

Chirale Metallocenophane
mit heteroelementhaltigen Funktionen
zur Katalyse der Polymerisation
von Polyethylen und Polypropylen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Helmut G. Naderer
aus Dillingen an der Donau

Hamburg 2002

Gutachter :

Prof. Dr. R. D. Fischer

Prof. Dr. W. Kaminsky

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 25. März 2002

Menschliche Wesen werden weich und biegsam geboren
Wenn sie gestorben sind, sind sie steif und hart
Gras und Bäume werden zart und geschmeidig geboren
Wenn sie gestorben sind, sind sie verwelkt und trocken.
Deshalb ist der Steife und Unflexible
ein Schüler des Todes.
Der Sanfte und Nachgiebige ist
ein Schüler des Lebens.
Ein nicht flexibles Heer gewinnt niemals eine Schlacht.
Ein nicht biegsamer Baum zerbricht leicht.
Das Harte und Steife wird gebrochen werden.
Das Biegsame und Nachgiebige wird gewinnen.

Laotse (6. - 5. Jh. v. Chr.)

Tao-te-king (aus einer Anzeige von Shell Chemical
in *Modern Plastics*, Juli 1982) [1]

*Meinen Eltern
und den Menschen, die mich direkt oder indirekt unterstützt haben und
mir in meinem Leben Anregungen und Impulse gegeben haben*

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg in der Zeit von März 1994 bis Juli 1999 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. D. Fischer angefertigt.

Besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. D. Fischer, für die interessante Aufgabenstellung, die mir für diese Arbeit gewährte maximale Freiheit und die fördernde Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Michael Sievers und Sabine Samba danke ich besonders für die kollegiale Arbeitsatmosphäre; mit ihnen machte die Arbeit in *unserem* Labor einfach Spaß. Sabine Samba danke ich auch für die Anfertigung der Infrarot-Spektren. Allen gilt mein Dank für ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit, einschließlich meiner Schwerpunkt- und Fortgeschrittenen-Praktikanten Stefan Bruns, Dennis Langanke, Nicolai Nagorny, Oliver Petermann und Armin Tröger, vor allem den Kollegen Jens Gräper, Jingwen Guan und Stephan Lenk, Arbeitskreis Prof. Dr. Kaminsky, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie für die fruchtbaren Anregungen und Diskussionen. Eric Siebel danke ich für die Erstellung der cas-online Recherchen und die erste Einweisung in die Röntgenstrukturanalyse.

Herrn Dr. E. T. K. Haupt, Frau G. Eggers und Frau D. Lose gilt mein besonderer Dank für die teils sehr aufwendigen NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Herrn Prof. Dr. U. Behrens, Herrn Prof. Dr. J. Kopf, Jan Hanss, Petra Schulte und Hilka Hanika-Heidl danke ich für die hilfreiche Unterstützung bei der Lösung der Röntgenstrukturanalysen. Für die freundliche Hilfe bei der Verwirklichung der Hydrierung danke ich Andreas Rathjens, Arbeitskreis Prof. Dr. Thiem, Institut für Organische Chemie. Den Mitgliedern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, danke ich für die Durchführung der homogenen Ziegler-Natta-Katalyse, insbesondere Anne-Meike Schauwienold. Frau I. Wasum gilt mein Dank für die massenspektrometrische Analytik. Herrn Dr. habil. Reiner Anwander und Herrn Jörg Eppinger, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, danke ich für die überaus freundschaftliche und erfolgreiche Zusammenarbeit in gemeinsamen Projekten. Weiterhin möchte ich den Technischen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie für ihre tatkräftige Unterstützung danken: K. Wosegien - Glasgeräte und technische Hilfeleistung -, H. Graeske - Chemikalienversorgung -, G. Graeske - Elementaranalyse -, T. Roth und J. Köster - Glasapparatebau - und I. Nevoigt - röntgenographische Messungen.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

<i>ansa</i>	verbrückt (von lat. Henkel)
Bu	n-Butyl-Gruppe
<i>t</i> -Bu, ^t Bu	tert.-Butyl-Gruppe
<i>n</i> -BuLi	n-Butyllithium
Bz	Benzo-Gruppe
Bzl	Benzol
Cp	Cyclopentadienyl-Gruppe
Et	Ethen
F	Schmelzpunkt
Flu	1-Fluorenyl-Gruppe
GPC	Gelpermeationschromatographie
Hal	Halogenatom
HDPE	High Density Polyethylene
HV	Hochvakuum
H ₄ Ind	4,5,6,7-Tetrahydroinden-1-yl-Gruppe
Ind	1-Indenyl-Gruppe
<i>i</i> -Pr	Isopropyl-Gruppe
IR	Infrarot
	w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter
KCl	Kaliumchlorid
KInd	Kaliumindenyl
Kp	Siedepunkt
LDPE	Low Density Polyethylene
LiCl	Lithiumchlorid
LiInd	Lithiumindenyl
Ln	Lanthanoid, La.....Lu
M	Metall, allgemein
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl-Gruppe
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernmagnetische Resonanz(-Spektroskopie)
	b = breit, bb = sehr breit, s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplett, v = virtuell

NaInd	Natriumindenyl
P	Propen
Ph	Phenyl-Gruppe
PE	Polyethylen
aPP	ataktisches Polypropylen
iPP	isotaktisches Polypropylen
sPP	syndiotaktisches Polypropylen
PPA	Polyphosphorsäure
ppm	parts per million
<i>rac / meso</i>	Racemat / meso-Form
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMA	Trimethylaluminium
TMI	2,4,7-Trimethylinden-1-yl-Gruppe
TMS	Tetramethylsilan
TT	Tieftemperatur
Z, Cent	Zentroid, geometrischer Mittelpunkt des Cp-Ringes

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
1	Geschichte der Kunststoffe und ihre wirtschaftliche Bedeutung	1
2	Übergangsmetallverbindungen als heterogene und homogene Präkatalysatoren für die Ziegler-Natta-Polymerisation von Olefinen	5
2.1	<i>Historische Entwicklung der Heterogenen Ziegler-Natta-Katalyse</i>	5
2.2	<i>Mechanismus der Ziegler-Natta-Katalyse</i>	8
2.3	<i>Ansa-Metallocene und der Entstehungsprozess der homogenen Ziegler-Natta-Präkatalysatoren</i>	12
2.3.1	<i>Wirkungsweise des Cokatalysators</i>	12
2.3.2	<i>Ethenpolymerisation und Stereospezifische Propenpolymerisation mit modernen Ziegler-Natta-Systemen</i>	16
II	Aufgabenstellung	21
III	Darstellung neuer chiraler Metallocenophane mit heteroelementhaltigen Funktionen	24
IIIa	Synthese und Charakterisierung neuer Liganden mit heteroelementhaltigen Brücken	24
IIIaa	Allgemeines zur Darstellung von verbrückten Bis(indenylen)	24

3	<i>Synthese und Charakterisierung Siloxan-verbrückter Bis(indenyle)</i>	32
3.1.	<i>1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan <u>4</u> und 1,5-Dichlor-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan <u>5</u></i>	32
3.2	<i>Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von {1,3-Bis(1-yl-indenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan} <u>7</u> (FT-IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, ¹H-, ¹³C-, ¹H-¹³C-NMR-Spektroskopie)</i>	34
3.3	<i>Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von {1,5-Bis(1-yl-indenyl)-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan} <u>8</u> (FT-IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, ¹H-, ¹³C-, ¹H-¹³C-NMR-Spektroskopie)</i>	49
3.4	<i>Darstellung und Charakterisierung von {1,3-Bis(1-yl-indenyl)-1,3-dimethyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan} <u>9</u></i>	60
3.5	<i>Spektroskopische Untersuchungen und Röntgenbeugung von {Spiro[3,5- (Bis-Siladimethyl)-4-oxa-cyclohexan-1,1'-inden]} <u>10</u> (Massenspektrometrie, ¹H-NMR-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse)</i>	60
4	<i>Synthese und Charakterisierung von Diethylether -verbrücktem Bis(indenyl)</i>	65
4.1	<i>Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von {1,5-Bis(1-yl-indenyl)-3-oxa-pentamethylen} <u>11</u> (FT-IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, ¹H-NMR-Spektroskopie)</i>	65

4.2	<i>Spektroskopische Untersuchungen und Röntgenbeugung von {Spiro[Inden-1,4'-1-oxacyclohexan]} <u>12</u></i> (FT-IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, ^1H -, ^{13}C -, ^1H - ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse)	72
4.2.1	Röntgenographischer Vergleich von <u>10</u> und <u>12</u>	79
5	<i>Synthese und Charakterisierung von Lutidin-verbrücktem Bis(indenyl)</i>	85
5.1	<i>Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von {2,6-Bis(indenyl-1-methylen)pyridin} <u>13</u></i> (FT-IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, ^1H -, ^{13}C -, ^1H - ^1H -, ^1H - ^{13}C -NMR-Spektroskopie)	85
IIIb	Die neuen Liganden und ihre chiralen bzw. prochiralen Diastereomeren - Zuordnung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie	96
IIIc	Synthese des metallierten Liganden <u>14</u>	98
IIIId	Darstellung und Charakterisierung neuer chiraler Zirconocenophane	98
6	<i>rac-[{1,3-Bis(η^5-inden-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan}-zirconium(IV)chlorid] <u>15</u> und rac/meso-[{1,3-Bis(η^5-inden-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan}-zirconium(IV)chlorid] <u>15</u> / <u>16</u></i>	98
6.1	FT-IR-spektroskopische Untersuchungen von <u>15</u>	101
6.2	Massenspektrometrische Untersuchungen von <u>15</u>	102

6.3	<i>NMR-Spektroskopische Untersuchungen von <u>15</u> und <u>16</u> (¹H-, ¹³C-, ¹H-¹H-NMR-Spektroskopie)</i>	104
7	<i>rac-[{1,3-Bis(η⁵-4,5,6,7-tetrahydro-1-yl-indenyl)- -1,1,3,3-tetramethyldisiloxan}-zirconium(IV)chlorid] <u>17</u></i>	116
7.1	<i>FT-IR-spektroskopische Untersuchungen von <u>17</u></i>	116
7.2	<i>Massenspektrometrische Untersuchungen von <u>17</u></i>	117
7.3	<i>NMR-spektroskopische Untersuchungen von <u>17</u> (¹H-, ¹³C-, ¹H-¹³C-NMR-Spektroskopie)</i>	118
IIIe	Fluktuierende Zirconocenophane und NMR-Spektroskopie	124
8	<i>¹H- und ¹³C-NMR-Tiefteperaturmessungen von <u>15</u> und <u>17</u></i>	124
IIIf	Röntgenographischer Vergleich der Zirconocenophane <u>15</u> und <u>17</u>	133
IIIg	Ziegler-Natta-Polymerisation von Propen und Ethen mit <u>15</u> und <u>17</u>	140
IIIh	Synthese und Charakterisierung neuer chiraler Lanthano- noidocenophane	143
9	<i>rac-[{(C₉H₆SiMe₂)₂O}Y(bdsa)] <u>18</u></i>	144
10	<i>[{(CH₂C₉H₆)₂C₅H₃N}Ln(bdsa)] <u>19</u> mit Ln = Y (<u>19a</u>) und Ln = Nd (<u>19b</u>)</i>	145
IV	Experimenteller Teil	146
IVa	Präparative Arbeitstechnik	146
IVb	Gefahrenhinweise und Entsorgung	147

