **6c** (R = Cyclohexyl, 27%) liefern.

Die NMR-Spektren von Lösungen der Komplexe **6a-c** sind auch bei tiefen Temperaturen typisch für offene unverbrückte Metallocene im schnellen konformativen Gleichgewicht: **6a** (R = Me) zeigt die <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der symmetrieäquivalenten CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-Substituenten bei  $\delta$  = 5.41, 5.17 ppm (=CH<sub>2</sub>) und  $\delta$  = 1.94 ppm (CH<sub>3</sub>) [<sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 137.8, 115.3 ppm (C=CH<sub>2</sub>),  $\delta$  = 21.2 ppm (CH<sub>3</sub>)]. Wie erwartet wird im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur ein Signal für 1-H/3-H des Indenylliganden bei  $\delta$  = 6.25 ppm sowie ein AA'XX'-



Schema 1. Synthese der 2-Alkenylindenyl-ZrCl<sub>2</sub>-Komplexe **6a-c**.

System für 4-H/7-H und 5-H/6-H ( $\delta$  = 7.56, 7.22 ppm) beobachtet.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden von **6a** (R = Me) und **6c** (R = Cyclohexyl) jeweils aus Toluol/Pentan-Lösungen bei -20°C erhalten. Im Kristall liegt **6a** in einer „*meso*-ähnlichen“ Metallocen-Konformation vor,<sup>[7]</sup> in der sich die anellierte Phenylringe beider Indenylliganden auf der gleichen Seite befinden (Abbildung 1, links). Beide CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-Substituenten der Indenyl-Fünfringe zeigen in die Richtung des entgegengesetzten lateralen Sektors. Die CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-Substituenten sind coplanar zu den benachbarten Indenyleinheiten ( $\theta$ (C9,C1,C10,C11) = -170.6(6)°), und die =CH<sub>2</sub>-Gruppen weisen jeweils zur engen Rückseite des gewinkelten Metallocengerüsts.

Dagegen nimmt der cyclohexylsubstituierte Komplex **6c** im Festkörper eine annähernd C<sub>2</sub>-symmetrische „racem-ähnliche“<sup>[7,8]</sup> Konformation an, bei der sich die CH<sub>2</sub>=C(Cy-

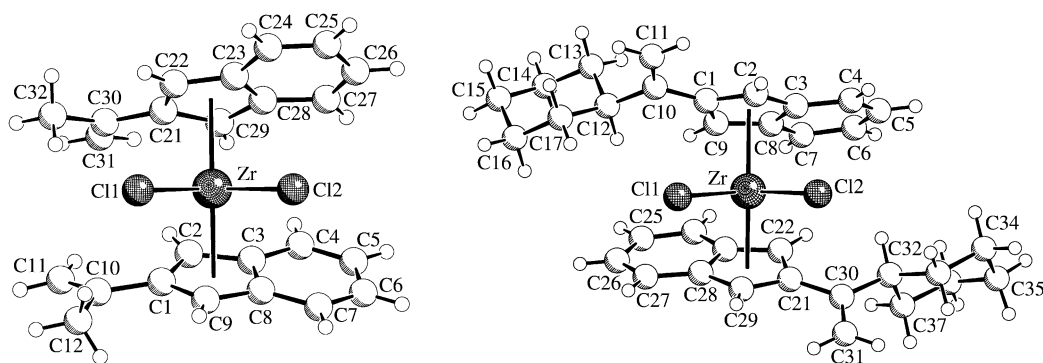
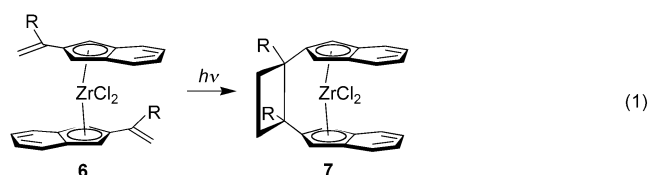


