

Metalloene

Butenylsubstituierte Erdalkalimetalloene: ein erster Schritt zu Olefinkomplexen der Erdalkalimetalle**

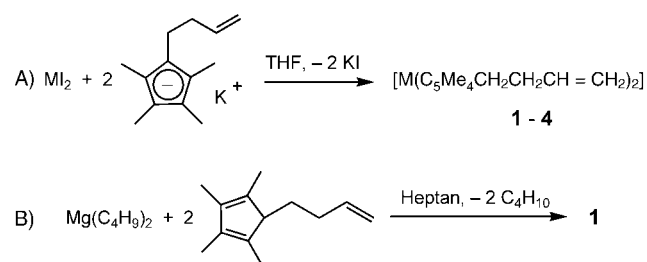
Herbert Schumann,* Stefan Schutte, Heinz-Jürgen Kroth
und Dieter Lentz*

Die Koordination eines α -Olefins an das Metallzentrum eines 14-Elektronen-Metalloen-Alkylkomplexes,^[1] z. B. an Zirkoniumkomplexe vom Typ $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$, wird als primärer Reaktionsschritt bei der durch derartige Metalloene katalysierten Polymerisation von Olefinen angenommen.^[2] Im Falle von Zirkonium gelang jedoch bisher nur die Isolierung und röntgenographische Charakterisierung von Komplexen mit chelatisierenden η^1, η^2 - oder η^5, η^2 -Olefinliganden.^[3–5] Die Bildung von Vanadium-,^[6] Niob-^[7] und den von Casey et al. bearbeiteten Yttriumkomplexen^[8–10] mit nichtchelatisierenden Olefinen wurde bisher nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Sowohl wir als auch Evans et al. konnten kürzlich zeigen, dass chelatisierende η^5, η^2 -Cyclopentadienylliganden wie $\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ^[11] oder $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ^[12] in Form ihrer Alkalisalze mit den Diiodiden von Eu, Sm und Yb Metalloene bilden, in denen die olefinischen Endgruppen der Seitenketten an das Metallzentrum koordinieren.

Von Ba^{II} , das isoelektronisch zu diesen Lanthanoiden in der Oxidationsstufe Ln^{II} ist (abgesehen von der Besetzung der 4f-Schale), und den anderen Erdalkalimetallen sind bisher noch keine Olefinkomplexe bekannt. Nur für $[\text{TiCp}][\text{MgCp}][\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2]$ ^[13] und $[(\text{C}_5\text{HMe}_4)_2\text{Ti}(\eta^1\text{-C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2][\text{Mg}(\text{thf})\text{Cl}]$ ^[14] konnte aus Röntgenstrukturdaten eine Wechselwirkung der Alkinliganden mit Magnesium und für $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ca}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ ^[15] eine Koordination des Diins an Calcium nachgewiesen werden. Erdalkalimetalloene wie $[(\text{C}_5\text{HMe}_4)_2\text{Mg}(\text{Me-carb})]$ oder $[(\text{C}_5\text{HMe}_4)_2\text{Sr}(\text{Pr-carb})]$ (Me-carb bzw. Pr-carb = 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden bzw. 1,3-Di(isopropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden) sind hoch aktive Katalysatoren für die Polymerisation von Acrylaten;^[16] daher erschien die Annah-

me naheliegend, dass auch die lösungsmittelfreien Erdalkalimetalloene als 12-Elektronenkomplexe ihren Elektronenmangel durch Koordination von olefinischen π -Systemen zu beheben suchen. Diese Annahme konnten wir mit der nachstehend beschriebenen Synthese der ersten Erdalkalimetalloene mit alkenylsubstituierten, chelatisierenden η^5, η^2 -Cyclopentadienylliganden bestätigen.