11	<i>Gefahrenhinweise der gekauften Chemikalien</i>	147
12	<i>Entsorgung</i>	148
12.1	<i>Lösungsmittel</i>	148
12.2	<i>Metalle und Metallorganyle</i>	148
12.3	<i>Kieselgel</i>	148
IVc	<i>Analytische Methodik</i>	149
13	<i>Elementaranalysen</i>	149
14	<i>Schmelzpunktbestimmung</i>	149
15	<i>FT-Infrarot-Spektroskopie</i>	149
16	<i>Magnetische Kernresonanzspektroskopie</i>	149
17	<i>Massenspektrometrie</i>	150
18	<i>Röntgenographische Untersuchungen</i>	150
IVd	<i>Präparativer Teil</i>	151
19	<i>Darstellung und Analytik der Ausgangsverbindungen</i>	151
19.1	<i>Inden <u>1</u></i>	151
19.2	<i>Indenyllithium <u>2</u></i>	152
19.3	<i>Indenylkalium <u>3</u></i>	152
19.4	<i>1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan <u>4</u> und 1,5-Dichlor-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan <u>5</u></i>	153
19.5	<i>[Bis(tetrahydrofuran)-tetrachloro-zirconium(IV)] <u>6</u></i>	154

20	<i>Darstellung und Analytik der neuen Liganden</i>	155
20.1	<i>Siloxan-verbrückte Bis(indenyle)</i>	155
20.1.1	<i>{1,3-Bis(1-yl-indenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan}</i> <u>7</u>	155
20.1.2	<i>{1,5-Bis(1-yl-indenyl)-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan}</i> <u>8</u>	158
20.1.3	<i>{1,3-Bis(1-yl-indenyl)-1,3-dimethyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan}</i> <u>9</u>	160
20.1.4	<i>{Spiro[Bis-2,6-Siladimethyl-1-oxacyclohexan-4,1'[4]-inden]}</i> <u>10</u>	161
20.2	<i>Diethylether-verbrücktes Bis(indenyl)</i>	162
20.2.1	<i>{1,5-Bis(1-yl-indenyl)-3-oxa-pentamethylen}</i> <u>11</u>	162
20.2.2	<i>{Spiro[4-Dihydro-1-oxacyclohexan-4,1'-[4]-inden]}</i> <u>12</u>	164
20.3	<i>Lutidin-verbrücktes Bis(indenyl)</i>	165
20.3.1	<i>{2,6-Bis(indenyl-1-methylen)pyridin}</i> <u>13</u>	165
21	<i>Darstellung der metallierten Liganden</i>	167
21.1	<i>[{1,3-Bis(1-yl-indenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan}-dikalium]</i> <u>14</u>	167
22	<i>Synthese und Analytik neuer chiraler Zirconocenophane</i>	167
22.1	<i>rac-[{1,3-Bis(η^5-inden-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan}-zirconium(IV)chlorid]</i> <u>15</u>	167
22.2	<i>rac/meso-[{1,3-Bis(η^5-inden-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan}-zirconium(IV)chlorid]</i> <u>16</u>	170

22.3	<i>rac</i> -[$\{1,3\text{-Bis}(\eta^5\text{-}4,5,6,7\text{-tetrahydro-}1\text{-yl-indenyl})\text{-}1,1,3,3\text{-tetramethyl-disiloxan}\}$]-zirconium(IV)chlorid] 17	171
23	<i>Synthese und Charakterisierung neuer chiraler Lanthanoidocenophane</i>	173
23.1	<i>rac</i> -[$\{(C_9H_6SiMe_2)_2O\}Y(bdsa)$] 18	173
23.2	[$\{(CH_2C_9H_6)_2C_5H_3N\}Ln(bdsa)$] 19 mit $Ln = Y$ (19a) und $Ln = Nd$ (19b)	173
V	Zusammenfassung / Abstract	174
VI	Anhang	180
VIa	Spektrenanhang - IR	180
VIb	Spektrenanhang - NMR	185
VII	Literaturverzeichnis	214

I Einleitung

1 Geschichte der Kunststoffe und ihre wirtschaftliche Bedeutung

Im Wort „*Kunststoff*“ steckt sowohl der Begriff „*künstlicher* Stoff“ als auch „*Kunst*“. Mit beiden Vorstellungen, der Bildenden Kunst wie synthetischen Materialien, die unter anderem besondere Oberflächenwirkungen an Kunstwerken hervorrufen sollten, um klassische Materialien weit zu übertreffen, ist die *Frühgeschichte* der ersten uns aus der Überlieferung bekannten Kunststoffe eng verwoben. Die Entstehungsgeschichte früher Kunststoffe ist schwer festzulegen, was bestimmt auch damit zu tun hat, dass sich Chemiker oder Chemiehistoriker selten mit mittelalterlicher Kunst und Kunstgeschichte auseinandersetzen.

Einer Veröffentlichung von G. SCHNITZLEIN aus dem Jahre 1981 [3] ist die vermutlich zeitgeschichtlich früheste Überlieferung einer Kunststoff-Darstellung zu entnehmen: Die meisterhafte Schilderung des bayerischen Benediktinerpaters *Wolfgang Seidel* (1492 bis 1562), der in seinen Aufzeichnungen die Rezeptur eines farblosen, durchsichtigen Kaseinkunstharzes - „ein durchsichtige materi ... gleich wie schons horn ...“ erwähnt [3, 2]. Außergewöhnlich für dessen Zeit ist das Zitieren von Gewährsleuten - heute würde man sagen vorangegangenen Forschern - , auf deren Aussagen er sich beruft. Für seine Kunstharzrezeptur führt Pater Wolfgang Seidel *Bartholomäus Schobinger* (1500 bis 1585), einen Freund und Zeitgenossen von *Paracelsus*, an. Hornähnliche Substanzen aus Milcheiweiß wurden auch zur Herstellung von Lampen verwendet [4].

Die Französische Revolution ist auch ein frühes Beispiel dafür, wie politische Ereignisse die enorme Verbreitung eines neuen Stoffes, nämlich des Kunststoffes, beschleunigten, und wie eine große Nachfrage nach ihm entsteht. Das aufstrebende Bürgertum hatte zwar in großen Teilen Europas den Adel radikal beseitigt, die Gestaltung des Lebens sollte aber weiter 'aristokratisch' bestimmt sein: Anstatt originaler Marmorbüsten und -säulen mussten synthetische Ersatzstoffe herhalten, die einfacher zu beschaffen, zu bearbeiten, dennoch dem Vorbild mindestens ebenbürtig im Aussehen und vor allem kostengünstig herzustellen waren. Erst das Zeitalter der Industrialisierung im 19. Jahrhundert ermöglichte Imitationen und

Surrogatstoffe im großen Maßstab, was dem enormen Erfindungsreichtum auf dem Kunststoffgebiet zu dieser Zeit zuzuschreiben ist:

- Vulkanisation von Kautschuk, C. Goodyear, 1839 [1, 4]
- Erster synthetischer Polyester aus Glycerin und Weinsäure, J.J. Berzelius, 1847 [4]
- Nitrierung der Cellulose, Rohmaterial für Celluloid, C. Schönbein, 1845 [2]
- Erstes Patent für ein Kunstharz aus Nitrocellulose und Campher, E. A. Parker, 1865 [1, 2]
- Verbessertes Patent zur Herstellung von Billardkugeln für einen Kunstharz aus Nitrocellulose und Campher, Celluloid , „künstliches Elfenbein“, J. W. Hyatt und I. S. Hyatt,
- Erfindung des ersten Thermoplasten - 1869 [1, 2]
- Erste Fabrikation von Celluloid aus Nitrocellulose und Campher, Albany Billard Ball Co., USA 1869 [2]
- Erste deutsche Celluloid-Fabrik, 1878 [4]
- Erstes Rayon-Spinnverfahren, H. G. Graf Chardonnet de Grange, Paris 1889 [2]
- Aufklärung der Strukturen von Polypeptiden und Polysacchariden, E. Fischer, 1900 [4]
- Erste Silicone, Kipping, 1901 [4, 7]
- Erstes Patent zur Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Preßmassen, L.H. Baekeand, 1907 [2]
- Darstellung des Isoprens aus Aceton und Acetylen, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen 1909 [2]
- Erste Polymerisation von „synthetischem Naturkautschuk“ aus Isopren, F. Hofmann, 1909 [2]

- Gründung der Bakelite GmbH und Beginn der Bakelit-Produktion als erstem vollsynthetischen Kunststoff, 1910 [1, 2, 4]
- Darstellung von Cellophan, „Hydratcellulose“, 1911 [2, 4]
- Entwicklung von Polyvinylchlorid, PVC, 1914 [2, 4]

Die Definition „hochpolymerer Werkstoffe“ geht auf *Hermann Staudinger* zurück [5]. Erst mit Staudingers systematischer, bahnbrechender Erforschung der polymeren Natur- und Kunststoffe und seiner Veröffentlichung „Über Polymerisation“ am 12. Juni 1920 in den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ beginnt das eigentliche Makromolekulare Zeitalter [2].

Hermann Staudinger widersprach seinen damaligen wissenschaftlichen Zeitgenossen mit seiner Vorstellung des Makromoleküls, das durch Polymerisation aus Monomeren aufgebaut wird, die im Polymer durch *Hauptvalenzen* verbunden sind. Damit beginnt die wissenschaftliche Ära der Kunststoffchemie, einem Spezialgebiet der organischen Chemie, und ihre steile wirtschaftliche Karriere. Die Anforderungen an „künstliche“ Werkstoffe waren zu früheren und heutigen Zeiten vielfältig und ähnlich:

Gewünscht wurden günstig herzustellende, leicht zu bearbeitende Werkstoffe, die natürliche Materialien in ihrem Aussehen und ihren Eigenschaften überbieten sollten. Diese einfache, schon im Mittelalter angewandte Maxime spiegelt sich in heutigen Eigenschaften, die an einen Kunststoff gestellt werden, teils wider. Die Universalität der Kunststoffe für die verschiedensten Anwendung zeigt sich schon durch die vielfältige Möglichkeit von Ausgangssubstanzen für entsprechende Homopolymere oder Copolymere, die für verschiedenste Stoffeigenschaften wie Lichtleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit oder elektrische Isolatoren verantwortlich sind, um nur einige moderne technische Kunststoffanwendungen zu nennen.

Der Zusatz verschiedenster Additive und Füllstoffe ermöglicht unterschiedliche wie vielfältige Verarbeitungsmöglichkeiten durch Spritzgieß-, Extruder-, Blasform-, oder Kalandertechnik. Kunststoffe können durch Veränderung der physikalischen Eigenschaften wie Härte, Schlagzähigkeit, Dichte, Transparenz, Löslichkeit, Abbaubarkeit gezielt für ihren Einsatz als Halberzeugnisse oder Formteile hergestellt werden.

