

**Untersuchungen zu C–F-Bindungsaktivierungen und
Fluorid-Effekten bei chiral-substituierten Metallocenen
der vierten Gruppe**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
„doctor rerum naturalium“ (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von

Dipl. Chem. Marcus Klahn
aus Rostock

Rostock, den 28.08.2009

urn:nbn:de:gbv:28-diss2009-0209-0

Gutachter:

1. Gutachter: Prof. Dr. Uwe Rosenthal

2. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz

Prüfungsfächer – Prüfer:

Anorganische Chemie:

Prof. Dr. Uwe Rosenthal

Wirtschafts- und Organisationspsychologie:

Prof. Dr. Friedemann Nerdinger

Tag der mündlichen Prüfung: 07.10.2009

Tag der Verteidigung: 20.10.2009

Mein großer Dank gilt Prof. Dr. Uwe Rosenthal für interessante und herausfordernde Aufgabenstellungen sowie den gewährten Freiraum bei der Bearbeitung des Themas. Darüber hinaus bedanke ich mich für die vielen fachlichen Diskussionen und Anregungen sowie die stetige Unterstützung.

Dr. Anke Spannenberg danke ich für die Anfertigung der Röntgenkristallstrukturanalysen und PD Dr. habil Wolfgang Baumann für die NMR-Sondermessungen sowie deren Auswertung.

Der Arbeitsgruppe Rosenthal – Dr. Perdita Arndt, Petra Bartels, Dr. Torsten Beweries, Dr. Vladimir Burlakov, Fabian Fischer, Beate Friedrich, Dr. Marko Hapke, Regina Jesse, Karolin Kral, Dr. Bernd Müller, Stephan Peitz, Dr. Normen Peulecke und Dr. Dmitry Redkin sowie allen ehemaligen Mitgliedern – gilt mein Dank für die sehr gute Arbeitsatmosphäre und die stetige Diskussionsbereitschaft.

Der analytischen Abteilung des Instituts danke ich für die Durchführung zahlreicher Routine-Messungen und für die Bestimmung der Enantiomerenzusammensetzungen.

Für die quantenchemischen Rechnungen bin ich Subhendu Roy und Prof. Dr. Eluvathingal D. Jemmis vom Indian Institute of Science in Bangalore, Indien, sowie insbesondere Dr. habil. Haijun Jiao, Likat, zu großem Dank verpflichtet.

Außerdem möchte ich mich bei Prof. Douglas W. Stephan und den Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe an der University of Toronto für drei sehr interessante und lehrreiche Monate bedanken.

Prof. Andreas Gansäuer von der Universität Bonn danke ich für die Zusammenarbeit bei der Untersuchung der chiralen Metallocendichloride des Titans und Zirconiums.

Für die finanzielle Unterstützung dieses Dissertationsprojekts im Rahmen des
Graduiertenkollegs 1213 „Neue Methoden für Nachhaltigkeit in Katalyse und Technik“
danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern für ihre fortwährende Unterstützung.

Fang' an, mit dem was notwendig ist,
dann mit dem, was möglich ist,
und plötzlich tust du
das Unmögliche.

Franziskus von Assisi

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Untersuchungen dieser Arbeit	8
2.1	Die Hydrodefluorierung von C–F-Bindungen	8
2.1.1	Die aktive Spezies bei der katalytischen Hydrodefluorierung	10
2.1.2	Katalytische Hydrodefluorierung von nicht aktivierten C–F-Bindungen	12
2.2	Neue chirale Metallocenkomplexe mit Menthyl-C ₅ H ₄ -Liganden	15
2.2.1	Darstellung des Hafnocendichlorids (η^5 -Menthyl-C ₅ H ₄) ₂ HfCl ₂ (4-Hf)	17
2.2.2	Darstellung des Titanocen(III)monochlorids [(η^5 -Menthyl-C ₅ H ₄) ₂ Ti(μ -Cl)] ₂ (5)	19
2.3	Synthese und Reaktionen der Alkinkomplexe	22
2.3.1	Darstellung des Titanocen-Alkinkomplexes (η^5 -Menthyl-C ₅ H ₄) ₂ Ti(η^2 -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) (6-Ti)	25
2.3.2	Darstellung des Zirconocen-Alkinkomplexes (η^5 -Menthyl-C ₅ H ₄) ₂ Zr(η^2 -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) (6-Zr)	27
2.3.3	Darstellung des Zirconacyclopentans (η^5 -Menthyl-C ₅ H ₄) ₂ Zr(-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -) (7)	35
2.3.4	Reaktion von (η^5 -Menthyl-C ₅ H ₄) ₂ Zr(η^2 -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) mit Kohlenstoffdioxid zu 8	39
2.4	Das 8-Phenylmenthyl-Cyclopentadienyl-Ligandsystem	42
2.4.1	Darstellung des (η^5 -8-Phenylmenthyl-C ₅ H ₄) ₂ ZrCl ₂ (9-Zr)	43
2.5	Synthese der chiralen Metallocendifluoride	46
2.5.1	Darstellung der Difluoride (η^5 -Menthyl-C ₅ H ₄) ₂ MF ₂ (10-M)	46
2.6	Anwendung einiger dargestellter Verbindungen in Katalysen	48
2.6.1	Hydrosilylierung von Iminen	48
2.6.2	Polymerisation von Ethylen	50
3	Zusammenfassung	56
4	Experimenteller Teil	60
4.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften	60
4.2	Analytische Methoden	60
4.2.1	Elementaranalyse	60

4.2.2	IR-Spektroskopie.....	61
4.2.3	CD-Spektroskopie	61
4.2.4	Massenspektroskopie.....	61
4.2.5	NMR-Spektroskopie.....	61
4.2.6	Röntgenkristallstrukturanalyse.....	61
4.2.7	Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte.....	62
4.3	Synthesen.....	62
4.3.1	[<i>i</i> -Bu ₂ Al(THF) ₂][B(C ₆ F ₅) ₄] (3).....	62
4.3.2	(η^5 -Menthyl-C ₅ H ₄) ₂ HfCl ₂ (4-Hf).....	63
4.3.3	[(η^5 -Menthyl-C ₅ H ₄) ₂ Ti(μ -Cl)] ₂ (5)	63
4.3.4	(η^5 -Menthyl-C ₅ H ₄) ₂ Ti(η^2 -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) (6-Ti).....	64
4.3.5	(η^5 -Menthyl-C ₅ H ₄) ₂ Zr(η^2 -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) (6-Zr)	65
4.3.6	(η^5 -Menthyl-C ₅ H ₄) ₂ Zr(-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -) (7).....	65
4.3.7	(η^5 -Menthyl-C ₅ H ₄) ₂ Zr{-C(SiMe ₃)=C(SiMe ₃)-C(O)O-} (8).....	66
4.3.8	(η^5 -8-Phenylmenthyl-C ₅ H ₄) ₂ ZrCl ₂ (9-Zr)	67
4.3.9	(η^5 -Menthyl-C ₅ H ₄) ₂ TiF ₂ (10-Ti).....	68
4.3.10	(η^5 -Menthyl-C ₅ H ₄) ₂ ZrF ₂ (10-Zr).....	68
4.3.11	(η^5 -Menthyl-C ₅ H ₄) ₂ HfF ₂ (10-Hf)	69
4.3.12	Allgemeine Methode zur katalytischen Hydrosilylierung von Iminen	70
4.3.13	Allgemeine Darstellungsmethode der Imine.....	70
4.3.14	Polymerisation von Ethylen mit MAO als Co-Katalysator.....	70
4.3.15	Polymerisation von Ethylen mit <i>i</i> -Bu ₂ AlH als Co-Katalysator	71
5	Literaturverzeichnis.....	72

Verwendete Abkürzungen

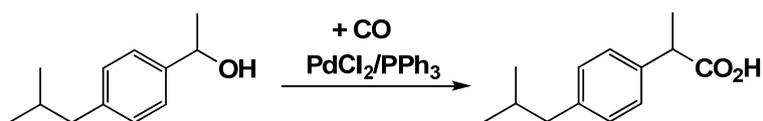
Abb.	Abbildung
AlkDF	alkylierende Defluorierung
ber.	berechnet
br	breit
btmsa	Bis(trimethylsilyl)acetylen
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Cp	Cyclopentadienyl
Cp [*]	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp [']	Cyclopentadienyl – substituiert
Cp ^M	(η^5 -Menthyl-C ₅ H ₄)
d	deutero / Dublett / Tag(e)
dd	Dublett von Dubletts
ddd	Dublett von Dubletts von Dubletts
DIBAH	Diisobutylaluminiumhydrid
dm	Doppelmultiplett
dq	Doppelquartett
dsept	Doppelseptett
dt	Doppeltriplett
EA	Elementaranalyse
ebthi	1,2-Ethylen-1,1'-bis(η^5 -tetrahydroindenyl)
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Kopplung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
HDF	Hydrodefluorierung
Heptan	<i>n</i> -Heptan
Hexan	<i>n</i> -Hexan
<i>i</i> -Bu	<i>iso</i> -Butyl
Kat.	Katalysator
L	Ligand

Lit.	Literatur
m	Multiplett
<i>m</i>	meta
M	Metall / Molmasse
M ⁺	Molekülpeak
MAO	Methylalumoxan
Me	Methyl
min	Minuten
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernmagnetische Resonanz
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para
PE	Polyethylen
Pentan	<i>n</i> -Pentan
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Präkat.	Präkatalysator
q	Quartett
quint.	Quintett
R	organischer Rest
<i>rac</i>	racemisch
RT	Raumtemperatur
s	Singulett / siehe
Schmp.	Schmelzpunkt
t	Zeit / Triplett
T	Temperatur
TIBA	Triisobutylaluminium
tm	Triplemultiplett
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	1,2-Bis(dimethylamino)ethan
TON	turn over number
vgl.	vergleiche

Zers. Zersetzung

1 Einleitung und Problemstellung

In den letzten Jahrzehnten hat sich die Zielstellung der Katalyse gewandelt; war sie früher auf Prozesse zur effizienteren Produktion von Grundchemikalien ausgerichtet, liegt ihr aktueller Fokus auf Systemen zur gezielten Synthese von Feinchemikalien, im Speziellen von Pharmawirkstoffen oder auch von Agrochemikalien.¹ Dabei müssen mit der homogenen und heterogenen Katalyse zwei grundlegende Arten unterschieden werden. Letztere dominiert in der chemischen Industrie und wird v. a. in Hydrierungs- und Oxidationsreaktionen eingesetzt. Die besondere Stärke der homogenen Katalyse liegt in C–C-Kupplungsreaktionen mit der Olefinpolymerisation und -oligomerisierung (z. B. SHOP-Prozess) als sehr bekannte Vertreter. Die quantitativ größten Produktionsprozesse sind Umsetzungen mit CO zu funktionalisierten Produkten. Dabei handelt es sich um die Carbonylierung von Methanol oder Methylacetat zu Essigsäure oder entsprechend Essigsäureanhydrid (Monsanto: Rh-katalysiert, Cativa: Ir-katalysiert), sowie dem bedeutendsten industriellen Prozess, der Hydroformylierung von Olefinen. Schema 1 zeigt den Carbonylierungsschritt bei der Synthese des entzündungshemmenden und schmerzlindernden Ibuprofens, welches in einem Produktionsmaßstab von ca. 5000 Tonnen pro Jahr hergestellt wird und darüber hinaus ein Paradebeispiel für Atomökonomie und nachhaltige Chemie darstellt.

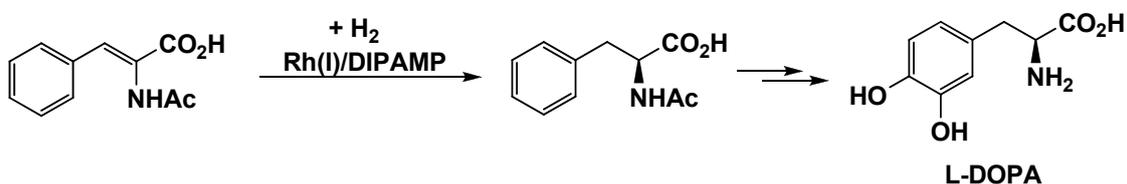


Schema 1: Carbonylierung zur Darstellung von Ibuprofen.

Des Weiteren etablieren sich auch C–C-Kupplungsreaktionen mit komplexeren Reaktionspartnern, als Beispiel sei an dieser Stelle die Herstellung des Fungizids Boscalid von BASF genannt. Hierbei werden mittels einer Suzuki-Reaktion 4-Chlorphenylboronsäure mit 2-Chlornitrobenzol an einem Palladiumkatalysator gekoppelt.

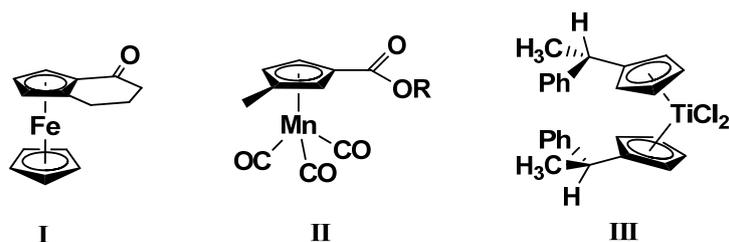
Diese zunehmende Komplexität der umzusetzenden Stoffe führt zu einem höheren Anforderungsprofil an die Katalysatorsysteme, die daher für die jeweilige Anwendungsmaßgeschneidert werden müssen. Diese Problematik zeigt sich besonders im Bereich der Herstellung von Pharmawirkstoffen. Viele dieser Stoffe sind chiral und in den meisten Fällen zeigt nur ein Enantiomer die erwünschte pharmakologische Wirkung, wohingegen das

andere Enantiomer im schlimmsten Fall sogar schädliche Wirkungen hervorrufen kann (Contergan[®] bzw. der Wirkstoff Thalidomid als bekanntestes Negativbeispiel). Ziel ist es daher ein System zu entwickeln, bei dem nach Möglichkeit nur ein Enantiomer entsteht bzw. dieses in einem sehr hohen Überschuss vorliegt, d. h. in hohen Enantioselektivitäten. Zwei Vorteile sind hier ausschlaggebend, die Vermeidung einer aufwendigen Enantiomerentrennung und die Kostenersparnis mit Hinsicht auf die Atomökonomie, da sonst 50 % Abfall durch das unerwünschte Enantiomer erzeugt werden. Ein Meilenstein auf diesem Gebiet stellt die asymmetrische, katalytische Hydrierung dar. So läuft bei der US-amerikanischen Firma Monsanto die Produktion von L-Dopa, ein Wirkstoff gegen Parkinson, über einen solchen Hydrierschritt.



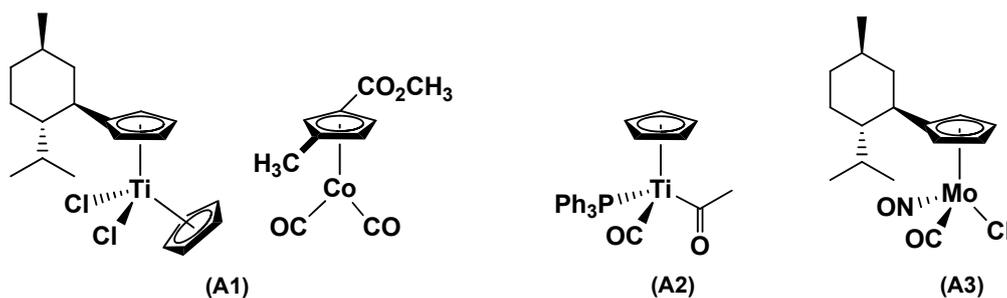
Schema 2: Hydrierschritt bei der L-DOPA-Herstellung.

Neben der aufgezeigten großtechnischen Verwendung von achiralen und chiralen Homogenkatalysatoren gibt es viele weitere Anwendungsgebiete, die zumeist nur im Labormaßstab durchgeführt werden und mit denen sich diverse Arbeitsgruppen in aller Welt befassen.² Allein die Vielzahl an möglichen Metallkernen birgt eine enorme Variationsvielfalt für Katalysatoren. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit für Forschungsgruppen sich auf bestimmte Metalle und deren Komplexverbindungen zu spezialisieren. Eine besondere Bedeutung haben in diesem Zusammenhang die Metallocene, deren erster Vertreter das 1951 entdeckte Ferrocen war.³ Während das Ferrocen noch eine klassische „Sandwich“-Struktur hat, gibt es darüber hinaus die „Halbsandwich“- und „Multidecker“-Verbindungen, sowie die abgewinkelten „Sandwich“-Komplexe.⁴ Derartige Verbindungen existieren sowohl von Hauptgruppen- als auch von Nebengruppenelementen, jedoch zeigen die Nebengruppenverbindungen ein größeres Anwendungsspektrum.⁵ Einer der ersten chiral-substituierten Cyclopentadienyl-Metallkomplexe war das erstmals 1959 erwähnte Cyclohexanon-annelierte Ferrocen (Schema 3, I).⁶ Der erste Komplex dieser Art, der ein anderes Metall als Eisen enthielt, basierte auf einer durch Acylierung des Methylcyclopentadienylmangantricarbonyls dargestellten Manganverbindung (Schema 3, II).⁷ Das erste chiral-substituierte Titanocen wurde von Tirouflet et al. synthetisiert (Schema 3, III).⁸



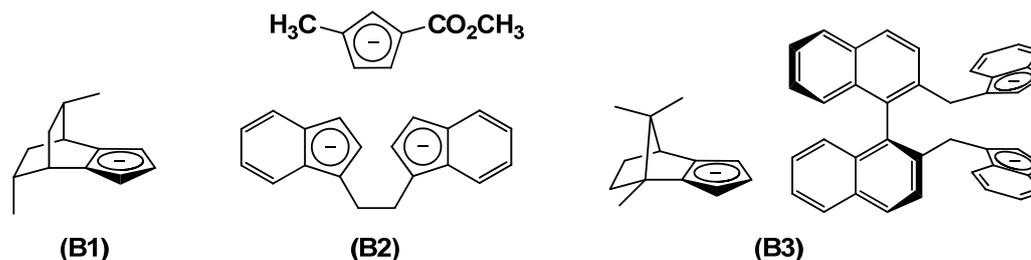
Schema 3: Erste Vertreter chiraler Metallocene.

Eine Unterscheidung der Metallocene hinsichtlich ihrer Chiralität kann auf drei Arten erfolgen.⁹ Wenn ein chiraler oder prochiraler Ligand am Metallzentrum koordiniert, wird dies als ligandenabhängige Chiralität bezeichnet (Schema 4, A1). Der zweite Fall beschreibt eine asymmetrische Anordnung von achiralen Liganden um ein Metallzentrum, wodurch dieses selbst zum Träger der chiralen Information wird (Schema 4, A2). Die dritte Differenzierungsmöglichkeit stellt eine Kombination der ersten beiden Fälle dar (Schema 4, A3).



Schema 4: Beispiele für die Differenzierung von chiralen Komplexverbindungen.

Die ligandenabhängige Chiralität selbst kann ebenfalls in drei Klassen eingeteilt werden, die jeweils beschreiben, wie die beiden Flächen der Cyclopentadienylringe zueinander in Bezug stehen. Die erste Klasse sind die homotopen Cyclopentadienylliganden (Schema 5, B1), die sich dadurch auszeichnen, dass die homotopen Flächen äquivalent sind und dass bei der Komplexbildung nur ein Isomer gebildet werden kann. Ermöglicht wird dies durch eine C₂-Symmetrie zwischen den Flächen oder eine freie Drehbarkeit zwischen einem Substituenten und dem Cyclopentadienylrest.



Schema 5: Beispiele für die Cyclopentadienylliganden-Klassen.

Bei der zweiten Klasse (Schema 5, B2) existiert zwischen den enantiotopen Flächen eine Spiegelebene und durch Anbindung an einen achiralen Metallkern entstehen Enantiomere. Keinerlei Symmetrieelemente können bei der dritten Klasse (Schema 5, B3) festgestellt werden und die Metallierung ergibt Diastereomere (ein racemisches Paar und die beiden gleichwertigen *meso*-Verbindungen).

Ein Themenschwerpunkt liegt bei Metallocenen der vierten Gruppe, da diese in der Lage sind, verschiedene Reaktionen sowohl stöchiometrisch als auch katalytisch zu realisieren.¹⁰ Die meisten Untersuchungen zu Metallocenen der vierten Gruppe beinhalten Polymerisationsreaktionen von Olefinen mit dem Ziel, die Monomere mit einheitlicher Anordnung zu verknüpfen (Weiterentwicklung der Ziegler-Natta-basierten Systeme). Des Weiteren wurden auch einige enantioselektive, katalytische Reaktionen, z. B. Hydrierungen bzw. Hydrosilylierungen, Epoxidationen, Ringöffnungen von Epoxiden oder Carbomagnesierungen bzw. Alkylierungen mit Aluminiumalkylen untersucht.^{5,10}

Bei einigen der genannten Reaktionen gibt es eine Besonderheit beim Einsatz der Metallocendihalogenid-Verbindungen. Die Reaktivität zwischen Chlorid- und Fluoridderivaten unterscheidet sich erheblich voneinander, was im Extremfall soweit geht, dass die Metallocendichloride inaktiv sind im Gegensatz zu den sehr reaktiven Fluoriden. Die beiden folgenden Beispiele sollen diesen Unterschied verdeutlichen.

Buchwald und Mitarbeiter haben gezeigt, dass in Reduktionsreaktionen von Iminen oder Ketonen Titanocenverbindungen mit elementarem Wasserstoff, Phenylsilan oder Polymethylhydrosiloxan in Hydridspezies überführt werden können, die als katalytisch aktive Spezies wirken.¹¹ Dieser Umwandlungsschritt zur Generierung dieser Spezies ist jedoch nur für Fluorid- und Binolliganden möglich, bei Chloridliganden ist eine zusätzliche Voraktivierung zum freien Metallocenfragment, z. B. mit Butyllithium bei tiefer Temperatur, notwendig, um überhaupt mit dem Hydriddonor den Katalysator bilden zu können. Im weiteren Verlauf ihrer Untersuchungen haben sich Buchwald et al. auf die asymmetrische

Die Bildung von Zirconocendifluoriden bei der Olefinpolymerisation wurde ursprünglich immer als Deaktivierungsschritt betrachtet, aber diese Annahme konnte durch unsere Arbeiten widerlegt werden.¹⁶ In den gängigen Katalysatorsystemen der Olefinpolymerisation werden nicht nur der Katalysator selbst, sondern auch weitere Zusätze wie z. B. Aktivatoren und Scavenger eingesetzt. Als Präkatalysator wird oftmals ein Zirconocendichlorid genutzt, das dann mit MAO zur Dimethylverbindung reagiert. Durch Zugabe von Wasserstoff, welches die Molmasse des Polymers regulieren soll, findet eine Folgereaktion zur Dihydridspezies statt. Diese wird dann mit Boran aktiviert und erzeugt somit den eigentlichen Katalysator. In einer Nebenreaktion erfolgt die C-F-Bindungsspaltung an einem Pentafluorphenylring des Borans und als Folge dessen entsteht das Zirconocendifluorid. Da das Difluorid mit *i*-Bu₂AlH in das Dihydrid wieder zurückgeführt werden kann, steht es erneut als Katalysator zur Verfügung. Somit kann das sich bildende Difluorid nicht als Deaktivierungsprodukt betrachtet werden. Schema 6 zeigt diese Vorgänge in einer Übersicht.

In den oben gezeigten Reaktionen werden häufig Titanocen- oder Zirconocenkomplexe mit ebthi-Liganden verwendet. Worauf beruht die herausgehobene Stellung dieses Liganden? Diese ist in der Symmetrie der Komplexe begründet, denn alle Verbindungen des Typs (ebthi)MA₂ (z. B. mit A₂ = Cl₂, F₂ oder Bis(trimethyl)silylacetylen) weisen eine C₂-Symmetrie auf. Das bedeutet, dass eine zweizählige Drehachse existiert, durch die das Molekül mittels Symmetrieoperation wieder in sich selbst überführt werden kann. Solchen C₂-symmetrischen Komplexen wird eine höhere Stereoselektivität zugesprochen als Verbindungen ohne diese Symmetrie.¹⁷

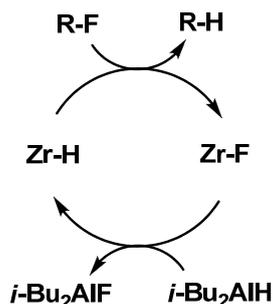
Kagan gilt auf diesem Gebiet als Pionier, da er den ersten C₂-symmetrischen Liganden einführte, das DIOP (2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan).¹⁸ Ihm gelang es auch erstmals, die Menthylcyclopentadienyl- und Neomenthylcyclopentadienyl-substituierten Metallocene des Titans und Zirconiums darzustellen.¹⁹ Jedoch führten die geringen Ausbeuten sowohl bei der Ligandsynthese als auch bei der Metallierung dazu, dass diese Verbindungen nur wenig untersucht wurden, wie z. B. in der asymmetrischen Hydrierung.²⁰ Erst über 20 Jahre später wurde eine optimierte Reaktionsführung von Gansäuer et al. entwickelt, bei der die Ausbeuten um einen Faktor von vier bis acht erhöht werden konnten.²¹ Das erhaltene Menthyl-substituierte Titanocendichlorid wurde erfolgreich bei der enantioselektiven Ringöffnungsreaktion von *meso*-Epoxiden eingesetzt.²²

Ziel dieser Arbeit war es, das Wissen um den „Fluorideffekt“ für Katalysen weiter nutzbar zu machen. Dazu wurde zum einen die Hydrodefluorierung mittels Diisobutylaluminiumhydrid und zum anderen die Übertragbarkeit auf neue chirale Komplexe untersucht. Zu diesem Zweck sollten alle Elemente der Gruppe-4-Triade einbezogen werden, indem zunächst ihre Metallocendichloride als Ausgangsverbindungen für die weiteren Untersuchungen dargestellt wurden. In diesem Kontext mussten die Dichloride in ihre analogen Difluoride sowie in ihre elektronisch und koordinativ ungesättigten Komplexfragmente, z. B. stabilisiert in Form der Alkylkomplexe, überführt werden. Des Weiteren sollte die Reaktivität dieser Spezies und deren mögliches Potential in Katalysen überprüft werden. Dazu war auch eine Variation des Ligandensystems durch Einführung einer Phenylgruppe am Isopropylrest des Menthylrückgrats notwendig, was bis dato nur für Titan beschrieben worden war.²³

2 Untersuchungen dieser Arbeit

2.1 Die Hydrodefluorierung von C–F-Bindungen

Die Aktivierung von Molekülen mit einer oder mehreren C–F-Bindungen, sogenannte Fluorkohlenwasserstoffe, stellt nach wie vor eine Herausforderung für die metallorganische Chemie dar, weshalb weiterhin große Anstrengungen auf diesem Forschungsgebiet unternommen werden. Die besondere Relevanz dieses Sachverhalts wird auch dadurch deutlich, dass erst vor kurzer Zeit Highlights zu diesem Thema erschienen sind.²⁴ Zur Erklärung der schwierigen Aktivierbarkeit dieser Bindungen müssen mehrere Punkte berücksichtigt werden. Allein die Tatsache, dass die C–F-Bindung die stärkste Einfachbindung ist, die Kohlenstoff zu einem anderen Element ausbilden kann - wobei die hohe Bindungsenergie auf der geringen Größe und hohen Elektronegativität des Fluoratoms beruht - reicht dafür nicht aus.^{24a} Die fehlende Fähigkeit des Kohlenstoffs zur Erhöhung der Koordinationszahl sowie das Nichtvorhandensein jeglicher Acidität und Basizität müssen noch zusätzlich für die Begründung herangezogen werden. Am einfachsten ist dies am Unterschied zwischen CF_4 und SiF_4 zu erläutern: Die Bindungsenergie beim SiF_4 ist höher als bei CF_4 und dennoch ist es erheblich reaktiver, denn beim Silicium kann die Koordinationszahl von vier auf fünf oder sechs erhöht werden. Darüber hinaus kann SiF_4 Elektronen aufnehmen und hat somit Lewis-Säure-Eigenschaften. Die erste katalytische Anwendung unsererseits konnte für die Hydrodefluorierung von aktivierten C–F-Bindungen, wie z. B. in Fluorpyridinen, realisiert werden. Die dabei eingesetzten Katalysatoren basieren auf Zirconocendihydriden $\text{Cp}'_2\text{ZrH}_2$ ($\text{Cp}'_2 = \text{Cp}_2$, *rac*-(*ebthi*)). Durch diese Untersuchungen zum „Fluorideffekt“ wurde bekannt, dass Difluoride mit Diisobutylaluminiumhydrid zu den entsprechenden Dihydriden reagieren. Auf Grundlage dieser Ergebnisse konnte ein modifiziertes System genutzt werden, das aus einem Zirconocendifluorid $\text{Cp}'_2\text{ZrF}_2$ ($\text{Cp}'_2 = \text{Cp}_2$, *rac*-(*ebthi*)) und *i*- Bu_2AlH besteht. Der damit realisierte Katalysezyklus ist in Schema 7 gezeigt.

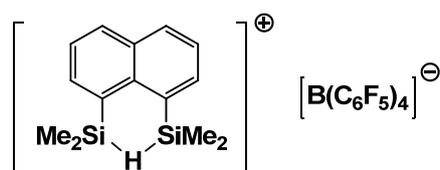


Schema 7: Katalysezyklus der HDF mit Zirconocenverbindungen.

