

# 1-Zircona-2,5-disilacyclopent-3-in: ein Zirconocen-koordiniertes 1,4-Disilabutatrien?\*\*

Martin Lamac,\* Anke Spannenberg, Haijun Jiao, Sven Hansen, Wolfgang Baumann,  
Perdita Arndt und Uwe Rosenthal\*

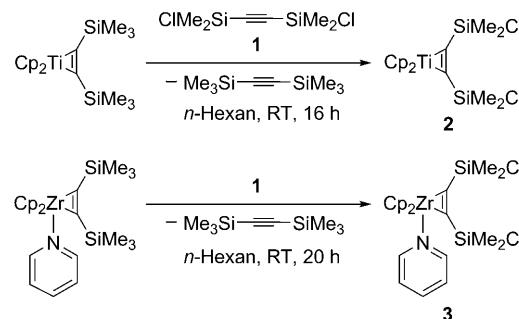
Professor Günther Wilke zum 85. Geburtstag gewidmet

Wegen der Instabilität kleiner cyclischer Alkine gibt es nur sehr wenige Beispiele für solche gespannten Strukturen, obwohl sie als *in situ* gebildete Intermediate vielfach für Synthesen genutzt worden sind.<sup>[1]</sup> Ein signifikanter Fortschritt bei der Synthese stabiler Cycloalkyne war die Herstellung von 1-Zirconacyclopent-3-inen durch Suzuki et al. im Jahr 2002.<sup>[2]</sup> Dieser Erfolg basierte auf der Bildung eines Metallacyclus, in dem eine spezielle Wechselwirkung des Metallzentrums mit der Dreifachbindung die Ringspannung im Cycloalkin reduzierte. Später wurden analoge Verbindungen für Titan und Hafnium beschrieben.<sup>[3]</sup> Diskussionen über die Strukturen und die Bindungsverhältnisse dieser Verbindungsklasse<sup>[4–6]</sup> führten zu einem besseren Verständnis der höchst ungewöhnlichen Wechselwirkungen der Übergangsmetalle mit ungesättigten Bindungen im Ring.

Auch Cycloalkyne mit Silicium im Ring wurden bereits isoliert, wobei die kleinste strukturell charakterisierte Verbindung ein Sechsring als substituiertes Tetrasilacyclohexin ist.<sup>[7]</sup> Darüber hinaus wurden auch einige Metallacyclosilane mit Metallen der Gruppe 4 bekannt.<sup>[8]</sup> Angesichts dieser Fakten und der Existenz von Metallacyclopentinen schien es möglich, auch fünfgliedrige siliciumhaltige Metallacycloalkyne zu synthetisieren. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass schon Marschner et al. – leider erfolglose – Versuche zur Synthese solcher Verbindungen, ausgehend von Dikaliumbis(silyl)alkinen als Reagentien, unternommen hatten.<sup>[8b]</sup> Wir suchten deshalb nach anderen Wegen zu diesen Zielverbindungen, von denen interessante Bindungseigenschaften zu erwarten waren. Zusätzlich motivierte uns die Möglichkeit, das bislang unbekannte 1,4-Disilabutatrien  $R_2Si=C=C=SiR_2$

als ein stabiles siliciumhaltiges Butatrien-Analogon (evtl. auch koordiniert) aufzufinden.

Die Synthese eines unsubstituierten 1-Titanacyclopent-3-ins gelang in unserer Gruppe erstmals ausgehend von 1,4-Dichlorbut-2-in und zwei Äquivalenten des Titanocenkomplexes  $[Cp_2Ti(\eta^2-Me_3Si-C\equiv C-SiMe_3)]$  ( $Cp = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$ ),<sup>[3b]</sup> der sowohl als Quelle für das Titanocenfragment „ $Cp_2Ti$ “ als auch als Akzeptor für die Chloratome (unter Bildung von  $[Cp_2TiCl_2]$ ) diente. Wir versuchten, diese Verfahrensweise auf das Alkin  $ClMe_2Si-C\equiv C-SiMe_2Cl$  (**1**) zu übertragen, doch dabei wurde kein  $[Cp_2TiCl_2]$  gebildet, sondern der Komplex **2** (Schema 1) als Ergebnis eines Alkin-