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **6a** (links) und **6c** (rechts) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **6a**: Zr-Cl1 2.438(2), Zr-Cl2 2.417(2), C1-C10 1.488(8), C21-C30 1.488(8), C10-C11 1.336(9), C30-C31 1.317(8), C10-C12 1.483(8), C30-C32 1.503(9), Cl1-Zr-Cl2 93.6(1), C1-C10-C11 120.1(6), C21-C30-C31 120.9(6), C1-C10-C12 117.1(6), C21-C30-C32 116.6(6), C11-C10-C12 122.5(6), C31-C30-C32 122.6(6). **6c**: Zr-Cl1 2.411(1), Zr-Cl2 2.402(1), C1-C10 1.467(4), C21-C30 1.472(4), C10-C11 1.325(5), C30-C31 1.329(4), C10-C12 1.507(5), C30-C32 1.514(4), Cl1-Zr-Cl2 96.30(3), C1-C10-C11 119.4(3), C21-C30-C31 119.3(3), C1-C10-C12 117.8(3), C21-C30-C32 118.5(3), C11-C10-C12 122.7(3), C31-C30-C32 122.0(3).

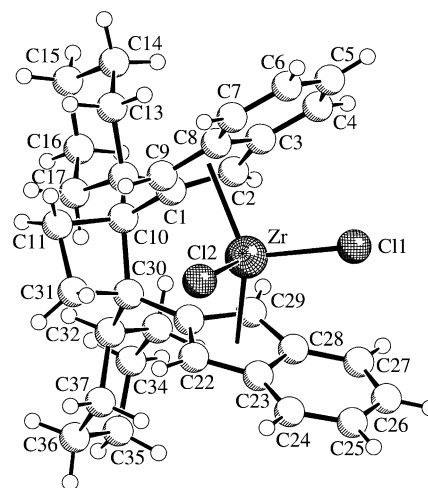
clohexyl)-Substituenten auf entgegengesetzten Seiten des gewinkelten Metallocengerüsts befinden (Abbildung 1, rechts). Auch hier sind beide Alkenylsubstituenten nahezu coplanar zu den benachbarten Indenylliganden ( $\theta(\text{C}2, \text{C}1, \text{C}10, \text{C}11) = 13.7(5)^\circ$ ). In diesem Fall zeigen die  $=\text{CH}_2$ -Gruppen auf die offene Vorderseite des Zirconocens.

Die Reaktionen der Komplexe **6a–c** mit einem großen Überschuss an Methylalumoxan (MAO) liefern aktive homogene Ziegler-Natta-Katalysatoren. Sie bilden ataktisches Polypropylen mit typischen Katalysatoraktivitäten (z. B.  $100 \text{ g PP mmol}^{-1} [\text{Zr}] \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  bei  $0^\circ\text{C}$ ,  $M_w = 114\,000$ ,  $M_w/M_n = 2.1$ , mmm = 11 % für **6a**/MAO, Al:Zr  $\approx 2000$ ).

Bemerkenswert ist das photochemische Verhalten der Komplexe **6**: Bestrahlung von **6a–c** in Toluol führt zur schnellen und vollständigen Umwandlung in die 1,2-disubstituierten 1,2-cyclobutylenverbrückten *ansa*-Zirconocene **7a–c** [Gleichung (1)]. Die intramolekularen [2+2]-Cycloadditionen sind nach 2–3 h beendet. NMR-Spektren zufolge verläuft die Umwandlung **6**  $\rightarrow$  **7** annähernd quantitativ. Die photochemischen Ringschlussreaktionen ergeben stereoselektiv **7a–c** mit 1,2-*cis*-Anordnung der Substituenten R am neu gebildeten Cyclobutanring. Dies zeigt sich in den NMR-Spektren von **7**, die jetzt eine rechts/links-Differenzierung der Indenylsignale aufweisen und sich so von denjenigen der Komplexe **6a–c** unterscheiden, in denen Indenylsignale paarweise symmetrieäquivalent sind. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des *cis-ansa*-Zirconocens **7a** (R = Me) zeigt Signalaare mit gleicher Intensität, aber unterschiedlicher chemischer Verschiebung für die Indenylprotonen 1-H/3-H ( $\delta = 6.60/6.56 \text{ ppm}$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 102.7/99.4 \text{ ppm}$ ), 4-H/7-H ( $\delta = 7.61/7.46 \text{ ppm}$ ) und 5-H/6-H ( $\delta = 7.21/7.15 \text{ ppm}$ ). Für die Cyclobutylprotonen beobachtet man ein AA'XX'-Muster bei  $\delta = 2.77$  und  $2.23 \text{ ppm}$  ( $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 31.1 \text{ ppm}$ ), für die Methylprotonen nur eine  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta = 1.64$  ( $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 25.8 \text{ ppm}$ ).