Mit dieser Methode war es möglich Pentafluorpyridin bei Raumtemperatur zum 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin umzusetzen (TON = 67; 24 h).^{14b} Neben den *in situ* gebildeten Hydriden $[\text{Cp}_2\text{ZrH}(\mu\text{-H})]_2$ bzw. $[\text{rac}(\text{-ebthi})\text{ZrH}(\mu\text{-H})]_2$ als aktive Spezies könnte man sich auch die Entstehung von at-Komplexen der Form $[\text{i-Bu}_2\text{Al}][\text{Cp}'_2\text{ZrH}_3]$ als Zwischenstufe für die Katalyse vorstellen.²⁵ Vergleichbare Reaktionen mit Dichloriden ergaben keine Umsätze, da die Chloridliganden nicht durch die Hydride des *i-Bu*₂AlH ausgetauscht werden.^{14a}

Ein ähnliches System zur HDF von Pentafluorpyridin bestehend aus LFeF (L = β -Diketiminat) und Triethylsilan wurde von Holland und Mitarbeitern vorgestellt (TON = 3.5; 12 h; 45°C).²⁶ Ozerov et al. beschrieben einen neuen Ansatz für die HDF, der ohne Übergangsmetalle funktioniert und bei dem ebenfalls Et₃SiH zur Anwendung kommt.²⁷ Mit diesen Systemen aus Et₃SiH und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ oder $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{HCB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]$ gelang es, auch nicht aktivierte C–F-Bindungen wie z. B. in Alkylfluoriden oder fluorierten Benzolen in C–H-Bindungen umzuwandeln, wobei als aktive Spezies das Silylkation $[\text{Et}_3\text{Si}^+]$ angenommen wird.

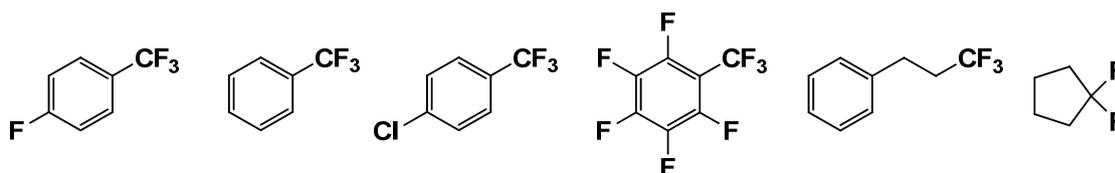
Auf ähnliche Art und Weise konnten Müller und Mitarbeiter nicht aktivierte C–F-Bindungen unter Verwendung eines Wasserstoff-verbrückten Disilylkations mit einem 1,8-Naphthalendiyl-Rückgrat hydrodefluorieren.²⁸ Die in Schema 8 gezeigte Spezies konnte mittels der Röntgenkristallstrukturanalyse belegt werden.



Schema 8: Aktive Spezies im HDF-System von Müller et al.

In einem erst kürzlich erschienen Artikel von Ozerov und Mitarbeitern wird eine Weiterentwicklung des Hydrodefluorierungsprinzips zur „alkylierenden Defluorierung“

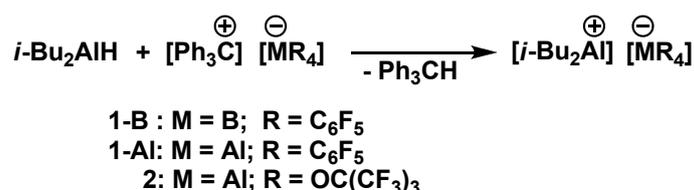
(AlkDF) vorgestellt.²⁹ Dabei findet statt eines Fluorid-Hydrid-Austausches eine C–C-Bindungsknüpfung statt, d. h. formal wird das Fluorid durch eine Alkylgruppe ersetzt. Als Alkylquellen können hierbei Alkylaluminiumverbindungen wie Me_3Al , Et_3Al , $i\text{-Bu}_3\text{Al}$, $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ oder sogar Methylalumoxan verwendet werden und als Präkatalysatoren dienen Carborane wie $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{HCB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]$ und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{HCB}_{11}\text{H}_{11}]$. Die dabei getestete Bandbreite der katalytisch umsetzbaren Substrate durch die AlkDF ist in Schema 9 gezeigt.



Schema 9: Substrate der alkylierenden Defluorierung.

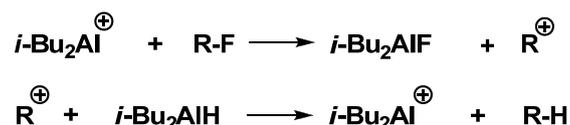
2.1.1 Die aktive Spezies bei der katalytischen Hydrodefluorierung

Die Verwendung von $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ führt die beiden Herangehensweisen zusammen: die vermutete Bildung von at-Komplexen und den Charakter der Silane als Hydriddonor. Zur Generierung des aktiven Katalysators muss das $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ zuerst mit dem Präkatalysator $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{MR}_4]$ reagieren. Dabei bilden sich unter Freisetzung von Triphenylmethan das Aluminiumkation $[i\text{-Bu}_2\text{Al}]^+$ und das schwach koordinierende Anion $[\text{MR}_4]^-$ (Schema 10).



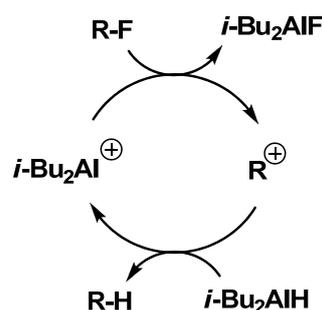
Schema 10: Generierung der aktiven Spezies.

Diese Reaktion verläuft ähnlich wie die Umsetzung von R_3SiH mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bzw. $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{HCB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]$, bei der ein Silyliumkation entsteht. Das gebildete Aluminiumkation ist gegenüber C–F-Bindungen sehr reaktiv und bildet unter Freisetzung eines Carbokations sehr leicht $i\text{-Bu}_2\text{AlF}$. Dieses äußerst reaktive Carbokation reagiert mit überschüssigem $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ zum entsprechenden Kohlenwasserstoff (Schema 11).



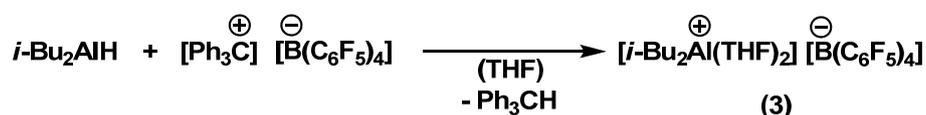
Schema 11: Teilschritte der Hydrodefluorierung.

Dabei wird erneut ein Äquivalent $[i\text{-Bu}_2\text{Al}]^{\oplus}$ gebildet, welches wieder in der Lage ist eine C–F-Bindung anzugreifen. Die Kombination der zuvor aufgeführten Schritte führt zum in Schema 12 gezeigten Katalysecyclus.



Schema 12: Katalysecyclus der HDF von nicht aktivierten C–F-Bindungen.

Die Triebkraft dieser Reaktion ist die höhere Bindungsdissoziationsenergie der Al–F-Bindung ($\Delta H = 665$ kJ/mol) im Vergleich zur C–F-Bindung ($\Delta H = 485$ kJ/mol).³⁰ Durch die gezielte Umsetzung von $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in THF wurde das reaktive Intermediat $[i\text{-Bu}_2\text{Al}]^{\oplus}$ in Form eines THF-Addukts isoliert (Gleichung 1). Die Röntgenkristallstrukturanalyse zeigt, dass das Produkt $[i\text{-Bu}_2\text{Al}(\text{THF})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**3**) zwei THF-Moleküle enthält, die über ihre Donorfunktion das Aluminiumkation zusätzlich stabilisieren und somit eine Isolierung als Kristall ermöglichen. Die Verbindung **3** kann als abgefangene und isolierte Form der katalytisch wirksamen Spezies bei der Hydrodefluorierung mit $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ angesehen werden.



Gleichung 1.

Einkristalle ausreichender Qualität für eine qualitativ hochwertige Strukturbestimmung konnten leider nicht erhalten werden. Dennoch war es möglich, das Strukturprinzip zu belegen (Abbildung 1). Die vergleichbare Reaktion in Anwesenheit von TMEDA als zusätzlichen Liganden bringt kein besseres Ergebnis, obwohl TMEDA durch seine

Eigenschaft als Chelatligand ein besserer Donor zur Stabilisierung des Aluminiumkations sein sollte.³¹

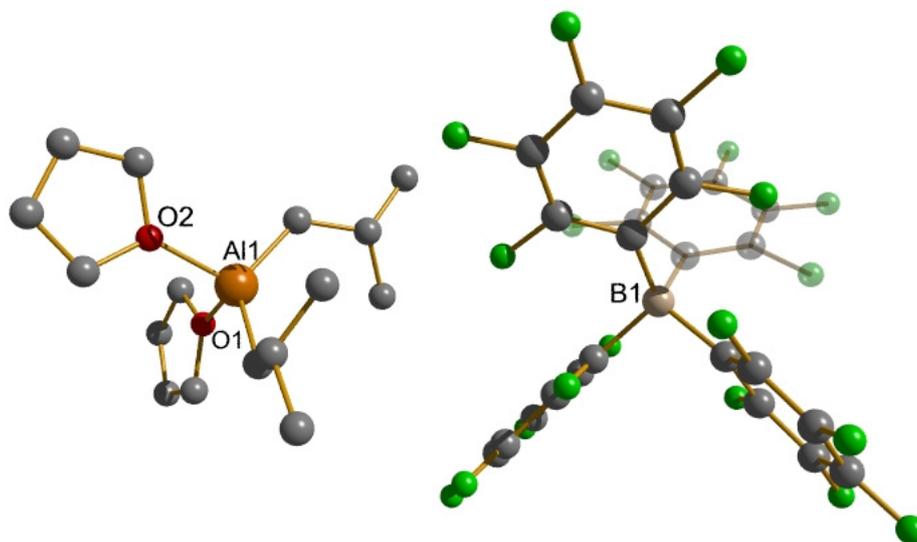


Abbildung 1: Molekülstruktur von 3 im Kristall. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

2.1.2 Katalytische Hydrodefluorierung von nicht aktivierten C–F-Bindungen

Für die Hydrodefluorierung von nicht aktivierten C–F-Bindungen sind verschiedene Parameter untersucht worden, die Einfluß auf den Reaktionsverlauf haben können. Zuerst wurden Substrate getestet, die ein unterschiedliches Substitutionsmuster aufweisen und verschiedene Hybridisierungszustände am beteiligten Kohlenstoffatom haben. Dabei zeigt sich, dass C(sp³)–F-Bindungen leichter zu aktivieren sind als C(sp²)–F-Bindungen (Tabelle 1). Jedoch stellt 1,1,1-Trifluortoluol eine Ausnahme dar, denn obwohl das Fluor-substituierte Kohlenstoffatom sp³ hybridisiert ist, verläuft die HDF ähnlich uneffektiv wie bei den C(sp²)–F-Bindungen. Dies könnte darin begründet sein, dass das gebildete Carbokation durch das benachbarte, sp²-hybridisierte Kohlenstoffatom aufgrund von Delokalisierung stärker stabilisiert wird und dadurch eine geringere Reaktivität besitzt. Ein anderes Indiz für die schlechte Aktivierbarkeit von C(sp²)–F-Bindungen ist beim C₆F₆ zu finden. Bei diesem Molekül ist der erste Aktivierungsschritt mit einem sehr hohen Energieaufwand verbunden (D₀ = 650 kJ mol⁻¹), der erst überwunden werden muss. Das erklärt die geringe TON für C(sp²)–F-Bindungen, wie Hexafluorbenzol und Fluorbenzol. Die HDF von 1,1,1-Trifluortoluol ergibt nicht das gewünschte Produkt Toluol, sondern die Reaktion bleibt auf der Stufe von mono- und difluorsubstituierten Produkten auch bei Zugabe von mehr als drei Äquivalenten *i*-Bu₂AlH stehen. Die besten Resultate werden mit 1-Fluorhexan erhalten.

Für die Reaktion ist das Lösungsmittel von großer Bedeutung, denn es muß drei Anforderungen erfüllen: Löslichkeit des Präkatalysators, Inertheit und keinen störenden Einfluß auf die Produktanalytik. Aus diesem Grund wurde *o*-Dichlorbenzol getestet, das bereits Ozerov und Mitarbeiter erfolgreich für ihre Untersuchungen nutzten. Bei Verwendung dieses Lösungsmittels ist eine sehr geringe TON bei sehr hohem Umsatz zu beobachten, was Nebenreaktionen vermuten läßt, aber weder die Auswertung von ^{19}F -NMR-Spektren noch die Analyse per GC-MS geben genaue Rückschlüsse auf die Nebenprodukte. Anzunehmen ist, dass eine Wechselwirkung zwischen *i*- Bu_2AlH , 1-Fluorhexan und dem *o*-Dichlorbenzol stattfindet, so dass zwar 1-Fluorhexan verbraucht wird, aber nicht in gleichem Maße *n*-Hexan als Produkt gebildet wird. Ein ähnliches Lösungsmittel mit hoher Polarität ist *o*-Difluorbenzol, welches ebenfalls den Präkatalysator vollständig lösen kann und sich aufgrund der geringeren Aktivierbarkeit der $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-F}$ -Bindung inert verhalten sollte. Das Ergebnis zeigt zwar eine Verdreifachung der TON, jedoch scheint auch hier eine inhibierende Wirkung des Lösungsmittels vorzuliegen. Auf der Suche nach weiteren möglichen Lösungsmitteln trifft man unweigerlich auf Toluol, da es eines der gängigsten Lösungsmittel in der organischen Chemie ist. Für die HDF von Hexafluorbenzol und Fluorbenzol ist Toluol gut geeignet, wenngleich die Ergebnisse moderat ausfallen, was auf den bereits beschriebenen Unterschied zwischen $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-F}$ - und $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-F}$ -Bindung zurückgeht. Da jedoch bei der HDF von 1,1,1-Trifluortoluol Toluol das Zielprodukt ist, muß in diesem Fall auf *n*-Heptan ausgewichen werden. Für den Einsatz von Alkylfluorverbindungen bei der HDF ist Toluol gänzlich ungeeignet, weil es hierbei den Reaktionsintermediaten gegenüber nicht inert ist. Unter den Reaktionsbedingungen entsteht aus 1-Fluorhexan nicht Hexan, sondern es bilden sich Alkylierungsprodukte des Toluols. Dies ist auf einen elektrophilen Angriff des Carbokations auf den aromatischen Ring zurückzuführen. Das schon erfolgreich genutzte *n*-Heptan kann bei der HDF von 1-Fluorhexan nicht verwendet werden, da die Retentionszeiten von Fluorhexan und Heptan bei der gaschromatographischen Analyse zu dicht beieinander liegen, was zu einer nicht eindeutigen Intergration der Signale und so zu fehlerbehafteten Ergebnissen führt. Cyclohexan als weiteres aliphatisches Lösungsmittel ist das System der Wahl, denn es kombiniert eine ausreichende Löslichkeit der Edukte mit Passivität in Reaktion und Analytik. Der getestete Diethylether besitzt die gleichen Vorteile wie Cyclohexan, allerdings ist die TON darin etwas geringer. Die Abnahme der TON könnte in der Koordinationsfähigkeit des Ether begründet sein, was aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Kation zu einer geringeren Aktivität des Aluminiumkations

führt. Neben dem Lösungsmittel hat das schwach koordinierende Anion einen Einfluß auf die Reaktion, zu diesem Zweck wurden drei verschiedene Präkatalysatoren eingesetzt: $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**1-M**, M = B, Al) und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**2**). Die Verbindung **2** wurde von Krossing und seinen Mitarbeitern zur Verfügung gestellt, die sich mit dem Themengebiet der schwach koordinierenden Anionen befassen.³² In Abhängigkeit vom Anion ist ein Trend in der HDF von 1-Fluorhexan zu beobachten: **2** > **1-B** > **1-Al**, wobei mit dem System aus **2** und *i*-Bu₂AlH das beste Resultat in den Untersuchungen erreicht wird. Die Reaktivitätsabstufung könnte eine Folge der abnehmenden Koordinationsstärke von **1-Al** zu **2** sein, d. h. je schwächer die Koordination des Anions am Aluminiumkation ist, desto höher ist die Aktivität in der Hydrodefluorierung.

Tabelle 1: Ergebnisse der Hydrodefluorierung von nicht aktvierten C–F-Bindungen mit den Präkatalysatoren $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1-M**, M = B, Al) und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**2**).**

Nr.	RF	RH	Präkat.	Lösungsmittel	TON	Umsatz [%]
1 ^a	C ₆ F ₆	C ₆ F ₅ H	1-B	Toluol	0	4
2 ^b	C ₆ F ₆	C ₆ F ₅ H	1-B	Toluol	2	8
3	C ₆ F ₆	C ₆ F ₅ H	1-B	Toluol	3	9
4 ^c	C ₆ F ₆	C ₆ F ₅ H	1-B	Toluol	3	9
5	C ₆ H ₅ F	C ₆ H ₆	1-B	Toluol	5	12
6	C ₆ H ₅ CF ₃	C ₆ H ₅ CH ₃	1-B	<i>n</i> -Heptan	reagiert nicht zum Toluol	5
7	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ F	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	1-B	Toluol	Alkylierungs- produkte des Toluols	>99
8	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ F	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	1-B	<i>o</i> -Dichlorbenzol	3	95
9	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ F	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	1-B	<i>o</i> -Difluorbenzol	9	95
10	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ F	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	1-B	Diethylether	14	99
11	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ F	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	1-B	Cyclohexan	20	>99
12	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ F	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	1-Al	Cyclohexan	12	>99
13	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ F	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	2	Cyclohexan	30	99

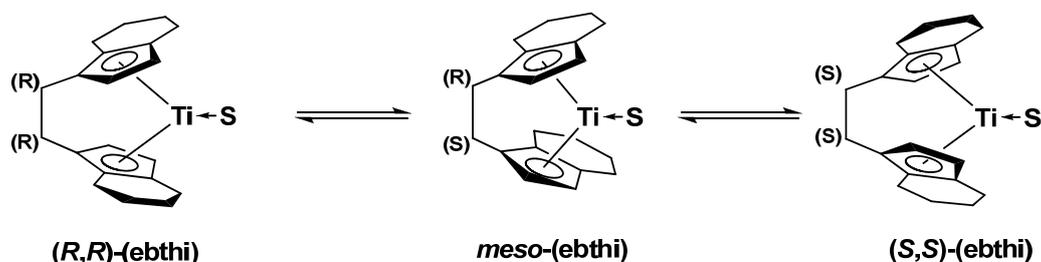
Standardbedingungen: t = 24 h, T = 25 °C, 5 mol% Präkatalysator

^a 0.5 mol% Präkat. ^b 1 mol% Präkat. ^c 10 mol% Präkat.

Die Untersuchungen zeigen, dass die Reaktivität des Aluminiumkations durch verschiedene Faktoren beeinflusst wird, was eine gezielte Steuerung durch Feintuning der Parameter erheblich erschwert. Das wird insbesondere bei den Versuchen mit Toluol und *o*-Dichlorbenzol deutlich, wo das $[i\text{-Bu}_2\text{Al}^+]$ völlig unselektiv reagiert. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

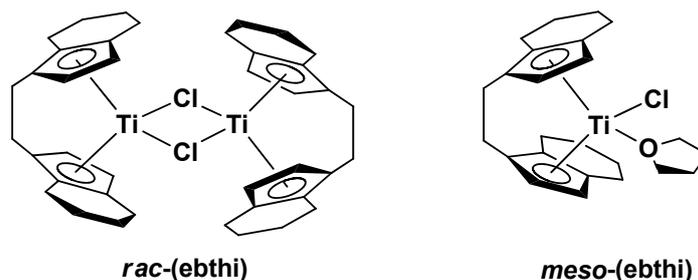
2.2 Neue chirale Metallocenkomplexe mit Menthyl- C_5H_4 -Liganden

Cyclopentadienylliganden können verschiedenste Substitutionsmuster aufweisen, aber nur wenige sind für enantioselektive Reaktionen oder Katalysen geeignet. So konnten Buchwald und Mitarbeiter (S,S) -(ebthi)TiX₂ (X₂ = F₂, Binaphthol) erfolgreich für Hydrierungs- und Hydrosilylierungsreaktionen einsetzen. Nachteilig für diesen chiralen Liganden ist, dass die enantiomerenreinen Alkinkomplexe (S,S) - und (R,R) -(ebthi)Ti(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) in Lösung racemische Gemische der Alkinkomplexe bilden.³³ Die Ursache dafür liegt in einer haptotropen Umlagerung, die durch eine Erhöhung der Elektronendichte am Zentralatom durch Ligandenassoziation oder elektrochemische Reduktion ausgelöst werden kann.³⁴ Den Ablauf der Umlagerung für den (R,R) -Alkinkomplex kann man sich wie in Schema 13 gezeigt vorstellen.



Schema 13: Verlauf der haptotropen Umlagerung.

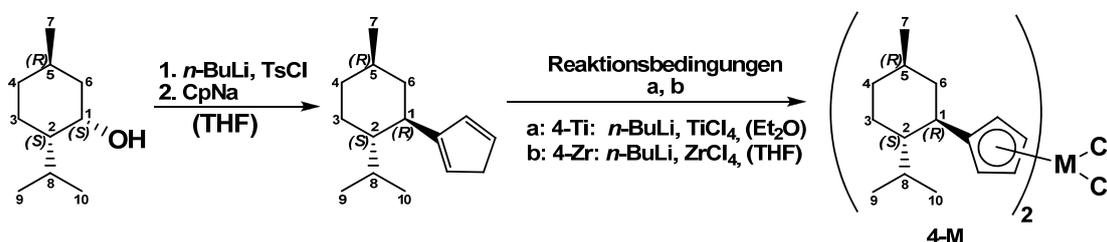
Zuerst bildet sich durch Dissoziation des Alkins das freie Metallocenfragment „ (R,R) -(ebthi)Ti“ und es kommt nach Koordination von Lösungsmittelmolekülen (vereinfacht durch das Symbol S dargestellt) zur Umlagerung an einem Cyclopentadienylrest zum „ (R,S) -(ebthi)Ti“, welches die *meso*-Verbindung darstellt. In einem anschließenden Schritt kann der zweite Cyclopentadienylrest umlagern und es wird das „ (S,S) -(ebthi)Ti“-Fragment erhalten. Da die Teilschritte reversibel sind, liegen in Lösung alle drei Diastereomere vor. Bei Substratzugabe reagiert die *meso*-Form meist nicht weiter, da durch die sich gegenüberliegenden Cyclohexylringe eine sterische Abschirmung erfolgt. Dies ist gut ersichtlich bei der Bildung der (ebthi)Ti-Monochloride. Das racemische Titanocenmonochlorid ist in der Lage ein Dimer zu bilden, aber die *meso*-Verbindung kann nur ein Lösungsmittelmolekül THF koordinieren (Schema 14).³⁵



Schema 14: Monochloride der diastereomeren (ebthi)-Komplexe.

Die beiden Enantiomere können durch Reaktion mit dem Substrat aus dem Gleichgewicht entfernt werden und durch Umlagerung der *meso*-Form wird das Gleichgewicht neu eingestellt, was so oft geschieht, bis die Komplexfragmente nahezu vollständig verbraucht sind. Dadurch ist es möglich, dass während einer Reaktion kein Produktkomplex entsteht, der einen *meso*-(ebthi)-Liganden aufweist. Aufgrund dieses Isomerisierungs- und Racemisierungseffektes, der über ein koordinativ und elektronisch ungesättigtes Metallocenfragment verläuft, ist die Anwendbarkeit der (ebthi)-Komplexe sehr stark eingeschränkt, weshalb weiter nach geeigneten Ligandsystemen gesucht werden muss.

Vor kurzer Zeit haben Gansäuer et al. gezeigt, dass chirale Metallocendichloride des Typs $\text{Cp}'_2\text{MX}_2$ (**4-M**, $\text{Cp}' = \eta^5\text{-Menthyl-C}_5\text{H}_4$, $\text{M} = \text{Ti, Zr}$) sehr geeignete Katalysatoren für die reduktive Ringöffnung von Epoxiden sind. Diese Verbindungen wurden bereits von Kagan und Mitarbeitern in sehr geringen Ausbeuten dargestellt, so dass eine Anwendung ausgeschlossen war. Diesen Nachteil konnten Gansäuer et al. durch Syntheseoptimierung beseitigen. Das Potential des Menthyl- C_5H_4 -Liganden wird auch darin deutlich, dass Marks et al. diesen zur Darstellung von chiralen Lanthanoidverbindungen genutzt haben.³⁶



Schema 15: Bildung von 3-Ti und 3-Zr ausgehend von Neomenthol.

Die Synthesen beider Gruppen unterscheiden sich durch die gewählten Reaktionsbedingungen für die Liganden: Gansäuer setzt Methansulfonsäurechlorid und Pyridin als Lösungsmittel ein, während Marks Toluolsulfonsäurechlorid und THF nutzt. Beide erhalten vergleichbare Ausbeuten in ihren Reaktionen. Aus diesem Grund wird in

dieser Arbeit der Syntheseweg von Marks zur Darstellung der Menthyl-basierten Liganden verwendet, während die Metallierung Gansäuer-analog durchgeführt wird. Schema 15 zeigt in einer Übersicht die Bildung der Verbindungen **4-Ti** und **4-Zr**. Die Chiralität der Komplexe ist Liganden-basiert und resultiert aus den drei Chiralitätszentren im Menthylrest an den Kohlenstoffatomen 1, 2 und 5. Die Chiralität des Ausgangsstoffs (+)-Neomenthol bleibt in den Positionen 2 und 5 erhalten, nur in Position 1 erfolgt während der S_N2 -Reaktion durch Walden-Umkehr eine Inversion der Konfiguration. Die Anbindung an die Metalle hat keinen Einfluss auf die Chiralität des Liganden.

Diese Komplexe bilden die Grundlage für alle weiteren Untersuchungen. Im Folgenden soll das Potential dieser chiralen Verbindungen analysiert werden.

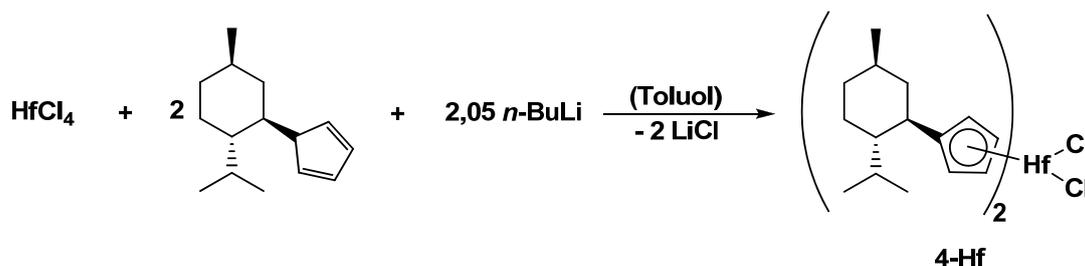
2.2.1 Darstellung des Hafnocendichlorids (η^5 -Menthyl- C_5H_4) $_2$ HfCl $_2$ (**4-Hf**)

Mit der Synthese von **4-Hf** wird die Metallocentriade der vierten Gruppe mit dem Menthyl- C_5H_4 -Liganden vervollständigt. Die folgende Auflistung einer SciFinder[®]-Recherche zeigt die Gesamtzahl der Treffer für die Metallocene, sowie die Anzahl der Treffer für chiral-substituierte Metallocene und deren prozentualen Anteil an der Gesamtzahl (Tabelle 2, 11.08.2009).³⁷

Tabelle 2: Ergebnisse der SciFinder[®]-Recherche.

	Metallocene (gesamt)	chiral-substituierte Metallocene
Titan	4280	147 (3.4 %)
Zirconium	5506	268 (4.9 %)
Hafnium	658	18 (2.7 %)

Es existieren besonders viele Literaturverweise für die Titanocene und Zirconocene im Gegensatz zu Hafnocenen. Auffällig ist zudem die sehr geringe Anzahl an chiral-substituierten Varianten, die prozentual gesehen nur einen Bruchteil der Gesamtverweise ausmachen. Aus den gesammelten Daten kann gefolgert werden, dass chirale Modifikationen nur in einem geringen Umfang untersucht wurden. Somit sollte in diesem Themengebiet noch viel Potential für eine Vielzahl an Variationsmöglichkeiten stecken, sowohl in der Synthese neuer Liganden als auch bei der Suche nach neuen Reaktionen oder katalytischen Prozessen.

**Gleichung 2.**

Die Bildung des Menthyl- C_5H_4 -Liganden erfolgt nach der oben beschriebenen, adaptierten Methode. Die Reaktion zu **4-Hf** (Gleichung 2) kann in zwei Teilschritte unterteilt werden. Im ersten Teilschritt erfolgt die Lithiierung des Liganden bei ca. 0 °C ohne Isolierung des Lithiumsalzes, dem sich der zweite Teilschritt anschließt. Dabei wird die zuvor hergestellte Lösung zu einer Suspension von Hafniumtetrachlorid in Toluol bei 0 °C getropft, die Ummetallierung ist nach etwa 16 Stunden bei Raumtemperatur abgeschlossen. Statt eines Ether-basierten Lösungsmittels wird bei dieser Reaktion Toluol verwendet, da es die Ausbeute steigert. Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes und anschließende Kristallisation ergab luftstabile, farblose Einkristalle, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Verbindung **4-Hf** schmilzt bei 250 °C. Die Molekülstruktur von **4-Hf** ist in Abbildung 2 gezeigt.