Stellvertretend werden nur einige herausragenden Erfindungen und Entdeckungen auf dem Gebiet der makromolekulare Werkstoffe der *Neuzeit* aufgeführt:

- Kunstharze auf Harnstoff-Formaldehyd-Basis, Patent H. John, 1918 [2]
- Kunstharze auf Harnstoff-Formaldehyd-Basis mit Ammoniak, US-Patent H. Pollak, 1923 [2]
- Kristallisation des Enzyms Urease von J. B. Sumner, 1926 [4]
- Röntgendiagramme an Cellulose und Naturkautschuk, K. H. Meyer und H. F. Mark, 1928 [4]
- Polymethylmethacrylat, PMMA, ([®]Plexiglas, [®]Degalan), „organisches Glas“, O. Röhm, 1929 [2, 5, 6]
- Preisgünstige Herstellung von Styrol durch Dehydrierung von Ethylbenzol, H. F. Mark und C. Wulff, 1929 [2]
- Großproduktion von Polystyrol, PS, als einem der bedeutendsten Thermoplasten durch I.G. Farben, 1930 [5]
- Radikalische Hochdruckpolymerisation von Ethen (LDPE) nach dem Imperial Chemical Industries - Verfahren (ICI), 1936 [2, 5]

Wirtschaftliche Bedeutung der Massenkunststoffe:

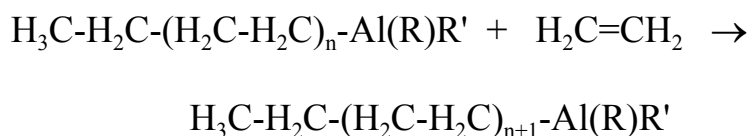
Die Massenkunststoffe Polyvinylchlorid (PVC), Nieder- und Hochdruck Polyethen (PE), Polystyrol (PS) und Polypropen (PP) beherrschen mit zusammen fast 75 % des Verbrauchs den Kunststoffmarkt. Die Kunststoff-Weltproduktion beträgt ca. 170 Mill. t/a. Die deutsche Kunststoffproduktion hat einen Wert von 75 Milliarden DM pro Jahr [5].

2 Übergangsmetallverbindungen als heterogene und homogene Präkatalysatoren für die Ziegler-Natta-Polymerisation von Olefinen [8]

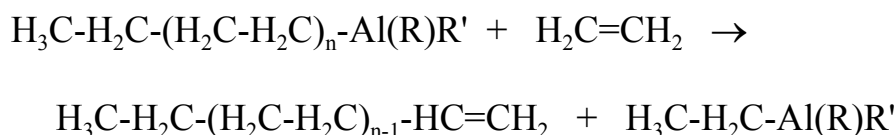
2.1 Historische Entwicklung der Heterogenen Ziegler-Natta-Katalyse

Seit 1949 war durch das Studium der Reaktionen von Aluminiumalkylen mit Ethen bekannt, dass Ethen in eine Metall-Kohlenstoffbindung insertiert werden kann [9]. Dabei können aber nur Polymere mit nicht mehr als 100 Etheneinheiten erzielt werden, da Ethen auch die Verdrängungsreaktion bildet.

Aufbaureaktion:



Verdrängungsreaktion (in Gegenwart von Ni, Co oder Pt und bei höherer Temperatur bevorzugt):



Die Verdrängungsreaktion wurde gezielt eingesetzt, um 1-Monoolefine (α -Olefine) zu gewinnen.

Mit dem STANDARD OIL-VERFAHREN von A. ZLETZ 1951 (Mo_2O_3 , aktiviert mit H_2 auf Al_2O_3) begann die koordinative Polymerisation von α -Olefinen [10].

Einen Meilenstein in der Entwicklung der Olefinpolymerisation stellt das von K. ZIEGLER am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim 1953 entdeckte MÜLHEIMER-NORMALDRUCK-POLYETHYLEN-VERFAHREN dar [11-13]. Bei 1 bar und Zimmertemperatur führt das Zusammenspiel von $\text{TiCl}_4 / \text{AlEt}_3$ zu besonders aktiven Katalysatoren, die zu hohen Polymerisationsgraden des Ethens führen. Im Unterschied zum Hochdruck-Polyethylen (1000 - 3000 bar, bis 350°C , *low density polyethylene*, LDPE) des ICI-Verfahrens besitzt Niederdruck-Polyethylen (*high density polyethylene*, HDPE) aufgrund seiner rigiden Linearität eine

Teilkristallinität, die zu höherem Schmelzpunkt und höherer Dichte führen, was zu spezifischen Materialeigenschaften, wie einem steiferen, festeren Produkt führt, das weniger durchlässig für Gase und Flüssigkeiten ist und eine höhere Erweichungstemperatur (140 - 150 °C) aufweist.

Zeitgleich und unabhängig von K. ZIEGLER entdeckten J. P. HOGAN und R. L. BANKS (PHILLIPS-VERFAHREN) die Polymerisation von Ethen unter Verwendung von CrO_3 , das auf Aluminiumsilikaten geträgert ist. Die Aktivierung erfolgt bei 500 - 700 °C [14, 15].

G. NATTA und seinen Mitarbeitern gelang am Polytechnischen Institut in Mailand wenige Monate nach Ziegler im Jahre 1954 mit dem Ziegler-Katalysatorsystem $\text{TiCl}_4 / \text{AlEt}_3$ die stereospezifische Polymerisation von Propen. Das Polypropylen wurde in zwei verschiedenen Stereoregularitäten (Taktizität) der Kettenstruktur gebildet: zwei Diastereomere, ein wachsartiges (aPP) und ein kristallines Produkt (iPP). Dieses überwiegend hochkristalline Produkt konnte er durch Extraktion isolieren; NATTA bezeichnete das gewonnene stereochemisch einheitliche Produkt als *isotaktisch*, da praktisch alle Methylgruppen entlang einer Kette jeweils die gleiche Konfiguration haben [16 - 19].

G. NATTA und Mitarbeiter erkannten als erste den Zusammenhang zwischen der genauen Morphologie der katalytisch wirksamen Spezies und der entsprechenden Produkt-Beschaffenheit und damit der Materialeigenschaft der α -Polyolefine: die stereochemische Konstitution des Katalysators steuert durch die Regioselektivität die Taktizität und damit die relative Konfiguration (Stereoregularität) der Polymerkette mit den entsprechenden spezifischen Eigenschaften der Dichte, Zugfestigkeit, Transparenz, Steifheit, Sprödigkeit und Härte des Polymers.

Verbesserungen der Stereospezifität durch Modifikation des Katalysatorsystems $\text{TiCl}_4 / \text{AlR}_3$ führten zu 90 % an isotaktischem Polypropylen: das primär entstandene braune, weniger stereospezifische β - TiCl_3 wurde hier durch Erhitzen in das wirksamere γ - TiCl_3 überführt; eine weitere Steigerung der Formselektivität wurde durch Vermahlen von γ - TiCl_3 mit dem damit erhaltenen δ - TiCl_3 erreicht [21]. Die Herstellung des technisch sehr interessanten isotaktischen Polypropens wurde von G. NATTA, P. PINO und G. MAZZANTI mit der Firma MONTECATINI (heutige Firmen MONTELL bzw. HIMONT) als Patent angemeldet [20].

Für ihre grundlegenden Forschungsarbeiten erhielten K. ZIEGLER [22, 23] und G. NATTA [24] 1963 den Nobelpreis für Chemie.

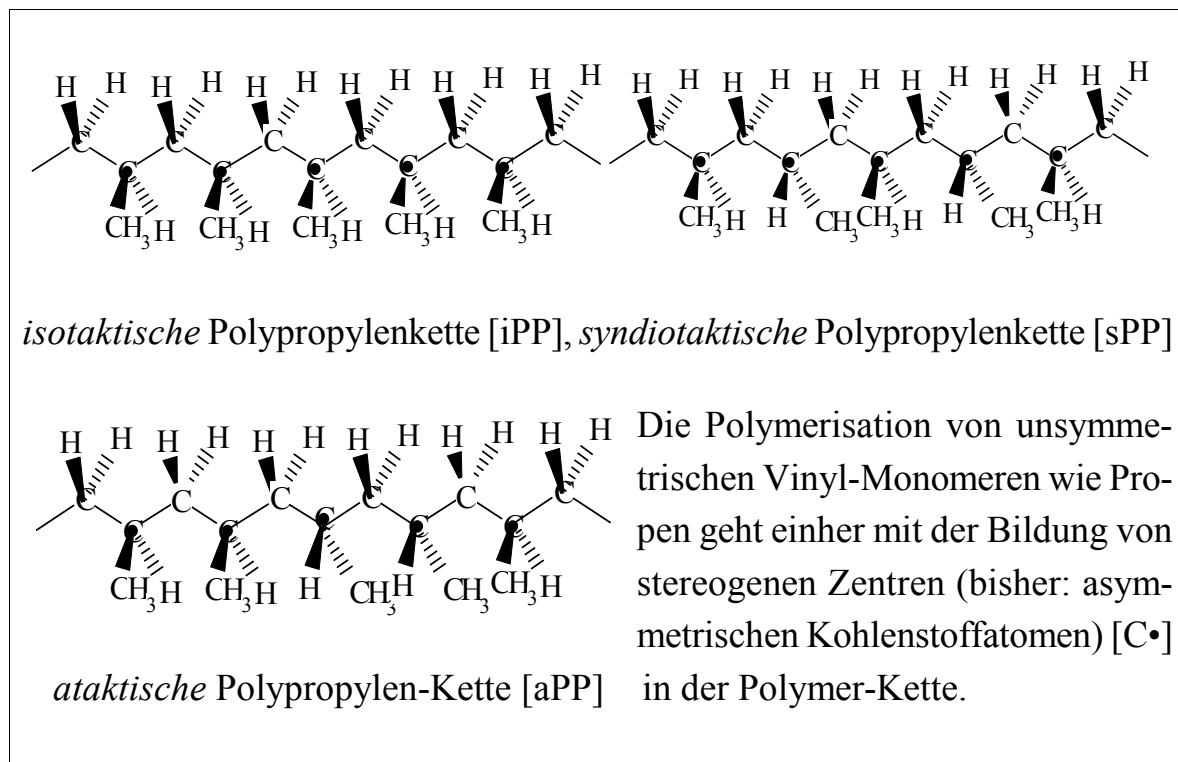


Abb. I-1: Taktizitäten des Polypropylen-Polymers

Betrachtet man beim Polypropylen die relative Konfiguration benachbarter stereogener Zentren (asymmetrischer Kohlenstoffatome), definiert man entsprechend zwei *stereoisomere Polymerketten*: alle Methyl-Gruppen weisen zur gleichen Seite (*isotaktisch*) oder besitzen streng alternierende Regelmäßigkeit der relativen Konfiguration (*syndio-taktisch*). Bei statistisch wechselnder Konfiguration der Methylgruppen ist die Stereoregularität der Polymerkette willkürlich (*ataktisch*). Die Taktizität der Polymerketten geht von einer Idealanordnung der Zick-Zack-Konformation aus.

Im allgemeinen werden metallorganische Komplexe mit freier Koordinationsstelle als *Ziegler-Natta-Katalysatoren* definiert, wenn sie das *Reaktionsprodukt zweier Komponenten*, einer reduzierbaren Übergangsmetallverbindung der IV.-VIII. Gruppe und einem Metallalkyl, -alkylhalogenid der 1., 2. und 13. Gruppe des Periodensystems bilden [25].

Der klassische ursprüngliche Ziegler-Natta-Katalysator ist ein *heterogenes* System, das *in situ* aus TiCl₄ (Katalysatorhauptkomponente) geträgert auf MgCl₂ und

einer Organoaluminium-Komponente RH_2AlCl (Cokatalysator, Aktivator) gebildet wird. *Heterogene* Katalysatorsysteme sind in aliphatischen bzw. aromatischen Kohlenwasserstoffen *unlöslich*. Bei der *heterogenen Katalyse* liegt die freie Koordinationsstelle des ungesättigten Übergangsmetallkomplexes an einer Phasengrenze, wobei nur statistisch verteilte Oberflächenatome katalytisch wirksam sind. Der wichtigste großtechnische Prozess zur Herstellung von Polypropylen ist die *Suspensionspolymerisation* (Slurry-Verfahren) [26]. Hierbei wird in einem inerten Lösungsmittel, wie z. B. *n*-Hexan, gearbeitet, in dem das Monomer löslich und das Polymer so gut wie unlöslich ist.