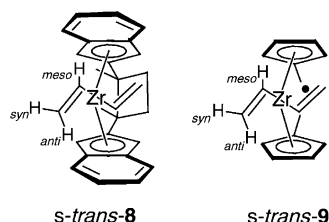


Komplex **7c** (R = Cyclohexyl) wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abbildung 2).<sup>[9]</sup> Die Fünfringe der beiden 2-substituierten  $\eta^5$ -Indenylliganden sind mit recht einheitlichen Zr-C<sub>ip</sub>-Abständen (2.458(4) bis 2.608(4) Å) an das Zirkoniumzentrum koordiniert. Durch die photochemische [2+2]-Cycloaddition wurde eine Cyclobutylenbrücke an der engen Rückseite des gewinkelten Zirconocens gebildet. Drei der C-C-Einfachbindungen der Cyclobutaneinheit liegen im üblichen Bereich [1.548(5) Å (C10–C11), 1.527(5) Å (C11–C31), 1.556(5) Å (C31–C30)], nur C10–C30 ist mit 1.628(5) Å etwas aufgeweitet. Dies rührt vermutlich von einer Erhöhung der Ringspannung durch das Metallocengerüst her. Der Vierring ist leicht gefaltet (Summe der Innenwinkel:  $355.5^\circ$ ; Winkel zwischen den Ebenen C11–C10–C30 und C11–C31–C30:  $23.0^\circ$ ).



mere (**7a**/MAO, Al:Zr  $\approx$  1150, 90°C, Aktivität: ca. 1400, Ethen/1-Octen = 4.5:1 im Copolymer,  $M_w \approx$  1500 (bimodale Verteilung)).

Die Reaktionen vieler *ansa*-Zirconocendichloride mit dem Butadien-Magnesium-Reagens liefern hauptsächlich – in einigen Fällen sogar ausschließlich – die (*s-cis*- $\eta^4$ -Butadien)zirconocen-Isomere.<sup>[12]</sup> Die Reaktion von **7a** mit  $C_4H_6Mg \cdot 2 THF$  ergibt hingegen *s-trans*-**8**. Der Vergleich des



$^1H$ -NMR-Spektrums von *s-trans*-**8** (Abbildung 4) mit demjenigen des Bis(cyclopentadienyl)-Analogons *s-trans*-**9**<sup>[12]</sup> zeigt eine deutliche Verschiebung der Signale für die *meso*-Protonen des Butadienliganden zu negativen  $\delta$ -Werten [*s-trans*-**8**:  $\delta = -1.45$  (dt,  $^3J_{HH(meso,anti)} = ^3J_{HH(meso,meso)} = 16.2$  Hz,  $^3J_{HH(meso,syn)} = 7.2$  Hz),  $\delta = -1.55$  (dt,  $^3J_{HH} = 16.2$  Hz und 7.1 Hz); *s-trans*-**9**:  $\delta = +1.34$ ]. Dies bedeutet, dass die C-H<sub>meso</sub>-Bindungen in *s-trans*-**8** auf die  $\pi$ -Systeme der anelierten Arenringe der Indenylliganden gerichtet sind. Anscheinend wird *s-trans*-**8** durch die resultierende  $\sigma$ -C-H/ $\pi$ -Aren-Wechselwirkung<sup>[13]</sup> gerade so stark stabilisiert, dass das *s-cis*-Isomer energetisch nicht effektiv konkurriert.