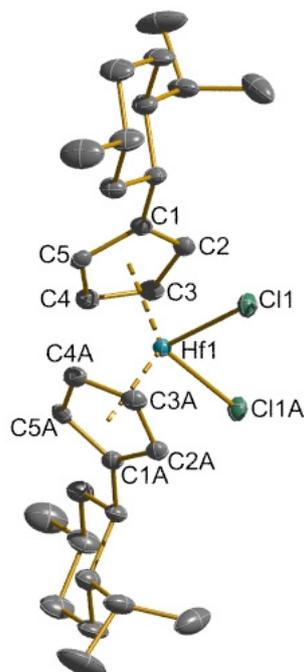


Abbildung 2: Molekülstruktur von 4-Hf im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

Der Komplex **4-Hf** ist isomorph zu den Analoga **4-Ti** und **4-Zr**, die aus unterschiedlichen Lösungsmitteln in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2$ kristallisieren (siehe Tabelle der kristallografischen Daten im Anhang). Die Koordinationsgeometrie am Metall kann am besten als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Eine Gegenüberstellung der Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3 zeigt die Ähnlichkeit zwischen Zirconium und Hafnium resultierend aus den vergleichbaren Atomradien (Zr: 1.56 Å, Hf: 1.59 Å) und den Unterschied zum Titan (1.45 Å).³⁸

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für $(\eta^5\text{-Menthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{MCl}_2$, M = Ti (**4-Ti**)³⁹, M = Zr (**4-Zr**), M = Hf (**4-Hf**).

	4-Ti	4-Zr	4-Hf
M1-Cp1 / Å	2.070	2.202	2.180
M1-Cl1 / Å	2.367(1)	2.4500(4)	2.422(1)
Cp1-M1-Cp1A / °	132.9	131.9	131.9
Cl1-M1-Cl1A / °	93.20(6)	96.61(1)	95.29(5)

Dabei ist zu beobachten, dass die Metall-Ligand-Abstände in der Reihenfolge Ti \ll Hf < Zr zunehmen. Die Verkürzung der Bindungslängen für das Hafnium im Vergleich zum Zirconium liegt im kleineren Ionenradius des Hafniums als Folge der vollständig gefüllten f-Schale und dem damit verbundenen Effekt der Lanthanoidenkontraktion begründet. Auch die Ergebnisse eines Vergleichs der Bindungsverhältnisse von Atwood et al. für Verbindungen des Typs *rac*-(ebthi)MCl₂ (M = Zr, Hf) zeigen analoge Verhältnisse der Bindungsparameter.⁴⁰ Eine DFT-Untersuchung der Gruppe-4-Metallocene belegt,⁴¹ dass dieser Trend auch bei verschiedenen Liganden zu beobachten ist und mit den von Allen gefundenen Elektronegativitäten für Ti (1.38), Zr (1.32) und Hf (1.36) übereinstimmt.⁴²

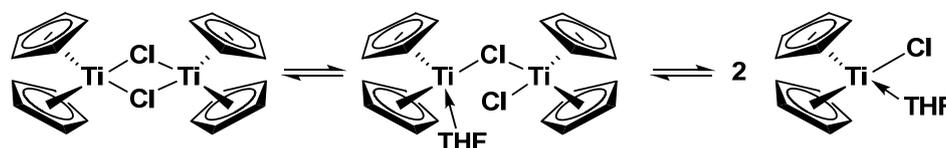
Die absolute Konfiguration der Verbindung konnte mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse eindeutig bestimmt werden.⁴³ Für **4-Hf** beträgt der Flack-Parameter -0.007(7).

2.2.2 Darstellung des Titanocen(III)monochlorids

$[(\eta^5\text{-Menthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**5**)

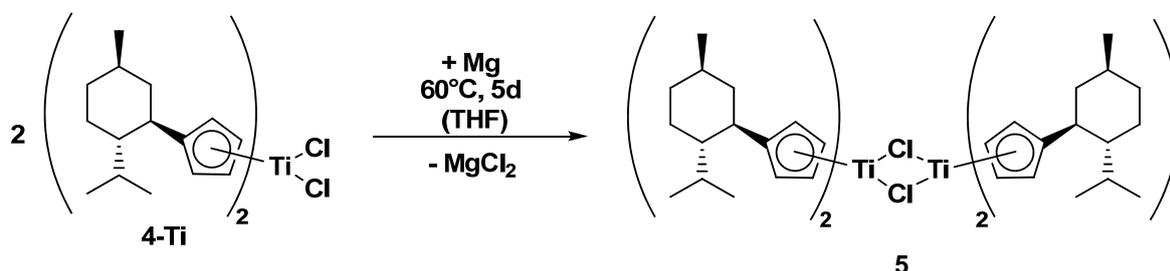
Bei der katalytischen Ringöffnung von Epoxiden wurde als aktive Spezies ein Ti(III)-Intermediat vermutet, dass *in situ* durch Reduktion von **4-Ti** mit Mangan bzw. Zink generiert

wird. Cyclovoltammetrische Untersuchungen und DFT-Rechnungen bestätigen diese Vorstellung und belegten die Existenz eines Gleichgewichts zwischen drei Ti(III)-Spezies (Schema 16). In Kooperation zwischen unserer Arbeitsgruppe und der von Gansäuer sollte die katalytisch aktive Verbindung nachgewiesen und wenn möglich isoliert werden.



Schema 16: Gleichgewicht in Lösung zwischen den berechneten Ti(III)-Spezies.

Es ist bekannt, dass bei der Bildung des Titanocen-Alkylkomplexes durch unterstöchiometrische Zugabe an Magnesium als Reduktionsmittel Titanocenmonochlorid-Verbindungen gebildet werden.^{44a} Als Alternative ist nicht auszuschließen, dass über eine Komproportionierung des gebildeten Alkylkomplexes und unverbrauchten Dichlorids sich Titanocenmonochloride ausbilden.^{44b} Die erstgenannte Möglichkeit wurde zur Darstellung des zweikernigen Komplexes $[(\eta^5\text{-Menthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2]$ (**5**) für die Reaktionsführung genutzt (Gleichung 3).



Gleichung 3.

Die Reduktion von **4-Ti** bei 60 °C mit einem halben Äquivalent Magnesium in THF führt nach fünf Tagen zur paramagnetischen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Zielverbindung **5** in einer Ausbeute von 39 %. Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan bei -30 °C können für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Diese Kristalle schmelzen unter Argonatmosphäre bei 178-179 °C. In Abbildung 3 ist die Molekülstruktur von **5** gezeigt. Verbindung **5** kann als praktischer Beleg für die Existenz der bisher postulierten aktiven Spezies der katalytischen Epoxidöffnung angesehen werden und entspricht der linken Spezies in Schema 16. Die Reduktion unter Katalyse-analogen Bedingungen, d. h. Reduktion mittels Mangan, ergibt ebenfalls paramagnetische Spezies, die

jedoch nicht voneinander getrennt werden können und daher auch nicht für weiterführende Analysen zugänglich sind.

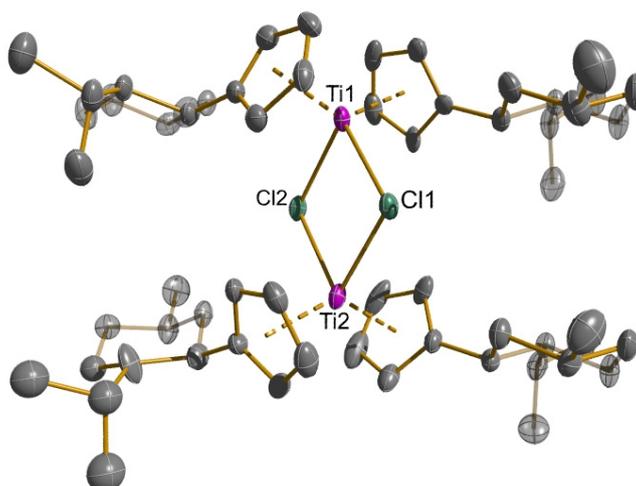


Abbildung 3: Molekülstruktur von **5** im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

Eine Isolierung der auf der rechten Seite abgebildeten Spezies (Schema 16) konnte bisher nur für *meso*-(*ebthi*)Ti(THF)Cl realisiert werden, da dieser Komplex aufgrund der sterischen Hinderung durch den *meso*-(*ebthi*)-Liganden nicht in der Lage ist ein Dimer zu bilden.^{35b} Aus diesem Grund koordiniert zur Stabilisierung der Spezies ein THF-Molekül am Titanzentrum. Eine derartige Besetzung der Koordinationssphäre durch Lösungsmittelmoleküle wird auch für die Spezies im Gleichgewicht vorgeschlagen. Im Gegensatz dazu führt die Reduktion von *rac*-(*ebthi*)TiCl₂ zu einem dimeren Komplex [*rac*-(*ebthi*)Ti(μ-Cl)]₂ mit verbrückenden Chloratomen.^{35a} Vergleichbare zweikernige Verbindungen können auch mit einer Vielzahl anderer Cyclopentadienyl-Liganden erhalten werden,⁴⁵ z. B. [Cp₂Ti(μ-Cl)]₂^{45d} und [(CH₃-C₅H₄)₂Ti(μ-Cl)]₂^{45e}. Die Koordinationsgeometrie an jedem Titan kann durch einen verzerrten Tetraeder beschrieben werden. Die Verzerrung fällt je nach Substitutionsmuster am Cyclopentadienylring unterschiedlich stark aus, was in den elektronischen und sterischen Einflüssen der Substituenten begründet sein kann. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel verschiedener dimerer Ti(III)-Monochlorid-Komplexe.

	$[\text{Cp}^{\text{M}}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2]$ (5)	$[\text{rac}(\text{-ebthi})\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2]$ ^{35a}	$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2]$ ^{45d}
Ti1-Cl1 / Å	2.549(2)	2.5228(9)	2.551(1)
Ti1-Cl2 / Å	2.548(2)	2.5290(9)	2.546(1)
Ti2-Cl1 / Å	2.537(2)	2.5227(9)	2.558(1)
Ti2-Cl2 / Å	2.574(2)	2.5362(9)	2.560(1)
Cl1-Ti1-Cl2 / °	76.29(4)	79.39(3)	80.22(3)
Cl1-Ti2-Cl2 / °	76.04(4)	79.25(3)	79.81(3)
Ti1-Cl1-Ti2 / °	104.33(5)	100.95(3)	99.95(3)
Ti1-Cl2-Ti2 / °	103.30(5)	100.41(3)	100.02(3)

Die Titanatome sind jeweils durch zwei Chloratome miteinander verbrückt. Die vier Atome Ti1, Cl1, Cl2 und Ti2 sind annähernd planar angeordnet und sind am besten durch einen Rhombus zu beschreiben. Dieses Motiv ist auch bei den Vergleichsverbindungen zu finden. Des Weiteren wurde eine andere Methode zur Darstellung von Titanocenmonochloriden getestet, die auf einer Komproportionierung von Ti(II) und Ti(IV) zu Ti(III) beruht.^{44b} Dazu werden $\text{Cp}'_2\text{TiCl}_2$ und $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ mit $\text{Cp}'_2 = \text{Cp}_2, \text{Cp}^*_2, \text{rac}(\text{-ebthi})$ zusammen in *n*-Hexan bei 50 °C gerührt. Nach fünf Tagen werden die Ansätze aufgearbeitet und die Produkte durch Kristallisation isoliert. Die Ausbeuten liegen dabei zwischen 40 % für $[\text{rac}(\text{-ebthi})\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2]$ und 50 % für $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2]$. Als nachteilig erweist sich hierbei, dass neben dem Produkt auch der jeweilige Alkinkomplex, die Eduktverbindung, auskristallisiert. Durch die ähnlichen Löslichkeitseigenschaften der Monochlorid- und Alkinverbindungen können beide nur mit großem Aufwand voneinander getrennt werden. Daher ist in diesem speziellen Fall die Komproportionierung nicht die Methode der Wahl bei der Darstellung von Ti(III)-Monochloridspezies.

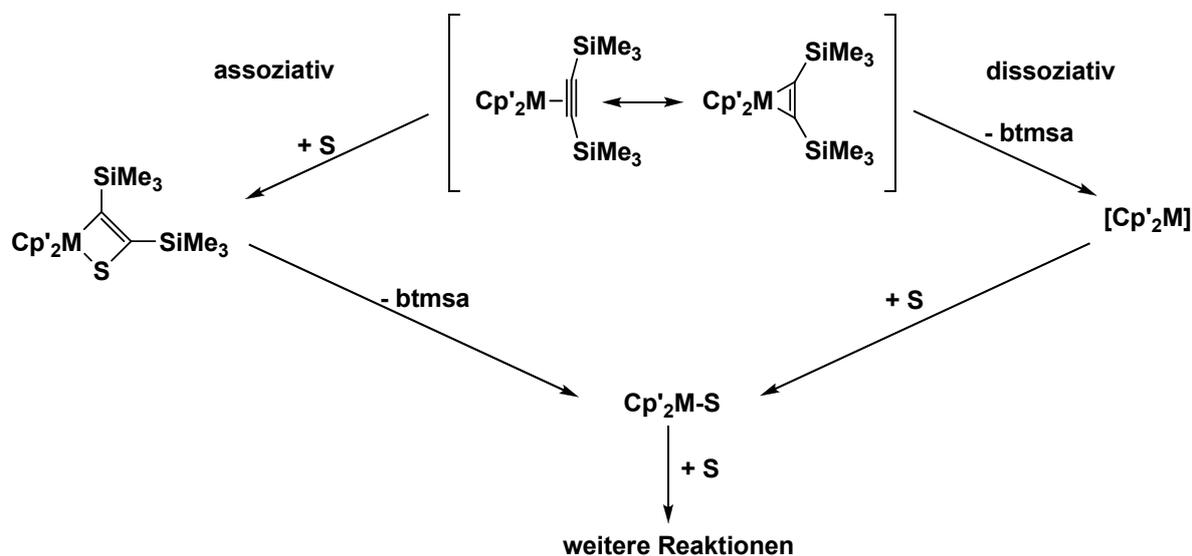
2.3 Synthese und Reaktionen der Alkinkomplexe

Für viele stöchiometrische und katalytische Reaktionen ist es notwendig, geeignete koordinativ und elektronisch ungesättigte Komplexfragmente zur Verfügung zu haben. In der Organometallchemie der vierten Gruppe sind derartige Spezies die Titanocene „ $\text{Cp}'_2\text{Ti}$ “,

Zirconocene „Cp'₂Zr” und Hafnocene „Cp'₂Hf” (Cp' = substituiertes oder unsubstituiertes η⁵-Cyclopentadienyl), welche instabile 14-Elektronen-Verbindungen mit einer d²-Konfiguration sind.^{10,15a,46} Das Ziel muß es sein, eine passende Ausgangsverbindung zu finden, die schon bei milden Bedingungen den sehr reaktiven Metallocen-Rumpfkomples generieren kann. Zu dieser Thematik sind schon einige Systeme bekannt, die dazu in der Lage sind.⁴⁷ Die Verwendung von Alkinliganden zur Stabilisierung von Metallocenfragmenten ist ein Ansatzpunkt, der in unserer Arbeitsgruppe schon seit längerem verfolgt wird. Die Komplexierung des Alkins Bis(trimethylsilyl)acetylen am Metallatom führt zur Bildung eines dreigliedrigen Metallacyclopropens Cp'₂M(L)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃), z. B. Cp*₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) oder Cp₂Zr(py)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃).^{10,15a,46} Das Alkin kann sehr leicht durch Substratmoleküle aus der Koordinationssphäre verdrängt werden. Die Anwesenheit eines zusätzlichen Donors L hängt zum einen vom verwendeten Metall ab und zum anderen von der Beschaffenheit des Cyclopentadienylliganden. So ist bei Komplexen mit Titan als Zentralatom aufgrund seiner geringeren Größe unabhängig von den Liganden kein Donorligand vorhanden. Bei Zirconium und Hafnium wird der Metallocen-Alkin-komplex zusätzlich durch donorfähige Lösungsmittel, wie z. B. Tetrahydrofuran oder Pyridin, oder durch einen eigens dafür zugegebenen Donor, z. B. Trimethylphosphin oder *tert.*-Butylisonitril, stabilisiert.^{10,48} Allerdings ist dies meist nur bei Cp-Liganden mit geringem sterischen Anspruch möglich, wie dem unsubstituierten Cyclopentadienyl. Bei Verwendung von Pentamethylcyclopentadienyl können keine Donoren koordinieren, da durch die große sterische Abschirmung der beiden Liganden keine Wechselwirkung mehr zwischen Metall und Donor möglich ist. Das *rac*-(*ebthi*)Zr(Me₃SiC₂SiMe₃) liegt dazwischen, denn es besteht hierbei die Möglichkeit bei Raumtemperatur einen weiteren Liganden anzulagern, was für Pyridin und (*S*)-Nicotin gelang.⁴⁹ Beide Verbindungen zeichnen sich durch einen planaren Sechsring mit donorfähigem Stickstoffatom aus. Nur dieser geringe sterische Raumbedarf ermöglicht ein Einschleiben zwischen *ebthi*- und Alkinliganden. Durch die Verwendung des chiralen (*S*)-Nicotins konnte außerdem eine chirale Modifikation im Molekül erreicht werden.

Die Synthese der Alkin-komplexe verläuft in der Regel durch Reduktion des Metallocendichlorids mit Magnesium in THF in Anwesenheit des zu koordinieren Alkins. Neuere Untersuchungen belegen, dass diese Reaktionsbedingungen bei den Metallocenen Cp'₂MCl₂ (Cp'₂ = Cp*₂, *rac*-(*ebthi*)) bestimmter Metalle zu Nebenprodukten führen oder sogar gänzlich ungeeignet sind.^{35a} Beim Titan entsteht immer der gewünschte

Alkinkomplex, während die gleiche Reaktion mit dem Zirconocen neben dem Alkinkomplex das Ringöffnungsprodukt des THF $\text{Cp}'_2\text{M}(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-)$ als Nebenprodukt liefert. Im Falle des Hafniums entsteht kein Alkinkomplex, sondern ausschließlich das Ringöffnungsprodukt. Die Bildung des Nebenprodukts kann durch hochreaktive $[\text{M}^{\text{III}}]$ - bzw. $[\text{M}^{\text{II}}]$ -Spezies ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) erklärt werden, wobei man annimmt, dass es nach THF-Koordinierung zu einer oxidativen Addition mit C–O-Bindungsspaltung kommt. Die Reaktion von *rac*-(ebthi)Zr($\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3$) bei erhöhter Temperatur oder Bestrahlung in der Mikrowelle mit THF zum *rac*-(ebthi)Zr($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) stützt die Annahme zur Entstehung des Ringöffnungsprodukts. Diese Befunde führten dazu, dass die Bedingungen bezüglich Reduktionsmittel und Reaktionsmedium verändert wurden und nun bevorzugt Lithium in Toluol zur Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ und fast aller Hafnocen-Alkinkomplexe verwendet wird.



Schema 17: Reaktionspfade bei der Umsetzung von Metallocen-Alkinkomplexen mit Substraten S.

Den Umsetzungen der Alkinkomplexe mit Substraten (S) liegen bei Reaktionsbeginn zwei grundsätzlich verschiedene Mechanismen zu Grunde, die in Schema 17 dargestellt werden. Beim assoziativen Weg verbleibt das Alkin zunächst im Komplex, in dem es mit dem Substrat einen Metallacyclus bildet. Erst im nächsten Teilschritt wird das Alkin eliminiert und der Metallocen-Substrat-Komplex gebildet, welcher mit weiterem Substrat zu Folgereaktionen befähigt sein kann.

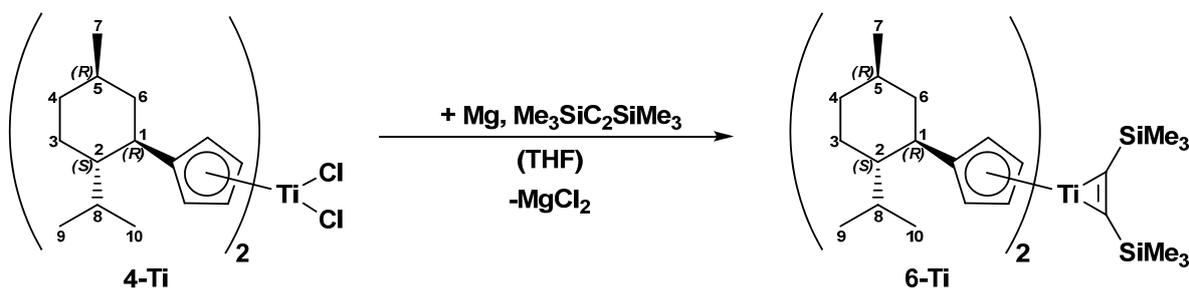
Die Generierung des freien Metallocenfragments „ $\text{Cp}'_2\text{M}$ “ durch Abspaltung des Alkins wird durch den dissoziativen Reaktionsweg beschrieben. Hier erfolgt erst im zweiten

Teilschritt die Anlagerung des Substrat zum entsprechenden Komplex. Dieser ist äquivalent zu dem Komplex, der über den assoziativen Weg erhalten wird.

2.3.1 Darstellung des Titanocen-Alkin-Komplexes

$(\eta^5\text{-Menthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**6-Ti**)

Die Reduktion von $(\eta^5\text{-Menthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$ (**4-Ti**) wird mit einer äquimolaren Menge Magnesium und $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3$ bei 50 °C in THF durchgeführt (Gleichung 4). Nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erhält man grünlich gelbe Prismen des $(\eta^5\text{-Menthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**6-Ti**) in sehr guter Ausbeute (93 %).



Gleichung 4.

Komplex **6-Ti** ist eine luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung, die sich schon nach kurzer Expositionszeit an Luft zersetzt. Der Schmelzpunkt dieser Substanz befindet sich bei 154-155 °C. Die mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur ist in Abbildung 4 gezeigt, die Atome C1A und Si1A werden durch die Symmetrieoperation: $-x+1, y, -z+1$ erzeugt. Die strukturellen Parameter zeigen die Koordination des Alkins am Metall, dabei ist die C–C-Dreifachbindung mit 1.295(4) Å deutlich in Richtung einer C–C-Doppelbindung (typische C=C-Bindung 1.322 Å⁵⁰) aufgeweitet. Die Veränderung der Bindungsverhältnisse wird auch durch die Verringerung des SiCC-Bindungswinkels von 180° im unkoordinierten Alkin (sp-hybridisierter Kohlenstoff) auf 140.67(6)° in **6-Ti** deutlich. Diese Abwinkelung der Trimethylsilylgruppen im koordinierten Alkin sind Ausdruck der Annäherung der alkinischen Kohlenstoffatome an eine sp²-Hybridisierung (Erwartungswert 120°).

Weitere spektroskopische Methoden belegen ebenfalls die Koordination des Alkins am Titan, so ist eine Tieffeldverschiebung des Signals für die alkinischen Kohlenstoffe im ¹³C-NMR zu beobachten sowie eine Verschiebung der IR-Absorption zu kleineren Wellenzahlen.

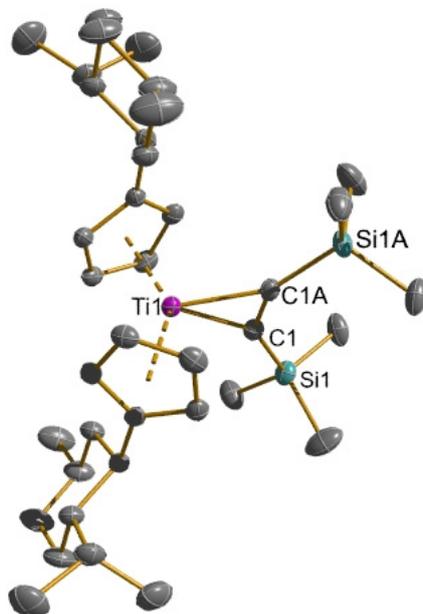


Abbildung 4: Molekülstruktur von 6-Ti im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

Ein Vergleich der strukturellen und spektroskopischen Daten mit den bekannten Verbindungen $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ ($\text{Cp}'_2 = \text{Cp}_2, \text{Cp}^*_2, \text{rac}(\text{ebthi})$) ist in Tabelle 5 aufgeführt. Für $\text{rac}(\text{ebthi})\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ konnten bisher keine für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden, deshalb können für vergleichende Betrachtungen nur die Ergebnisse der NMR- und IR-Untersuchungen herangezogen werden.

Tabelle 5: Ausgewählte Strukturdaten für $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (unkomplexiertes Alkin: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$)

2107 cm^{-1} , $^{13}\text{C}(\text{C}\equiv\text{C})$ 114.0 ppm, $d(\text{C}\equiv\text{C})$ 1.208(3) Å.⁴⁶

	Cp_2Ti	Cp^*_2Ti	$\text{rac}(\text{ebthi})\text{Ti}$	$\text{Cp}^{\text{M}}_2\text{Ti}$ (6-Ti)
M-C1 / Å	2.136(5), 2.139(4)	2.122(3), 2.126(3)	–	2.113(2)
C1-C1A / Å	1.283(6)	1.308(3)	–	1.295(4)
C1A-C1-Si1 / °	145.7(4), 147.8(4)	134.8(3), 136.8(3)	–	140.67(6)
$^{13}\text{C}(\text{C}\equiv\text{C})$ / ppm	244.7	248.5	244.5	242.2

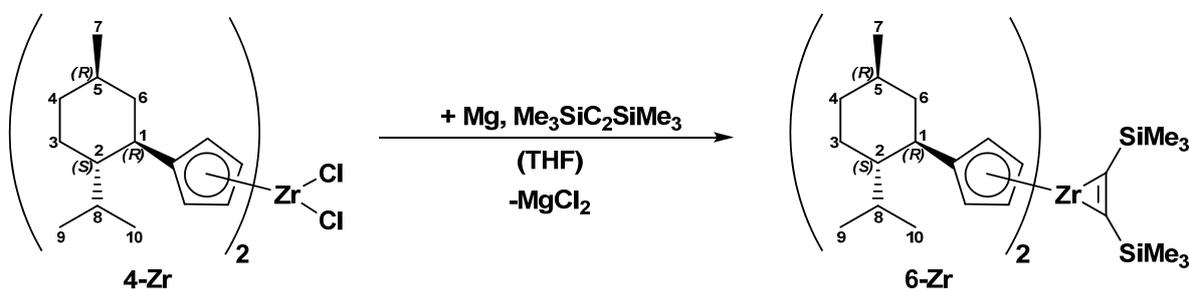
$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) / \text{cm}^{-1}$	1687	1598, 1563	1594	1658
--	------	------------	------	------

Insgesamt kann damit eine Einordnung des neuen chiralen Alkinkomplexes $\text{Cp}^M_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**6-Ti**) in die Reihe der bekannten Verbindungen vorgenommen werden. Die IR-Daten zeigen, dass die Komplexierungsstärke in **6-Ti** zwischen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ und $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ einzuordnen ist. Auch die C1-C1A-Bindungsabstände stützen diese Einschätzung, jedoch sind diese nicht signifikant unterschiedlich. Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen weichen von dieser Beurteilung ab. Im ^1H -NMR zeigten **6-Ti** und dessen homologe Verbindung mit Zirkon (6-Zr) signifikante Effekte, welche im folgenden Kapitel 2.3.2 ausführlich erläutert werden. Daher liegt der Schluss nahe, dass zwischen beiden Verschiebungen im NMR ein Zusammenhang besteht.

2.3.2 Darstellung des Zirconocen-Alkinkomplexes

$(\eta^5\text{-Menthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**6-Zr**)

Die Bildung des Zirconocen-Alkinkomplexes $(\eta^5\text{-Menthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**6-Zr**) erfolgt in analoger Weise zur Titanverbindung. Die Reduktion des Dichlorids $(\eta^5\text{-Menthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ (**4-Zr**) wird ebenfalls mit Magnesium bei 50 °C in THF durchgeführt (Gleichung 5). Dabei wird jedoch der stark luft- und feuchtigkeitsempfindliche Alkinkomplex in etwas geringeren Ausbeuten (70 %) im Vergleich zum Titan-Analogen in Form blau-grüner Plättchen erhalten. Diese schmelzen unter Argonatmosphäre bei 158-159 °C.



Gleichung 5.

Die Analysen dieser Verbindung belegen, dass kein zusätzlicher Donorligand, was unter diesen Bedingungen das Lösungsmittel THF wäre, im Molekül vorhanden ist. Die C–C-Dreifachbindung weist aufgrund der Komplexierung eine starke Aufweitung auf. Im

Vergleich zur entsprechenden Titanverbindung ist die Verlängerung dieser Bindung stärker ausgeprägt, d. h. zwischen Alkin und Zirconium besteht eine stärkere Wechselwirkung. In Tabelle 6 werden die strukturellen und spektroskopischen Daten von **6-Ti** und **6-Zr** verglichen. Der in **6-Zr** vorliegende C1-C1A-Abstand in der Größenordnung einer C–C-Doppelbindung wird auch durch die Verschiebung der Wellenzahl deutlich, die im Absorptionsbereich für Doppelbindungen des Kohlenstoffs (1600 cm^{-1}) liegt. Auch die größere Tieffeldverschiebung im ^{13}C -NMR des Signals für die alkinischen Kohlenstoffatome bestätigt eine stärkere Komplexierung für **6-Zr**.

Tabelle 6: Vergleich zwischen **6-Ti** und **6-Zr**.

	6-Ti	6-Zr
M-C1 / Å	2.113(2)	2.224(3)
C1-C1A / Å	1.295(4)	1.332(5)
C1A-C1-Si1 / °	140.67(6)	139.05(9)
$^{13}\text{C}(\text{C}\equiv\text{C})$ / ppm	242.2	245.6
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ / cm^{-1}	1658	1565

Die Molekülstruktur von **6-Zr** ist in Abbildung 5 dargestellt. **6-Zr** ist isomorph zu **6-Ti** und kristallisiert aus *n*-Hexan ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe *C*2 (siehe Tabelle der kristallografischen Daten im Anhang).