$\text{C}_5\text{Me}_4\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ lässt sich mit KH in THF bei Raumtemperatur leicht unter Bildung von $\text{K}[\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$, einem pyrophoren, beigefarbenen Pulver, deprotonieren.^[11a] Dieses reagiert in THF-Suspension mit Erdalkalimetalldiiodiden (MI_2) unter Abspaltung von KI und Bildung der entsprechenden Metalloene $[\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]$, $\text{M} = \text{Mg}$ (**1**), Ca (**2**), Sr (**3**), Ba (**4**) (Schema 1, A). Letztere werden nach Umfällen aus Hexan und anschließender Kristallisation aus Hexan (**1–3**) bzw. Toluol (**4**) bei -78°C als lösungsmittelfreie, farblose Kristalle isoliert. **1** ist auch durch Umsetzung von Dibutylmagnesium mit 5-But-3-en-1-yl-1,2,3,4-tetramethylcyclopenta-1,3-dien in Heptan nach zwölfstündigem Erhitzen unter Rückfluss zu erhalten (Schema 1, B). **1** schmilzt bei 37°C unter Bildung einer farblosen Flüssigkeit, die sich rasch gelb färbt. **2**, **3** und **4** zersetzen sich ab 138 (**2**), 208 (**3**) bzw. 157°C (**4**) unter Gelbfärbung ohne vorher zu schmelzen.



Schema 1. A) Synthese der Metalloene **1–4** aus Erdalkalimetalliodiden und $\text{K}[\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$; $\text{M} = \text{Mg}$ (**1**), Ca (**2**), Sr (**3**), Ba (**4**). B) Synthese von **1** aus Dibutylmagnesium und 5-But-3-en-1-yl-1,2,3,4-tetramethylcyclopenta-1,3-dien.

Der Erhalt von Einkristallen gestaltet sich sehr schwierig und bedarf besonderer Sorgfalt, da alle vier Metalloene hoch empfindlich sind und sich schon beim Kontakt mit sehr geringen Feuchtigkeits- und Sauerstoffmengen sofort unter Gelbfärbung zersetzen. Die Strukturuntersuchungen ergeben, dass ausschließlich der Magnesiumkomplex **1** der strengen Auslegung einer Sandwichstruktur mit paralleler Anordnung der Cyclopentadienylringe über und unter dem zentralen Metallatom genügt, einer Anordnung, die auch für $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ^[17] und $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ ^[18] ermittelt wurde. In der Elementarzelle befinden sich zwei unabhängige Moleküle, die sich geringfügig in den Winkeln $\text{Cp1}_{\text{Zen}}\text{-Mg1-Cp2}_{\text{Zen}}$ (175.84°) und $\text{Cp1}_{\text{Zen}}\text{-Mg2-Cp2}_{\text{Zen}}$ (180°) sowie in den Torsionswinkeln unterscheiden: $\text{C1r-Cp1}_{\text{Zen}}\text{-Cp2}_{\text{Zen}}\text{-C6r} = -32.1(1)^\circ$ und $\text{C1r-Cp1}_{\text{Zen}}\text{-Cp1}'_{\text{Zen}}\text{-C1r}' = -180^\circ$ (Abbildung 1, Zen = Zentrum). Der jeweilige Abstand zwischen den Zentren der beiden Cyclopentadienylliganden (3.930

[*] Prof. Dr. H. Schumann, S. Schutte, Dr. H.-J. Kroth
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-3142-2168
E-mail: schumann@chem.tu-berlin.de

Priv.-Doz. Dr. D. Lentz
Institut für Chemie
Freie Universität Berlin
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-838-52424
E-mail: lentz@chemie.fu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

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

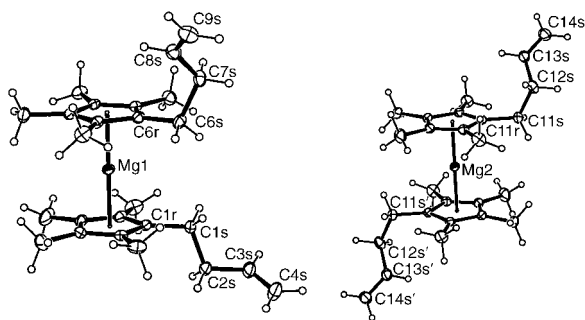


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** (ORTEP,^[19] 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

bzw. 3.926 Å, Tabelle 1) entspricht dem für $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ (3.94 Å)^[18] bestimmten Wert. Die zwei Butenylseitenketten weisen weg vom Magnesium nach oben bzw. unten.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **1–4**.