**Schema 1.** Durch Alkinaustausch entstehen bei erfolglosen Versuchen zur Synthese von **4** aus Alkinkomplexen die Komplexe **2** und **3**.

austauschs erhalten, bei dem die Si-Cl-Bindungen zu unserer Überraschung intakt geblieben sind. Analog reagierte die Zirconocenquelle  $[Cp_2Zr(\eta^2-Me_3Si-C\equiv C-SiMe_3)(C_5H_5N)]$  ( $C_5H_5N = \text{Pyridin}$ ) unter Alkinaustausch und ohne Angriff auf die Si-Cl-Bindungen, wobei der pyridinstabilisierte Alkinkomplex **3** entstand. Die Festkörperstruktur beider Verbindungen wurde bestimmt (siehe die Hintergrundinformationen). Sowohl die Molekülstrukturen als auch die spektroskopischen Daten bestätigten die erwarteten Metallacyclopene und sind gut vergleichbar mit denen anderer bisher bekannter Komplexe dieser Art.<sup>[9]</sup>

Völlig anders und letztlich erfolgreich verliefen Versuche, das Metallacyclopentin mit Magnesium als Reduktionsmittel zu synthetisieren.<sup>[3a]</sup> Stöchiometrische Mengen von  $[Cp_2ZrCl_2]$  und **1** wurden in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten Magnesium zum gewünschten 1-Zircona-2,5-disilacyclopent-3-in **4** umgesetzt (Schema 2), das als kristalliner Feststoff in einer mäßigen Ausbeute von 37% isoliert wurde.<sup>[10]</sup> Das Auftreten von zwei Singulett-

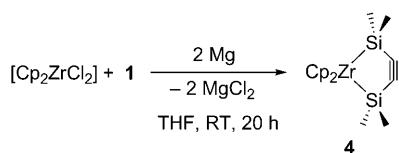
[\*] Dr. M. Lamac

J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry  
Academy of Sciences of the Czech Republic  
Dolejškova 3, 182 23 Prag 8 (Tschechische Republik)  
E-Mail: martin.lamac@jh-inst.cas.cz

Dr. A. Spannenberg, Dr. H. Jiao, S. Hansen, W. Baumann,  
Dr. P. Arndt, Prof. Dr. U. Rosenthal  
Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock  
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)  
Fax: (+49) 381-1281-51176  
E-Mail: uwe.rosenthal@catalysis.de  
Homepage: <http://www.catalysis.de>

[\*\*] Wir danken der DFG für finanzielle Förderung im GRK1213 und besonders Regina Jesse für technische Unterstützung.

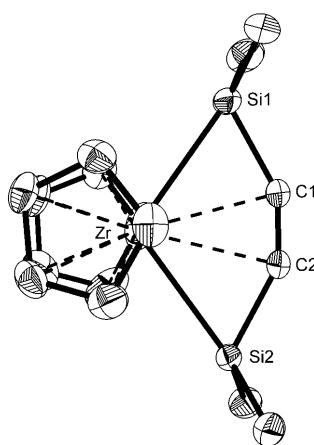
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201000021> zu finden.