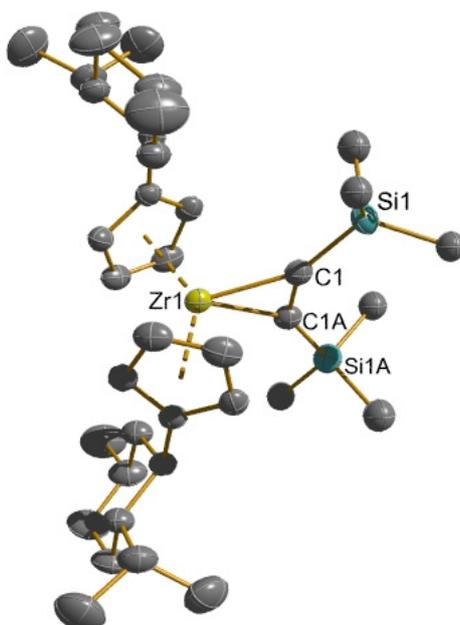


Abbildung 5: Molekülstruktur von **6-Zr** im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome und die Fehlorderungen der Methylgruppen am Si1 und Si1A wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

Der Trend einer zunehmenden Koordinationsstärke vom Titan über Zirconium zum Hafnium wurde bereits für diese Metallocene mit Cp-, Cp*- und *rac*-(ebthi)-Liganden gefunden.^{46,51} Die eindeutigsten Charakteristika der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in den einzelnen Komplexen sind die Erniedrigung der Bindungsordnung der Dreifachbindung und die zunehmende Abwinkelung der Trimethylsilylgruppen, da diese entweder aus der Struktur oder durch Korrelation mit spektroskopischen Daten erhalten werden können. Die Einordnung des Ligandeneinflusses auf die Koordination des Alkins ist für **6-Zr** schwieriger als für **6-Ti**. In Tabelle 7 sind einige ausgewählte Beispiele aufgeführt. Im Vergleich der C–C-Bindungslängen ist diese bei **6-Zr** am stärksten aufgeweitet, weshalb auch eine größere Abwinkelung der Trimethylsilylgruppe zu erwarten wäre. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn sie liegt in der gleichen Größenordnung wie beim *rac*-(ebthi)Zr(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃). Bei Betrachtung der ¹³C-NMR-Verschiebung und der IR-Absorption der alkinischen Kohlenstoffe ist eine große Ähnlichkeit zum unsubstituierten Cp₂Zr(THF)(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) zu erkennen. Im Ergebnis sollten die Reaktionen von **6-Zr** je nach Substrat in Analogie zu den drei genannten Zirconocen-Alkinkomplexen verlaufen, d. h. je nachdem ob der sterische oder der elektronische Einfluss des Liganden überwiegt.

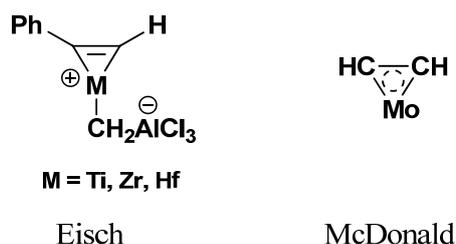
Tabelle 7: Ausgewählte Strukturdaten für Cp*₂Zr(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (unkomplexiertes Alkin: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2107 cm⁻¹, ¹³C(C≡C) 114.0 ppm, d(C≡C) 1.208(3) Å).⁴⁶

	Cp ₂ Zr(THF)	Cp* ₂ Zr	<i>rac</i> -(ebthi)Zr	Cp* ₂ Zr (6-Zr)
M-C1 / Å	2.260(7) 2.199(7)	2.221(2) 2.247(3)	2.211(7) 2.199(7)	2.224(3)
C1-C1A / Å	1.302(9)	1.320(3)	1.300(2)	1.332(5)
C1A-C1-Si1 / °	143.5(6) 134.4(6)	135.1(2) 135.9(2)	139.0(5) 137.0(6)	139.05(9)
¹³ C(C≡C) / ppm	244.5	260.5	259.7	245.6
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ / cm ⁻¹	1594	1516	1534	1565

Die Bildung des entsprechenden Alkinkomplexes ausgehend vom Hafnocendichlorid **4-Hf** ist unter verschiedenen Reaktionsbedingungen, z. B. Reduktion mit Lithium in Toluol oder Zugabe von Trimethylphosphin als zusätzlichen Donor bei der Reduktion mit Magnesium, bisher nicht gelungen.

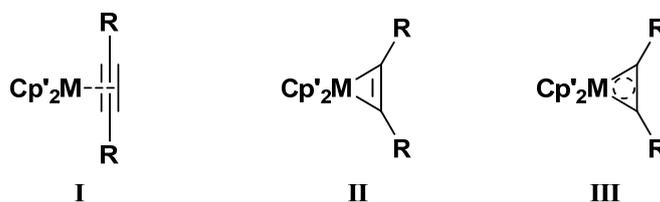
Eine Besonderheit, die bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Komplexe Cp*₂M(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (M = Ti, Zr) in Lösung auffällt und in Kapitel 2.3.1 angedeutet

wurde, soll an dieser Stelle näher erläutert werden. Die NMR-Spektren von **6-Ti** und **6-Zr** sind sehr ähnlich. Alle relevanten Resonanzen, auch die der Menthyl-Gruppen, konnten bestimmt werden. Das Protonenspektrum beider Verbindungen weist einen außerordentlichen Effekt aus. Es zeigt eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen für die Methylenprotonen in Position 6 (**6-Ti**: 0.03 ppm axial und -1.42 ppm äquatorial, **6-Zr**: 0.41 ppm axial und -0.89 ppm äquatorial). Die Nummerierung erfolgt gemäß der Zuordnung in Gleichung 5. Dieser Befund wird weder für die entsprechenden Metallocenchloride noch das später diskutierte Zirconacyclopentan **7** beobachtet. Demzufolge muss es mit der Anwesenheit des Metallacyclopropens verbunden sein, für das ein aromatischer Charakter diskutiert wird.^{46,52} Allerdings ist in der Literatur keine grundlegende Aussage über diesen Sachverhalt, z. B. durch fundierte, quantenmechanische Berechnungen, zu finden. Es existieren auch nur zwei relevante Beispiele aus den Arbeitsgruppen von Eisch bzw. McDonald.⁵³ Beide diskutieren für ihre in Schema 18 gezeigten Alkinkomplexe einen aromatischen Dreiring in Analogie zum Cyclopropenylumkation.



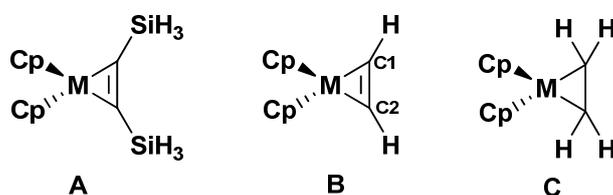
Schema 18: Beispiele für aromatische Metallacyclopropene.

Es existieren verschiedene Sichtweisen über die Beschaffenheit der Bindungsverhältnisse in Metallocen-Alkinkomplexen, die vom einfachen π -Komplex (Schema 19, **I**) über den σ -Komplex (**II**) bis hin zu dem von uns favorisierten Metallacyclopropen mit aromatischem Charakter (**III**) reichen.



Schema 19: Bindungsmodi in Metallocen-Alkinkomplexen.

Daher war es notwendig, diese Frage auch aus theoretischer Sicht zu untersuchen. In einer Kooperation mit den beiden Theorie-Gruppen Jiao (Rostock) und Jemmis (Bangalore) wurden DFT-Untersuchungen (B3LYP/LANL2DZ)⁵⁴ zur Bindungsanalyse und NICS-Bestimmung durchgeführt, wobei die Abkürzung NICS für Nucleus-Independent Chemical Shift steht.⁵⁵ Es handelt sich hierbei um einen quantenmechanischen Ansatz zur Abschätzung von Aromatizität in cyclischen Verbindungen. Als Grundlage dient die Berechnung der chemischen Verschiebung im ⁷Li-NMR eines hypothetischen Lithiumkations, das sich in einem Ringsystem befindet, bei dem ein aromatischer Charakter vermutet wird. Die Verschiebung kann positive und negative Werte annehmen, die positiven sind ein Kennzeichen für Antiaromatizität, wohingegen die negativen ein Hinweis auf Aromatizität sind. Die erhaltenen Ergebnisse weisen auf einen aromatischen Charakter von Metallocen-Alkin-Komplexen hin. Es wurden verschiedene Modellsysteme (**A**, **B** und **C**, Schema 20) für die vierte Gruppe und deren organische Homologe Cyclopropen und Cyclopropan sowie das der $4n+2-\pi$ -Elektronenregel folgende aromatischen Cyclopropenylium-Kation untersucht, um eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.



Schema 20: Untersuchte Modellsysteme auf B3LYP/LANL2DZ-Niveau.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 8 gezeigt. Alle Resultate weisen Werte im negativen Bereich auf, d. h. in all diesen Systemen liegt eine cyclische Delokalisierung der Elektronen vor. Daraus lässt sich schließen, dass Metallocen-Alkin-Komplexe einen aromatischen Charakter besitzen. Ein interessanter Aspekt bei diesen Ergebnissen ist die Ähnlichkeit zwischen den Metallacyclopropan- bzw. Metallacyclopropen-Komplexen und deren organischen Pendants. Für beide Verbindungen werden ebenfalls negative Werte gefunden, d. h. auch hier ist eine Delokalisierung existent. Außerdem weisen sämtliche Cyclopropansysteme größere NICS(0)-Werte als die Cyclopropensysteme auf. Bei den NICS(1)-Werten werden nur noch geringe Unterschiede festgestellt. Im Vergleich zum vollständig delokalisierten, aromatischen Cyclopropyl-Kation sind die NICS(1)-Werte für die Verbindungen **A-M** und **B-M** kleiner, dies lässt Rückschlüsse auf eine partielle

Delokalisierung der out-of-plane- π -Bindung zu. Für die Metallacyclopropansysteme ist anzumerken, dass diese sich analog zum Cyclopropan verhalten, für das eine σ -Aromatizität angenommen wird.⁵⁶

Tabelle 8: Ergebnisse der NICS(x)^a-Berechnungen für Metallacyclopropenkomplexe.

	NICS(0)	NICS(0.5)	NICS(1)
A-Ti	-34.13	-25.45	-8.86
A-Zr	-23.25	-19.44	-9.43
A-Hf	-15.53	-14.64	-7.79
B-Ti	-28.81	-22.83	-8.68
B-Zr	-20.04	-17.89	-9.16
B-Hf	-15.18	-14.99	-8.15
C-Ti	-56.73	-35.00	-9.15
C-Zr	-42.97	-27.35	-8.72
C-Hf	-35.04	-22.06	-6.96
C ₃ H ₃ ⁺ /D _{3h}	-22.37	-27.71	-14.32
C ₃ H ₆ /D _{3h}	-42.29	-24.29	-8.21
C ₃ H ₄ /C _{2v}	-28.79	-19.82	-6.47

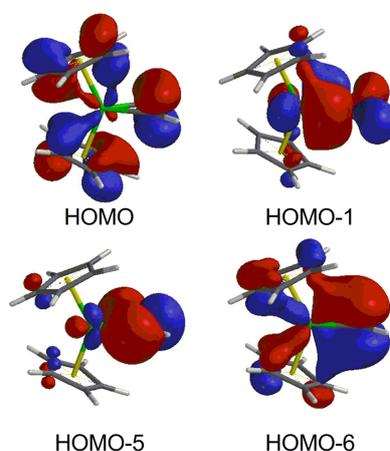
^a berechnet innerhalb des Zentrums 0 Å, sowie 0.5 Å und 1 Å oberhalb des Ringzentrums

Zur Klärung dieses Sachverhalts soll an dieser Stelle noch kurz auf die Bindungsanalyse der Systeme des Typs **B-M** eingegangen werden, dazu wurde eine Natural Localized Molecular Orbital (NLMO)-Analyse durchgeführt. Für **B-Ti** existieren zwei M–C- σ -Bindungen mit hoher Besetzung (92.6 %) mit sp^{2.82}-hybridisiertem Kohlenstoff und sd^{23.1}-hybridisiertem Titan. Zwei Bindungorbitale werden für die C1-C2-Bindung gefunden, eine ist eine σ -Bindung mit einer Besetzung von 97.5 % und sp^{2.16}-Hybridisierung. Das zweite Orbital ist eine π -Bindung mit einer Besetzung von 88.8 % und nur aus p-Orbitalen bestehend, die einen 10.8 %-igen Beitrag vom Titan enthalten. Die Bindungsverhältnisse werden exemplarisch nur für das **B-Ti** diskutiert, da sowohl **B-Zr** als auch **B-Hf** das gleiche Bindungsmuster zeigen (Tabelle 9). Lediglich der s-Charakter nimmt von Ti zu Zr und Hf für die Hybridisierung des Kohlenstoff und des Metalls zu.

Tabelle 9: Orbitalbesetzung und Hybridisierung für die Verbindungen B-M (M = Ti, Zr, Hf).

B-M	M-C	Besetzung	Hybridisierung
B-Ti	Ti-C1/C2	92.6%	C1 (55.7%, $sp^{2.82}$); Ti (39.6%, $sd^{23.1}$)
	C1-C2	97.5%	C1 (48.8%, $sp^{2.16}$); C2 (48.8%, $sp^{2.16}$)
	C1-C2	88.8%	C1 (44.4%, p); C2 (44.4%, p); Ti (10.8%, d)
B-Zr	Zr-C1/C2	94.8%	C1 (68.1%, $sp^{2.39}$); Zr (28.3%, $sd^{14.4}$)
	C1-C2	97.8%	C1 (48.9%, $sp^{2.23}$); C2 (48.9%, $sp^{2.23}$)
	C1-C2	89.6%	C1 (44.8%, p); C2 (44.8%, p); Zr (10.2%, d)
B-Hf	Hf-C1/C2	95.7%	C1 (72.3%, $sp^{2.23}$); Hf (24.5%, $sd^{8.97}$)
	C1-C2	97.2%	C1 (48.6%, $sp^{2.26}$); C2 (48.6%, $sp^{2.23}$)
	C1-C2	89.7%	C1 (44.8%, p); C2 (44.8%, p); Hf (10.1%, d)

Für **B-Ti** können zwei mögliche Ti-C-Wechselwirkungen beschrieben werden, das sind eine in-plane M-C- σ -Bindung (HOMO-1, Schema 21) und eine out-of-plane-M-C- π -Bindung (HOMO-6, Schema 21) ausgehend vom Dreiring. All diese Analysen zeigen einen Metallcyclopropen-Bindungsanteil und eine out-of-plane- π -Bindung, die als eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung angesehen werden kann. Deshalb können diese Metallcyclopropenkomplexe wie das Cyclopropenylum-Kation als aromatisch erachtet werden.



Schema 21: Wichtige Molekülorbitale von B-Ti.

Eine Aromatizität könnte auch Auswirkungen bei NMR-Untersuchungen zeigen, denn sie würde eine magnetische Anisotropie in der Umgebung des Metallacyclopropens erzeugen. Solch ein Effekt wurde bei **6-Ti** und **6-Zr** beobachtet und wird hier für **6-Zr** ausführlicher erläutert. Der Cyclopentadienyl- und der Cyclohexanring nehmen eine annähernd senkrechte Orientierung zueinander ein, was durch den NOE zwischen dem Cyclopentadienyl α -H (6.65 ppm) und 1- H_{ax} , sowie zwischen dem anderen α -H (5.35 ppm) und 6- H_{ax} und 2- H_{ax} auf der gegenüberliegenden Seite des Cyclohexans ersichtlich wird. Diese Anordnung ermöglicht das Eintreten der Methylengruppe 6, insbesondere des äquatorialen Wasserstoffs in den Sektor über- oder unterhalb der Ebene durch den Metallacyclus, wodurch dieser Wasserstoff in den Einflussbereich der magnetischen Anisotropie kommt, was eine Abschirmung zur Konsequenz hat. Da nur der äquatoriale Wasserstoff abgeschirmt wird, kehrt sich die übliche Charakteristik für Cyclohexanderivate, $\delta(H_{ax}) < \delta(H_{\text{äq}})$, um. Das Herunterkühlen auf $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ einer Lösung von **6-Zr** in Toluol- d_8 zeigt keine signifikanten, spektroskopischen Veränderungen. In Abbildung 6 werden ausgehend von der Molekülstruktur im Kristall die Ebene und die betreffenden Atome gezeigt, der äquatoriale Wasserstoff ist hier in rot hervorgehoben. Da es sich um einen Effekt in Lösung handelt, soll die Darstellung nur zur Veranschaulichung dienen. Denn, wie in der Illustration angedeutet, unterliegt der Cyclopentadienyl-Ring einer eingeschränkten Rotation um die Metall-Centroid-Achse, die außerdem dazu beiträgt den äquatorialen Wasserstoff der Methylengruppe 6 in den Wechselwirkungsbereich des Metallacyclopropen-Magnetfeldes zu bringen.

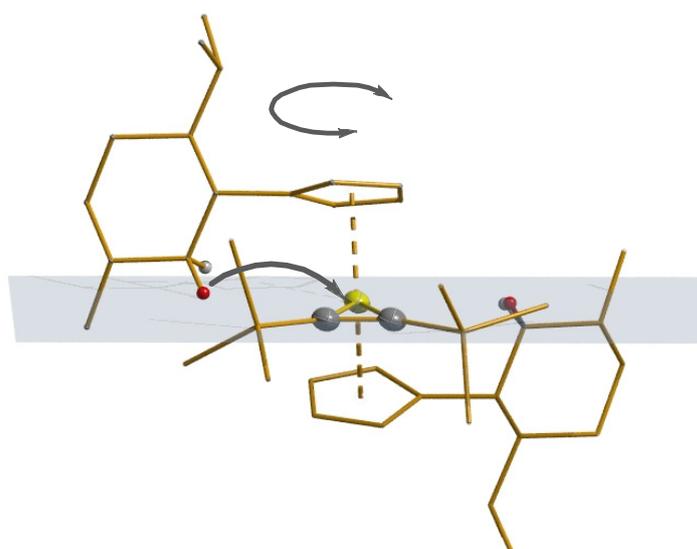
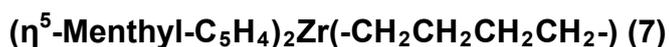


Abbildung 6: Komplex **6-Zr** mit eingezeichneter Metallacyclopropen-Ebene und gekennzeichneten Wasserstoffatomen am Methylengruppe 6.

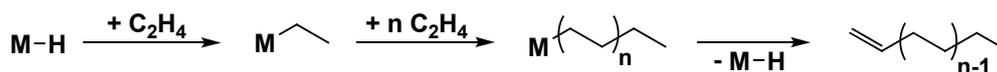
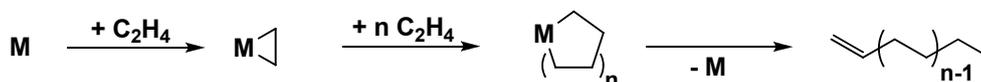
Die Entstehung der Anisotropie, die die Protonenverschiebung hervorruft, kann durch den sogenannten Ringstrom erklärt werden.⁵⁷ Dieser entsteht, wenn ein Magnetfeld an das betreffende Molekül angelegt wird, woraufhin ein sogenannter Ringstrom induziert wird. Durch diesen wird ein zusätzliches Magnetfeld um dieses Molekül erzeugt, das sich auf Atome oder Atomgruppen in dessen Wirkungsbereich auswirkt. Der Einfluss resultiert in einer veränderten Abschirmung der betroffenen Atome und wird in der Verschiebung der Signale im NMR sichtbar. Im hier dargestellten Fall wird nur der äquatoriale Wasserstoff beeinflusst.

Alternativ könnte die chemische Verschiebung des äquatorialen Wasserstoffs auch durch eine agostische Wechselwirkung zwischen Zirconium und Wasserstoff erklärt werden.⁵⁸ Diese Möglichkeit kann aber ausgeschlossen werden, da das Wasserstoffatom und das Metallzentrum nicht in eine ausreichende Nähe zueinander kommen, um die schwache Dreizentren-Zweielektronenbindungen durch die agostische Wechselwirkung auszubilden. Aus diesem Grund ist auf dem jetzigen Wissensstand die Erklärung der starken chemischen Verschiebung des äquatorialen Wasserstoffs über Ringstrom bzw. Aromatizität am plausibelsten.

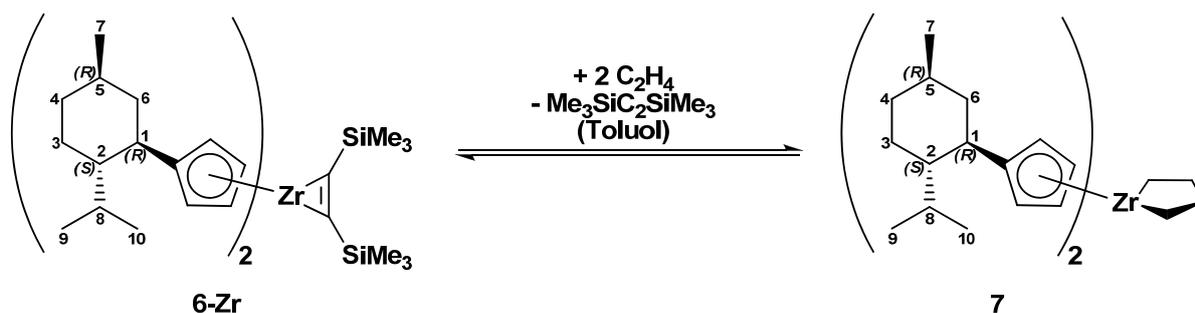
2.3.3 Darstellung des Zirconacyclopentans



Metallacyclopentane werden für viele Reaktionen als Intermediate diskutiert, insbesondere für die selektive Oligomerisierung von Ethylen. Das ist vor allem für die chemische Industrie zur Darstellung von linearen α -Olefinen (LAOs) von großem Interesse.⁵⁹ Die LAOs werden über Hydroformylierungen, Arylierungen und vor allem Copolymerisationen zu Kunststoffen weiterverarbeitet. Es werden allgemein zwei Reaktionswege zur Darstellung diskutiert (Schema 22). Der Kettenmechanismus wurde von Cosse et al. vorgeschlagen, wobei von einem Metall-Hydrid ausgegangen wird, das Ethylen in seine Metall-Wasserstoff-Bindung insertiert und so eine Alkylkette aufbaut.⁶⁰ Die Abspaltung der Alkylkette erfolgt durch β -Hydrideliminierung, wodurch die Steuerbarkeit der Kettenlänge erschwert wird.

Kettenmechanismus:**Ringbildungsmechanismus:****Schema 22: Mechanismen der Ethylenoligomerisierung.**

Der zweite Reaktionsweg ausgehend von koordinativ und elektronisch ungesättigten Metallfragmenten über Metallacyclen wird in der heutigen Zeit stärker favorisiert, da dieser einen erheblich besseren Aufschluss über die Selektivität bezüglich kurzkettiger Oligomere liefert. Die Länge der entstehenden LAOs wird über die Ringgröße des intermediären Metallacyclus bestimmt. Durch Variation der Liganden am Metallzentrum, insbesondere durch den sterischen Parameter, kann die Ringgröße so beeinflusst werden, dass sich überwiegend nur LAOs mit einer engen Molmassenverteilung bilden. Die ersten Hinweise zum Ringmechanismus wurden von Manyik und Mitarbeitern bei der Chrom-katalysierten Trimerisierung von Ethylen zu 1-Hexen gefunden.⁶¹ Jedoch wird hierbei die Freisetzung des Hexens durch reduktive Eliminierung zweier Alkylgruppen am Chrom beschrieben. Briggs postulierte, dass eine Ringvergrößerung durch Einbeziehung eines weiteren Ethylenmoleküls vom Metallacyclopentan zum Metallcycloheptan erreicht werden kann, die Abspaltung des 1-Hexens erfolgt dann durch reduktive Eliminierung.⁶² Der exakte Mechanismus für die Bildung von 1-Octen über weitere Insertion zum Metallacyclononan ist nach wie vor nicht aufgeklärt. Zur Untersuchung der Reaktivität des Zirconocen-Alkincomplexes **6-Zr** wird dieser mit Ethylen umgesetzt. Es ist bekannt, dass Zirconocen-Alkinverbindungen mit Ethylen Zirconacyclopentane bilden können,⁶³ wohingegen eine gleichartige Reaktion der entsprechenden Titanocenverbindungen im Allgemeinen und von **6-Ti** im Speziellen nicht zum gewünschten Titanacyclopentan, sondern zu untrennbaren Gemischen führt. Der Komplex **6-Zr** eliminiert in einer Ethylen-haltigen Toluollösung das Alkin und es bildet sich wie in Gleichung 6 gezeigt das Zirconacyclopentan **7** aus.



Gleichung 6.

Die Reaktion verläuft spontan bei Raumtemperatur und kann über einen Farbwechsel von grün nach gelb verfolgt werden. Beim Versuch, das Lösungsmittel im Vakuum zu entfernen, zeigt sich, dass Verbindung **7** in Lösung nicht stabil ist, was auch durch eine Farbänderung zurück nach grün optisch erkennbar wird. Es existiert in Abhängigkeit von der Konzentration der konkurrierenden Liganden Bis(trimethylsilyl)acetylen und Ethylen ein Gleichgewicht zwischen **6-Zr** und **7**. Bei der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum reduziert man bei gleichbleibender Menge an Alkin zuerst die Ethylenkonzentration, weshalb ein Überschuss an Alkin vorliegt und eine Verlagerung des Gleichgewichts zu **6-Zr** erfolgt. Wenn das Schlenkgefäß wieder unter Ethylenatmosphäre gesetzt wird, sättigt sich die Lösung erneut mit Ethylen und das Gleichgewicht verschiebt sich zu **7**. Die Reversibilität des Systems macht eine Isolierung größerer Mengen an analytisch reinem Zirconacyclopentan sehr schwierig, insbesondere für die Elementaranalyse. Trotz der problematischen Isolierung können aus *n*-Pentan unter Ethylenatmosphäre Kristalle der Verbindung **7** erhalten werden, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet sind. Der niedrige Schmelzpunkt der Kristalle von **7** bei 115 °C weist zusätzlich auf die geringe Stabilität dieser Verbindung hin. Die Molekülstruktur von **7** ist in Abbildung 7 dargestellt.

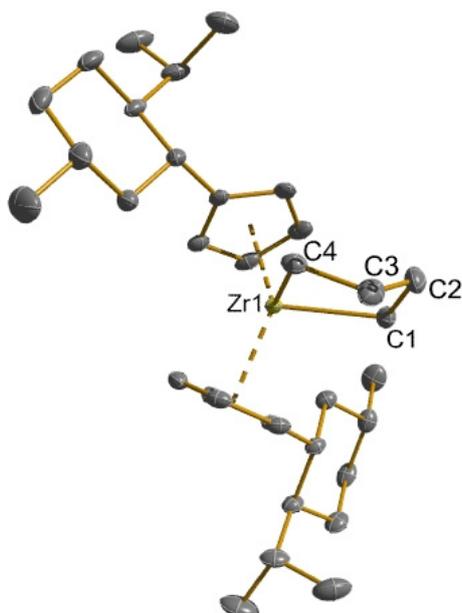
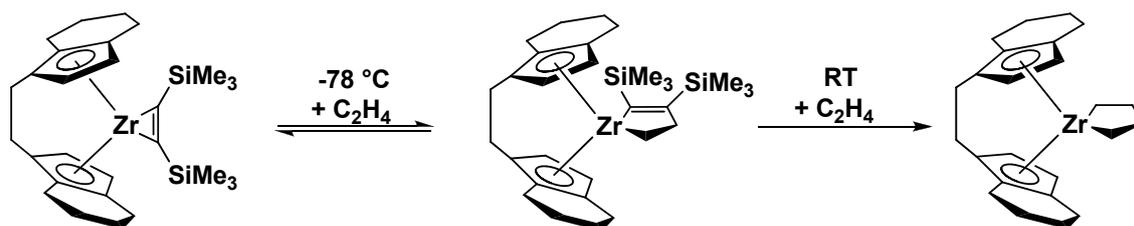


Abbildung 7: Molekülstruktur von **7** im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

Im Unterschied zu *rac*-(*ebthi*)Zr(C₄H₈) ist bei der Synthese von **7** keine Zwischenstufe beobachtet worden, die als Grundstruktur ein Zirconacyclopenten hat und im Gleichgewicht mit dem Alkinkomplex vorliegt (Schema 23).^{63a} Dieser Befund ist jedoch nicht gleichbedeutend mit der Nichtexistenz einer solchen Spezies bei der Bildung von **7**.



Schema 23: Bildungsweg mit Zwischenstufe für *rac*-(*ebthi*)Zr(-CH₂CH₂CH₂CH₂-).

Für die analoge Verbindung *rac*-(*ebthi*)Hf(C₄H₈) wurde die gleiche Reaktionsabfolge gefunden, jedoch in einem höheren Temperaturbereich; die Zwischenstufe entsteht bei Raumtemperatur und der zweite Reaktionsschritt zum Hafnacyclopentan erfolgt erst bei 100 °C.

Die Metallacyclopentaneinheit im Komplex **7** kann in Anlehnung an die beiden Konformationen des Cyclopentans als Twistform beschrieben werden. Die zweite mögliche

Form, die envelope- oder „Briefumschlag“-Konformation liegt im Kristall nicht vor. Beim Cyclopentan ist die Energiebarriere zwischen beiden Formen mit 0.4 kJ/mol äußerst gering.⁶⁴ Ebenso wäre zu erwarten, dass in einer Lösung von Verbindung **7** eine stetige Umwandlung zwischen beiden Konformationen stattfindet. Deutlich wird dies bei den ¹³C-Verschiebungen, denn es wird jeweils nur ein Signal für die beiden C_α sowie C_β beobachtet.

Tabelle 10: Vergleich von Strukturparametern für Zirconacyclopentan-Komplexe.