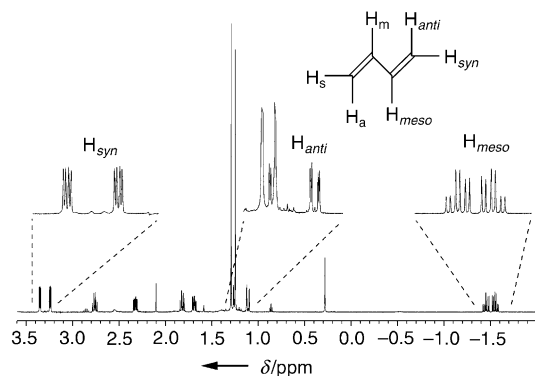


Abbildung 4. Ausschnitt aus dem  $^1H$ -NMR-Spektrum von *s-trans*-**8** ( $C_6D_6$ , 298 K, 600 MHz).

Die *ansa*-Zirconocene **7** können leicht durch eine [2+2]-Cycloaddition hergestellt werden. Die bemerkenswerten spektroskopischen, strukturellen und chemischen Eigenschaften der von **7** abgeleiteten Verbindungen deuten auf besondere stereoelektronische Verhältnisse in ihrem „Phenylen- $\pi$ -Elektronen-Käfig“ hin. Untersuchungen zu reaktiven Liganden in dieser besonderen elektronischen Umgebung werden möglicherweise zur Entdeckung weiterer ungewöhnlicher Eigenschaften führen.

## Experimentelles

**7a:** Eine Lösung von 90 mg (0.19 mmol) **6a** in 5 mL Toluol wurde 3 h bei Raumtemperatur in einem Schlenk-Gefäß mit einer externen Philips-HPK-125-UV-Lampe mit Pyrex-Filter bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt. Waschen des Rückstands mit Pentan ergab **7a** (45 mg, 50 %). – C,H-Analyse: ber. für  $C_{24}H_{22}Cl_2Zr$  (472.6): C 61.00, H 4.69 %; gef. C 60.32, H 4.56 %. –  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 298 K, 599.0 MHz):  $\delta = 7.61, 7.46$  (m, je 2H, Indenyl 4-H, 7-H), 7.21, 7.15 (m, je 2H, Indenyl 5-H, 6-H), 6.60, 6.56 (dd, je 2H, Indenyl 1-H, 3-H), 2.77, 2.23 (m, je 2H, Cyclobutyl CH<sub>2</sub>), 1.64 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>). –  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 298 K, 150.6 MHz):  $\delta = 147.4$  (Indenyl C2), 131.4, 126.8 (Indenyl C3a, C7a), 126.5, 125.6 (Indenyl C5, C6), 125.7, 125.4 (Indenyl C4, C7), 102.7, 99.4 (Indenyl C1, C3), 50.3 (Cyclobutyl C), 31.1 (Cyclobutyl CH<sub>2</sub>), 25.8 ppm (CH<sub>3</sub>).

**7c** (50 mg, 55 %) wurde analog durch Photolyse von **6c** (90 mg, 0.15 mmol) hergestellt. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Dichlormethanolösung von **7c** erhalten. C,H-Analyse: ber. für  $C_{34}H_{38}Cl_2Zr \cdot 0.5 CH_2Cl_2$  (651.3): C 63.63, H 6.04 %; gef. C 64.39, H 5.94 %. –  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 298 K, 599.0 MHz):  $\delta = 7.64, 7.41$  (m, je 2H, Indenyl 4-H, 7-H), 7.24, 7.12 (m, je 2H, Indenyl 6-H, 5-H), 6.87, 6.37 (dd, je 2H, Indenyl 1-H, 3-H), 2.54, 2.42 (m, je 2H, Cyclobutyl CH<sub>2</sub>), 2.05 (m, 2H, Cyclohexyl CH), 1.90–1.05 ppm (mehrere m, 20H, Cyclohexyl CH<sub>2</sub>). –  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 298 K, 150.6 MHz):  $\delta = 144.1$  (Indenyl C2), 132.4, 124.0 (Indenyl C3a, C7a), 127.0, 125.5 (Indenyl C6, C5), 125.31, 125.29 (Indenyl C7, C4), 107.3, 99.9 (Indenyl C1, C3), 61.2 (Butyl C), 47.0 (Cyclohexyl CH), 31.4, 29.2, 28.9, 27.5, 27.4, 27.0 ppm (CH<sub>3</sub>).