	1 (1) ^[a]	1 (2) ^[b]	2	3 (1) ^[a]	3 (2) ^[b]	4
M-Cp _{Zen}	1.962(2)	1.963(2)	2.382(2)	2.55(1)	2.55(1)	2.721(3)
	1.968(2)	1.963(2)	2.412(2)			2.715(3)
M-C4s	6.882(2)	6.620(2)	3.045(2)	3.04(2)		3.179(3)
M-C9s	6.589(2)	6.620(2)	2.941(2)		2.99(2)	3.212(3)
M-C3s	5.928(2)	5.389(2)	3.230(2)	3.25(2)		3.435(3)
M-C8s	5.381(2)	5.389(2)	3.078(2)		3.20(2)	3.375(3)
C3s-C4s	1.306(2)	1.319(2)	1.267(2)	1.32(2)		1.316(3)
C8s-C9s	1.314(2)	1.319(2)	1.361(2)	1.33(2)		1.316(3)
Cp-M-Cp	175.84(5)	180	140.92(6)	139.3(4)	140.4(4)	139.1(1)
C4s-M-C9s			81.30(6)	88.9(4)	85.3(4)	98.55(7)
C3s-M-C8s			105.52(6)	93.8(4)	92.2(4)	102.17(7)

[a] Molekül 1. [b] Molekül 2.

Die Verbindungen der schweren Erdalkalimetalle, **2–4**, haben prinzipiell die gleiche Molekülstruktur mit C_2 -Symmetrie (**3**) oder annähernder C_2 -Symmetrie (**2**, **4**; Abbildung 2). Anders als bei **1**, aber in Übereinstimmung mit den Strukturen von $[\text{Ca}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$,^[20] $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ ^[21] und $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$,^[20,21] sind in **2**, **3** und **4** die Cyclopentadienylringe aufeinander zu geneigt; darüber hinaus sind die Butenylseitenketten der Cyclopentadienylliganden zum Metall-

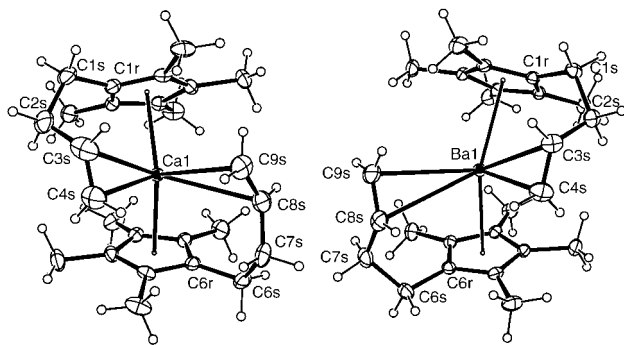


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** (links) und **4** (rechts; ORTEP,^[19] 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

zentrum hin ausgerichtet. Diese gewinkelte Struktur, die alle Metallocene der schweren Erdalkalimetalle und auch die Metallocene von Eu^{II} ,^[22] Sm^{II} ^[22] und Yb^{II} ^[23] aufweisen, kann hier nicht – wie bei den ebenfalls gewinkelten Metallocenen von Ge, Sn und Pb – auf ein freies Elektronenpaar am Metallzentrum zurückgeführt werden. Sie wird vielmehr mit einer leichteren Polarisierbarkeit der ursprünglich kugelsymmetrischen Verteilung der positiven Ladung der großen Metallkationen durch die negativ geladenen Cp-Liganden, was deren gegenseitige Abstoßung verringert, begründet.^[22] Weitere Erklärungen für die Abwinkelung der Cp-Liganden sind deren Van-der-Waals-Anziehungen^[24,25] oder die $(n-1)d$ -Orbitalbeteiligung der Metallzentren im Sinne einer $(n-1)dns$ -Hybridisierung.^[26]

Betrachtet man die Zentren der Cp-Liganden und der Doppelbindungen in **2–4** als „Koordinationspunkte“, so ergibt sich eine stark verzerrte tetraedrische Koordination der Metalle. Die Zentren der Cyclopentadienylliganden schließen mit dem Metallzentrum in allen drei Verbindungen einen Winkel von fast genau 140° ein (Tabelle 1): 140.9° (**2**), 139.3/140.4° (**3**) und 139.1° (**4**). Dagegen findet man sowohl für die lösungsmittelfreien Erdalkalimetallverbindungen $[\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ als auch für die Erdalkalimetallcarbenkomplexe $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ML}]$ ($\text{L} = 1,3,4,5$ -Tetramethylimidazol-2-yliden) sehr unterschiedliche und von der Größe des Zentralmetalls abhängige $\text{Cp}_{\text{Zen}}\text{-M-Cp}_{\text{Zen}}$ -Winkel: 147.7° für $[\text{Ca}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ und 131° für $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ bei 116 bzw. 118 K im Kristall,^[20] 149° für $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ und 148° für $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ in der Gasphase^[21] sowie 143.9° für $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{CaL}]$ und 137.0° für $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{BaL}]$ bei –70°C im Kristall.^[27]