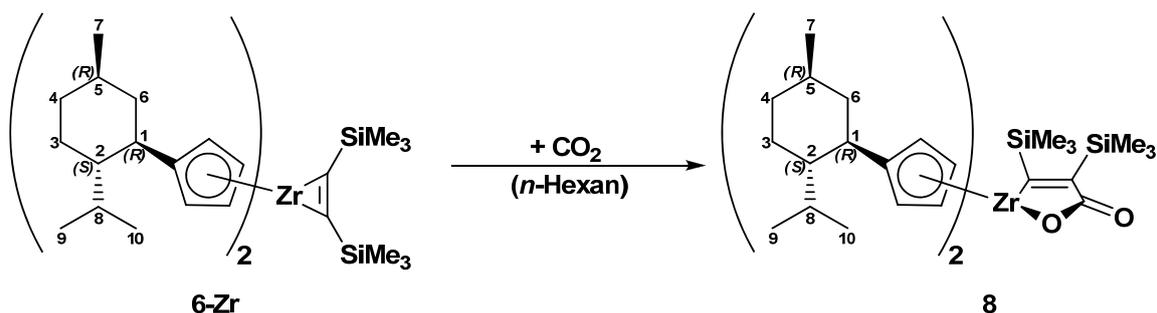
	(<i>t</i> Bu ₂ C ₅ H ₃) ₂ Zr(C ₄ H ₈)	<i>rac</i> -(<i>ebthi</i>)Zr(C ₄ H ₈)	Cp ^M ₂ Zr(C ₄ H ₈) (7)
Zr1-C1 / Å	2.296	2.289(4)	2.307(2)
Zr1-C4 / Å	2.307	2.307(4)	2.302(2)
C1-C2 / Å	1.542(5)	1.529(6)	1.543(3)
C2-C3 / Å	1.502(5)	1.451(7)	1.520(3)
C3-C4 / Å	1.547(4)	1.551(7)	1.533(3)
Zr1-C1-C2 / °	104.6(2)	101.8(3)	103.3(1)
C1-C2-C3 / °	110.8(2)	113.7(5)	112.3(2)
C2-C3-C4 / °	109.8(2)	116.2(5)	110.6(2)
C3-C4-Zr1 / °	103.62	100.9(3)	102.8(1)
C4-Zr1-C1 / °	81.2(1)	84.0(2)	82.55(7)

Ein Vergleich der strukturellen Daten zwischen *rac*-(*ebthi*)Zr(C₄H₈)^{63a}, (*t*Bu₂C₅H₃)₂Zr(C₄H₈)^{63b} und **7** ist in Tabelle 10 aufgeführt. Die Bindungslängen und -winkel für **6** liegen alle im zu erwartenden Bereich. Die starke Verkürzung der C2-C3-Bindung in der Vergleichsverbindung *rac*-(*ebthi*)Zr(C₄H₈) ist auf eine nicht auflösbare Fehlordnung zurückzuführen. Eine mögliche Ursache hierfür liegt in der hohen Beweglichkeit beider Atome, so dass bei der Röntgenkristallstrukturanalyse nur ein Mittel der Positionsbelegungen beobachtet wird.

2.3.4 Reaktion von (η⁵-Menthyl-C₅H₄)₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) mit Kohlenstoffdioxid zu **8**

Das Alkin in den entsprechenden Komplexen dient nicht nur als Platzhalter und Stabilisator der elektronisch und koordinativ ungesättigten Spezies, sondern kann unter geeigneten Bedingungen auch funktionalisiert werden. Ein Beispiel für eine derartige

Funktionalisierung ist die Reaktion des Zirconocen-Alkylkomplexes **6-Zr** mit Kohlenstoffdioxid. In eine ungerührte Lösung von **6-Zr** in *n*-Hexan wird bei Raumtemperatur trockenes Kohlenstoffdioxid eingeleitet, wobei die Anreicherung über Diffusionsprozesse erfolgt. Das CO₂ insertiert in eine der beiden Zr–C-Bindungen und durch eine C–C-Knüpfung wird das Zirconafuranonderivat **7** gebildet (Gleichung 7). Verbindung **8** weist eine schlechte Löslichkeit in polaren und unpolaren Lösungsmitteln auf und fällt bereits aus der Reaktionslösung als kristallines Material aus, das bei 160-161 °C unter Zersetzung schmilzt.



Gleichung 7.

Durch die geringe Löslichkeit ist es nicht möglich, die Substanz umzukristallisieren. Dennoch konnten für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle durch eine genaue Reaktionsführung direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden. Die Molekülstruktur von **8** ist in Abbildung 8 dargestellt.

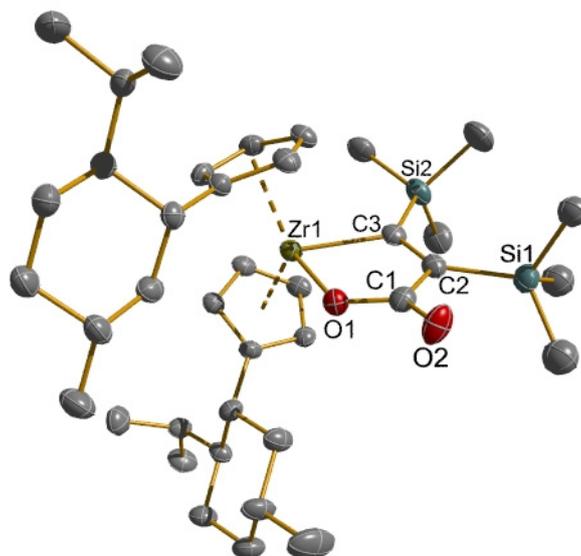


Abbildung 8: Molekülstruktur von **8** im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome und der Fehlordnung der Methylgruppen am Si1 wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

Komplex **7** liegt wie sein Cp*-substituiertes Analogon als Monomer vor.^{65a} Dagegen bildet das Zirconocenderivat mit dem unsubstituierten Cyclopentadienylliganden durch Verbrückung über die endocyclischen Sauerstoffatome ein Dimer mit zentraler Zr-O-Zr-O-Einheit aus.^{65b} Die Ursache dafür liegt in der starken Oxophilie des Zirconiums. Aber anders als beim $[\text{Cp}_2\text{Zr}(-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-)]_2$ kann für $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-)$ und **8** aufgrund des größeren Platzbedarfs der Cp*- und Cp^M-Liganden kein Dimer gebildet werden. Ein Vergleich der in Tabelle 11 aufgeführten Bindungslängen und -winkel belegt die Ähnlichkeit der beiden Monomere. Die Bindungsabstände und -winkel im Zirconafuranonfünfring liegen im erwarteten Bereich.

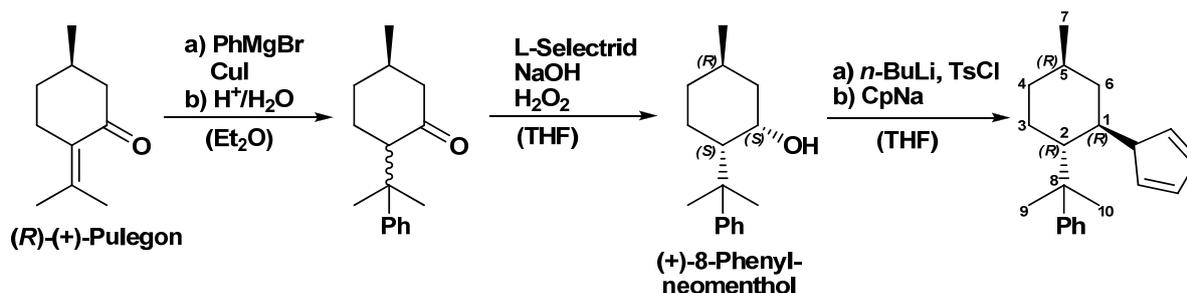
Eine Lösung von **8** ist bei Raumtemperatur über einen längeren Zeitraum nicht stabil, was unter anderem an einer Farbänderung der Lösung von gelb nach braun zu erkennen ist. Es handelt sich dabei um die Bildung von Hydrolyseprodukten, so wie es bereits für die analoge Cp*₂Zr-Verbindung beschrieben wurde.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von $\text{Cp}'_2\text{Zr}(-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-)$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}^*, \text{Cp}^{\text{M}}$).

	Cp^*_2Zr	$\text{Cp}^{\text{M}}_2\text{Zr}$
Zr1-O1 / Å	2.048(4)	2.023(2)
O1-C1 / Å	1.326(6)	1.337(4)
C1-O2 / Å	1.222(6)	1.230(4)
C1-C2 / Å	1.524(7)	1.497(4)
C2-Si1 / Å	1.933(6)	1.911(4)
C3-Si2 / Å	1.895(5)	1.878(3)
C2-C3 / Å	1.360(7)	1.374(4)
C3-Zr1 / Å	2.376(5)	2.324(4)
O1-Zr1-C3 / °	75.5(2)	77.0(1)
Zr1-O1-C1 / °	122.1(3)	119.5(2)
O1-C1-C2 / °	116.1(5)	117.5(3)
O1-C1-O2 / °	122.2(5)	120.1(3)
C1-C2-C3 / °	116.7(5)	115.5(3)
C2-C3-Zr1 / °	109.5(4)	109.5(2)

2.4 Das 8-Phenylmenthyl-Cyclopentadienyl-Ligandsystem

Das bereits vorgestellte Menthyl- C_5H_4 -Ligandsystem kann durch Einführung einer Phenylgruppe im Menthylrest modifiziert werden. Als geeignete Verbindung zur Alkylierung des Cyclopentadiens hat sich nur das (+)-8-Phenylneomenthol erwiesen. Das (+)-8-Phenylmenthol reagiert nicht zum substituierten Cyclopentadienyl, sondern zum Menthen, weil aufgrund der *trans*-Stellung der OH-Gruppe die Eliminierung gegenüber der Substitution bevorzugt abläuft. Die chirale Beeinflussung von asymmetrischen Reaktionen durch Verbindungen wie 8-Phenylmenthol zeigte sich bei der Darstellung von Prostaglandin-Intermediaten.⁶⁶ Die Synthese der Ausgangsverbindung erfolgte nach einer Methode von Vollhardt ausgehend vom leicht verfügbaren Naturstoff (*R*)-(+)-Pulegon und durchläuft mehrere Stufen (Schema 24). Die Substitution der OH-Gruppe erfolgte in Analogie zur Vorgehensweise beim unsubstituierten Menthylrest.

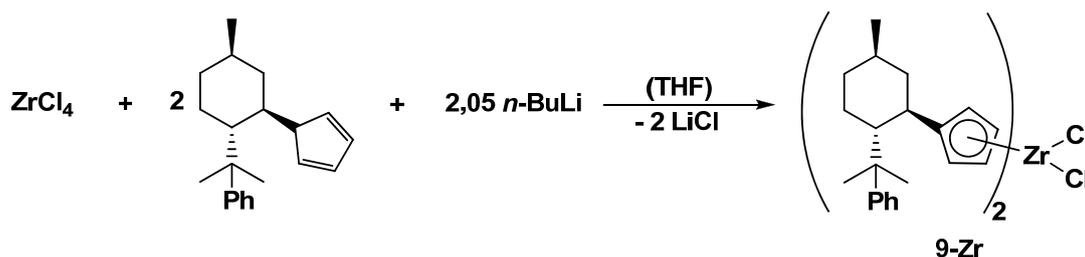


Schema 24: Synthese des 8-Phenylmenthyl-C₅H₄-Liganden.

Die erste metallorganische Verbindung mit diesem Liganden war das 1988 erstmals erwähnte (η^5 -8-Phenylmenthyl-C₅H₄)₂TiCl₂ (**9-Ti**). Die Molekülstruktur dieses Komplexes wurde 1999 von Gansäuer im Zusammenhang mit der Titanocen-katalysierten enantioselektiven Bildung von Radikalen aus *meso*-Epoxiden veröffentlicht.^{67a} In diesem Kontext wird eine Abschirmung der Chloratome durch die Methylgruppen und eine Coplanarität der Phenyl- und der Cyclopentadienylringe diskutiert.

2.4.1 Darstellung des (η^5 -8-Phenylmenthyl-C₅H₄)₂ZrCl₂ (**9-Zr**)

Die Reaktion zu **9-Zr** verläuft stufenweise über einen Ummetallierungsschritt. Dabei wird zuerst das substituierte Cyclopentadien bei 0 °C mit *n*-BuLi versetzt und dann im zweiten Schritt bei 0 °C zu einer Suspension von Zirconiumtetrachlorid in THF gegeben (Gleichung 8).



Gleichung 8.

Die Lösung wird ca. 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Reaktionsmischung mit Wasser gequencht wird. Nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes und anschließender Kristallisation bei -78 °C werden luftstabile, farblose Kristalle erhalten, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet sind und bei 211 °C unter Zersetzung schmelzen. Die Molekülstruktur dieser Verbindung im Kristall ist in Abbildung 9 gezeigt.

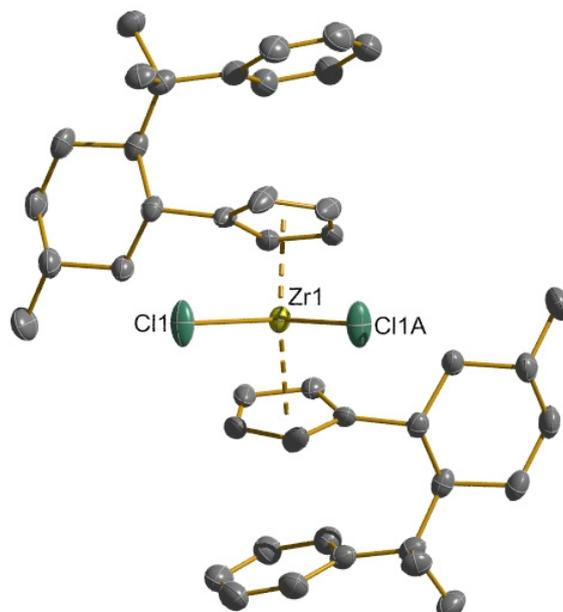


Abbildung 9: Molekülstruktur von **9-Zr** im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

Wie auch in $(\eta^5\text{-8-Phenylmenthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$ ist in **9-Zr** die Koordinationsgeometrie am Metallzentrum tetraedrisch verzerrt (Tabelle 12). Die Bindungsabstände und -winkel liegen im erwarteten Bereich.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für $(\eta^5\text{-8-Phenylmenthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{MCl}_2$ (M = Ti, Zr).

	M = Ti (9-Ti)	M = Zr (9-Zr)
M-Cl / Å	2.372, 2.399	2.4489(9)
M-Cp / Å	2.073, 2.066	2.206
Cl-M-Cl / °	93.5	96.70(5)
Cp-M-Cp / °	132.4	131.0

Das auffälligste Merkmal der Verbindungen **9-Ti** und **9-Zr** ist die Anordnung der Phenylringe über den Cyclopentadienylringen. Eine derartige Wechselwirkung wird als π -Stacking bezeichnet, jedoch existiert keine allgemeingültige Definition dieses Begriffes. Janiak war der Erste, der versucht hat, eine genaue Begriffsklärung dafür einzuführen und beschrieb dazu mehrere Interaktionsmöglichkeiten aromatischer Ringsysteme miteinander.⁶⁸ Zusätzlich führte er eine empirische Untersuchung der Strukturdaten von Übergangsmetall-Pyridinfragmenten durch, da diese sehr stark polarisiert sind und somit eine größere Tendenz zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen aufweisen, um zu analysieren welche

Strukturparameter als Hinweis auf π -Stacking dienlich sind. Schema 25 zeigt die Anwendung dieser Parameter auf unser Ligandsystem.



Schema 25: Empirische Parameter zur Beurteilung des Vorliegens von π -Stacking.

Seine Aussagen stützen unsere Annahme, dass bei Verbindung **9-Zr** π -Stacking vorliegt. Zwar sind in diesem Fall die beiden Ringebenen nicht exakt parallel zueinander angeordnet, die Abweichung beträgt 17.8° , jedoch ist der Wert für den Winkel α zwischen der Ringnormalen des Cp-Rings und dem Vektor der Cp-Ph-Ringzentroiden mit 7.6° relativ klein. Zusätzlich beträgt der Abstand zwischen den beiden Ringzentren nur 3.464 \AA . Daher kann ein leicht verschobenes π -Stacking angenommen werden. Ein weiteres Indiz dafür liefern die NMR-spektroskopischen Untersuchungen einer Lösung von **9-Zr**. Es werden sechs voneinander unabhängige Signale des Phenylrings im ^{13}C -NMR beobachtet, die aufgrund einer gehinderten Rotation des Phenylrings entstehen. Bereits bei der analogen Ti-Verbindung **9-Ti** wurde von den Autoren ein π -Stacking vermutet.^{67b} **9-Ti** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem Molekül Chloroform pro Formeleinheit. Die für das π -Stacking relevanten Parameter für **9-Ti** sind der Winkel zwischen den Ebenen der Cp- und Phenylringe von 15.7° bzw. 16.1° , der Winkel α mit 19.3° bzw. 5.9° und der Abstand zwischen den Ringzentroiden von 3.405 \AA bzw. 3.483 \AA . Diese Betrachtungen weisen auch für den Komplex **9-Ti** auf ein π -Stacking hin.

Die Fixierung der Komplexe in einer bestimmten Konformation durch diese Wechselwirkung ermöglicht die Generierung eines aktiven Katalysators mit einer sehr selektiven Wechselwirkung mit dem umzusetzenden Substrat. Daher sollte der 8-Phenylmenthyl- C_5H_4 -Ligand gegenüber dem „einfacheren“ Menthyl- C_5H_4 -Liganden aufgrund der stärkeren Einschränkung der Rotation durch die π - π -Wechselwirkung einen größeren Einfluss auf die Produktverteilung bei enantioselektiven Reaktionen haben. Dies wird in der Abschirmung dreier Seiten des Moleküls **9-Zr** durch die beiden substituierten Cyclopentadienylliganden sichtbar und nur die vierte Seite mit den Chloridliganden ist für Reaktionen zugänglich.

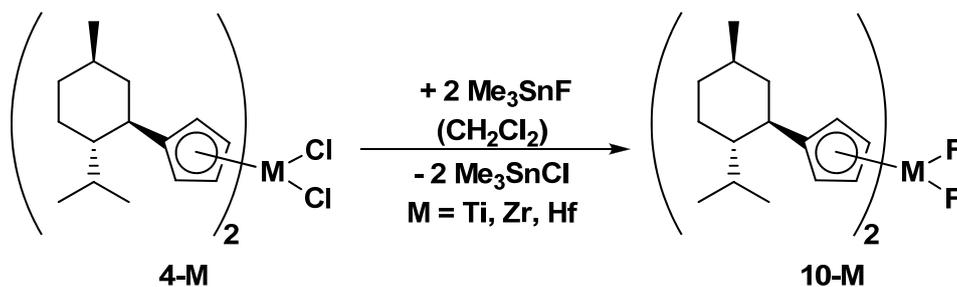
Ausgehend von **9-Zr** wurde versucht den entsprechenden Alkylkomplex zu synthetisieren. Dies geschah sowohl durch Reduktion mit Lithium in Toluol als auch mit Magnesium in THF und zusätzlichem Donor, allerdings schlugen diese Versuche fehl. Bei der Reaktion mit Magnesium konnte ein grün gefärbter Feststoff isoliert werden, jedoch war die erhaltene, extrem empfindliche Substanz für Analysen trotz Einhaltung streng anaerober Bedingungen nicht zugänglich und zersetzte sich sehr leicht.

2.5 Synthese der chiralen Metallocendifluoride

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, zeigen die Metallocendifluoridverbindungen im Vergleich zu den Dichloridkomplexen ein unterschiedliches Reaktionsmuster. So ist es beispielsweise möglich, Dihydride ausgehend von den Difluoriden durch Reaktion mit *i*-Bu₂AlH zu bilden, während die Dichloride in derartigen Reaktionen keinerlei Reaktivität zeigen.^{14a} Dieser sogenannte „Fluorideffekt“ spielt bei der Anwendung dieser Verbindungen in Katalysen eine wichtige Rolle, z. B. in Aktivierungs- und Deaktivierungsprozessen in der Olefinpolymerisation und Hydrosilylierung von Iminen.^{11e,16} Für die Umwandlung von Metallocendichloriden in die entsprechenden Difluoride wurde Trimethylzinnfluorid als ein sehr gut geeignetes Fluorierungsmittel eingesetzt.⁶⁹ Darüber hinaus zeichnet sich Trimethylzinnfluorid durch eine leichte Zugänglichkeit aus, da es direkt aus Trimethylzinnbromid und Kaliumfluorid dargestellt werden kann.⁷⁰

2.5.1 Darstellung der Difluoride (η^5 -Menthyl-C₅H₄)₂MF₂ (10-M)

Durch einfache Umsetzung der Metallocendichloride mit Trimethylzinnfluorid in Dichlormethan können die entsprechenden Difluoride in moderaten bis guten Ausbeuten synthetisiert werden (Gleichung 9).



Gleichung 9.

Die Verbindungen **10-M** (M = Ti, Zr, Hf) sind isomorph und kristallisieren aus unterschiedlichen Lösungsmittel in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2$ (siehe Tabelle der kristallografischen Daten im Anhang). Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 10 gezeigt.

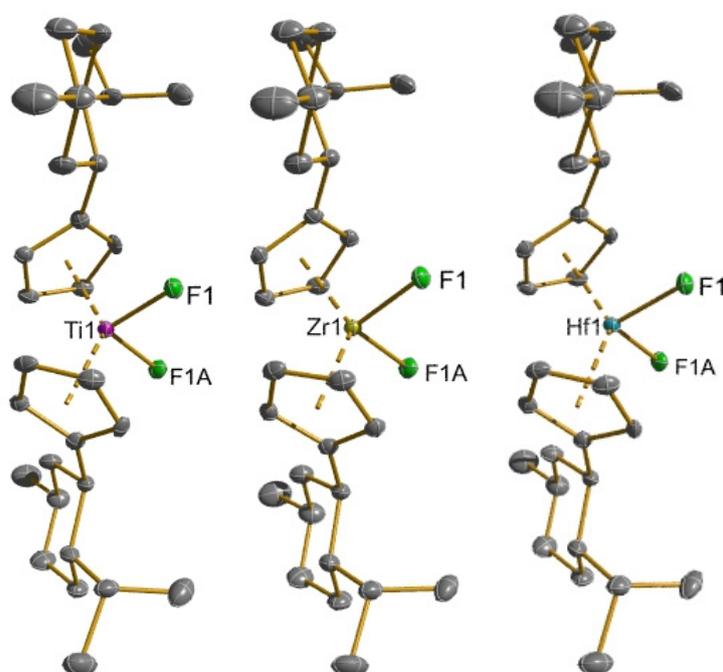


Abbildung 10: Molekülstrukturen von **10-M** (M = Ti, Zr, Hf) im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

Auch der Vergleich einiger ausgewählter Bindungsparameter (Tabelle 13) zeigt die bereits bei den Dichloriden **4-M** diskutierten Beziehungen, d. h. aufgrund der gefundenen Elektronegativitäten der Metallkerne und DFT-Rechnungen ergibt sich eine Abstufung der Bindungslängen zu den Liganden $\text{Zr} > \text{Hf} > \text{Ti}$.^{41,42} Die Koordinationsgeometrie am Metallzentrum kann in allen drei Fällen als tetraedrisch verzerrt beschrieben werden.

Tabelle 13: Vergleich der Bindungsabstände und -winkel für $(\eta^5\text{-Menthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{MF}_2$, M = Ti (10-Ti), M = Zr (10-Zr), M = Hf (10-Hf).

	10-Ti	10-Zr	10-Hf
M1-Cp / Å	2.063	2.208	2.188
M1-F1 / Å	1.863(2)	1.9645(9)	1.955(2)
Cp-M1-CpA / °	132.7	131.2	132.0
F1-M1-F1A / °	95.6(1)	97.59(6)	96.2(1)

Die Einführung der Fluoridliganden bietet einen Vorteil bei der Untersuchung bzw. Verfolgung von Reaktionen mittels NMR-Spektroskopie, denn der ^{19}F -Kern ist wie der ^1H -Kern hierfür sehr gut geeignet. Die Verschiebung des Fluorsignals kann somit als Sonde dienen, mit der durch Reaktionen hervorgerufene Veränderungen des Komplexes festgestellt werden können. In Tabelle 14 ist die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des ^{19}F -Kerns von den Metallen und den unterschiedlichen Liganden in einer Übersicht zusammengefasst.

Tabelle 14: Auflistung der ^{19}F -Verschiebungen in Abhängigkeit von Metall und Ligand.

	Ti	Zr	Hf
$(\eta^5\text{-Menthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{MF}_2$	68.1	20.5	-22.4
Cp^*_2MF_2	74.2	28.7	-22.6
Cp_2MF_2	90.6	31.5	–
<i>rac</i> -(ebthi) MF_2	70.0	22.8	–

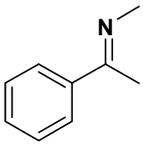
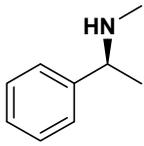
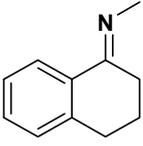
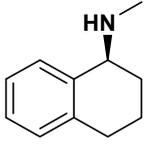
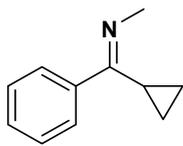
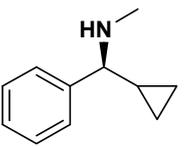
2.6 Anwendung einiger dargestellter Verbindungen in Katalysen

2.6.1 Hydrosilylierung von Iminen

Für die Hydrosilylierung von Iminen wurde von Buchwald et al. ein hervorragendes Katalysatorsystem entwickelt.^{11e} Dabei kann ausgehend vom luftstabilen (*S,S*)-(ebthi) TiF_2 mittels Umsetzung mit Phenylsilan, Pyrrolidin und Methanol ein Katalysator *in situ* erzeugt werden. Es wird angenommen, dass es sich dabei um ein Titanocen(III)-Monohydrid handelt. In einem viergliedrigen Cyclus des Übergangszustands wird das Hydrid auf den

ungesättigten Kohlenstoff des Imins übertragen, während das Phenylsilan ein Hydrid an das Titan abgibt und selbst eine Si–N-Bindung ausbildet. Durch Versetzen mit verdünnter Salzsäure wird zum einen überschüssiges Phenylsilan vernichtet und zum anderen die Si–N-Bindung unter Ausbildung der N–H-Funktion hydrolysiert. In Abhängigkeit von den verwendeten Substraten konnten damit Ausbeuten >80 % und Enantioselektivitäten >95 % erhalten werden. Aus diesem Grund wählten wir diese Buchwald-Reaktion als Modellsystem um zu testen, welche Resultate mit den neuen Difluoriden **10-M** erzielt werden können. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der Katalyseuntersuchungen zusammengefasst, die Werte für (*S,S*)-(ebthi)TiF₂ stammen hierbei aus den reproduzierten Reaktionen.

Tabelle 15: Vergleich der Katalysatorsysteme in der Buchwald-Hydrosilylierung anhand ausgewählter Substrate.

Imin	<i>(S)</i> -Amin	<i>(S,S)</i> -(ebthi)TiF ₂		10-Ti	
		Ausbeute [%]	ee [%] ^a	Ausbeute [%]	ee [%] ^a
		94	98	92	7
		80	96	81	27
		91	97	89	21

^a Bestimmt durch GC-Analyse der entsprechenden Trifluoracetamid-Derivate auf einer Chiraldex-Säule.

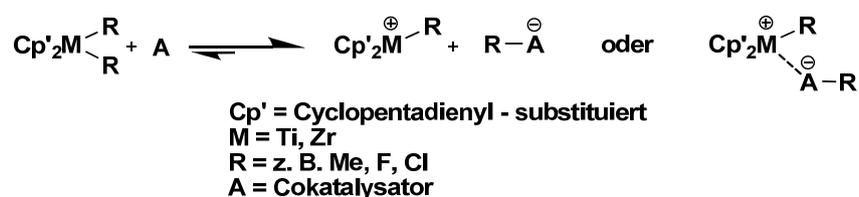
Unser Katalysator zeigt eine deutliche Abhängigkeit von den Substituenten am Imin. Sterisch anspruchsvollere Reste am Imin bewirken bessere Resultate bei der Enantioselektivität. Dennoch reicht unser System nicht an die sehr guten Enantioselektivitäten des (*S,S*)-(ebthi)TiF₂-Systems heran. Das könnte durch den differenzierten sterischen Anspruch des ebthi-Liganden verursacht werden, da dieser eine planare Chiralität durch die Ethylenverbrückung aufweist, die die freie Rotation der koordinierten Indenylringe verhindert. Daraus resultiert eine definierte katalytische Tasche. Beim (η^5 -Menthyl-C₅H₄)₂TiF₂ ist die Rotation nicht so stark eingeschränkt, was zu einer

flexibleren und somit weniger definierten Umgebung führt. Dieser Unterschied sollte ausschlaggebend für die unterschiedlichen Enantioselektivitäten, die mit den beiden Systemen erzielt wurden, sein. Basierend darauf gibt es zwei Möglichkeiten den Katalysator entweder durch Variation am Cp-Ring oder am Menthylsubstituenten selbst zu modifizieren. Es wurde der zweite Ansatz verfolgt und ausgehend von $(\eta^5\text{-8-Phenylmenthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$ (**9-Ti**) das entsprechende Difluorid (**11**) dargestellt. Es ist jedoch nicht gelungen, das Produkt analytisch rein herzustellen. Dennoch wurde **11** in der Katalyse eingesetzt und es zeigt eine Verbesserung der Enantioselektivitäten. Es kann angenommen werden, dass durch den π -Stacking-Einfluss eine definiertere Umgebung am Metallzentrum geschaffen wird und somit die Enantioselektivität erhöht wird. Dies wird sichtbar an den ee-Werten für (*E*)-*N*-(1-Phenylethyliden)methanamin (**10-Ti**: 7 %; **11**: 22 %) und *N*-(3,4-Dihydronaphthalen-1(2*H*)-yliden)methanamin (**10-Ti**: 27 %; **11**: 37 %).