**Schema 2.** Synthese von Komplex 4.

signalen im  $^1\text{H}$ - und drei Signalen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigte eine symmetrische Struktur an. Die Resonanzen für  $\text{C}\equiv\text{C}$  finden sich bei  $\delta = 110.9$  ppm, vergleichbar mit denen von **1** bei  $\delta = 111.1$  ppm und tieffeldverschoben gegenüber denen von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2)]$  ( $\delta = 102.45$  ppm).<sup>[3a]</sup> Das Signal bei  $\delta = 58.2$  ppm im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum liegt im Bereich von ungesättigten Si-C-Bindungen<sup>[11]</sup> oder von an Übergangsmetallen koordinierten Si-haltigen aromatischen Systemen,<sup>[12]</sup> und der Wert ist zugleich vergleichbar mit dem von Zirconocen-Alkinylsilan-Komplexen mit einer agostischen Si-H-M-Wechselwirkung.<sup>[13]</sup> Derartige Tieffeldverschiebungen sind durch partielle Delokalisierung der Elektronendichte im Ring erklärt worden.<sup>[12c]</sup> Die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung liefert eine IR-Bande bei  $\tilde{\nu} = 1899 \text{ cm}^{-1}$ ,<sup>[14]</sup> was eine Schwächung der entsprechenden Bindung anzeigen (vgl. das analoge 1-Zirconacyclopent-3-in mit  $\tilde{\nu} = 2018 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[3a]</sup>

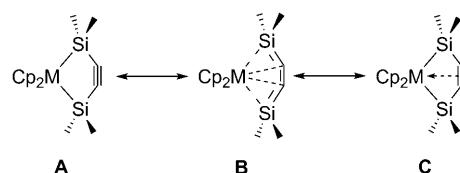
Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von **4** ergab die erwartete Molekülstruktur eines fünfgliedrigen planaren Zirconacyclus mit zwei Si-Atomen und einer C-C-Dreifachbindung im Ring (Abbildung 1). Der C1-C2-Abstand (1.240(3) Å) ist größer und die durchschnittlichen Si-C-Abstände (1.83 Å) nur vernachlässigbar kleiner als jene freier Alkine mit Silylsubstituenten (vgl.  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ :<sup>[15]</sup> 1.208(3) Å für  $\text{C}\equiv\text{C}$  und 1.844(1) Å für Si-C). Die Zr-Si-Abstände (2.74 Å im Durchschnitt) entsprechen denen anderer Zirconocen-Silyl-Komplexe.<sup>[8b,16]</sup> Die gespannte Ringstruktur zeigt sich an den kleinen Zr-Si-C- (64.0° im Durch-



**Abbildung 1.** Blick auf die Molekülstruktur von **4** senkrecht zur Ebene Zr-Si1-C1-C2-Si2. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr-Si1 2.7395(7), Zr-Si2 2.7352(6), Zr-C1 2.538(2), Zr-C2 2.539(2), C1-Si1 1.827(2), C2-Si2 1.834(2), C1-C2 1.240(3); Si1-Zr-Si2 109.03(2), Zr-Si1-C1 63.91(7), Zr-Si2-C2 64.01(7), Si1-C1-C2 151.7(2), Si2-C2-C1 151.3(2).

schnitt) und an den Si-C≡C-Winkeln von durchschnittlich 151.5° (im 1-Zirconacyclopent-3-in von Suzuki et al. liegen sie im Bereich von 151 bis 156°).<sup>[2,3a]</sup> Der Abstand vom Zr-Atom zu den C-Atomen der C-C-Dreifachbindung (2.54 Å im Durchschnitt) ist größer als in 1-Zirconacyclopent-3-inen (2.29–2.32 Å), was auf eine schwächere Wechselwirkung der ungesättigten Bindung mit dem Metall im Ring hindeutet. Der Austausch von zwei C-Atomen gegen zwei Si-Atome führt also zu einem größeren Abstand zwischen Dreifachbindung und Zirconium, was die Möglichkeiten für eine gegenseitige Wechselwirkung reduziert.

Nach Rechnungen von Lam und Lin<sup>[4]</sup> zu 1-Zirconacyclopent-3-in  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2)]$  sollen sowohl das Metallacyclopentin (Struktur **A** in Schema 3) als auch ein



**Schema 3.** 1-Metalla-2,5-disilacyclopent-3-in (**A**) und mögliche Resonanzformen (**B, C**).

koordiniertes Cumulen (Struktur **B**) als Resonanzformen zur Bindung beitragen. Basierend auf experimentellen Versuchen zur Bestimmung der Elektronendichte folgerten Hashizume et al., dass die Cumulenstruktur dominiert.<sup>[5]</sup> Dagegen ergaben Rechnungen von Jemmis, Jiao et al.<sup>[6]</sup> Metall-π-Wechselwirkungen zwischen Metallocen und Dreifachbindung (Struktur **C**). Diese Koordination erklärt insgesamt besser die beobachteten spektroskopischen und Strukturparameter sowie die erhöhte Stabilität.