2.2 *Mechanismus der Ziegler-Natta-Katalyse*

Der Mechanismus der heterogenen Ziegler-Natta Polymerisation und somit die Struktur der katalytisch wirksamen Zentren ist auch nach fast 50 Jahren der Entdeckung immer noch Gegenstand wissenschaftlicher Erörterungen: besonders über die Stereospezifität gibt es plausible Modellvorstellungen, aber fast gar keine experimentellen Beweise.

Von den im Lauf der Zeit verschiedenen entwickelten Mechanismen der Ziegler-Natta Polymerisation über BÖHMS Modell des Zweistufenmechanismus, gleichermaßen gültig für heterogene und homogene Ziegler-Natta-Systeme [27], Insertion in die Aluminium-Kohlenstoff-Bindung analog der Ziegler-Aufbaureaktion [28] und ionischen Mechanismus [29, 30] - um die allerwichtigsten Mechanismen zu nennen -, ist die Insertion in die Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung der Mechanismus mit weitestgehender Anerkennung [31 - 34].

Die Grundlage hierfür schufen P. COSSEE und E. J. ARLMANN mit ihren theoretischen Arbeiten zum heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatorsystem mit dem nach ihnen benannten COSSEE-ARLMANN-Mechanismus [35 - 39].

F. PATAT und H. SINN [31, 32] beschrieben einen Insertionsmechanismus in die Hauptgruppenmetall-Kohlenstoff-Bindung für das heterogene System $\text{TiCl}_3 / \text{AlR}_3$, wobei das Vorhandensein von Elektronenmangelbindungen in einem Bimetall-Komplex postuliert wird (*Abb. I-2*).

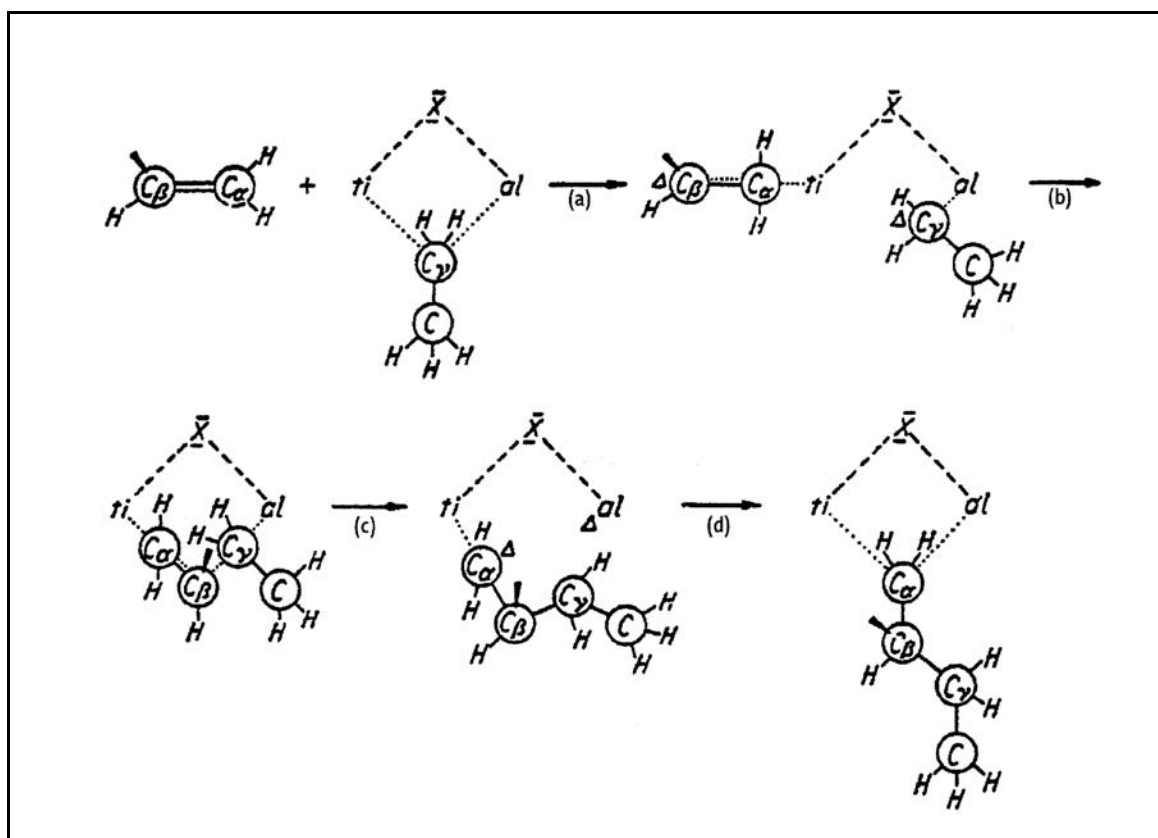


Abb. I-2: PATAT-SINN-Mechanismus [31]: Ethen-Insertion in eine Aluminium-Kohlenstoff-Bindung; (a) Aktivierung, (b) - (d) Insertion.

Nach dem monometallischen COSSEE-ARLMANN-Mechanismus [35 - 39] eines heterogenen $\text{TiCl}_3 / \text{AlR}_3$ -Systems bietet die Oberfläche des oktaedrischen Titan-Komplexes stereospezifisch freie Koordinationsstellen (Abb. I-3).

Ein α -Olefin mit seinem π^* -Orbital nähert sich an einer freien Koordinationsstelle des metallorganischen Komplexes mit zentralem Ti-Atom einem d-Orbital des ÜM und wird „side-on“ gebunden. Die π -Komplexierung des Alkens an das 3d-Orbital des Titan-Atoms führt zu einem energetisch niedrigeren gemeinsamen $d^{\pi}p^{\pi}$ -Orbital. Dadurch wird die ÜM-Alkyl (Polymerkette RH_2C)-Bindung, die im oktaedrischen Komplex cis-ständig zum Olefin angeordnet ist, aufgeweitet und geschwächt. Diese Bindungsdestabilisierung führt von der η^2 -ÜM-Bindung zur η^1 -ÜM-Bindung des Olefins. Die Ausrichtung des Alkyl-Liganden zum Olefin hat einen Vierzentrenübergangszustand eines intermediären Metallacyclus zur Folge. Konzertierter Bindungsbruch und Bindungsbildung schaffen die Voraussetzung zur Insertion des Olefins in die ÜM-Kohlenstoff-Bindung. Der Einschub verläuft

regioselektiv: das ÜM wird an C(1), die wachsende Polymerkette RH_2C an C(2) addiert (1,2-Insertion). Die Regioselektivität des Cossee-Arlmann-Mechanismus, nämlich der primären Insertion des Propenmoleküls, wurde durch Modellrechnungen von P. CORRADINI bestätigt [40]. Die stereospezifische Propenpolymerisation schließt zur Regioselektivität auch die Stereoregularität (iso-, syndio-, und ataktisch) ein. Chirale katalytisch aktive Zentren oder katalytisch aktive Metallkomplexe, die mindestens ein Chiralitätszentrum in nächster Entfernung (β -Stellung zum Metallatom) haben, können zwischen den beiden prochiralen Seiten (re oder si) des α -Olefins unterscheiden. Die Bevorzugung einer Orientierung, si- oder re-Koordination des Propens hat jeweils isotaktisches Polypropylen zur Folge [40].

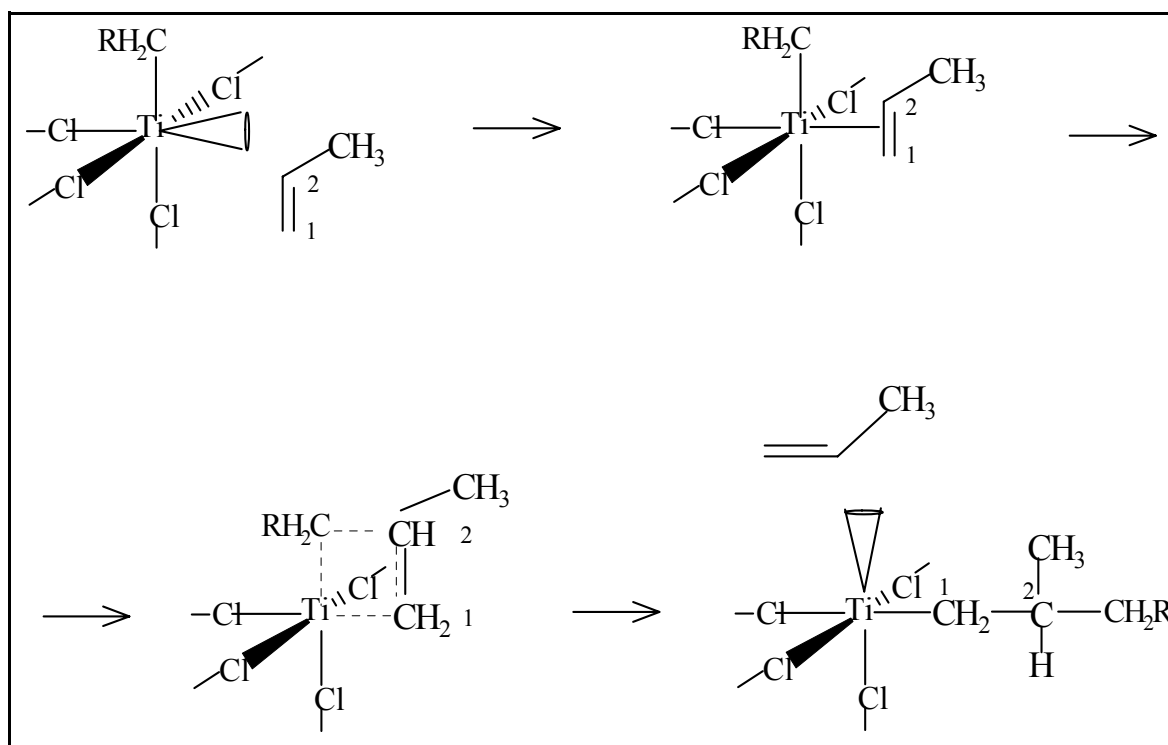


Abb. I-3: COSSEE-ARLMANN-Mechanismus für heterogene Katalyse

Allen Mechanismen gemeinsam ist das Kettenwachstum durch Insertion des komplexierten Monomers in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung [27, 34, 41]. Im Gegensatz zu theoretischen Abschätzungen bezüglich der Polymerisationsaktivität und der zugehörigen Stereo- bzw. Regioselektivität einer Metall-Olefin-Komplexierung, ist das Molekulargewicht abhängig vom Verhältnis der Kettenwachstumsschritte zu den Kettenabbruch- bzw. Kettenübertragungsreaktionen.