2.6.2 Polymerisation von Ethylen

Untersuchungen zu katalytischen Olefinpolymerisationen werden aus mehrerlei Gründen durchgeführt: Zum einen zur Optimierung der bestehenden Verfahren bezüglich Technologie, Ökonomie und Ökologie, und zum anderen zur Entwicklung neuer innovativer Polymere, an deren Eigenschaften besondere Anforderungen gestellt werden.⁷¹

Um diesen Ansprüchen in der Olefinpolymerisation gerecht zu werden, wurden die Ziegler-Natta-Katalysatoren durch spezielle Metallocen-Katalysatoren ersetzt, die durch ihre hohe Variationsbreite Vorteile bieten. So können sie z. B. unverbrückt, kovalent verbrückt oder als Halbsandwichstruktur vorliegen. Es werden auch Cokatalysatoren eingesetzt, wobei es sich in den meisten Fällen um Lewis-Säuren wie z. B. Organoaluminium- bzw. Organoborverbindungen handelt.



Schema 26: Aktivierung durch Cokatalysator A.

Die Hauptaufgabe des Cokatalysators liegt darin, die Bildung einer Elektronendefizitstruktur bzw. einer koordinativ ungesättigten kationischen Metallocenspezies zu unterstützen

(Schema 26). Nachdem als Aktivatoren überwiegend die aus den Ziegler-Natta-Systemen bekannten AlR_2Cl -Verbindungen verwendet wurden, fanden Reichert und Meyer, dass Wasser die Geschwindigkeit der Polymerisation von Ethylen im Katalysatorsystem $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Et})\text{Cl}/\text{EtAlCl}_2$ erhöht.^{72a} Durch weiterführende Untersuchungen von Long und Breslow über den Wassereinfluss beim ansonsten inaktiven System $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Me}_2\text{AlCl}$ entstand die Annahme, dass durch partielle Hydrolyse aus dem Me_2AlCl das dimere, sehr Lewis-saure Aluminoxan ClMeAl-O-AlClMe entsteht.^{72b} Sinn und Kaminsky konnten diese Erkenntnisse auf halogenfreie Systeme übertragen, wie z. B. $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{AlMe}_3$.^{72c} Auch hier ist die Zugabe von Spuren an Wasser die Grundvoraussetzung dafür, dass Cp_2ZrMe_2 mit AlMe_3 in Wechselwirkung tritt und somit zu einem System mit hoher Aktivität führt. Zur Bestätigung der vermuteten Bildung von Methylalumoxan (MAO) wurde diese Verbindung durch gezielte Synthese dargestellt und als Oligomerenmischung charakterisiert, welches sich aus verschiedenen $(\text{MeAlO})_n$ zusammensetzt. Unter kontrollierten Bedingungen entstehen bei der partiellen Hydrolyse von AlMe_3 überwiegend Oligomere des Typs $\text{Me}_2\text{Al}[\text{O-AlMe}]_n\text{-OAlMe}_2$ mit $n \approx 5\text{-}20$.^{73a} Jedoch liegt anscheinend zwischen den unterschiedlichen MAO-Oligomeren in Lösung ein Gleichgewicht vor, in dem auch ein Rest an freiem AlMe_3 vorhanden ist.^{73b} Im Allgemeinen diskutiert man drei Grundstrukturen, die in Abbildung 11 dargestellt sind.^{73c}

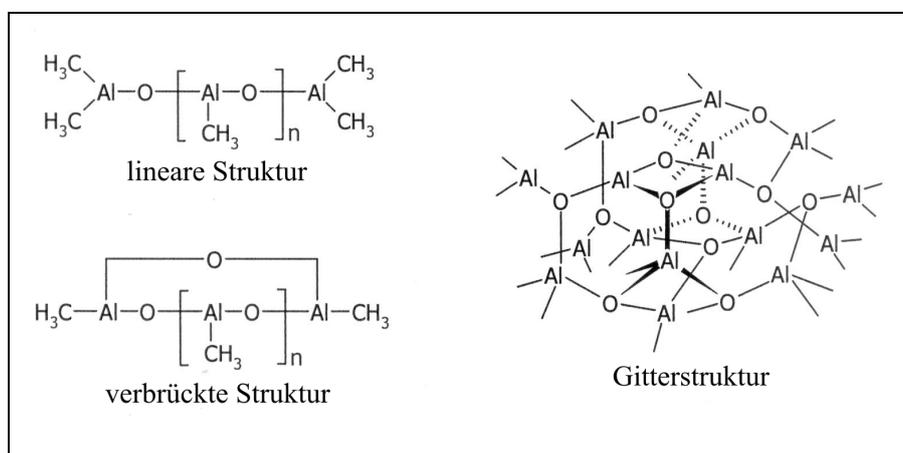
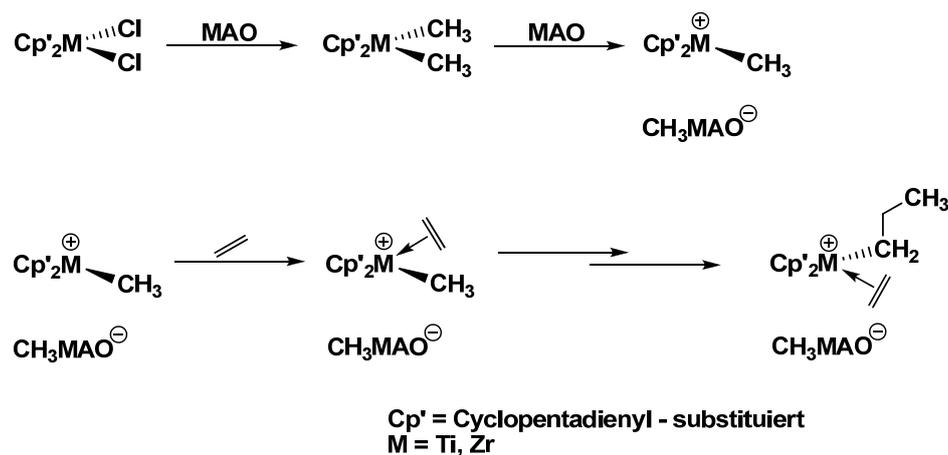


Abbildung 11: Strukturvorschläge für MAO.

Da nicht alle Aluminiumzentren wirksam werden, muss MAO im großen Überschuss eingesetzt werden. Das Minimum für ein Al:Zr-Verhältnis liegt bei ca. 200:1, in den meisten Fällen werden aber größere Verhältnisse wie z. B. 1000:1 eingesetzt. Durch den sehr großen Überschuss an MAO entstehen relativ hohe Kosten, die dazu führen, dass in der Industrie nur 3% der Polyolefine mit Metallocen-Katalysatoren hergestellt werden. Des Weiteren

unterliegt MAO einer Alterung der Lösung, was zu Problemen in der Reproduzierbarkeit führt. Trotz der genannten Nachteile ist MAO nach wie vor für erste Untersuchungen im Labormaßstab zu Polymerisationseigenschaften von Verbindungen ein gern genutzter Cokatalysator, denn hier überwiegt die zusätzliche positive Eigenschaft als Scavenger, d. h. Verunreinigungen im Lösungsmittel oder im Präkatalysator werden durch Reaktion mit MAO beseitigt. In Schema 27 ist ein allgemeiner Mechanismus dargestellt, wie MAO mit dem Metallocenkatalysator in der Olefinpolymerisation reagiert.⁷⁴



Schema 27: Allgemeiner Mechanismus der Metallocen-katalysierten Polymerisation mit MAO.

Durch die Wechselwirkung einer Metallocen-Dihalogenidverbindung mit einem Lewis-saurem Zentrum im MAO entsteht zuerst eine Dialkylverbindung, die durch weitere Reaktion mit MAO die koordinativ ungesättigte, kationische Verbindung bildet. Diese aktive Spezies $\text{Cp}'_2\text{MR}^+$ koordiniert dabei das Olefin und ist nach dessen anschließender Insertion in die M–Alkyl-Bindung in der Lage, weitere Substratmoleküle zu aktivieren.

Ein Teil der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen wurden auch auf ihre Polymerisationseigenschaften untersucht. Die dazu nötigen Versuche wurden in Schlenk-Gefäßen bei 1.1 bar Ethylendruck und 40 °C durchgeführt. Zur Aktivierung des jeweiligen Präkatalysators wird Methylalumoxan als Cokatalysator in einem Verhältnis von Zirconium zu Aluminium von 1:200 hinzugefügt. Zur besseren Beurteilung der erhaltenen Ergebnisse wurden diese mit denen von Verbindungen mit den *rac*-(*ebthi*)-Liganden, die bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit untersucht wurden,⁷⁵ verglichen. In Abbildung 12 ist die Gegenüberstellung der Aktivitäten in der Ethylenpolymerisation veranschaulicht.

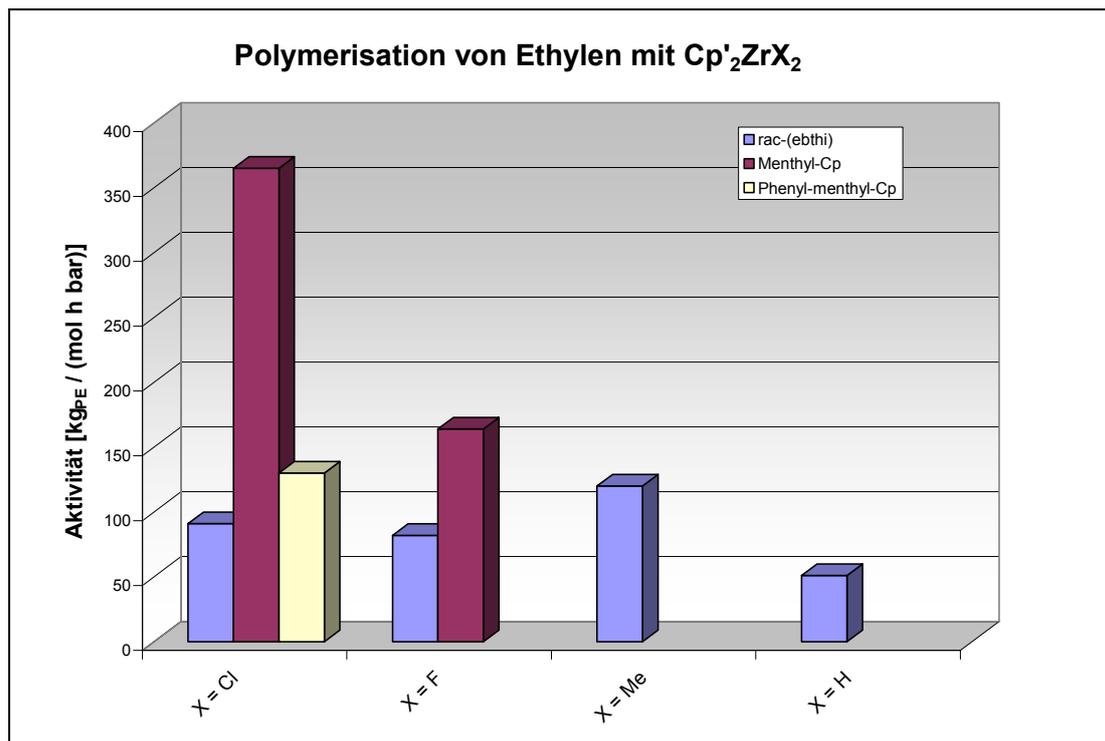


Abbildung 12: Präkatalysator-Vergleich in der Ethylenpolymerisation mit MAO als Cokatalysator.

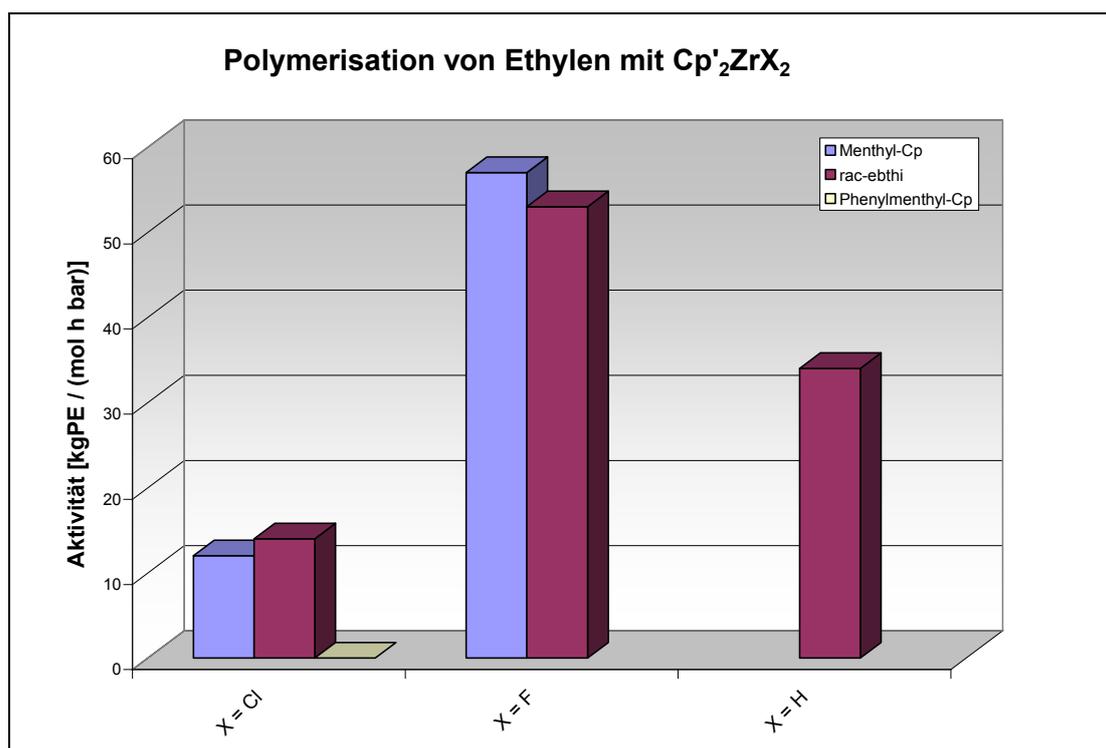
Besonders das $(\eta^5\text{-Menthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ (**4-Zr**) ergibt hier eine herausragende Aktivität und mit Einschränkungen auch das $(\eta^5\text{-Menthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrF}_2$ (**10-Zr**). Die Aktivitäten sind deutlich gegenüber den entsprechenden *rac*-(ebthi) ZrX_2 -Komplexen gesteigert, da für **4-Zr** eine Verdreifachung und für **10-Zr** eine Verdoppelung erreicht werden konnte. Auffallend bei diesen Resultaten ist die relativ große Differenz zwischen dem Dichlorid **4-Zr** und seinem Difluorid-Analogon **10-Zr**, was für die Verbindungen mit *rac*-(ebthi)-Liganden jedoch kaum zu beobachten ist. Die Ursache hierfür könnte im ersten Aktivierungsschritt, wie in Schema 27 gezeigt, begründet sein, demzufolge ließe sich das Dichlorid leichter methylieren als das Difluorid.

Bei Betrachtung weiterer Systeme mit anderen Cokatalysatoren fällt auf, dass bei diesen die Fluorid-Verbindungen die höheren Aktivitäten zeigen. Der außergewöhnlichste Effekt wurde beim Einsatz von Triisobutylaluminium und auch Diisobutylaluminiumhydrid gefunden, wobei in derartigen Systemen die Chloridverbindungen im Gegensatz zu den Fluoridverbindungen keinerlei Aktivität aufweisen (Tabelle 16).^{13,14a} Hier wird angenommen, dass aus dem Difluorid zuerst eine Dihydridspezies generiert wird, die dann katalytisch aktiv wird. Stöchiometrische Untersuchungen dazu haben erfolgreich gezeigt, dass diese Umwandlung möglich ist.

Tabelle 16: Ergebnisse der BAYER AG mit TIBA/DIBAH.^[13]

Komplex	Aktivität in kg _{PE} / (mol·h) ^[*]
<i>rac</i> -(ebthi)ZrCl ₂	0
<i>rac</i> -(ebthi)ZrF ₂	420
<i>rac</i> -(ebthi)Zr(η ² -Me ₃ SiC≡CSiMe ₃)	4
[<i>rac</i> -(ebthi)ZrH(μ-H)] ₂	315

Die Ergebnisse dieser grundlegend unterschiedlichen Versuchsreihen zur Polymerisation von Ethylen zeigen deutlich, welchen Einfluss der Cokatalysator auf das System hat, da zum Teil dadurch andere Spezies *in situ* gebildet werden und somit andere Reaktionsmechanismen wirksam werden. Zum Vergleich dieses Einflusses durch den Cokatalysator wurden Ethylenpolymerisationen mit **4-Zr**, **9-Zr** und **10-Zr** und Diisobutylaluminiumhydrid durchgeführt.

Abbildung 13: Präkatalysator-Vergleich in der Ethylenpolymerisation mit *i*-Bu₂AlH als Cokatalysator.

Dabei konnte ein ähnlicher Effekt wie bei den Versuchen der BAYER AG und unserer Arbeitsgruppe mit den *rac*-(ebthi)-Metallocenen beobachtet werden.^{13,14c} In Abbildung 13 sind die Ergebnisse der Verbindungen dieser Arbeit mit früheren Ergebnissen unserer

* 1 bar, 15 min, 40-60°C, 2 mmol/l Kat.; 8 mmol/l TIBA

Arbeitsgruppe mit *rac*-(ebthi)-Verbindungen dargestellt; beide Versuchsreihen sind unter ähnlichen Laborbedingungen durchgeführt worden. Die Dichloridverbindungen **4-Zr** und **9-Zr** weisen keine bzw. nur eine sehr geringe Aktivität auf, während bei der Difluoridverbindung **10-Zr** diese höher ist. Diese Befunde bestätigen, dass basierend auf dem Cokatalysator unterschiedliche katalytisch aktive Spezies generiert werden.

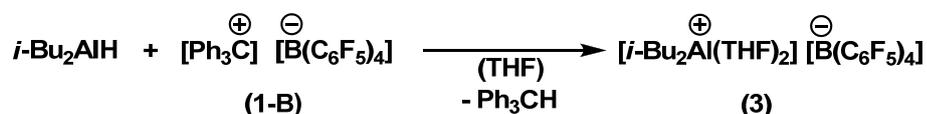
Insgesamt lassen sich die erhaltenen Ergebnisse derart interpretieren, dass bei den MAO-Versuchen die Alkylierung für Cl vs. F durch die unterschiedlichen Substitutionen an den Cyclopentadienylliganden beeinflusst wird.

Entsprechendes gilt auch für die Versuche mit *i*-Bu₂AlH, wobei der Cl-H- und der F-H-Austausch ebenfalls durch die Art der Cp'-Liganden bestimmt wird. Dies entspricht vorherigen Ergebnissen, wo im Vergleich Cp*, ebthi und Cp für das ebthi-System bessere Werte gefunden wurden.^{14b}

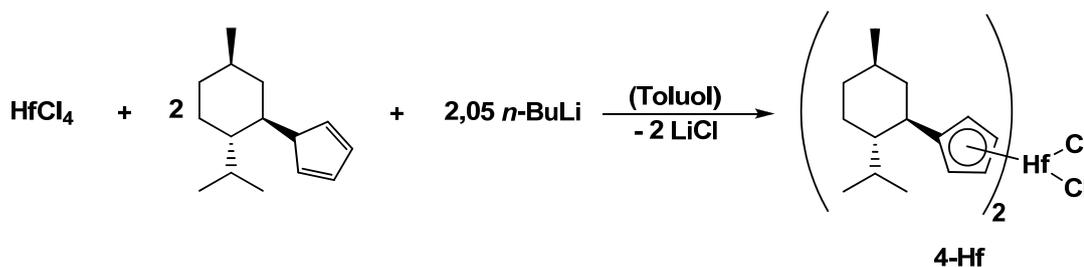
3 Zusammenfassung

Bei früheren Arbeiten in der Arbeitsgruppe zur Metallocenchemie der 4. Nebengruppe war gefunden worden, dass M–F-Bindungen mit Al–H zu Al–F und M–H reagieren können. Basierend auf diesen Ergebnissen ergab sich als Zielstellung der vorliegenden Arbeit die Aktivierung von C–F- und M–F-Bindungen innerhalb der Metallocenchemie der 4. Nebengruppe. Im Speziellen sollte einerseits die C–F-Bindungsaktivierung bei nichtaktivierten C–F-Bindungen auch übergangsmetallfrei realisiert werden. Andererseits sollten chirale Metallocenverbindungen mit M–F-Bindungen hergestellt und in katalytischen Reaktionen getestet werden. Zusammenfassend sind dafür folgende Ergebnisse erhalten worden:

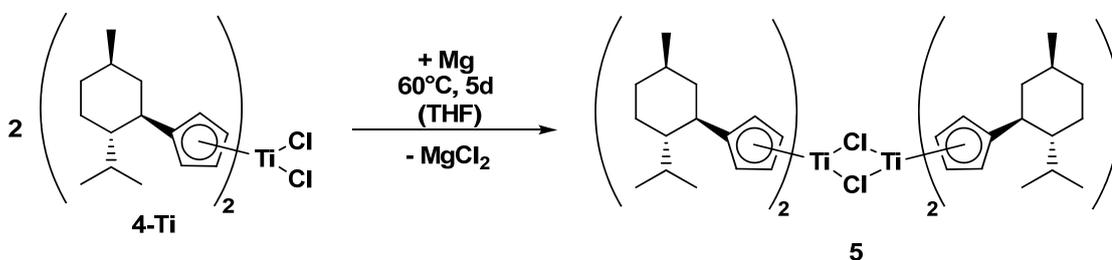
1. Durch Reaktion von *i*-Bu₂AlH mit [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] in THF konnte das reaktive Intermediat [*i*-Bu₂Al⁺] der katalytischen C–F-Bindungsaktivierung in Form des THF-Adduktes [*i*-Bu₂Al(THF)₂][B(C₆F₅)₄] (**3**) isoliert werden



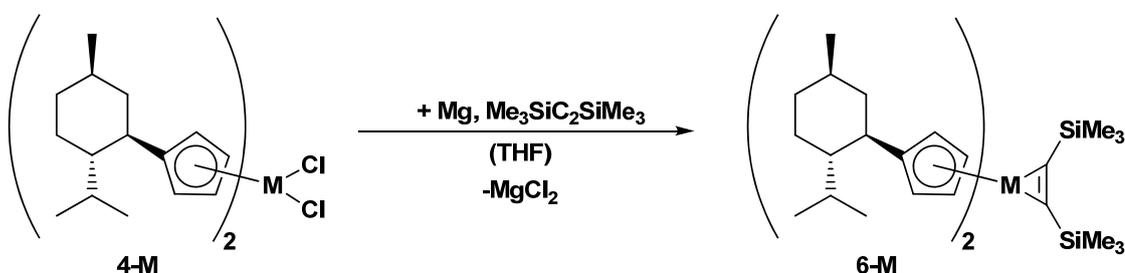
2. Verbindungen des Typs [Ph₃C][M(C₆F₅)₄] (**1-M**, M = B, Al) und [Ph₃C][Al{OC(CF₃)₃}₄] (**2**) wurden für die katalytische Hydrodefluorierung von nicht aktivierten C–F-Bindungen getestet. Bei der HDF von 1-Fluorhexan wird mit einem System aus **2** und *i*-Bu₂AlH das beste Resultat (TON = 30) in den Untersuchungen erreicht.
3. Mit der Synthese von **4-Hf** konnte die Serie von Verbindungen der Metallocentriade der vierten Gruppe mit dem Menthyl-C₅H₄-Liganden vervollständigt und strukturell charakterisiert werden.



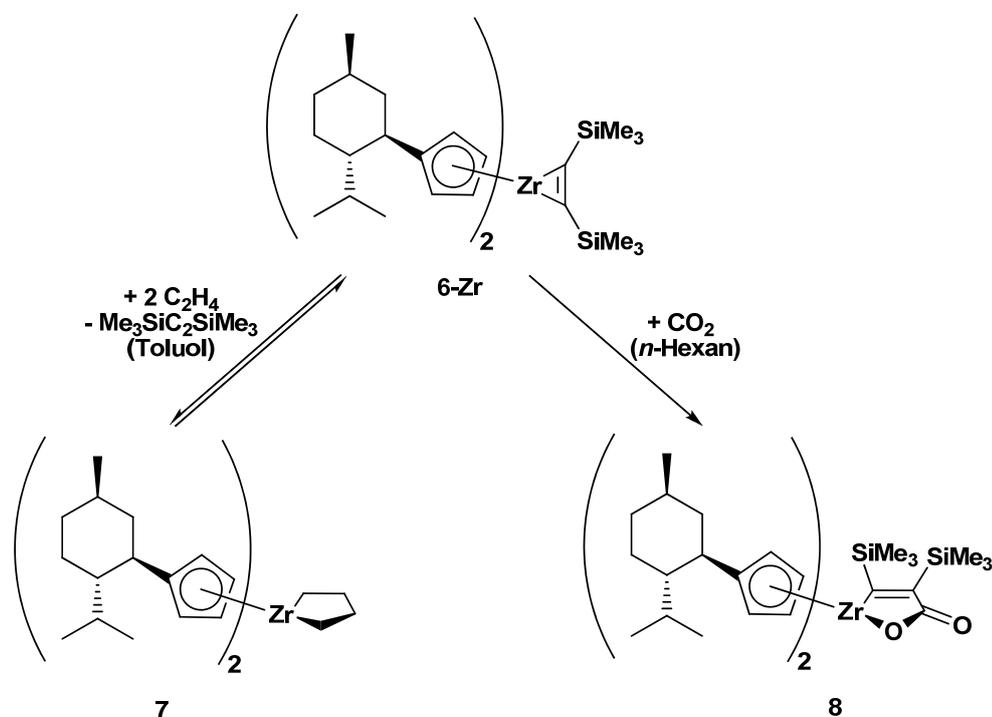
4. Bei der regioselektiven, katalytischen Ringöffnung von Epoxiden mit **4-Ti** wurde als aktive Spezies ein Ti(III)-Monochlorid angenommen. Durch Reduktion von **4-Ti** mit Magnesium ist es gelungen dieses Intermediat als die zweikernige Verbindung **5** zu isolieren und strukturell zu charakterisieren.



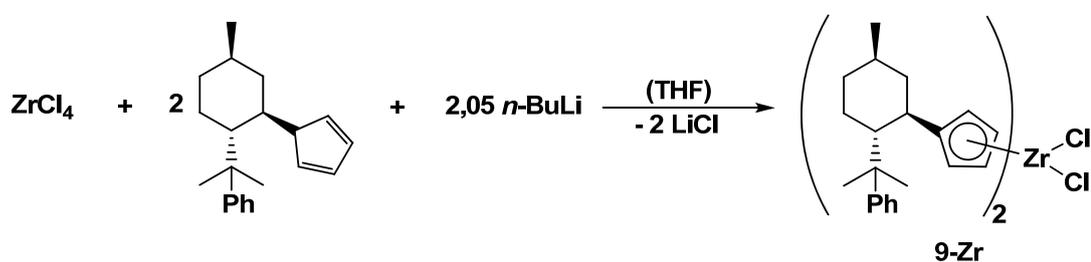
5. Die Synthese der chiral-substituierten, zusätzligandfreien Metallocen-Alkinkomplexe (**6-M**) mit $M = \text{Ti}$ und Zr erfolgte durch Einsatz der etablierten Methode der Reaktion von **4-M** mit Magnesium in THF in Gegenwart des Bis(trimethylsilyl)acetylen. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen weisen auf einen aromatischen Charakter der Metallacyclopropen-Einheit für **6-Ti** und **6-Zr** hin. Diese Annahme konnte durch die Ergebnisse der quantenmechanischen Berechnungen der NICS-Werte und der Bindungsverhältnisse verifiziert werden.



6. Bei Folgereaktionen der Komplexe **6-M** (M = Ti und Zr) mit Ethylen bzw. Kohlenstoffdioxid verhalten sich diese chiral-substituierten Metallocen-Alkinkomplexe wie ihre bekannten nichtchiralen Analoga und bilden die Verbindungen **7** und **8**.

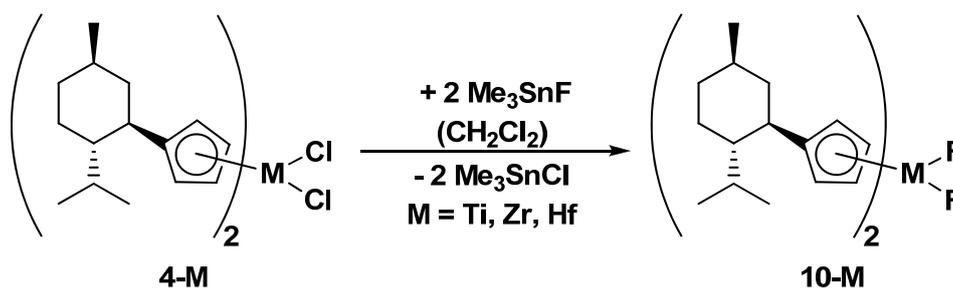


7. Das Menthylcyclopentadienyl-Ligandsystem kann durch Einführung einer Phenylgruppe an der Isopropylgruppe modifiziert werden. Bis dato war nur das Titanocendichlorid **9-Ti** bekannt und im Rahmen dieser Arbeit konnte das entsprechende Zirconocendichlorid **9-Zr** dargestellt und strukturell charakterisiert werden.



8. Dem Ligand-Metall-Substrat-Variationskonzept folgend wurden die Chlorid- durch Fluoridliganden mittels Me_3SnF als geeignetem Fluorierungsreagenz ausgetauscht.

Die Verbindungen **10-M** (M = Ti, Zr, Hf) konnten strukturell vollständig charakterisiert und verglichen werden.