Für ein besseres Verständnis der Bindungsverhältnisse im neuartigen Komplex **4** wurden Dichtefunktionaltheorie-(DFT)-Rechnungen (siehe die Hintergrundinformationen für Details) mit dem B3LYP-Hybridfunktional durchgeführt. Komplex **4** ist  $C_2$ -symmetrisch, und die berechneten Strukturparameter stimmen sehr gut mit denen der experimentell bestimmten Molekülstruktur überein. Nach der NLMO-Analyse (NLMO: natural localized molecular orbital) sollte die Verbindung als ein Metallacyclopentin mit einer C-C-Dreifachbindung (Struktur **A** in Schema 3) und nicht als Komplex eines 1,4-Disilabutatriens (Struktur **B**) betrachtet werden. Die C-C-Dreifachbindung (1.246 Å) ist länger als die entsprechende Bindung in  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$  (1.216 Å), und der Si-C-Abstand von **4** (1.832 Å) ist geringfügig kleiner als der in  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$  (1.848 Å), was für eine Si-C-Einfachbindung spricht. Die Wiberg-Bindungsindizes der C≡C- und Si-C-Bindungen betragen 2.431 bzw. 0.793 für Komplex **4** und 2.888 bzw. 0.787 für  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ . Für das 1,4-Disilabutatrien  $\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2$  ( $D_{2h}$ -Symmetrie) ergaben sich Si-C- und C≡C-Bindungslängen von 1.716 bzw. 1.263 Å und Wiberg-Bindungsordnungen von 1.362 bzw. 2.286.

Darüber hinaus folgte aus der NLMO-Analyse von **4** eine Wechselwirkung zwischen Zr und der C-C-Dreifachbindung (entsprechend Struktur **C**) mit einem Zr-C-Abstand von 2.580 Å; die berechnete Wiberg-Bindungsordnung der Zr-C-

Bindung ist 0.379, was die leicht verlängerte C-C-Dreifachbindung erklärt. Dennoch ist dieser Beitrag zur Wechselwirkung zwischen Zirconium und C-C-Dreifachbindung nur halb so groß wie in  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2)]$ ,<sup>[6]</sup> was auf den größeren Zr-C-Abstand in **4** zurückzuführen ist. Einerseits spricht der negative Wert der kernunabhängigen chemischen Verschiebung (NICS) für eine Metall-Ligand-Wechselwirkung, andererseits zeigt der NICS-Wert am Zentrum von **4** ( $\text{NICS}(0) = -40.6 \text{ ppm}$ ) beim Vergleich mit dem von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2)]$  ( $-49.4 \text{ ppm}$ )<sup>[6]</sup> eine schwächere Wechselwirkung zwischen Zirconium und C-C-Dreifachbindung an.

Wir haben hier die Synthese und Charakterisierung eines neuartigen Zr-Komplexes beschrieben, dessen Bindungsverhältnisse übereinstimmend mit den spektroskopischen und Strukturparametern sowie den Ergebnissen von DFT-Rechnungen plausibel als 1-Zircona-2,5-disilacyclopent-3-in (**C**) mit einer schwachen Wechselwirkung zwischen Metall und Dreifachbindung und nicht als ein durch Zirconocen-Komplexierung stabilisiertes 1,4-Disilabutatrien (**B**) zu beschreiben sind.