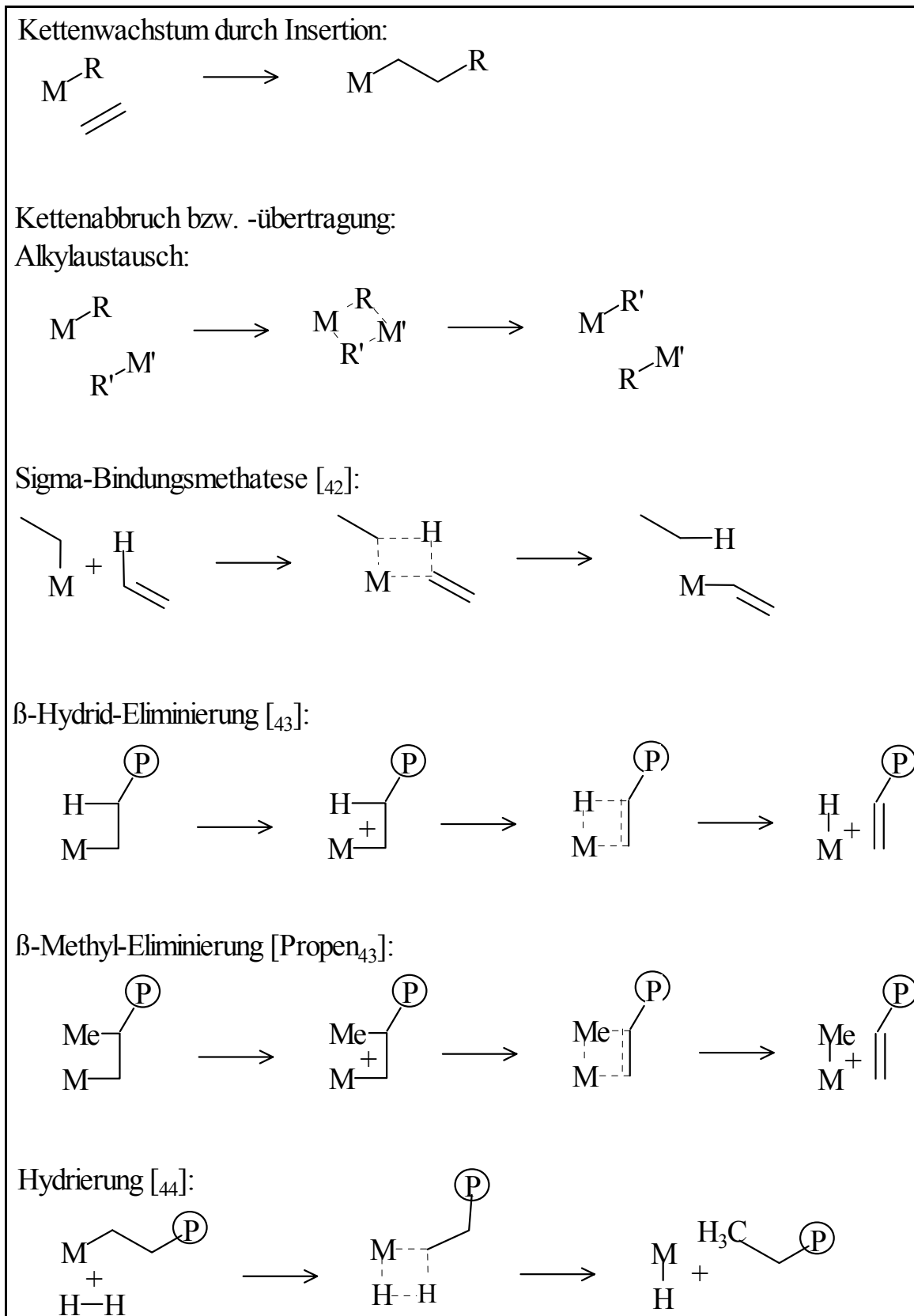


Abb. I-4: Kettenwachstums-, Abbruchs- und Übertragungsmechanismen

In *Abb. I-4* dargestellte Mechanismen berücksichtigen nicht die Reaktionen von Katalysatorgiften (H_2O , Alkohol, O_2 , CO , CO_2 , Schwefelverbindungen).

2.3 Ansa-Metallocene und der Entstehungsprozess der homogenen Ziegler-Natta-Präkatalysatoren

2.3.1 Wirkungsweise des Cokatalysators

Heterogene Katalysator-Systeme sind exakten experimentellen mechanistischen Studien schwer zugänglich. Die homogenen Ziegler-Natta-Systeme, die ein einheitliches Reaktionszentrum besitzen und im Reaktionsmedium löslich sind, dienten anfangs vor allem als wissenschaftliche Modellverbindungen, um die Funktionsweise der heterogenen Katalysatoren vorteilhafter erforschen zu können. Schon früh wurden homogene lösliche Mischkatalysatoren aus dem gewinkelten, pseudotetraedrischen Dichlorobis(cyclopentadienyl)titan [Cp_2TiCl_2], das 1953 erstmals von WILKINSON [45] dargestellt wurde, und Diethylaluminiumchlorid [Et_2AlCl] von NATTA [20] und BRESLOW [46] zum Einsatz gebracht. Die Aktivität dieses anfänglichen Mischsystems gegenüber Ethen war gering, Polypropylen konnte damit überhaupt nicht hergestellt werden.

Kinetische und magnetische Untersuchungen (ESR- und Suszeptibilitäts-Messungen) am homogenen Mischkatalysator $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 / \text{Et}_2\text{AlCl}$ von G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ zeigen, dass homogene Katalysatorsysteme im wesentlichen dem Cossee-Arlmann-Mechanismus folgen: Ein aus dem Cokatalysator und dem aktiven Titan-Zentrum gebildeter fünffach koordinierter, verzerrter trigonalbipyramidaler Bimetall-Komplex wird durch Umlagerung in einen Oktaeder überführt, an dessen freie Koordinationsstelle das Olefin koordinativ angelagert werden kann [47, 48] (*Abb. I-5*).

Ein entscheidender Höhepunkt in der Entwicklung neuer Metallocen-Katalysatoren war der durch H. SINN, W. KAMINSKY und Mitarbeiter 1980 erprobte neue Mischkatalysator Bis(cyclopentadienyl)dimethylzirconium / Methylaluminoxan ($\text{Cp}_2\text{TiMe}_2 / \text{MAO}$) [49 - 51]. Er erlaubte sehr hohe Polymerisationsaktivitäten bei der Ethenpolymerisation. Obgleich mit dem neuen Mischkatalysator bezüglich Polypropylen aufgrund der fehlenden Chiralität am aktiven Zentrum nur atakti-

sches und kein teilkristallines isotaktisches Produkt erhalten werden konnte, war es gerade dieses rein ataktische Material, das bisher so nicht gewonnen werden konnte, das dadurch für die Industrie sehr interessant wurde und zu einem Patentverfahren mit der BASF führte. Der Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO) wird heute nach einem von SINN und Mitarbeitern entwickelte Verfahren durch partielle Hydrolyse von einer Trimethylaluminium-Lösung auf Eis gewonnen [52].

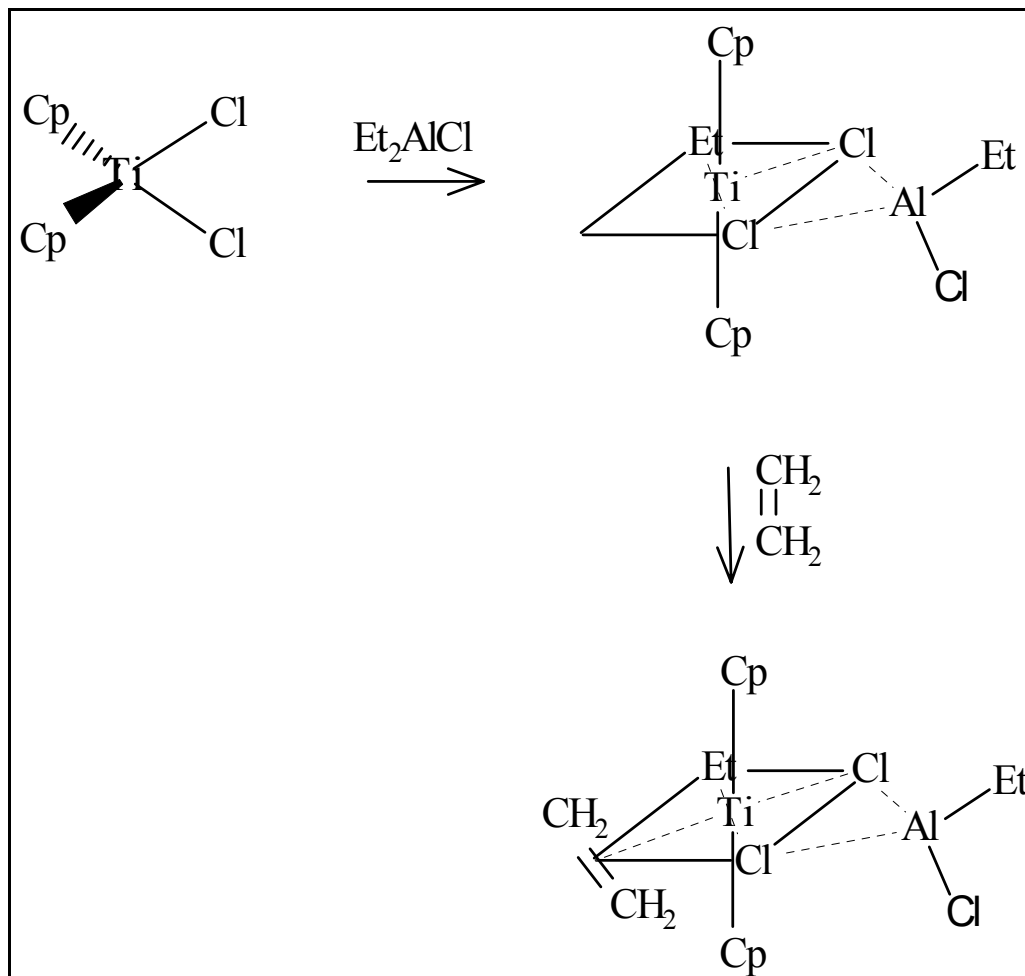


Abb. I-5: Entwicklungsstufen des aktiven Komplexes der homogenen Ziegler-Natta-Katalyse bei Koordination des Ethen nach G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ [47,48]

Das primär sich bildende Dimere reagiert in weiteren Schritten zu oligomeren Ketten bzw. Ringen [53], die die in Abb. I-6 möglichen Strukturelemente enthalten können:



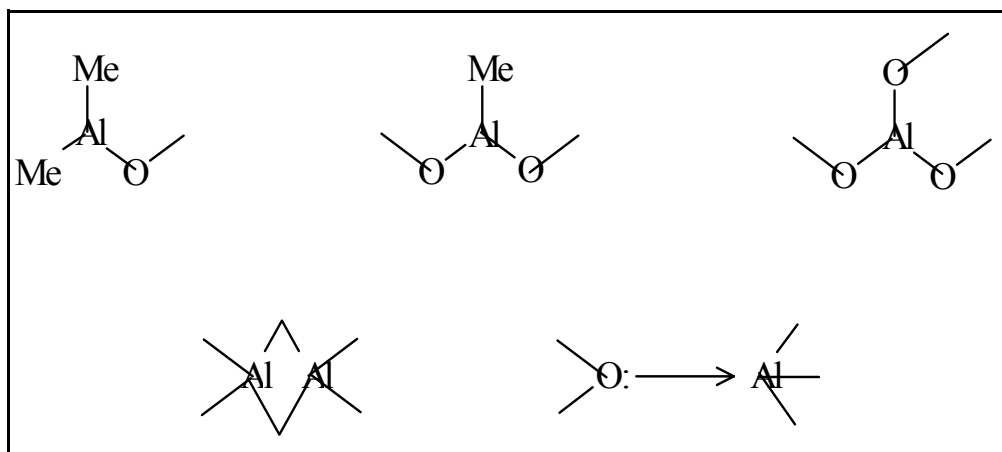


Abb. I-6: Strukturelemente der denkbaren Bindungsmöglichkeiten in MAO

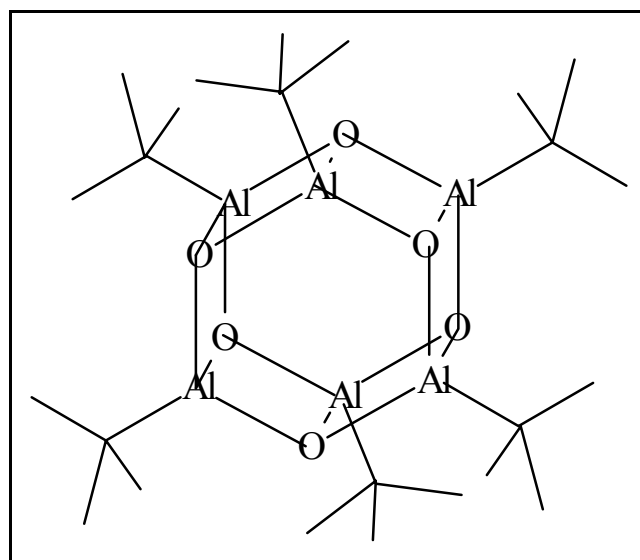


Abb. I-7: Strichformel der Käfig-Struktur von $[t\text{-Bu}_6\text{Al}_6(\mu_3\text{-O})_4]$ [54]

Vierfach koordiniertes Aluminium ist gesichert durch die von A. R. BARRON für $[t\text{-BuAl}(\mu_3\text{-O})_n]$ für $n=6$ und 9 röntgenographisch bewiesene Käfig-Struktur (Abb. I-7) [54].

Wenngleich Röntgenstrukturaufklärungen von etwaigen Käfig-Strukturen des MAO mit den weitaus weniger voluminösen Methyl- anstatt der *t*-Butylgruppen durch den Hang nach Assoziations- und Disproportionierungs-Gleichgewichten [55, 56] sehr schwer zu verwirklichen sind, ist nach neueren Untersuchungen tatsächlich auf eine Käfig-Struktur der Aluminoxane zu schließen [57].

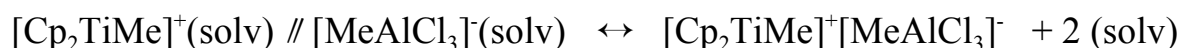
Die Aufgabe des MAO ist zunächst die Alkylierung des Katalysators, anschließend wirkt MAO als Lewis-Säure zur Abstraktion einer anionischen Methylgruppe. Durch Ausbildung von M-O-Al Bindungen resultiert eine Herabsetzung der Elektronendichte am Übergangsmetall (M). Die Koordinationszahl des Übergangsmetall-Komplexes wird dabei von vier auf fünf erhöht [58, 59]. Eine zusätzliche Wirkungsweise von MAO besteht im Abfangen von Verunreinigungen.

Seit es Modellvorstellungen über die Ziegler-Natta-Katalyse gibt, besteht über die Art des Bindungscharakters der aktiven Spezies ein Disput.

Im Widerspruch zu dem von PATAT und SINN [31, 32] vorgeschlagenen Bimetall-Komplexes mit Elektronenmangelverbindungen als aktivem Zentrum standen seit den frühen sechziger Jahren von BRESLOW [60] und DYACHKOVSKII [61] über JORDAN [62], GASSMANN [63] und MARKS [64] erbrachte experimentelle Befunde, welche sämtlich die These eines kationischen Alkylkomplexes $[\text{Cp}_2\text{M-R}]^+$ als wirksame katalytische Spezies postulieren.

Seit der Einführung von Arylboranen als vom Methylaluminoxan abweichenden Cokatalysatoren gilt die Funktion des kationischen Metallkomplexes als aktives Zentrum als allgemein anerkannt. BOCHMANN beobachtete mittels NMR-Untersuchungen die Insertion von Ethen in die Metall-CH₃-Bindung bei kationischen Alkyltitan- und Alkylzirkon-Verbindungen vom Typ $[\text{R}_2\text{M-CH}_3]^+[\text{BPh}_4]^-$ mit M = Ti, Zr und R = Cp, Ind [65 - 71].

Eine außerordentliche Begründung dieser These gelang EISCH mit dem röntgenographischen Nachweis des Ionenpaares $[\text{Cp}_2\text{Ti-C}(\text{SiMe}_3)=\text{CMePh}]^+[\text{AlCl}_3\text{R}]^-$ mit R = Me, Cl und umfassenden NMR-spektroskopischen Untersuchungen [72, 73]. Bei Konzentrationsuntersuchungen am System $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me})\text{Cl}/\text{MeAlCl}_2$ in Lösung konnte J. EISCH zeigen, dass ein Gleichgewichtssystem des Mischkatalysators mit dem Lösungsmittel besteht und die aktivste Spezies das solvenskoordinierte Ionenpaar darstellt [74]:



Von besonderem Interesse sind die Befunde von BERCAW, MARKS und WATSON mit den Lanthanoid-Komplexen $[\text{Cp}^*_2\text{MR}]$ mit M = Lu, Sc; $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ und $[\text{Cp}^*_2\text{MH}]_2$, die als Monomere neutrale 14-Valenzelektronen-Komplexe isoelektronisch zu $[\text{Cp}_2\text{M-R}]^+$ mit M = Ti, Zr darstellen und *ohne Cokatalysator* für Ethen polymerisationsaktiv sind [75 - 77]. Am Seltenerd-

Komplex $[\text{Cp}^*_2\text{Lu}(\text{CH}_3)]$ als Katalysator schildert P. L. WATSON sogar die Propeninsertion in die Lanthanoid-Methyl-Bindung [78].

2.3.2 Ethenpolymerisation und Stereospezifische Propenpolymerisation mit modernen Ziegler-Natta-Systemen

Eine bahnbrechende Entwicklung in der homogenen Ziegler-Natta-Katalyse und eine ungeahnte Folge neuer Präkatalysatortypen löste der erstmals von BRINTZINGER und Mitarbeitern synthetisierte Komplex *rac-/meso*- $[\text{En}(\text{Ind})_2]\text{TiCl}_2$ bzw. *rac-/meso*- $[\text{En}(\text{H}_4\text{Ind})_2]\text{TiCl}_2$ aus [79]. EWEN zeigte als erster, dass mit diesen starren Metallocenophanen in Verbindung mit MAO in *homogener* Ziegler-Natta-Katalyse isospezifisch Polypropylen (63 % iPP, 37 % aPP) gewonnen werden konnte [80]. Eine explosionsartige Welle von Synthesen neuer Metallocenophane löste der Erfolg der Zr-analogen Komplexe *rac*- $[\text{En}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ bzw. *rac*- $[\text{En}(\text{H}_4\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ aus, die in Gegenwart von MAO erstmals von BRINTZINGER und KAMINSKY eingesetzt wurden. Mit ihnen gelangte der Durchbruch zu erstmals in *homogener* Katalyse hergestelltem hochisotaktischen (iPP ≥ 95 %) Polypropylen [81, 82]. In der Regel liefern Zirkonocenophane gegenüber Titanocenophanen fast ausschließlich die reine racemische Stereokomponente, die Bedingung für die hohe Isotaxie des gewünschten PP ist.

Dieser neue Typus des Präkatalysators erfüllte alle für die homogene Katalyse wichtigen Voraussetzungen:

Chiralität am aktiven Zentrum, Stereorigidität als Feststoff und in Lösung durch ein starre Verbrückung der Liganden, verbunden mit einer starken Fixierung des Übergangsmetalls am Ligandengerüst.

Inwieweit diese starr konstruierten Verbindungen sich in der chemisch-physikalischen Wirklichkeit in Lösung doch nicht so starr verhalten, wie es der Anschein erweckt, soll in Kapitel III d und III e näher eingegangen werden.

Der schon von NATTA und Mitarbeitern früh erkannte Zusammenhang zwischen Art der chiralen Morphologie und Einfluß auf die Stereoregularität der gewonnenen α -Olefine konnte durch die neuen *ansa*-Metallocene (*enantiomorphic site control*) auf elegante Weise gelöst werden: Mit Veränderung der am Zentralatom „fixierten“ Symmetrie konnte eine eindeutige Produktsteuerung in der

Stereoregularität-(isotaktisch, syndiotaktisch, ataktisch, hemiisotaktisch) der aus α -Olefinen gewonnenen Polymerkette erreicht werden.

Die bahnbrechende Entwicklung der homogenen Ziegler-Natta-Katalyse, die Anfang der achtziger Jahre durch die neuen Metallocenophane eingeleitet wurde, führte schon Ende der neunziger Jahre zur großtechnischen industriellen Nutzung der Metallocen-Katalyse. Als Beispiel sei hier durch Metallocene gewonnenes i-PP erwähnt: Die weltweite Gesamt-Anlagenkapazität betrug bis 1996 307 kt / a wobei Exxon Chemical und Hoechst AG, die in der Metallocen-Katalysatorforschung für PP zusammenarbeiten, jeweils 100 kt / a in den USA und Deutschland produzierten. Seit 1993 vertreibt Dow Chemical mit Metallocen-Katalysatoren hergestellte Polyolefin-Plastomere (POP) unter dem Markennamen AFFINITY[®]. Vom bis 1996 weltweit produzierten Gesamtvolumen an Ethylen-Copolymeren auf Metallocenbasis in Höhe von 453 kt / a hat Dow Chemical einen Anteil von 168 kt / a, Exxon Chemical 115 kt / a, Mitsubishi Yuka und Nippon Petrochemical jeweils 100 kt / a. Außer einer Produktionsstätte von Dow Chemical in Spanien (56 kt / a) befinden sich diese Produktionsstandorte in den USA und Japan [8f].

In Folge der überaus erfolgreichen Polymerisation mittels *rac*-[En(Ind)₂]ZrCl₂ bzw. *rac*-[En(H₄Ind)₂]ZrCl₂ in Gegenwart von MAO von BRINTZINGER und KAMINSKY [81, 82] wurden zahlreiche Hafnium-, Titan- und Zirkonium-Metallocene synthetisiert, die in Kombination mit MAO für vielfältige Polymer-Anwendungen dienen :

- Ataktisch mit C₁-symmetrischen Metallocenen [49 - 51]
- Hochisotaktisches Polypropen mit C₂-symmetr. Metallocenen [82 - 85]
- Hochsyndiotaktisches Polypropen mit C_s-symmetr. Metallocenen [86 - 88]
- Copolymere von Ethen mit 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen zu linearem Polyethen mit regelmäßiger Kurzkettenverzweigung (**Linear Low-Density Polyethene**, LLDPE) mit Monocyclopentadienylen mit N-Donor Funktion (constrained geometry) [89]
- Hemiisotaktisches Polypropen mit unsymmetrischen Metallocenen [90]
- Hochsyndiotaktisches Polystyrol mit C₁-symmetrischen Metallocenen [92].

Der besondere Zusammenhang zwischen stereochemischer Präkatalysatorstruktur und gezielter Produkt-Stereoregularität ist in *Abb. I-8* und *Abb. I-9* dargestellt.