9. Diese Metallocendifluoride mit ihren M–F-Bindungen sind bei Kombination mit Al–H- oder Si–H-Systemen besonders geeignet für die Ausbildung von M–H-Bindungen. Solche *in situ* Mischungen von **10-M** zeigen deshalb für bestimmte Reaktionen eine hohe katalytische Aktivität im Vergleich zu den entsprechenden Verbindungen der Metallocendichloride **4-M** mit M–Cl-Bindungen. Anhand der Hydrosilylierung von Iminen wurde das katalytische Potential der hergestellten Titanocendifluoride **10-Ti** und **11** im Vergleich zum Buchwald-System bestehend aus dem Präkatalysator *rac*-(ebthi)TiF₂ und den Co-Reagenzien Pyrrolidin und Methanol getestet. Beide Verbindungen zeigen eine chirale Induktion von maximal 37 % ee für **11** beim N-(3,4-Dihydronaphthalen-1(2H)-yliden)methanamin. Die sehr guten Enantioselektivitäten des Buchwald-Systems werden mit diesen Verbindungen nicht erreicht.
10. Alle in dieser Arbeit dargestellten chiral-substituierten Zirconocen-Chloride **4-Zr** und -Fluoride **10-Zr** wurden nach Aktivierung mit MAO als Katalysatoren für die Polymerisation von Ethylen untersucht. Dabei zeigte sich, dass **4-Zr** (402 kg Polymer·mol⁻¹·bar⁻¹·h⁻¹) ein sehr guter und auch **10-Zr** (164 kg Polymer·mol⁻¹·bar⁻¹·h⁻¹) ein geeigneter Präkatalysator ist. Bei der Aktivierung mit *i*-Bu₂AlH ergibt sich im Vergleich zum *rac*-(ebthi)ZrCl₂ (14 kg Polymer·mol⁻¹·bar⁻¹·h⁻¹) und *rac*-(ebthi)ZrF₂ (53 kg Polymer·mol⁻¹·bar⁻¹·h⁻¹) eine entsprechende Abstufung der Aktivitäten von **4-Zr** (12 kg Polymer·mol⁻¹·bar⁻¹·h⁻¹) und **10-Zr** (57 kg Polymer·mol⁻¹·bar⁻¹·h⁻¹). Dieses im Trend ähnliche Ergebnis kann auf die schon o. g. Reaktion der Zr–F-Bindungen mit Al–H zu Al–F und M–H zurückgeführt werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitvorschriften

Die in dieser Arbeit beschriebenen Übergangsmetallverbindungen sind bis auf Ausnahmen oxidations- und hydrolyseempfindlich. Alle Reaktionen und analytischen Untersuchungen der metallorganischen Verbindungen wurden deshalb unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in standardisierten Glasapparaturen (Schlenktechnik) bzw. in der Glovebox in einer Inertgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren vorgetrocknet und argongesättigt, über Natriumtetraethylaluminat absolutiert (außer halogenierte Lösungsmittel) und vor Gebrauch frisch destilliert.

Zur Darstellung von Verbindungen, die in dieser Arbeit nicht näher beschrieben werden, sind die entsprechenden Literaturstellen angegeben. Käuflich erworben wurden: Bis(trimethylsilyl)acetylen, *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan), Cyclopentadienylnatrium (2.0 M in THF), Magnesium, Methylamin, Neomenthol, Titantetrachlorid, *p*-Toluolsulfonsäurechlorid, Trifluoressigsäureanhydrid (alle Sigma-Aldrich), Zirconiumtetrachlorid, Hafniumtetrachlorid (beide MCAT – Metallocene Catalysts & Life Science Technologies, Konstanz).

4.2 Analytische Methoden

4.2.1 Elementaranalyse

Die Proben für die Elementaranalyse wurden in der Glovebox präpariert und anschließend auf einem C/H/N/S-Analysator 932 (Leco) vermessen. Zu einigen der Proben wurde V₂O₅ beigemischt, um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten. Die Angabe der Ergebnisse der Elementaranalysen erfolgt in Prozent.

4.2.2 IR-Spektroskopie

KBr-Presslinge bzw. Nujolverreibungen der zu analysierenden Substanzen wurden in der Glovebox angefertigt und anschließend auf einem Spektrometer des Typs Magna-IR-Serie 550 (Nicolet) vermessen.

4.2.3 CD-Spektroskopie

Die CD-Spektren wurden in Schutzgas-Küvetten auf einem Spektropolarimetermeter des Typs JASCO J-710 vermessen.

4.2.4 Massenspektroskopie

Genutzt wurde ein Massenspektrometer des Typs Finnigan MAT 95-XP (Thermo Electron). Proben der zu analysierenden Substanz wurden in der Glovebox abgefüllt. Die Messungen erfolgten sowohl im EI- (70 eV) als auch im CI-Modus (Isobutan als CI-Gas).

4.2.5 NMR-Spektroskopie

Proben der zu untersuchenden Substanzen wurden auf Spektrometern des Typs AV 300 bzw. AV 400 (Bruker) vermessen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm bezogen auf das verwendete Lösungsmittel als internem Standard. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden über Natriumtetraethylaluminat unter Argon absolutiert (außer halogenhaltige Lösungsmittel) und vor Gebrauch destilliert. Die Signallagen konnten nicht immer für alle Verbindungen aufgrund von Überlagerungen exakt lokalisiert werden, diese wurden dann durch geeignete Experimente bestimmt.

4.2.6 Röntgenkristallstrukturanalyse

Einkristalle der zu untersuchenden Verbindungen wurden auf einem Diffraktometer des Typs STOE IPDS II mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung vermessen. Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS 97⁷⁶ bzw. SIR 2004⁷⁷), die Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 (SHELXL 97), Strukturdarstellung mit DIAMOND⁷⁸. Für die Verbindungen **4-Hf**, **5**, **8**, **10-Ti**, und **10-Hf** wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die absolute

Konfiguration der röntgenographisch charakterisierten Verbindungen konnte durch Verfeinerung des Flack-Parameters bestimmt werden.

4.2.7 Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte

Die Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte erfolgte in unter Argon abgeschmolzenen Kapillaren mit einer Büchi 535-Schmelzpunktapparatur.

4.3 Synthesen

4.3.1 [*i*-Bu₂Al(THF)₂][B(C₆F₅)₄] (3)

Das Tritylboranat [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (0.200 g, 0.217 mmol) wird in ca. 10 ml THF aufgenommen, wobei eine gelb-braune Lösung erhalten wird. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren eine Diisobutylaluminiumhydridlösung (0.22 ml, 0.220 mmol, c = 1 M in Toluol). Es erfolgt eine rasche Entfärbung und es wird eine klar gelbe Lösung erhalten. Die Lösung wird über Nacht gerührt, dann erfolgt die Zugabe von ca. 20 ml *n*-Hexan. Die Lösung trübt sich ein und ein feiner weißer Niederschlag fällt aus. Nach Absetzen des Niederschlags wird die Lösung filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum stark eingeeengt und anschließend in etwas *n*-Hexan aufgenommen. Bei der Lagerung bei -78°C erhält man farblose Kristalle. C₄₀H₃₄AlBF₂₀O₂ (964.46 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.090 g (mmol, 43 %).

Schmp.: 155 °C (Zers).

EA: ber.: C 49.81, H 3.55; gef.: C 45.0, H 5.24.

NMR: (298 K, C₆D₆)

¹H: δ = -0.30 (d, 4H, CH₂), 0.84 (d, 12H, CH₃), 1.29 (m, 4H, THF-CH₂), 1.58 (m, 2H, CH), 3.34 (m, 4H, THF-CH₂O).

¹³C: δ = 23.0 (CH₂), 25.2 (THF-CH₂), 27.8 (CH₃), 32.0 (CH), 71.6 (THF-CH₂O).

¹⁹F: δ = -131.9 (d, *o*-F, 2F), -161.9 (t, *p*-F, 1F), -166.1 (m, *m*-F, 2F).

MS: *m/z* 964 [M]⁺.

4.3.2 (η^5 -Menthyl-C₅H₄)₂HfCl₂ (4-Hf)

Der freie Ligand $\{(1R,2S,5R)\text{-}5\text{-Methyl-2-[prop-2-yl]-cyclohex-1-yl}\}$ cyclopentadien (5.197 g, 25.4 mmol) wird in ca. 10 ml Toluol aufgenommen, anschließend wird *n*-Butyllithium (16.7 ml, 26.7 mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) zu dieser Lösung bei 0-5 °C gegeben. Dabei ist eine Gelbfärbung der Lösung zu beobachten. Diese Lösung wird nun zu einer weißen Suspension von HfCl₄ (3.974 g, 12.4 mmol) in ca. 20 ml Toluol bei 0 °C unter Rühren zugetropft. Man lässt die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt anschließend noch für 16 Stunden. Zum Beenden der Reaktion wird destilliertes Wasser (2.2 ml, 124.5 mmol) dazugeben. Es bildet sich ein feiner weißer Niederschlag, von diesem Niederschlag wird abfiltriert. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingeeengt und durch anschließende Umkristallisation aus Toluol kann das Produkt in Form feiner, farbloser Kristalle erhalten werden. C₃₀H₄₆HfCl₂ (656.08 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 4.131 g (6.296 mmol, 51%).

Schmp.: 250 °C.

EA: ber.: C 54.92, H 7.07; gef.: C 53.62, H 7.064.

NMR: (298 K, CDCl₃)

¹H: δ = 0.77-1.88 (m, 36H, Menthyl), 2.66 (q, 2H, Menthyl), 6.0 (dd, 4H, Cp), 6.24 (d, 2H, Cp), 6.47 (d, 2H, Cp).

¹³C: δ = 15.5, 21.6, 22.8, 24.6, 27.3, 32.6, 35.2, 41.1, 41.4, 50.8 (Menthyl), 104.6, 112.5, 114.3, 118.6, 137.9 (Cp).

MS: m/z 656 [M]⁺, 620 [M-Cl]⁺, 453 [M-Ligand]⁺, 204 [Ligand]⁺.

4.3.3 [η^5 -Menthyl-C₅H₄)₂Ti(μ -Cl)]₂ (5)

Es werden (η^5 -Menthyl-C₅H₄)₂TiCl₂ (0.323 g, 0.62 mmol) und fein geraspelttes Magnesium (0.009 g, 0.375 mmol) bei 60 °C in 15 ml THF gerührt. Dabei ändert sich die Farbe von rot zu violett. Nach fünf Tagen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand wird dreimal mit Hexan bei 40 °C extrahiert. Nach Aufkonzentration des Extrakts im Vakuum wird dieser bei -30 °C belassen, das Produkt fällt dann in Form blaugrüner Kristalle an. C₆₀H₉₂Ti₂Cl₂ (982.03 g mol⁻¹).

Ausbeute: 0.120 g (0.122 mmol, 39%).

Schmp.: 178-179 °C (Zers.).

EA: ber.: C 73.38, H 9.65; gef. C 72.99; H 9.25.

MS: m/z (EI): 490 $[(\eta^5\text{-Menthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}]^+$.

4.3.4 $(\eta^5\text{-Menthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (6-Ti)

Es werden 0.617 g (1.174 mmol) $(\eta^5\text{-Menthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$ und 0.031 g (1.275 mmol) Magnesiumspäne in 15 ml THF aufgenommen. Anschließend erfolgt die Zugabe von 0.17 ml (1.174 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen. Die Lösung wird zwei Stunden bei 50 °C und anschließend noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ist eine Farbveränderung von rot nach grün zu beobachten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und man erhält einen Rückstand, der zweimal mit *n*-Hexan extrahiert wird. Das Belassen der Extraktionslösung bei -78 °C führt zur Kristallisation des Produkts in Form feiner, gelber Prismen. $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{Si}_2\text{Ti}$ (624.95 g mol⁻¹).

Ausbeute: 0.685 g (1.096 mmol, 93%).

Schmp.: 154-155 °C (Zers.).

EA: ber.: C 73.03, H 10.32; gef.: C 73.09, H 10.13.

IR: 1658 cm⁻¹ (C≡C).

NMR: (298 K, C₆D₆)

¹H: $\delta = -1.42$ (dq, 2H, ³J=12.5 Hz, 6-H_{eq}), -0.09 (s, 18H, SiMe₃), 0.03 (q, 2H, ²J³J_{ax}≈12 Hz, 6-H_{ax}), 0.62 (d, 6H, ³J=6.5 Hz, CH₃-Menthyl), 1.06 (d, 6H, ³J=7.0 Hz, CH₃-Menthyl), 1.19 (d, 6H, ³J=6.9 Hz, CH₃-Menthyl), 0.75 (dq, 2H, ²J³J_{ax}≈12 Hz, 3/4-H_{ax}), 0.95 (2H, 5-H_{ax}), 1.01 (dq, 2H, ²J³J_{ax}≈13 Hz, 3/4-H_{ax}), 1.31 (tm, 2H, ³J=11/12 Hz, 2-H_{ax}), 1.58 (dm, 2H, ²J=12.2 Hz, 3/4-

H_{eq}),

1.68 (dm, 2H, ²J=13 Hz, 3/4-H_{eq}), 2.41 (ddd, 2H, ³J=12/11/3 Hz, 1-H_{ax}), 2.80 (dsept, 2H, ³J=6.8/2.7 Hz, 8-H), 5.15, 7.87 (2 dt, je 2H, α-C₅H₄), 5.47, 7.42 (2 dt, je 2H, β-C₅H₄).

¹³C: $\delta = 1.1$ (SiMe₃), 16.2, 22.0, 22.3 (3 CH₃), 25.1 (C3), 28.2 (C8), 32.5 (C5), 35.2 (C4), 41.1 (C6), 42.1 (C1), 51.1 (C2), 108.9, 112.5, 115.2, 126.0 (4 CH, Cp), 137.1 (C_q, Cp), 242.2 (C≡C).

MS: m/z (EI): 624 [M]⁺, 454 [M-Alkin]⁺, 170 [Alkin]⁺.

4.3.5 (η^5 -Menthyl- C_5H_4) $_2$ Zr(η^2 -Me $_3$ SiC $_2$ SiMe $_3$) (6-Zr)

Es werden 1.000 g (1.758 mmol) (η^5 -Menthyl- C_5H_4) $_2$ ZrCl $_2$ und 0.047 g (1.934 mmol) Magnesiumspäne in 15 ml THF aufgenommen. Anschließend erfolgt die Zugabe von 0.40 ml (1.758 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen. Die Lösung wird bei 50 °C gerührt bis eine Farbänderung von farblos zu grün beobachtet werden kann. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand wird zweimal mit 20 ml *n*-Hexan extrahiert. Nach Einengen des Extrakts kann das Produkt bei -78 °C in Form feiner, blaugrüner Prismen kristallisiert werden. C $_{38}$ H $_{64}$ Si $_2$ Zr (668.31 g mol $^{-1}$).

Ausbeute: 0.818 g (1.224 mmol, 70%).

Schmp.: 158-159 °C (Zers.).

EA: ber.: C 68.29, H 9.65; gef.: C 68.21, H 9.55.

IR: 1565 cm $^{-1}$ (C \equiv C).

NMR: (298 K, Toluol- d_8)

1 H: δ = -0.89 (dq, 2H, $^2J=12$ Hz, 6-H $_{eq}$), 0.07 (s, 18H, SiMe $_3$), 0.41 (q, 2H, $^2J\approx^3J\approx 12$ Hz, 6-H $_{ax}$), 0.72 (d, 6H, $^3J=6.4$ Hz, 7-H), 0.79 (q, 2H, 4-H $_{ax}$), 0.87 (d, 6H, $^3J=7.2$ Hz, 10-H), 0.89 (d, 6H, $^3J=6.8$ Hz, 9-H), 0.93 (q, 2H, 3-H $_{ax}$), 1.13 (t, 2H, 2-H $_{ax}$), 1.14 (t, 2H, 5-H $_{ax}$), 1.56 (m, 4H, 3-H $_{eq}$ and 4-H $_{eq}$), 2.08 (dsept, 2H, $^3J=7/2.7$ Hz, 8-H), 2.39 (ddd, 2H, $^3J=12/11/3$ Hz, 1-H $_{ax}$), 5.35, 5.59, 6.61, 6.65 (4 dt, je 2H, C $_5$ H $_4$; Zuordnung entsprechend der X-ray-Nummerierung 6-H, 5-H, 4-H, 3-H).

13 C: δ = 1.6 (SiMe $_3$), 16.0 (C9), 21.7 (C10), 22.3 (C7), 25.1 (C3), 28.0 (C8), 32.6 (C5), 35.4 (C4), 40.2 (C6), 41.9 (C1), 50.6 (C2), 104.0, 106.3, 110.1, 118.3, 134.9 (C $_5$ H $_4$; Zuordnung entsprechend der X-ray-Nummerierung C6, C4, C5, C3, C2), 245.6 (C \equiv C).

29 Si: δ -11.4.

MS: m/z (EI): 667 [M] $^+$, 170 [Alkin] $^+$.

4.3.6 (η^5 -Menthyl- C_5H_4) $_2$ Zr(-CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ -) (7)

Es werden 0.155 g (0.232 mmol) (η^5 -Menthyl- C_5H_4) $_2$ Zr(Me $_3$ SiC $_2$ SiMe $_3$) abgewogen und in 15 ml Toluol (thiophenfrei) gelöst. Die Argonatmosphäre wird durch Ethylen ersetzt und anschließend wird diese dunkelgrüne Lösung auf 40 °C erwärmt. Man beobachtet eine

sofortige Farbänderung von dunkelgrün über hellgrün nach gelb. Man lässt die Lösung noch nachrühren bis keine Farbänderung mehr sichtbar ist. Das Lösungsmittel wird vorsichtig abkondensiert, wobei eine Farbveränderung nach grün erfolgt. Der Niederschlag wird in wenig *n*-Pentan aufgenommen und unter Ethylen-Atmosphäre zum Kristallisieren bei -30 °C aufbewahrt. Nach ca. 24 Stunden erhält man gelbe Kristalle, die durch Filtration isoliert werden können. C₃₄H₅₄Zr (554.02 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.118 g (0.213 mmol, 92% bestimmt durch NMR).

Schmp.: 115 °C.

EA: ber.: C 73.71, H 9.82; gef.: C 53.9, H 8.19. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit konnten keine genaueren Werte erhalten werden.

NMR: (294 K, Toluol-*d*₈, Überschuss Ethylen)

¹H: δ = 0.56 (m, 4H, 6-H), 0.76 (d, 6H, ³J=6.5 Hz, 7-H), 0.78 (2H, 4-H_{ax}), 0.82 (d, 6H, ³J=7.0 Hz, 10-H), 0.85 (2H, ZrCH), 0.86 (d, 6H, ³J=7.1 Hz, 9-H), 0.95 (m, 2H, 3-H_{ax}), 0.98 (m, 2H, 2-H_{ax}), 1.12 (m, 2H, 5-H_{ax}), 1.29 (m, 2H, ZrCH), 1.58 (m, 2H, 3-H_{eq}), 1.61 (m, 2H, 4-H_{eq}), 1.83 (dsept, 2H, ³J=7/2 Hz, 8-H), 1.92 (m, 2H, ZrCCH), 2.06 (m, 2H, ZrCCH), 2.41 (m, 2H, 1-H_{ax}), 5.12, 5.40, 6.41, 6.71 (4 dt, je 2H, C₅H₄; Zuordnung entsprechend der X-ray-Nummerierung: 5-H, 6-H, 7-H, 8-H).

¹³C: δ = 15.9 (C9), 21.9 (C10), 22.8 (C7), 25.1 (C3), 27.8 (C8), 30.1 (ZrCC), 33.0 (C5), 35.5 (C4), 41.8 (C1), 41.9 (ZrC), 42.8 (C6), 51.5 (C2), 102.4, 106.1, 114.4, 115.8, 133.7 (C₅H₄; Zuordnung entsprechend der X-ray-Nummerierung: C5, C6, C7, C8, C9).

MS: *m/z* 552 [M]⁺.

4.3.7 (η⁵-Menthyl-C₅H₄)₂Zr{-C(SiMe₃)=C(SiMe₃)-C(O)O-} (8)

Es werden 0.40 g (0.599 mmol) (η⁵-Menthyl-C₅H₄)₂Zr(Me₃SiC₂SiMe₃) in ca. 10 ml Hexan gelöst und anschließend filtriert. Es wird die Ar-Atmosphäre entfernt, bevor das CO₂, welches zuvor einen Trockenturm mit P₄O₁₀ durchströmt, eingeleitet wird. An der Diffusionsgrenzschicht fällt das Produkt in Form feiner gelber Prismen aus. Nach Filtration werden die Kristalle bei -78°C mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. C₃₉H₆₄O₂Si₂Zr (712.32 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.277 g (0.389 mmol, 65%).

Schmp.: 160-161 °C (Zers.).

EA: ber.: C 65.76, H 9.06; gef.: C 65.89, H 9.09.

IR: 1639 cm⁻¹ (C=O).

NMR: (298 K, Toluol-*d*₈)

¹H: δ = 0.13, 0.27 (s, SiMe₃, 18H), 0.44-2.16 (m, Menthyl, 36H), 2.72 (m, Menthyl, 2H), 5.45, 5.66, 5.71, 5.85, 5.97, 6.16, (m, Cp, 8H).

¹³C: δ = 1.0, 2.5 (SiMe₃), 15.7 (C₉), 21.8 (C₁₀), 23.0 (C₇), 25.2 (C₃), 27.6 (C₈), 33.5 (C₅), 35.7 (C₄), 41.7 (C₁), 42.7 (C₆), 51.2 (C₂), 103.9, 104.3, 110.5, 111.0, 112.0, 112.3, 112.9, 135.0, 136.3 (C₅H₄), 140.3 (C=O), 165.9 (ZrCC), 249.7 (ZrCC).

MS: *m/z* (EI) 667 [M-CO₂]⁺.

4.3.8 (η⁵-8-Phenylmenthyl-C₅H₄)₂ZrCl₂ (9-Zr)

Der freie Ligand {(1*R*,2*R*,5*R*)-5-Methyl-2-[2-phenyl-prop-2-yl]-cyclohex-1-yl}cyclopentadien (6.420 g, 22.9 mmol) wird in ca. 20 ml THF gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe von 15.02 ml *n*-Butyllithium (24.0 mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) zu dieser Lösung bei 0-5 °C, wobei sich die Lösung rot färbt. Diese Lösung wird zu einer weißen Suspension von ZrCl₄ (2.667 g, 11.4 mmol) in ca. 20 ml THF bei 0 °C unter Rühren zugetropft. Man lässt die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt anschließend noch weitere 16 Stunden. Zum Beenden der Reaktion wird destilliertes Wasser (4.1 ml, 227.8 mmol) dazugeben. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abkondensiert und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Nach Einengen auf die Hälfte des Lösungsmittelvolumens bilden sich bei -78 °C farblose Kristalle. C₄₂H₅₄ZrCl₂ (721.01 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 1.998 g (2.771 mmol, 24%).

Schmp.: 211 °C (Zers.).

EA: ber.: C 69.96, H 7.55; gef.: C 68.96, H 7.76.

NMR: (298 K, CDCl₃)

¹H: δ = 0.87-1.87 (m, 34H, Menthyl), 2.63 (t, 2H, Menthyl), 5.58 (dd, 2H, Cp), 5.98 (m, 2H, Cp), 6.08 (dd, 2H, Cp), 6.16 (dd, 2H, Cp), 6.96-7.12 (m, 10H, Phenyl).

^{13}C : $\delta = 22.5, 24.9, 28.2, 29.1, 32.6, 35.6, 40.8, 41.1, 44.8, 54.1$ (C Menthyl),
105.9, 116.4, 117.9, 118.1 (Cp), 124.6, 125.4, 126.1, 127.7, 127.9 (Phenyl),
139.5 (C_{ipso} Cp), 151.6 (C_{ipso} Phenyl).

MS: m/z 720 $[\text{M}]^+$, 682 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

4.3.9 (η^5 -Menthyl- C_5H_4) $_2\text{TiF}_2$ (10-Ti)

Es werden 0.304 g (0.579 mmol) (η^5 -Menthyl- C_5H_4) $_2\text{TiCl}_2$ und 0.275 g (1.504 mmol) Trimethylzinnfluorid⁷⁹ zusammengegeben und anschließend in 15 ml Dichlormethan gelöst, wobei eine kräftig rotgefärbte Lösung entsteht. Die Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei kann ein Farbumschlag von rot nach gelb beobachtet werden. Die Lösung wird bei -78 °C filtriert, dabei fällt das Produkt als gelber, feinkristalliner Niederschlag an, welcher im Vakuum getrocknet wird. $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{TiF}_2$ (492.55 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ausbeute: 0.133 g (0.229 mmol, 75%).

Schmp.: 261 °C (Zers.).

EA: ber.: C 73.15, H 9.41; gef.: C 72.42, H 9.642.

NMR: (298 K, CD_2Cl_2)

^1H : $\delta = 0.72$ -1.93 (m, 36H, Menthyl), 2.44 (m, 2H, Menthyl), 6.23 (s, 2H, Cp),
6.28 (s, 2H, Cp), 6.29 (q, 2H, Cp), 6.40 (s, 2H, Cp).

^{13}C : $\delta = 15.6, 21.7, 22.9, 25.0, 27.6, 33.0, 35.6, 40.5, 41.1, 50.4$ (Menthyl),
109.3, 116.2, 117.3, 120.6, 139.9 (Cp).

^{19}F : $\delta = 70.1$.

MS: m/z 492 $[\text{M}]^+$, 473 $[\text{M}-\text{F}]^+$.

4.3.10 (η^5 -Menthyl- C_5H_4) $_2\text{ZrF}_2$ (10-Zr)

Es werden 0.500 g (0.879 mmol) (η^5 -Menthyl- C_5H_4) $_2\text{ZrCl}_2$ und 0.418 g (2.287 mmol) Trimethylzinnfluorid zusammengegeben und anschließend in 15 ml Dichlormethan gelöst, wobei eine hellgelbe Lösung entsteht, die zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Diese Lösung wird bei RT filtriert und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das farblose Produkt kann aus Toluol umkristallisiert werden. $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{ZrF}_2$ (535.91 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ausbeute: 0.115 g (0.214 mmol, 43%).

Schmp.: 242 °C.

EA: ber.: C 67.24, H 8.65; gef.: C 67.13, H 8.55.

NMR: (298 K, CD₂Cl₂)

¹H: δ = 0.73-1.92 (m, 36H, Menthyl), 2.45 (m, 2H, Menthyl), 5.97 (q, 2H, Cp),
6.24 (m, 4H, Cp), 6.37 (q, 2H, Cp).

¹³C: δ = 15.7, 21.7, 22.9, 25.1, 27.6, 33.3, 35.6, 41.0, 41.4, 50.8 (Menthyl),
108.3, 113.3, 114.6, 115.9, 139.8 (Cp).

¹⁹F: δ = 20.5.

MS: *m/z* 534 [M]⁺, 515 [M-F]⁺.

4.3.11 (η⁵-Menthyl-C₅H₄)₂HfF₂ (10-Hf)

Es werden 0.328 g (0.50 mmol) (η⁵-Menthyl-C₅H₄)₂HfCl₂ und 0.238 g (1.30 mmol) Trimethylzinnfluorid zusammengegeben und anschließend in 15 ml Dichlormethan gelöst, wobei eine hellgelbe Lösung entsteht. Diese Lösung wird zwei Stunden bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und anschließend wird der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Durch Abdampfen des Lösungsmittels fällt das Produkt in Form farbloser Kristalle aus. C₃₀H₄₆HfF₂ (623.18 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.130 g (0.209 mmol, 42%).

Schmp.: 246 °C.

EA: ber.: C 57.82, H 7.44; gef.: C 57.67, H 7.48.

NMR: (298 K, CD₂Cl₂)

¹H: δ = 0.64-1.94 (m, 36H, Menthyl), 2.45 (m, 2H, Menthyl), 5.90 (q, 2H, Cp),
6.16 (m, 4H, Cp), 6.29 (q, 2H, Cp).

¹³C: δ = 15.6, 21.7, 22.9, 25.0, 27.6, 33.2, 35.6, 40.9, 41.3, 50.9 (Menthyl),
107.0, 111.8, 113.0, 115.1, 138.3 (Cp).

¹⁹F: δ = -22.4.

MS: *m/z* 624 [M]⁺, 605 [M-F]⁺.

4.3.12 Allgemeine Methode zur katalytischen Hydrosilylierung von Iminen

Die Versuche werden in ähnlicher Weise zum Buchwald-System durchgeführt.^{11e} Es werden 0.025 mmol des jeweiligen Titanocendifluorid in 2 ml THF aufgenommen. Anschließend erfolgt die Zugabe von Phenylsilan (0.45 ml, 3.75 mmol), Pyrrolidin (8 μ l, 0.1 mmol) und Methanol (4 μ l, 0.1 mmol) in der angegebenen Reihenfolge. Die Mischung wird bei Raumtemperatur gerührt und innerhalb von 30 bis 60 Minuten erfolgt ein Farbumschlag von gelb nach grün. Erst dann erfolgt die Zugabe des Imins⁸⁰ (2.5 mmol) und es wird für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung der Reaktionslösung wird mit 20 ml Diethylether verdünnt, bevor diese vorsichtig mit 10 ml einer 1 M Salzsäurelösung unter Rühren versetzt wird. Zur vollständigen Beendigung der Reaktion wird die Mischung noch 30 Minuten gerührt. Anschließend wird eine 3 M Natriumhydroxidlösung hinzugegeben bis Neutralisation erreicht ist. Das Produkt wird mit Diethylether extrahiert (3 x 20 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, bevor im Vakuum das Lösungsmittel entfernt wird und die Produkte erhalten werden (81-92% Ausbeute, 7-37% ee). Zur Analyse der Produkte mittels Gaschromatographie werden diese im Anschluss mit Trifluoressigsäureanhydrid derivatisiert.⁸¹

4.3.13 Allgemeine Darstellungsmethode der Imine

In einen Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler mit Druckausgleich und Tropftrichter werden bei -30 °C 30 ml (0.676 mol) gasförmiges Methylamin einkondensiert. Die Zugabe des Ketons (0.169 mol) erfolgt als Lösung in ca. 70-80 ml Diethylether über den Tropftrichter und anschließend wird dieser sorgfältig mit Diethylether gespült, um Restbestände des Ketons zu vermeiden. Das TiCl₄ (0.085 mol) wird als Lösung in 80 ml *n*-Hexan bei -30 °C über einen Zeitraum von 1.5 h dazugetropft. Nach vollendeter Zugabe der Reagenzien wird die Mischung für weitere 30 min bei -30 °C und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der erhaltene Rückstand wird durch Filtration abgetrennt, das Lösungsmittel wird vom Filtrat im Vakuum entfernt. Die anschließende Vakuumdestillation des Rohprodukts ergibt die Imine in Ausbeuten von 57-59 %.