**s-trans-8:** Zu einem Gemisch von **7a** (240 mg, 0.51 mmol) und dem Butadien-Magnesium-Reagens ( $C_4H_6Mg \cdot 2 THF$ ; 120 mg, 0.54 mmol) wurde bei  $-78^\circ C$  langsam Toluol (30 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und dann über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt **8** (120 mg, 52 %) als dunkelroten Feststoff.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 298 K, 599.0 MHz):  $\delta = 6.85, 6.53, 6.49, 6.27, 6.26, 6.13$  (je 1H, Indenyl<sub>A</sub>), 6.84, 6.58, 6.54, 6.47, 6.28, 6.21 (je 1H, Indenyl<sub>B</sub>), 3.35 (dd,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz,  $^2J_{HH} = 3.2$  Hz) und 3.24 (dd,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz,  $^2J_{HH} = 3.1$  Hz) (je 1H<sub>syn</sub>, Butadien), 1.28 (dd,  $^3J_{HH} = 16.2$  Hz,  $^2J_{HH} = 3.2$  Hz) und 1.11 (dd,  $^3J_{HH} = 16.2$  Hz,  $^2J_{HH} = 3.1$  Hz) (je 1H<sub>anti</sub>, Butadien),  $-1.45$  (dt,  $^3J_{HH} = 16.2$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz) und  $-1.55$  (dt,  $^3J_{HH} = 16.2$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz) (je 1H<sub>meso</sub>, Butadien), 2.76/1.69 und 2.32/1.82 (je 1H, Cyclobutyl CH<sub>2</sub>), 1.29, 1.25 ppm (je s, je 3H, CH<sub>3</sub>). –  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 298 K, 150.6 MHz):  $\delta = 137.8, 123.1, 123.5, 122.6, 121.9, 121.6, 119.7, 83.2, 82.8$  (Indenyl<sub>B</sub>), 137.2, 123.7, 123.6, 123.3, 122.7, 121.5, 118.0, 83.7, 81.2 (Indenyl<sub>A</sub>), 114.1, 113.5, 73.5, 71.0 (Butadien), 49.1, 48.9, 31.9, 29.9 (Cyclobutyl), 27.2, 23.8 ppm (CH<sub>3</sub>).

Eingegangen am 13. Mai 2003,  
veränderte Fassung am 8. September 2003 [Z51886]

**Stichwörter:** Indenylliganden · Metallocene · Photolysen · Polymerisationen · Zirconium

- [1] Siehe z.B.: R. D. Rogers, J. L. Atwood, M. D. Rausch, D. W. Macomber, W. P. Hart, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 238, 79; D. W. Macomber, W. P. Hart, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, 21, 1; M. Oberhoff, L. Duda, J. Karl, R. Mohr, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *Organometallics* **1996**, 15, 4005–4011; K. Kläß, L. Duda, N. Kleigrew, G. Erker, R. Fröhlich, E. Wegelius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 11–19; J. Wonnemann, M. Oberhoff, G. Erker, R. Fröhlich, K. Bergander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1111–1120; D. Kunz, G. Erker, R. Fröhlich, G. Kehr, *Eur. J.*