Dieser Unterschied und die unter Berücksichtigung des Metallradius nahezu gleichen M-C-Abstände der unsymmetrisch an das Metallzentrum koordinierten Olefinkohlenstoffatome (M-C3s und M-C8s = 3.23/3.08 (**2**), 3.25/3.20 (**3**), 3.44/3.38 (**4**) und M-C4s und M-C9s = 3.05/2.94 (**2**), 3.04/2.99 (**3**), 3.18/3.21 Å (**4**)) sind ein klarer Beleg, dass diese zum Metallzentrum gerichtete Orientierung der Butenylseitenketten durch eine Koordination des Olefins an das Erdalkalimetallzentrum und nicht etwa durch Kristallpackungseffekte hervorgerufen wird. Die Abstände zu den terminalen Kohlenstoffatomen C4s und C9s sind generell kürzer als zu C3s und C8s, aber deutlich länger als zu den Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatomen. Die Schwankungsbreite der Abstände, die zudem relativ groß sind, und die im offenen Magnesiumderivat **1** und in **2**, **3**, und **4** gleich bleibende C=C-Länge deuten aber auch auf eine recht labile Koordination der Olefinliganden hin. Eine Kristallisation der Komplexe aus THF ist wegen zu guter Löslichkeit nicht möglich. Selbst bei Zugabe geringer Mengen von THF zu Hexan- bzw. Toluollösungen von **2–4** konnten keine zur Röntgenstrukturanalyse

geeigneten Kristalle isoliert werden. Daher konnte auf diese Weise nicht geklärt werden, ob die Olefinseitenketten durch das Lewis-basische THF aus der Koordinationssphäre des Metalls verdrängt werden und es zur Bildung von THF-haltigen Komplexen mit nicht koordinierenden Olefinseitenketten kommt.

Die ^1H -NMR-Spektren von **1–4**, aufgenommen in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ (ausgewählte Daten in Tabelle 2), zeigen nahezu

(**3**) nach 148.80 ppm (**4**). Im ^{13}C -NMR-Spektrum einer $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösung von **4** zeigt dagegen das Signal für das γ -C-Atom eine chemische Verschiebung von $\delta = 142.17$ ppm, einen Wert, der in der Nähe des Wertes von **1** liegt. Im koordinierenden Lösungsmittel THF wird das Olefin offensichtlich aus der Koordinationssphäre des Bariumzentrums verdrängt. Auch dieser Effekt entspricht der für $[\text{Yb}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]$ gefundenen Hochfeldverschiebung für

das innere Olefinkohlenstoffatom beim Vergleich des Spektrums in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ($\delta = 147.6$ ppm) mit dem in $[\text{D}_8]\text{THF}$ ($\delta = 140.5$ ppm).^[12]

Die Röntgenstrukturanalysen dieser erstmals synthetisierten Olefinkomplexe der Erdalkalimetalle (**2**, **3**, **4**) zeigen eine Orientierung der endständigen Olefindoppelbindungen beider Liganden in Richtung auf die Ca-, Sr- und Ba-Kationen. Diese schwache Koordination kann wegen fehlender $(n-1)d$ -Elektronen der Erdalkalimetallzen-