4.3.14 Polymerisation von Ethylen mit MAO als Co-Katalysator

In einem Schlenkgefäß wird die zu testende Verbindung (**4-Zr**, **9-Zr**, **10-Zr**, 0.042 mmol) und Methylalumoxan (200 äq., w = 10 % in Toluol) in 20 ml Toluol gelöst. Die gelbliche

Lösung wird auf 40 °C erwärmt und die Argonatmosphäre wird im Vakuum entfernt, anschließend wird das Schlenkgefäß mit Ethylen (1.1 bar) geflutet. Die sofort einsetzende Polymerisation ist an der Bildung von Schlieren und fadenförmigem Polymer zu erkennen. Nach fünf Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von 5 ml Isopropanol abgebrochen. Zur Aufarbeitung wird die Lösung zu einer Mischung aus Ethanol, destilliertem Wasser und konzentrierter HCl (100 ml/100 ml/25 ml) gegeben und für 10 min gerührt. Dieses Gemisch wird durch einen Papierfilter filtriert, der Niederschlag wird mit Aceton gewaschen und bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet.

	Ausbeute Polymer [g]	Aktivität [kg Polymer·mol ⁻¹ ·bar ⁻¹ ·h ⁻¹]
4-Zr	1.407	402
9-Zr	0.501	130
10-Zr	0.632	164

4.3.15 Polymerisation von Ethylen mit *i*-Bu₂AlH als Co-Katalysator

In einem Schlenkgefäß wird die zu testende Verbindung (**4-Zr**, **9-Zr**, **10-Zr**, 0.042 mmol) und Diisobutylaluminiumhydrid (200 äq., c = 1 M in Toluol) in 20 ml Toluol gelöst, dazu werden 5 äq. Wasser gegeben. Die gelbliche Lösung wird auf 40 °C erwärmt und die Argonatmosphäre wird im Vakuum entfernt, anschließend wird das Schlenkgefäß mit Ethylen (1.1 bar) geflutet. Nach fünfzehn Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von 5 ml Isopropanol abgebrochen. Zur Aufarbeitung wird die Lösung zu einer Mischung aus Ethanol, destilliertem Wasser und konzentrierter HCl (100 ml/100 ml/25 ml) gegeben und für 10 min gerührt. Dieses Gemisch wird durch einen Papierfilter filtriert, der Niederschlag wird mit Aceton gewaschen und bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet.

	Ausbeute Polymer [g]	Aktivität [kg Polymer·mol ⁻¹ ·bar ⁻¹ ·h ⁻¹]
4-Zr	0.137	12
9-Zr	0	0
10-Zr	0.659	57

5 Literaturverzeichnis

- [1] M. Röper, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 126.
- [2] M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 1 and 2, 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [3] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- [4] C. Elschenbroich, *Organometallicchemie*, 6. Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [5] A. Togni, R. Halterman, *Metallocenes: Synthesis Reactivity Applications*, Vol. 1 and 2, Wiley-VCH, Weinheim/New York, **2004**.
- [6] J. B. Thomson, *Tetrahedron Lett.* **1959**, *1*, 26.
- [7] R. Riemschneider, K. Petzold, *Z. Naturforsch. B* **1960**, *15B*, 627.
- [8] J. Tirouflet, A. Dormond, J.-C. Leblanc, F. Le Moigne, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 257.
- [9] R. L. Halterman, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 965; und darin zitierte Literatur.
- [10] I. Marek, *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [11] (a) R. B. Grossman, R. A. Doyle, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1991**, *1991*, 1501. (b) C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7562. (c) C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8952. (d) M. B. Carter, B. Schiott, A. Gutierrez, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11667. (e) X. Verdaguer, U. E. W. Lange, M. T. Reding, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6784. (f) X. Verdaguer, M. C. Hansen, S. C. Berk, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8522.
- [12] J. A. Smith, J. von Seyerl, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 175.
- [13] (a) S. Becke, U. Rosenthal (BAYER AG), DE 199 32 409 A1 (18.01.**2001**). (b) S. Becke, U. Rosenthal (BAYER AG), US 6,303,718 B1 (16.10.**2001**). (c) S. Becke, U. Rosenthal, W. Baumann, P. Arndt, A. Spannenberg (BAYER AG), DE 100 53 486 A1 (08.05.**2002**).

-
- [14] (a) A. Spannenberg, P. Arndt, W. Baumann, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, S. Becke, T. Weiß, *Organometallics* **2004**, *23*, 3819. (b) U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2007**, *261*, 184. (c) V. V. Burlakov, M. A. Bach, M. Klahn, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Macromol. Symp.* **2006**, *236*, 48.
- [15] (a) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. B. Shur, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *24*, 4739. (b) I. M. Piglosiewicz, S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *5*, 938. (c) U. Jäger-Fiedler, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *14*, 2842.
- [16] P. Arndt, U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4301; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 4195.
- [17] K. C. Bhowmick, N. N. Joshi, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1901; und darin zitierte Literatur.
- [18] H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429.
- [19] E. Cesarotti, H. B. Kagan, R. Goddard, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, 297.
- [20] E. Cesarotti, R. Ugo, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 842; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 779.
- [21] A. Gansäuer, S. Narayan, N. Schiffer-Ndene, H. Bluhm, J. E. Oltra, J. M. Cuerva, A. Rosales, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2327.
- [22] (a) K. Daasbjerg, H. Svith, S. Grimme, M. Gerenkamp, C. Mück-Lichtenfeld, A. Gansäuer, A. Barchuk, F. Keller, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 2041. (b) A. Gansäuer, C.-A. Fan, F. Keller, J. Keil, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3484. (c) A. Gansäuer, A. Barchuk, F. Keller, M. Schmitt, S. Grimme, M. Gerenkamp, C. Mück-Lichtenfeld, K. Daasbjerg, H. Svith, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1359.
- [23] R. L. Halterman, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **1988**, *7*, 883.
- [24] (a) R. N. Perutz, *Science* **2008**, *321*, 1168. (b) G. Meier, T. Braun, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 1546.

-
- [25] (a) N. Etkin, D. W. Stephan, *Organometallics* **1998**, *17*, 763. (b) S. M. Baldwin, J. E. Bercaw, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17423.
- [26] J. Vela, J. M. Smith, Y. Yu, N. A. Ketterer, C. J. Flaschenriem, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7857.
- [27] (a) V. J. Scott, R. Celenligil-Cetin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2852. (b) C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188.
- [28] R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676.
- [29] W. Gu, M. R. Haneline, C. Douvris, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11203.
- [30] (a) O. Mo, M. Yanez, M. Eckert-Maksic, Z. B. Maksic, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A.* **2005**, *109*, 4359. (b) J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter in *Anorganische Chemie*; de Gruyter: Berlin, New York 2003; 3. Aufl., pp 1155.
- [31] W. Uhl, J. Wagner, D. Fenske, G. Baum, *Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, *612*, 25.
- [32] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 83.
- [33] C. Lefeber, *Dissertation*, Universität Rostock, **1996**.
- [34] (a) J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307. (b) L. F. Veiros, *Organometallics* **2000**, *19*, 5549.
- [35] (a) T. Beweries, U. Jäger-Fiedler, M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 3000. (b) D. Thomas, N. Peulecke, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1495.
- [36] M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. Sabat, A. L. Rheingold, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10212.
- [37] Chemical Abstracts Service Software-Anwendung der American Chemical Society, Version SciFinder® **2007**.
- [38] A. F. Hollemann, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie / Hollemann-Wiberg*, de Gruyter; Berlin, New York; **1985**, 1060.
- [39] A. Gansäuer, H. Bluhm, M. Pierobon, M. Keller, *Organometallics* **2001**, *20*, 914.
- [40] J. A. Ewan, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6544.
- [41] E. D. Jemmis, S. Roy, V.V. Burlakov, H. Jiao, M. Klahn, S. Hansen, U. Rosenthal, eingereicht.

-
- [42] L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9003.
- [43] H. D. Flack, *Acta Crystallogr.* **1983**, *A39*, 876.
- [44] (a) U. Jäger-Fiedler, *Dissertation*, Universität Rostock, **2006**. (b) Persönliche Mitteilung C. Marschner.
- [45] (a) K. Mach, V. Varga, G. Schmid, J. Hiller, U. Thewalt, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1996**, *61*, 1285. (b) G. Schmid, U. Thewalt, P. Sedmera, V. Hanus, K. Mach, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1998**, *63*, 636. (c) E. Baum, E. Matern, J. Pikies, A. Robaszkiewicz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1090. (d) F. Lacroix, C. E. Plecnik, S. Liu, F.-U. Liu, E. A. Meyers, S. G. Shore, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 69. (e) R. Jungst, D. Sekutowski, J. Davis, M. Luly, G. Stucky, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1645.
- [46] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884 und darin zitierte Literatur.
- [47] (a) E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829. (b) C. Denhez, S. Médéjan, F. Hélion, J.-L. Namy, J.-L. Vasse, J. Szymoniak, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2945. (c) P. J. Chirik, *Dalton Trans.* **2007**, 16 und darin zitierte Literatur. (d) D. Pun, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6047.
- [48] T. Beweries, *Dissertation*, Universität Rostock, **2008**.
- [49] (a) C. Lefeber, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, H. Görls, U. Rosenthal, *Organometallics* **1996**, *15*, 3486. (b) N. Peulecke, C. Lefeber, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 959.
- [50] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.
- [51] T. Beweries, M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 241.
- [52] V. B. Shur, V. V. Burlakov, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, 77.
- [53] (a) J. W. McDonald, J. L. Corbin, W. E. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1970. (b) J. J. Eisch, P. O. Otieno, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3269.
- [54] (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 2398. (c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785. (d) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299. (e) T. H. Dunning Jr., P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, H. F. Schaefer III. (Ed), Plenum; New York, **1976**. (f) Für

- Polarisierungsfunktion: S. Huzinaga, J. Anzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki, H., *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [55] P. von Ragué Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- [56] (a) M. J. S. Dewar, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1625. (b) M. J. S. Dewar, M. L. McKee, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 1431. (c) M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 699. (d) D. Cremer, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3800.
- [57] J. A. N. F. Gomes, R. B. Mallion, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1349.
- [58] W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1816; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 1782.
- [59] R. D. Köhn, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 245.
- [60] (a) P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 80. (b) E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99.
- [61] R. M. Manyik, W. E. Walker, T. P. Wilson, *J. Catal.* **1977**, *47*, 197.
- [62] J. R. Briggs, *Chem. Commun.* **1989**, *11*, 674.
- [63] (a) S. Mansel, D. Thomas, C. Lefebvre, D. Heller, R. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal, *Organometallics* **1997**, *16*, 2886. (b) T. Takahashi, R. Fischer, Z. Xi, K. Nakajima, *Chemistry Letters* **1996**, 357. (c) P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, W. Porzio, M. Zocchi, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3590.
- [64] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle - Physikalische Organische Chemie*, Bd. 2 (Ed.: M. Klessinger), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1987**.
- [65] (a) P.-M. Pellny, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, *325*, 910. (b) U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Organometallics* **1993**, *12*, 5016.
- [66] E. J. Corey, H. E. Ensley, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6908.
- [67] (a) A. Gansäuer, T. Lauterbach, H. Bluhm, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3112. (b) A. Gansäuer, H. Bluhm, M. Pierobon, M. Keller, *Organometallics* **2001**, *20*, 914.
- [68] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885.
- [69] (a) A. Herzog, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemeyer, F. Pauer, *Organometallics* **1994**, *13*, 1251. (b) E. F. Murphy, R. Murugavel, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3425.

-
- [70] E. Krause, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1918**, *51*, 1447.
- [71] D. Ulbrich, M. Vollmer, *Nachrichten aus der Chemie* **2002**, *50*, 350-357.
- [72] (a) K. H. Reichert, K. R. Meyer, *Makromol. Chem.* **1973**, *167*, 163. (b) W. P. Long, D. S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463. (c) A. Andresen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, 88,689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 630.
- [73] (a) O. Zarncke, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1991**. (b) A. R. Barron, *Organometallics* **1995**, *14*, 3581. (c) H. Sinn, *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 27.
- [74] (a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143. (b) T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- [75] M. Klahn, *Diplomarbeit*, Universität Rostock, **2006**.
- [76] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
- [77] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Casciarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2005**, *38*, 381.
- [78] K. Brandenburg, DIAMOND. Version 3.1e. Crystal Impact Gbr, 2007, Bonn, Germany.
- [79] E. Krause, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1918**, *51*, 1447.
- [80] D. A. Evans, L. A. Domeier, *Organic Synthesis* **1974**, *54*, 93.
- [81] M. Pailer, W. J. Hübsch, *Monatshefte für Chemie* **1966**, *97*, 1541.

6 Anhang

Auszüge dieser Arbeit sind bzw. werden in folgenden Zeitschriften veröffentlicht:

Hydrodefluorination of non-activated C–F bonds by diisobutylaluminiumhydride via the aluminium cation [*i*-Bu₂Al]⁺.

M. Klahn, C. Fischer, A. Spannenberg, U. Rosenthal, I. Krossing, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8900.

Reactions of Titanocene- and Zirconocene-Bis(trimethylsilyl)acetylene Complexes with Selected Heterocyclic and Aromatic NH and OH Acid Compounds.

P. Arndt, V. V. Burlakov, U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, *72*, 475 (Cover).

Crystal structure of bis(η⁵-cyclopentadienyl)-pyrrolide-titanium(III), Ti(C₁₀H₁₅)₂(C₄H₄N).

A. Spannenberg, V. V. Burlakov, P. Arndt, M. Klahn, U. Rosenthal, *Z. Kristallogr. NCS* **2007**, *222*, 192.

Reaction of the titanocene alkyne complex Cp₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) with methanol: Preparation and characterization of a novel trinuclear titanium complex [{Cp₂Ti(OMe)}₂{Ti(OMe)₄}].

P. Arndt, V. V. Burlakov, C. Fischer, D. Heller, M. Klahn, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1452.

Group 4 Metallocene Dihalides.

M. Klahn, P. Arndt, A. Spannenberg, A. Gansäuer, U. Rosenthal, *Organometallics* **2008**, *27*, 5846.

Reactions of C–F bonds with Titanocene and Zirconocene: From Secondary Interaction *via* Bond Cleavage to Catalysis.

U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, M. Hapke, *Activating Unreactive Bonds*, (Eds. C. Bolm and F. E. Hahn) Wiley-VCH, Weinheim **2009**, 165 (Buchbeitrag).

Synthesis and Characterization of First Chiral Group 4 Metallocene Alkyne Complexes: $(\eta^5\text{-menthyl-C}_5\text{H}_4)_2\text{M}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ M = Ti, Zr.

M. Klahn, W. Baumann, P. Arndt, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2009**, 28, 915.

Are Metallocene Acetylene (M = Ti, Zr, Hf) Complexes Aromatic Metallacyclopropenes?
E. D. Jemmis, S. Roy, V.V. Burlakov, H. Jiao, M. Klahn, S. Hansen, U. Rosenthal, eingereicht.

Vorträge und Poster:

Vorträge:

Synthesis, Structures and Reactions of Chiral Titanocene and Zirconocene Complexes
M. Klahn, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal; *XXVth Poland - Germany Colloquy on Organometallic Chemistry*, 24.-28. März 2007, Jastrzębia Góra, Polen.

C–F Bond Activation for Olefinpolymerisation and Hydrodefluorination
M. Klahn, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal;
3. Symposium des Graduiertenkollegs 1213, 06.-07. September 2007, Rostock.

Synthesis, Structures and Reactions of Chiral Titanocene and Zirconocene Complexes
M. Klahn, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal;
10. Norddeutsches Doktorantentreffen, 26.-28. September 2007, Jacobs University, Bremen.

Synthesis, Structures and Reactions of Chiral Titanocene and Zirconocene Complexes
M. Klahn, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal; *XIth International Seminar for Ph. D. Students on Organometallic and Coordination Chemistry*, 06.-10. April 2008, Sayda.

Syntheses, Structures and Reactions of Chiral Group 4 Metallocenes
M. Klahn, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal; *11. Norddeutsches Doktorantentreffen*, 25.-26. September 2008, Warberg/Braunschweig.

Syntheses, Structures and Reactions of Chiral Group 4 Metallocenes
M. Klahn, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal; *XXVIth Poland - Germany Colloquy on Organometallic Chemistry*, 26.-30. September 2008, Bad Alexandersbad.

Poster:

Synthesis, Structures and Reactions of Chiral Titanocene and Zirconocene Complexes
M. Klahn, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal; *10. Frühjahrssymposium des JCF*, 27.-29. März 2008, Rostock.

Synthesis, Structures and Reactions of Chiral Titanocene and Zirconocene Complexes
M. Klahn, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal; *38th International Conference on Coordination Chemistry*, 20.-24. Juli 2008, Jerusalem, Israel.

Synthesis, Structures and Reactions of Chiral Titanocene and Zirconocene Complexes
M. Klahn, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal; *Mini-Symposium of the International Research Training Group Münster - Nagoya*, 24.-25. Oktober 2008, Münster.

Kristallographische Daten

	4-Hf	5	6-Ti
Summenformel	C ₃₀ H ₄₆ HfCl ₂	C ₆₀ H ₉₂ Ti ₂ Cl ₂	C ₃₈ H ₆₄ Si ₂ Ti
Molmasse (g·mol ⁻¹)	656.06	980.04	624.97
Farbe	farblos	grün	gelb
Kristallsystem	tetragonal	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 4 ₂	<i>P</i> 1	<i>C</i> 2
Gitterkonstanten			
a, b, c (Å)	15.337(1)	11.0360(5)	15.750(3)
	15.337(1)	11.7476(6)	9.674(2)
	6.4757(4)	11.8519(7)	15.032(3)
α, β, γ (°)	90	83.696(5)	90
	90	67.575(4)	121.43(3)
	90	83.281(4)	90
Zellvolumen (Å ³)	1523.3(2)	1407.1(1)	1954.6(7)
Formeleinheiten Z	2	1	2
Dichte (g·cm ⁻³)	1.430	1.157	1.062
Temperatur (K)	200(2)	293(2)	200(2)
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	3.615	0.414	0.303
Gemessene Reflexe	21446	20186	6030
Symmetrieunabh. Reflexe	2975,	10583,	3476,
	<i>R</i> _{int} = 0.0496	<i>R</i> _{int} = 0.0502	<i>R</i> _{int} = 0.0252
Beobachtete Reflexe	2000	5713	2972
Anzahl der Parameter	150	573	186
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0145	0.0389	0.0284
wR ₂ (alle Daten)	0.0254	0.0562	0.0562
Flack Parameter	-0.007(7)	0.00(3)	0.00(2)
Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	-0.203, 0.343	-0.215, 0.356	-0.178, 0.145

	6-Zr	7	8
Summenformel	C ₃₈ H ₆₄ Si ₂ Zr	C ₃₄ H ₅₄ Zr	C ₃₉ H ₆₄ O ₂ Si ₂ Zr
Molmasse (g·mol ⁻¹)	668.29	553.99	712.30
Farbe	grün	gelb	gelb
Kristallsystem	monoklin	monoklin	hexagonal
Raumgruppe	C2	P2 ₁	P6 ₁ 22
Gitterkonstanten			
a, b, c (Å)	15.934(3)	10.723(2)	14.3743(3)
	9.902(2)	13.155(3)	14.3743(3)
	14.921(3)	11.469(2)	67.057(2)
α, β, γ (°)	90	90	90
	120.52(3)	100.74(3)	90
	90	90	120
Zellvolumen (Å ³)	2028.2(7)	1589.4(5)	11999.0(5)
Formeleinheiten Z	2	2	12
Dichte (g·cm ⁻³)	1.094	1.158	1.183
Temperatur (K)	293(2)	200(2)	200(2)
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.352	0.364	0.364
Gemessene Reflexe	13055	22682	45737
Symmetrieunabh. Reflexe	3470,	6246,	6485,
	R _{int} = 0.0761	R _{int} = 0.0364	R _{int} = 0.0743
Beobachtete Reflexe	3105	5898	3959
Anzahl der Parameter	184	316	404
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0301	0.0182	0.0322
wR ₂ (alle Daten)	0.0593	0.0436	0.0433
Flack Parameter	-0.05(2)	-0.00(2)	0.01(3)
Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	-0.234, 0.328	-0.375, 0.170	-0.239, 0.206

	9-Zr	10-Ti	10-Zr
Summenformel	C ₄₂ H ₅₄ ZrCl ₂	C ₃₀ H ₄₆ TiF ₂	C ₃₀ H ₄₆ ZrF ₂
Molmasse (g·mol ⁻¹)	720.97	492.57	535.89
Farbe	farblos	gelb	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2	<i>P</i> 4 ₂	<i>P</i> 4 ₂
Gitterkonstanten			
a, b, c (Å)	13.362(3)	15.356(2)	15.502(2)
	25.112(5)	15.356(2)	15.502(2)
	6.516(1)	5.7986(6)	5.858(1)
α, β, γ (°)	90	90	90
	90	90	90
	90	90	90
Zellvolumen (Å ³)	2186.3(8)	1367.3(2)	1407.6(4)
Formeleinheiten Z	2	2	2
Dichte (g·cm ⁻³)	1.095	1.196	1.264
Temperatur (K)	200(2)	200(2)	200(2)
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.397	0.342	0.419
Gemessene Reflexe	28519	6717	27083
Symmetrieunabh. Reflexe	4052,	2488,	3599,
	R _{int} = 0.0602	R _{int} = 0.0859	R _{int} = 0.0294
Beobachtete Reflexe	3288	1484	2925
Anzahl der Parameter	204	150	150
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0341	0.0518	0.0179
wR ₂ (alle Daten)	0.0720	0.0644	0.0411
Flack Parameter	-0.03(5)	0.08(4)	0.00(3)
Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	-0.337, 0.487	-0.447, 0.489	-0.322, 0.185

	10-Hf
Summenformel	C ₃₀ H ₄₆ HfF ₂
Molmasse (g·mol ⁻¹)	623.16
Farbe	farblos
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 4 ₂
Gitterkonstanten	
a, b, c (Å)	15.4892(5)
	15.4892(5)
	5.8657(2)
α, β, γ (°)	90
	90
	90
Zellvolumen (Å ³)	1407.26(8)
Formeleinheiten Z	2
Dichte (g·cm ⁻³)	1.471
Temperatur (K)	200(2)
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	3.734
Gemessene Reflexe	20030
Symmetrieunabh. Reflexe	2689,
	R _{int} = 0.0309
Beobachtete Reflexe	1921
Anzahl der Parameter	150
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0129
wR ₂ (alle Daten)	0.0276
Flack Parameter	0.003(10)
Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	-0.363, 0.197

Auftragung der CD-Untersuchungen

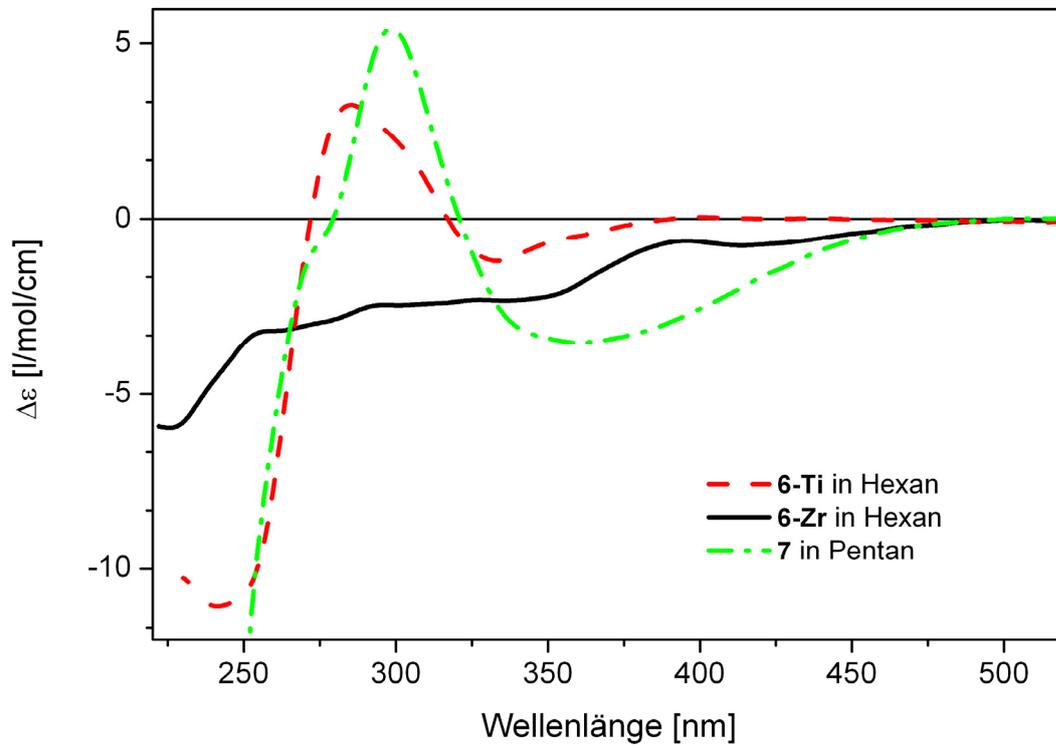
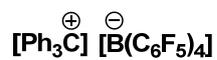


Abbildung 1: CD-Spektren von 6-Ti, 6-Zr und 7 (für 6-Ti $c = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, für 6-Zr und 7 $c = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)

Tafel: Verbindungen dieser Arbeit

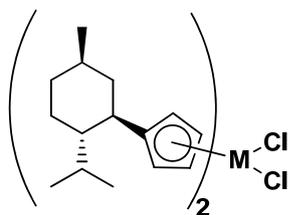
1-M
(M = B, Al)



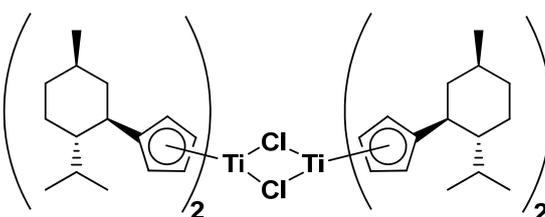
2



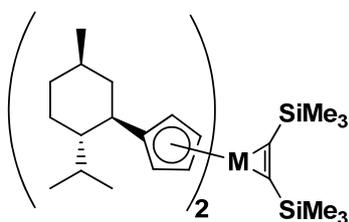
3



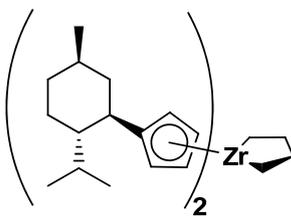
4-M
(M = Ti, Zr, Hf)



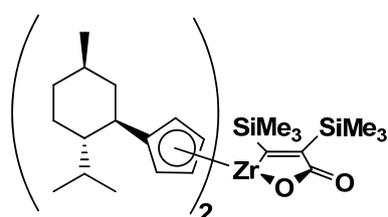
5



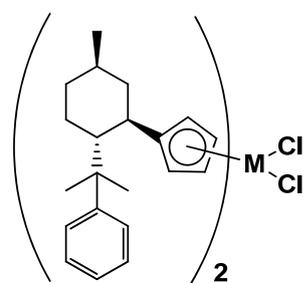
6-M
(M = Ti, Zr)



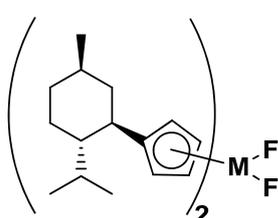
7



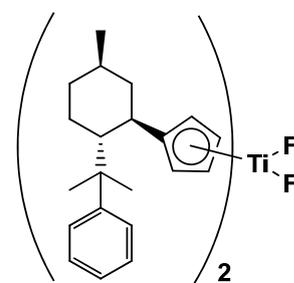
8



9-M
(M = Ti, Zr)



10-M
(M = Ti, Zr, Hf)



11

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Diese Dissertation wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität vorgelegt.

Rostock, den 28. August 2009

Lebenslauf

Persönliches

Marcus Klahn
geboren am 07. September 1980 in Kyritz
ledig

Schulbildung

1987-1993 Grundschohle IV Wittstock

1993-2000 Gymnasium Wittstock

Grundwehrdienst

09/2000-06/2001 Panzerbataillon 423, Brück; Truppenübungsplatz Wittstock

Hochschulausbildung

10/2001-09/2005 Chemiestudium an der Universität Rostock

10/2005-08/2006 Diplomarbeit am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock unter der Leitung von Prof. Dr. Uwe Rosenthal, Thema: „Beiträge zur C–F-Bindungsaktivierung für katalytische Olefinpolymerisationen und Hydrodefluorierungen“

09/2006 Aufnahme der Arbeiten zur Promotion am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock unter Leitung von Prof. Dr. Uwe Rosenthal
Stipendiat des Graduiertenkollegs 1213 „Neue Methoden für Nachhaltigkeit in Katalyse und Technik“

Auslandsaufenthalte

04/2009-07/2007 Aufenthalt an der University of Toronto, Kanada im Arbeitskreis von Prof. Dr. Douglas W. Stephan