- Inorg. Chem.* **2000**, 409–416; D. Hürler, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1513–1520.
- [2] S. Knüppel, G. Erker, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2048–2051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1923–1926; S.-D. Bai, X.-H. Wei, J.-P. Guo, D.-S. Liu, Z.-Y. Zhou, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2051–2054; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1926–1928.
- [3] T. H. Warren, G. Erker, R. Fröhlich, B. Wibbeling, *Organometallics* **2000**, 19, 127–134; L. Lukešová, P. Štěpnička, K. Fejřavrová, R. Gyepes, I. Cířarová, M. Horáček, J. Kubiřta, K. Mach, *Organometallics* **2002**, 21, 2639–2653; M. Horáček, P. Štěpnička, K. Fejřavrová, R. Gyepes, I. Cířarová, J. Kubiřta, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 642, 148–155; A. I. Licht, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 648, 134–148.
- [4] D. Hürler, N. Kleigrew, G. Kehr, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2633–2642; M. Ogasawara, T. Nagano, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9068–9069.
- [5] G. Erker, S. Wilker, C. Krüger, R. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10983–10984; G. Erker, S. Wilker, C. Krüger, M. Nolte, *Organometallics* **1993**, 12, 2140–2151.
- [6] H. Schumann, D. F. Karasiak, S. H. Muhle, R. L. Halterman, W. Kaminsky, U. Weingarten, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 579, 356–372; R. L. Halterman, D. R. Fahey, E. F. Bailly, D. W. Dockter, O. Stenzel, J. L. Shipman, M. A. Khan, S. Dechert, H. Schumann, *Organometallics* **2000**, 19, 5464–5470.
- [7] E. Hauptmann, R. M. Waymouth, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11586–11587; T. Dreier, G. Erker, R. Fröhlich, B. Wibbeling, *Organometallics* **2000**, 19, 4095–4103; T. Dreier, G. Unger, G. Erker, B. Wibbeling, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 622, 143–148; T. Dreier, K. Bergander, E. Wegelius, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2001**, 20, 5067–5075.
- [8] Zu den allgemeinen Konformationseigenschaften von substituierten Bis(indenyl)ZrCl<sub>2</sub>-Komplexen siehe z. B.: M. Knickmeier, G. Erker, T. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9623–9630; T. Jödicke, F. Menges, G. Kehr, G. Erker, U. Höweler, R. Fröhlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2097–2106, zit. Lit.
- [9] CCDC 210084–210086 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://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](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)). **6a**: C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>Zr, monoklin, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n*, *a* = 10.862(1), *b* = 13.507(1), *c* = 14.264(1) Å, β = 93.23(1)°, *V* = 2089.4(3) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 1.502 g cm<sup>-3</sup>, μ = 7.88 cm<sup>-1</sup>, *Z* = 4, *T* = 198 K, 5775 gemessene, 3498 unabhängige und 2383 beobachtete Reflexe, 246 Parameter verfeinert, *R* = 0.056, *wR*<sup>2</sup> = 0.127. Die Streukraft des kleinen Kristalls von **6a** war schwach. **6c**: C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>Zr, orthorhombisch, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, *a* = 9.391(1), *b* = 11.494(1), *c* = 26.995(1) Å, *V* = 2913.8(4) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 1.388 g cm<sup>-3</sup>, μ = 5.82 cm<sup>-1</sup>, *Z* = 4, *T* = 198 K, 20454 gemessene, 7080 unabhängige und 5824 beobachtete Reflexe, 334 verfeinerte Parameter, *R* = 0.037, *wR*<sup>2</sup> = 0.067, Flack-Parameter –0.06(4). **7c**: C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>Zr·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, monoklin, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n*, *a* = 10.694(1), *b* = 7.880(1), *c* = 37.258(1) Å, β = 94.11(1)°, *V* = 3131.6(3) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 1.471 g cm<sup>-3</sup>, μ = 7.16 cm<sup>-1</sup>, *Z* = 4, *T* = 198 K, 11911 gemessene, 7160 unabhängige, 4785 beobachtete Reflexe, 362 verfeinerte Parameter, *R* = 0.054, *wR*<sup>2</sup> = 0.156.
- [10] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143–1170.
- [11] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2587–2598; K. Kunz, G. Erker, S. Döring, S. Bredeau, G. Kehr, R. Fröhlich, *Organometallics* **2002**, 21, 1031–1041.
- [12] M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **2000**, 19, 2956–2967; M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, 18, 4459–4461.
- [13] *The CH/π-Interaction; Evidence, Nature, and Consequences*: M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa in *Methods in Stereochemical Analysis* (Hrsg.: A. P. Marchand), Wiley-VCH, New York, **1998**.