tren nicht, wie in klassischen Olefinkomplexen der Übergangsmetalle, im Sinne einer σ -Donor- π -Acceptor-Wechselwirkung interpretiert werden. Die in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ und $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ gemessenen Kernresonanzspektren zeigen jedoch eine schwache Hochfeldverschiebung der Signale der δ - CH_2 -Protonen; diese lässt sich mit der Beeinflussung der an das Erdalkalimetallzentrum herangezogenen Doppelbindung durch die in Richtung zum Olefin negativ polarisierte Elektronenhülle des Metalls interpretieren, wie dies durch das elektrostatische Modell zur Erklärung der gewinkelten Struktur der Metallocene der schweren Erdalkalimetalle^[22] nahegelegt wird. Damit im Einklang steht eine Verkleinerung des Cp-M-Cp-Winkels auf $140.92(6)^\circ$ bei **2** und $140.4(4)^\circ$ bei **3** gegenüber 147.7 bzw. 149° für die nicht olefinkoordinierten Analoga $[\text{Ca}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ und $[\text{Sr}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$. Die Aufweitung dieses Winkels von 131° bei $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ auf $139.1(1)^\circ$ bei **4** ist auf den vergrößerten Ionenradius von Ba^{II} zurückzuführen. σ -Donorliganden wie THF verdrängen das schwach koordinierte Olefin vom Erdalkalimetallion, was exemplarisch am Bariumderivat **4** durch dessen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in $[\text{D}_8]\text{THF}$ demonstriert wird. Analoge Struktur- und Bindungsverhältnisse findet man auch beim entsprechenden Yb^{II} -Derivat $[\text{Yb}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]$ ^[11a] sowie bei $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]$,^[12] was auf eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zwischen den Organylen der schweren Erdalkalimetalle und der Lanthanoide in der Oxidationsstufe Ln^{II} hinweist. Dies wurde kürzlich auch ausführlich für die Chemie und das katalytische Verhalten von Ca^{II} - und Yb^{II} -Verbindungen diskutiert.^[28]

Experimentelles

Die Synthese sowie die umfassende spektroskopische Charakterisierung der Erdalkalimetallkomplexe **1–4** und deren Kristalldaten sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen.

CCDC 240854–240857 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos

Tabelle 2: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von **1–4**.

Lm ^[a]	$\delta(\text{=CH})$	^1H -NMR			^{13}C -NMR	
		$\delta(\text{CH=CHH})$ (<i>trans</i>)	$\delta(\text{CH=CHH})$ (<i>cis</i>)		$\delta(\text{CH=})$	$\delta(\text{CH}_2=)$
1 $[\text{D}_6]\text{Benzol}$	5.83 (ddt)	5.07 (ddt)	4.97 (ddt)		138.93	114.64
1 $[\text{D}_8]\text{THF}$	5.78 (ddt)	4.98 (ddt)	4.89 (ddt)		139.56	114.57
2 $[\text{D}_6]\text{Benzol}$	5.82 (ddt)		4.81 (m)		147.63	115.03
3 $[\text{D}_6]\text{Benzol}$	5.83 (ddt)	4.73 (ddt)	4.70 (ddt)		149.82	115.20
4 $[\text{D}_6]\text{Benzol}$	5.89 (ddt)	4.79 (ddt)	4.73 (ddt)		148.80	115.92
4 $[\text{D}_8]\text{THF}$	5.83 (ddt)	4.96 (ddt)	4.84 (ddt)		142.17	113.78

[a] Lösungsmittel.

identische chemische Verschiebungen der C_5Me_4 -, α - CH_2 -, β - CH_2 - und γ - CH -Protonen der Liganden. Auch die jeweiligen chemischen Verschiebungen der Signale der *cis*- und *trans*- δ - $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Protonen von **3** und **4** sind praktisch identisch, sind jedoch um bis zu 0.3 ppm gegenüber den entsprechenden Signalen von **1** (mit vom Magnesium weg orientierten Butenylgruppen) nach höherem Feld verschoben. Bei Zugabe von $[\text{D}_8]\text{THF}$, das als σ -Donorligand das Olefin aus der Koordinationssphäre des Metalls verdrängen können sollte, ändert sich die chemische Verschiebung aller Signalgruppen von **1** nur marginal, im Falle von **4** verschiebt sich aber das Signal der *cis*- $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Protonen um 0.11 und das der *trans*- $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Protonen um 0.17 ppm nach niedrigerem Feld und damit in Richtung der Signale von **1**. Auch für $[\text{Yb}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]$ wurde beim Übergang von Benzol zu THF als Lösungsmittel eine in der gleichen Größenordnung liegende Tieffeldverschiebung der $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Protonen, allerdings bei gleichzeitiger Hochfeldverschiebung der $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Protonen, beobachtet.^[12] Diese geringen Signalverschiebungen ermöglichen keine Aussage darüber, ob das Olefin an das Erdalkalimetall- oder Ytterbiumzentrum koordiniert, da anders als bei Übergangsmetall-Olefin-Komplexen keine die Elektronendichte verändernden Rückbindungen möglich sind. In Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren von **4** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bleibt die Lage der $\text{CH}_2=\text{CH}$ - und $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Signale bis -83°C konstant. In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ werden sie jedoch im gleichen Temperaturbereich sukzessive um bis zu 0.16 ppm hochfeldverschoben. Auch **3** zeigt in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei -83°C für diese Signale Hochfeldverschiebungen von bis zu 0.2 ppm.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von **1–4**, aufgenommen sowohl in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ und $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ als auch in $[\text{D}_8]\text{THF}$, zeigen die erwarteten neun Signale, die in Abhängigkeit von Metall und Lösungsmittel bis auf das Signal des inneren Olefinkohlenstoffatoms keine wesentlichen Verschiebungen aufweisen. Das γ -C-Signal verschiebt sich in den in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ gemessenen Spektren von $\delta = 138.93$ (**1**) über 147.63 (**2**) und 149.82