## Experimentelles

Alle Operationen wurden unter Argon mit standardisierter Schlenk- oder Glove-Box-Technik durchgeführt. Vor Gebrauch wurden die verwendeten Lösungsmittel vorgetrocknet, frisch von Natrium-tetraethylaluminat abdestilliert und unter Argon aufbewahrt.  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  wurde von Sigma-Aldrich erworben. Das Alkin **1**,<sup>[17]</sup>  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ <sup>[9a]</sup> und  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)\text{-}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ <sup>[9c]</sup> wurden gemäß publizierten Vorschriften hergestellt. Folgende Spektrometer wurden verwendet: NMR: Bruker AV 400, AV 300; chemische Verschiebungen ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) relativ zu SiMe<sub>4</sub> und bezogen auf Lösungsmittelrestsignale ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ :  $\delta_{\text{H}} = 7.16 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{C}} = 128.0 \text{ ppm}$ ). IR: Bruker Alpha-P. Elementaranalyse: Leco CHNS-932. Schmelzpunkte: Büchi 535, unter Argon abgeschmolzene Kapillaren.

Einkristallröntgenstrukturanalyse von **4**: Für die Messung geeignete Kristalle konnten aus *n*-Hexan/Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  erhalten werden. Die Datensammlung erfolgte auf einem STOE-IPDS-II-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)<sup>[18]</sup> und mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-97).<sup>[18]</sup> Das Kristallgitter enthielt fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle, die in den Abbildungen nicht gezeigt sind. Für die graphische Darstellung wurde das Programm DIAMOND verwendet.<sup>[19]</sup>  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Si}_2\text{Zr}$ ,  $M_r = 361.74$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ , monoklin,  $a = 7.9232(2)$ ,  $b = 10.4110(2)$ ,  $c = 23.9891(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.180(2)^\circ$ ,  $V = 1967.3(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.377 \text{ g cm}^{-3}$ , 32926 gemessene Reflexe, 4700 unabhängige Reflexe, davon 4052 als beobachtet eingestuft [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $R1 = 0.028$ ,  $wR^2$ (alle Daten) = 0.077, 212 Parameter.

Synthesevorschriften, kristallographische Daten und Darstellung der Molekülstrukturen von **2** und **3**, eine andere Ansicht der Molekülstruktur von **4** sowie alle Details der Rechnungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden. CCDC-756947 (**2**), -756949 (**3**) und -756948 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

Synthese von **4**: Das Alkin **1** (107 mg, 0.51 mmol) wurde bei  $20^\circ\text{C}$  zu einer gerührten Suspension von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  (150 mg, 0.51 mmol) und Magnesiumspänen (25 mg, 1.07 mmol) in THF (10 mL) gegeben. Die Lösung wurde innerhalb von 30 min bernsteinfarben und wurde

noch 18 h weitergeführt. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit *n*-Hexan ( $2 \times 10 \text{ mL}$ ) bei  $50^\circ\text{C}$  digeriert. Nach Filtration wurde die Lösung auf ca. 5 mL aufkonzentriert und bei  $-78^\circ\text{C}$  gelagert. Nach rund 12 h wurden braune Kristalle von **4** (Ausbeute: 68 mg (37 %), Schmp. 180–185 °C, Zers. ohne zu schmelzen) isoliert. C,H-Analyse ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Si}_2\text{Zr}$  ( $361.74 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 53.13, H 6.13; gef.: C 49.91, H 6.45 ( wahrscheinlich wegen anteiliger Bildung von SiC konnten selbst bei Zusatz von  $\text{V}_2\text{O}_5$  zu den Proben keine besseren Werte erhalten werden). NMR (297 K,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta(^1\text{H}) = 0.57$  (s, 12H, SiMe<sub>2</sub>), 4.88 ppm (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>);  $\delta(^{13}\text{C}[^1\text{H}]) = -0.2$  (SiMe<sub>2</sub>), 96.8 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 110.9 ppm (C≡C);  $\delta(^{29}\text{Si}[^1\text{H}]) = 58.2 \text{ ppm}$ . IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1899 \text{ cm}^{-1}$  (w, C≡C). MS (CI, Isobutan):  $m/z = 360 [M]^+$ .