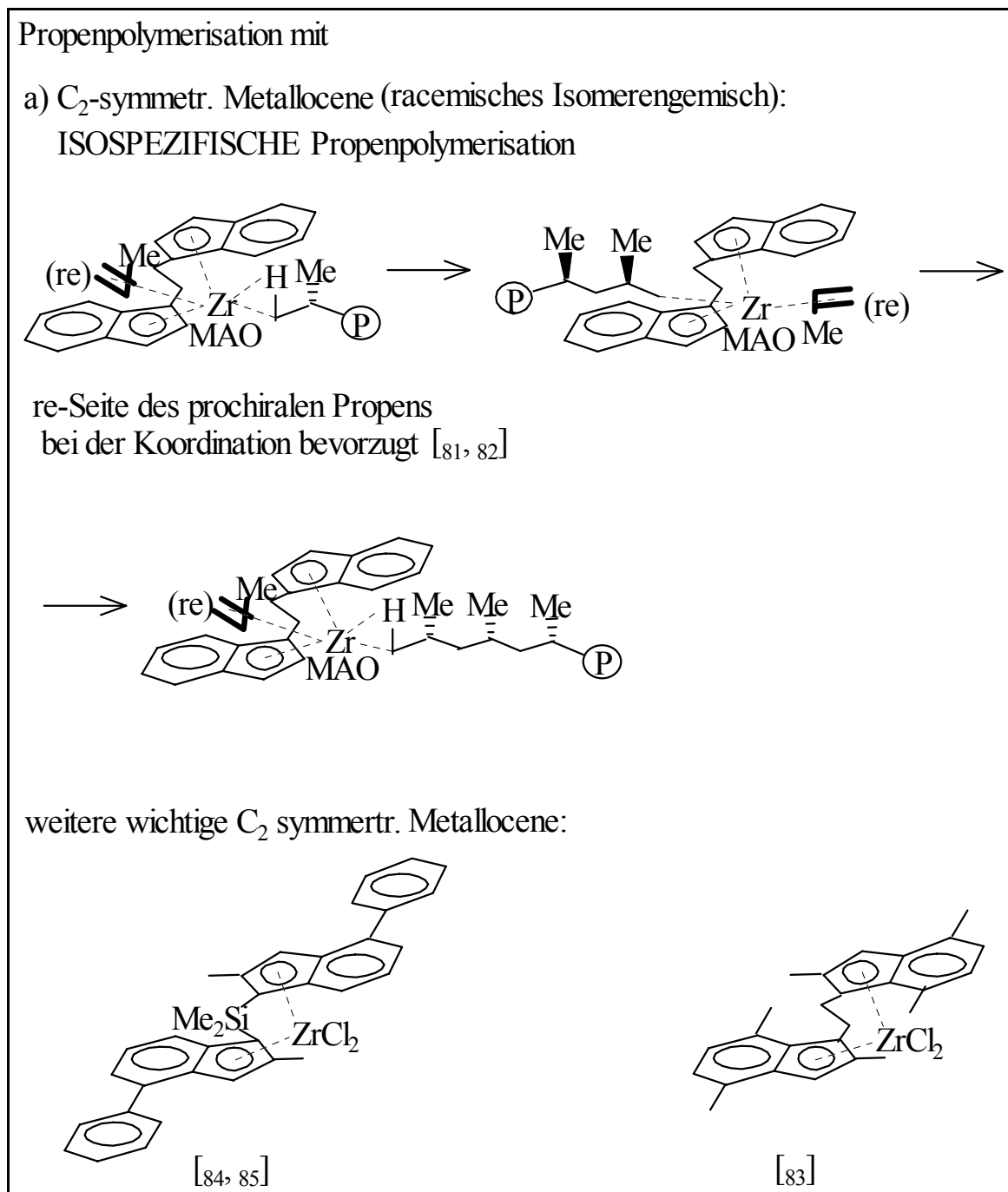


Abb. I-8: Modell der isospezifischen Propenpolymerisation mit C_2 -symmetrischen Metallocenophanen (zur Darstellung wurde willkürlich ein racemisches Isomer herausgegriffen).

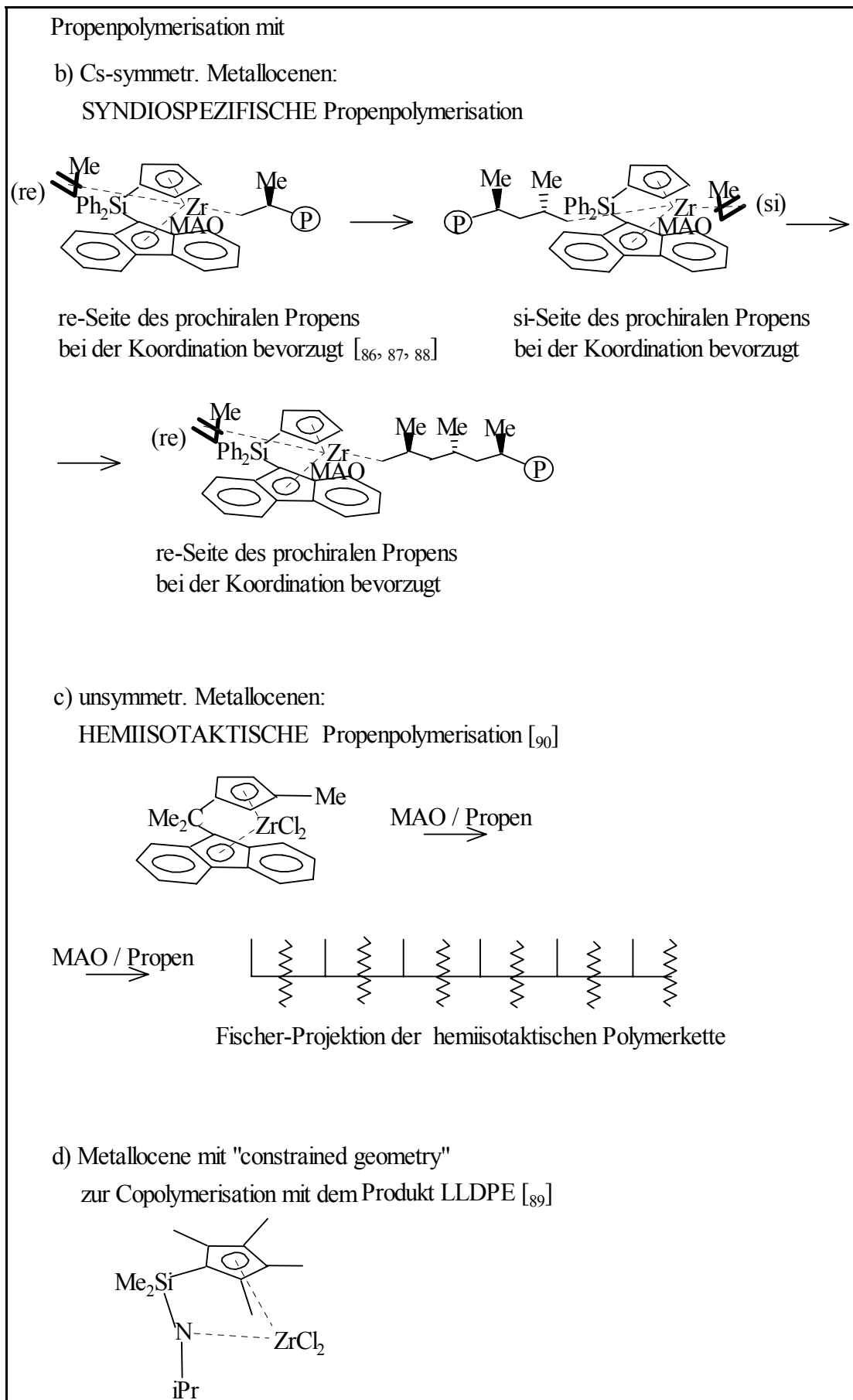


Abb. I-9: Weitere Modelle zur Propenpolymerisation mit symmetrischen und unsymmetrischen Metallocenen

Bei rigide verbrückten Ligandensystemen führt diese starre Fixierung des Liganden am Zentralatom zu einer sehr fest vorgegebenen Symmetrie, die dem Propen-Molekül bei der π -Anlagerung ganz spezifische „Andock“-Stellen zuweist.

Liegt bei einem Metallkomplex C_2 -Symmetrie mit einem racemischen Enantiomerengemisch vor, wie z. B. bei dem in *Abb. I-8 a)* dargestellten *rac*-[En(Ind)₂]ZrCl₂ [81, 82], sind die durch die Komplexsymmetrie vorgegebenen *bevorzugten* Koordinationsstellen für das anlagernde Propen bei Betrachtung jeweils eines Enantiomeren nur mit der *re-Konformation* des prochiralen Propens möglich: Die beiden bevorzugten Anlagerungsstellen am Metallkomplex sind *homotop*. Homotope Koordinationsstellen für das Propen führen beim Produkt zu homotoper Symmetrieanordnung, die Polymerkette ist *isotaktisch*.

Kann durch den Präkatalysator eine senkrechte Symmetrieebene (Spiegelbildebene) gezogen werden und gibt die Morphologie des Metallkomplexes nur jeweils eine spezifische Anlagerungsstelle auf jeder Komplexseite für das prochirale Propen vor, so sind die Koordinationsstellen *enantiotop*. Bei kontinuierlichem Wechsel der sich bildenden Polymerkette haben enantiotope Anlagerungsstellen für das Propen-Molekül (re-Seite und si-Seite alternierend) Polypropen mit *syndiotaktischer* Stereoregularität zur Folge, wie im Beispiel *Abb. I-9 b)* gezeigt [86 - 88].

Wird bei dem in *Abb. I-9 b)* dargestellten symmetrischen Metallocenophan der einzelne Cyclopentadienylring mit einer β -Methylgruppe substituiert, entsteht aus dem neuen *unsymmetrischen* Komplex bei der Propenpolymerisation *hemiisotaktisches* Polypropen [90]: jede zweite Polymereinheit weist eine statistisch zufällige Stereoregularität auf (*Abb. I-9 c)*.

Wird die β -Substitution von der Methylgruppe zur *t*-Butylgruppe variiert, erhält man *streng isotaktisches* Polypropylen [91].

Von neuem Interesse sind die bei Dow Chemical entwickelten sterisch einfacheren Monocyclopentadienyl-Komplexe, die durch den N-Donor zum Metallatom zu einer erzwungenen starren Konformation (*constrained geometry*) führen (*Abb. I-9 c)*. Sie sind besonders für die Copolymerisation von Ethen mit 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen zu *Linear Low-Density Polyethene*, LLDPE geeignet [89].

II Aufgabenstellung

Teile dieser Arbeit erfolgten im Rahmen des vom BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG (BMBF) geförderten Verbundprojekts „*Katalyse mit Metalloenen*“ mit der Laufzeit: 01.07.1994 bis 30.06.1997.

Das Ziel unseres Arbeitskreises war die Erschließung überwiegend chiraler Komplexe von Metallen der Gruppen 3 und 4 mit heteroelementhaltigen Funktionalitäten [93].