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 CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 10. Juni 2004

Stichwörter: Erdalkalimetalle · Metallocene · Olefinkomplexe

- [1] M. Brookhart, A. F. Volpe, Jr., D. M. Lincoln, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5634–5636.
- [2] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170.
- [3] Z. Wu, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5867–5868.
- [4] C. P. Casey, D. W. Carpenetti II, *Organometallics* **2000**, *19*, 3970–3977.
- [5] M. G. Galakhov, G. Heinz, P. Royo, *Chem. Commun.* **1998**, 17–18.
- [6] P. T. Witte, A. Meetsma, B. Hessen, P. J. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10561–10562.
- [7] M. J. Humphries, R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2952–2959.
- [8] a) C. P. Casey, T. Y. Lee, J. A. Tunge, D. W. Carpenetti II, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10762–10763; b) C. P. Casey, J. A. Tunge, T. Y. Lee, D. W. Carpenetti II, *Organometallics* **2002**, *21*, 389–396.
- [9] a) C. P. Casey, S. L. Hallenbeck, D. W. Pollock, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9770–9771; b) C. P. Casey, S. L. Hallenbeck, J. M. Wright, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9680–9690; c) C. P. Casey, M. A. Fagan, S. L. Hallenbeck, *Organometallics* **1998**, *17*, 287–289; d) C. P. Casey, J. F. Klein, M. A. Fagan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4320–4330.
- [10] C. P. Casey, J. A. Tunge, M. A. Fagan, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 91–97.
- [11] a) H. Schumann, A. Heim, D. Karasiak, J. Demtschuk, S. Mühle, Canadian Society of Chemistry 2002 National Meeting, Vancouver, BC, Juni **2002**, S. 510; b) H. Schumann, A. Heim, J. Demtschuk, S. H. Mühle, *Organometallics* **2002**, *21*, 3323–3334.
- [12] W. J. Evans, J. M. Perotti, J. C. Brady, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5204–5212.
- [13] V. Varga, K. Mach, G. Schmid, U. Thewald, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, C1–C4.
- [14] S. I. Troyanov, V. Varga, K. Mach, *Organometallics* **1993**, *12*, 2820–2824.
- [15] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2454–2455.
- [16] H. Schumann, M. Glanz, J. Gottfriedsen, S. Dechert, D. Wolff, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 279–282.
- [17] a) E. Weiss, E. O. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *278*, 219–224; b) W. Bünder, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 1–6.
- [18] J. Vollet, E. Baum, H. Schnöckel, *Organometallics* **2003**, *22*, 2525–2527.
- [19] ORTEP3 for Windows, L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [20] a) R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1045–1046; b) R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* **1990**, *9*, 1128–1134.
- [21] R. A. Andersen, R. Blom, C. J. Burns, H. V. Volden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 768–769.
- [22] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, *5*, 1285–1291.
- [23] R. A. Andersen, J. M. Boncella, C. J. Burns, R. Blom, A. Haaland, H. V. Volden, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, C49–C52.
- [24] T. K. Hollis, J. K. Burdett, B. Bosnich, *Organometallics* **1993**, *12*, 3385–3386.
- [25] T. V. Timofeeva, Jenn-Huei Lii, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7452–7459.
- [26] T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1023–1036.
- [27] A. J. Arduengo III, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, *Organometallics* **1998**, *17*, 3375–3382.
- [28] S. Harder, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2768–2773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2714–2718.