Eingegangen am 4. Januar 2010  
Online veröffentlicht am 16. März 2010

**Stichwörter:** Cycloalkine · Dichtefunktionalrechnungen · Metallacyclen · Silicium · Zirconium

- [1] Ausgewählte Übersichten: a) A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 189–233; b) R. Gleiter, R. Merger in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **1995**, S. 284–319; c) W. M. Jones, J. Klosin, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 147–221; d) I. V. Komarov, *Russ. Chem. Rev.* **2001**, *70*, 991–1016; e) T. Okuyama, M. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 679–686.
- [2] N. Suzuki, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Science* **2002**, *295*, 660–663.
- [3] a) N. Suzuki, N. Aihara, H. Takahara, T. Watanabe, M. Iwasaki, M. Saburi, D. Hashizume, T. Chihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 60–61; b) V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, P. Parameswaran, E. D. Jemmis, *Chem. Commun.* **2004**, 2074–2075; c) N. Suzuki, T. Watanabe, T. Hirose, T. Chihara, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1488–1489; d) U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3972–3977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3882–3887.
- [4] K. C. Lam, Z. Lin, *Organometallics* **2003**, *22*, 3466–3470.
- [5] D. Hashizume, N. Suzuki, T. Chihara, *Chem. Commun.* **2006**, 1233–1235.
- [6] E. D. Jemmis, A. K. Phukan, H. Jiao, U. Rosenthal, *Organometallics* **2003**, *22*, 4958–4965.
- [7] a) W. Ando, F. Hojo, S. Sekigawa, N. Nakayama, T. Shimizu, *Organometallics* **1992**, *11*, 1009–1011; b) Y. Pang, A. Schneider, T. J. Barton, M. S. Gordon, M. T. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4920–4921.
- [8] a) C. Kayser, G. Kickelbick, C. Marschner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1031–1034; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 989–992; b) R. Fischer, D. Frank, W. Gaderbauer, C. Kayser, C. Mechtler, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2003**, *22*, 3723–3731.
- [9] a) V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Volpin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197–206; b) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884–900; c) U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 77–83.
- [10] Die analoge Reaktion mit  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  führt lediglich zu nicht-trennbaren Produktgemischen, was wohl auf sterische Gründe zurückzuführen ist. Für Titan hatten Maercker und Groos erfolglos die Synthese des Komplexes  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_2)]$  versucht, wobei wegen zusätzlicher C-H-Bindungsaktivierung ein Titanacyclopenten gebildet wurde: A. Maercker, A. Groos, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 216–218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 210–212.

- [11] H. Ottosson, A. M. Eklöf, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1287–1314, zit. Lit.
- [12] a) J. M. Dysard, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3097–3105; b) A. Shinozaki, N. Takeda, T. Sasamori, T. Matsumoto, N. Tokitoh, *Organometallics* **2005**, *24*, 6141–6146; c) E. D. Jemmis, S. Roy, V. V. Burlakov, H. Jiao, S. Hansen, U. Rosenthal, *Organometallics* **2010**, *29*, 76–81.
- [13] N. Peulecke, A. Ohff, P. Kosse, A. Tillack, A. Spannenberg, R. Kempe, W. Baumann, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1852–1861.
- [14] Das Molekül ist  $C_2$ -symmetrisch (wäre aber  $C_{2v}$ -symmetrisch, wenn beide Cp-Ringe ekliptisch angeordnet sind) und hat ein permanentes Dipolmoment und ist daher sehr schwach IR-aktiv, was durch das veränderte Dipolmoment der symmetrischen Strettschwingung verursacht ist.
- [15] J. Bruckmann, C. Krüger, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, *53*, 1845–1846.
- [16] Eine Suche in der Cambridge Structural Database (Version 5.30) ergab 14 Komplexe dieses Typs mit Zr-Si-Abständen von 2.72 bis 2.89 Å.
- [17] B. Wrackmeyer, G. Kehr, J. Süß, E. Molla, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 207–215.
- [18] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [19] K. Brandenburg, DIAMOND, Version 3.1e; Crystel Impact GbR, Bonn, **2007**.