Bereits während der Planungsphase des Verbundprojekts „Katalyse mit Metalloenen“ waren - hauptsächlich durch Arbeiten von KAMINSKY et al. sowie BRINTZINGER et al. - bahnbrechende Erfolge auf dem Gebiet der Katalyse mit Metalloenen erzielt worden [81 - 83]. Als Folge davon waren auf diesem Sektor im Jahre 1994 längst weltweit Forschungsaktivitäten im Gange. Die allgemeine Aufgabenstellung in unserem Arbeitskreis während des Verbundprojekts konzentrierte sich daher auf

- a) die systematische Suche nach katalytisch noch effizienteren und anwendungsfreundlicheren Katalysator-Vorstufen (d. h. chemisch ge-eignet modifizierten Metalloenen),
- b) Bestrebungen, ein für systematische Planungen noch besseres Verständnis von „Chemismus“ (Mechanismus, elektronische und sterische Voraussetzungen, Funktionalisierung etc.) zu gewinnen und
- c) auch die Erschließung weiterer chemischer Elemente bzw. instrumentell-analytischer Methoden, die zur Aufklärung bestimmter Aspekte des „Chemismus“ optimal anwendbar wären.

Einige der Aufgabenbereiche (Kap. **IIIh**) sollten in Fortsetzung einer bereits seit 1994 bestehenden Zusammenarbeit mit PROF. G. PAOLUCCI, Università Ca Foscari (Venedig/ Italien) bearbeitet werden [94]. Innerhalb des Verbundprojekts bestanden rege Kontakte zur Arbeitsgruppe KAMINSKY (Tests auf katalytische Aktivität) und SCHUMANN (gemeinsames Interesse an Lanthanoidorganen). Zur Arbeitsgruppe R. ANWANDER (T.U. München) sollten während der Projektlaufzeit ebenso Kontakte geknüpft werden. Von Interesse waren ANWANDERS besondere Erfahrungen mit der sog. „Amidroute“ (d.h. des Einsatzes

von Übergangsmetallamiden und protonenaciden Ligandenvorstufen) [95].

Mit den „weiteren chemischen Elementen“, den sog. Seltenerdelementen (d. h. überwiegend die Lanthanoidmetalle sowie die Elemente La, Y und auch Sc) befasste sich hauptsächlich der Kollege GUAN JINGWEN [96], der chirale und achirale Tris(indenyl)lanthanoid-Komplexe darstellte und charakterisierte, wie Sulfoxide und Phosphinoxide des Tris(indenyl)lanthanoids. Zur Synthese und Charakterisierung von Lanthanoidamiden des Arbeitskreises R. ANWANDER [9, Kap. IIIh] von der T.U. München ist eine Komplexvorstufe eines Lutidin-verbrückten Bisindenyl-Liganden geplant.

Metallocene mit Lanthanoidionen zeigen zahlreiche scharfe f-f-Ligandenfeldanregungen im sichtbaren (VIS) und nahen Infrarotbereich (NIR). Diese Sonderfunktion der f-Elektronen, am Ort geeigneter f-f-Absorptionen chiraler Lanthanoidkomplexe auch Circular dichroismus (CD) zu zeigen, kann man sich zur Erkundung der „Quantifizierung der Chiralität“ am katalytisch aktiven Zentrum besonders zu Nutze machen: durch die Kenntnis der chiroptischen Eigenschaften der Lanthanoidionen dienen sie mit ihren 4f-Elektronen als „Sonden“.

Ausgehend von den rein organischen Ligandenvorstufen $\{(\mu\text{-SiMe}_2)(\mu\text{-Me}_2\text{SiOSiMe}_2)(\text{C}_5\text{H}_3)_2\}$ sollten von dem Kollegen W. DAMRAU [97] mehrere Übergangsmetallocenophane mit zwei doppelt verbrückten Cyclopentadienylringen dargestellt werden. Zur Anwendung sollten sowohl die herkömmliche, metathetische doppelte Umsetzung als auch die „Amidroute“ (ausgehend vom $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$) kommen.

Die eigene Aufgabenstellung im Rahmen des Gesamtprojekts lag zunächst in der Konzentration auf die Darstellung und Charakterisierung der Ligandenvorstufen von „Ind-R“-Verbindungen vom allgemeinen Typ: $\text{C}_9\text{H}_7\text{-X-C}_9\text{H}_7$, worin X eine 3- oder 5-atomige sauerstoff- oder stickstoff- und/oder siliziumhaltige Brücke darstellt. Von besonderem Interesse waren:

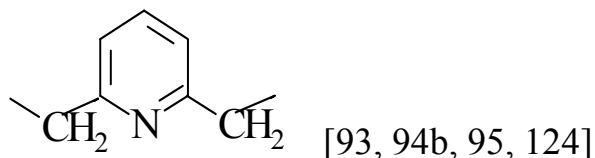
X = 3:

$-\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2$ [93, 94a, 98 - 111]

X = 5:

- Me₂SiOSiMe₂OSiMe₂ [93, 98, 99]
- CH₂Me₂SiOSiMe₂CH₂
- CH₂CH₂OCH₂CH₂ [93, 112 - 114]

-



Bis auf die relativ starre Lutidin-Brücke [93, 94b, 95, 124] sind alle anderen Brücken-Typen relativ flexibel.

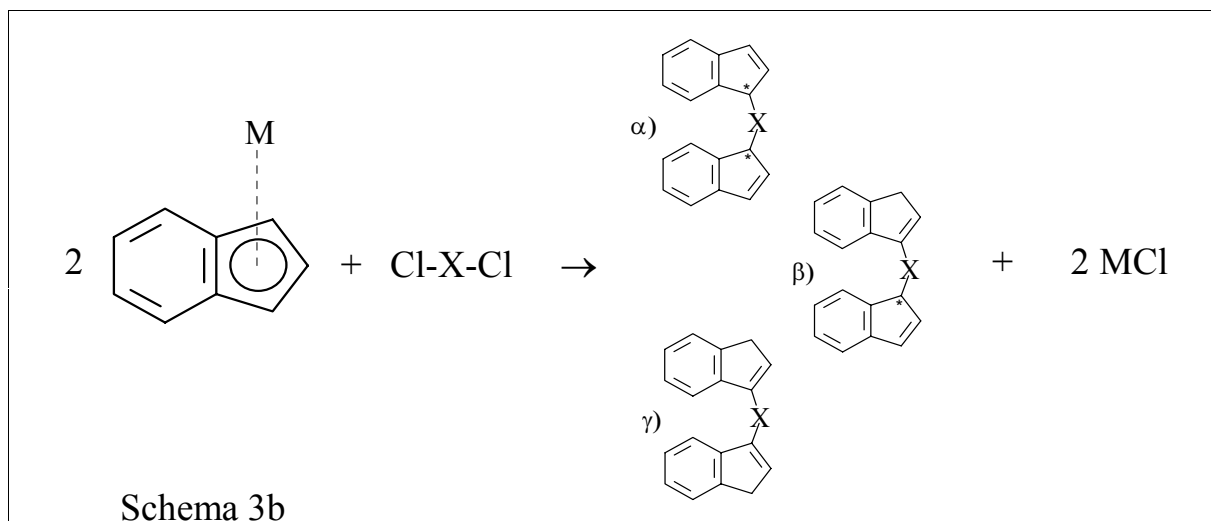
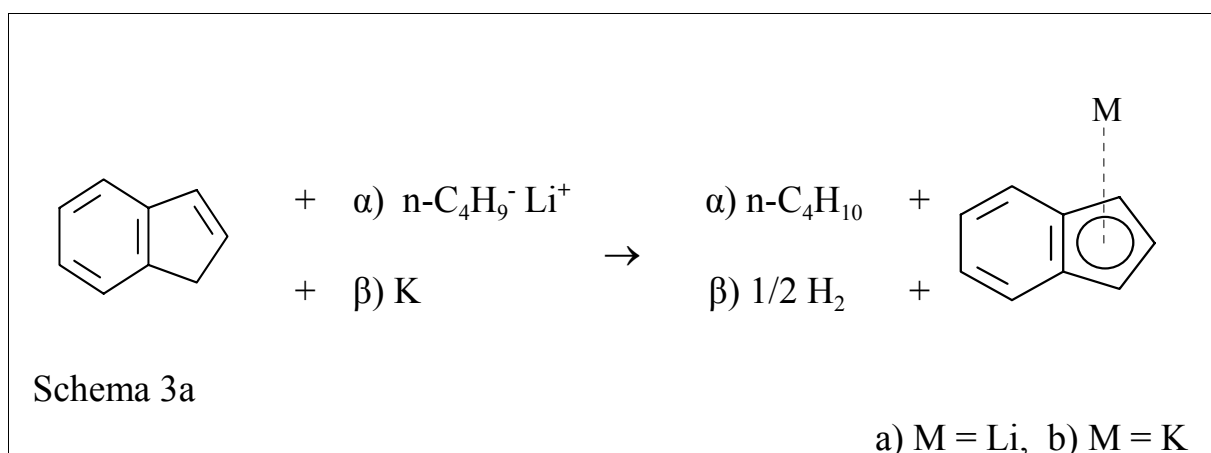
Nach klassischer herkömmlicher, (metathetischer) doppelter Umsetzung würden sich daraus die *chiralen* Zirkonocenophane (bzw. Lanthanoidocenophane) des Typs [(Ind-X-Ind)ZrCl₂] bzw. nach Hydrierung des Typs [(H₄Ind-X-H₄Ind)ZrCl₂] ergeben.

Zur Charakterisierung der Verbindungen standen Hochauflösungs-NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C, und temperaturabhängige ¹H-Spektroskopie sowie ¹H-¹³C-Korrelation), Hochauflösungs-Massenspektrometrie, FT-IR-Spektroskopie, CD-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse (Einkristall) zur Verfügung.

III Darstellung neuer chiraler Metallocenophane mit heteroelementhaltigen Funktionen

IIIa Synthese und Charakterisierung neuer Liganden mit heteroelementhaltigen Brücken

IIIaa Allgemeines zur Darstellung von verbrückten Bis(indenylen)



Schema 3a und 3b zeigen das allgemeine Reaktionsmuster bei der Darstellung 'symmetrisch' verbrückter Bis(indenyle) mit X als Brückenglied.

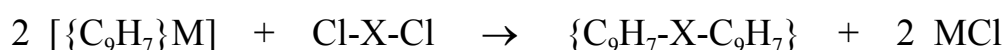
Zielkomplexe wurden ursprünglich nur mit der metathetischen Umsetzungsmethode hergestellt [108]. Hierbei spielt es kaum eine Rolle, welche Stereochemie die verbrückten Ligandenvorstufen haben; bei der Kupplung der hierzu notwendigen *metallierten*, verbrückten Ligandenvorstufen mit dem Metallhalogenid zum Zielkomplexes hat die metallierte Ligandenvorstufe durch

Abstraktion eines Cyclopentadienyl-Protons sowohl die Prochiralität der Methylenprotonen als auch die Chiralität am Kohlenstoffatom des Brückenkopfes verloren.

Deshalb wurden bei der anfänglich verwandten Herstellungsmethode zum Erhalt der Zielkomplexe auf der Herstellungsstufe der verbrückten Liganden diese sofort nach Erhalt durch Abziehen von Lösungsmittel weiter verwendet und mit Kalium bzw. Butyllithium im Überschuss umgesetzt. Die als Zwischenstufen auftretenden organischen, verbrückten Indenyllderivate wurden damals folglich nie spektroskopisch untersucht [108].

Diese Vorgehensweise änderte sich radikal, als wir auch die Amidroute neben der metathetischen Umsetzung zum Gewinnen der Metallocenophane planten. Bei allen Reaktionen der verschiedenen Brückenglieder (Cl-X-Cl) mit dem Indenylkalium bzw. Indenyllithium zum organischen, verbrückten Bisindenylsystem erhielten wir ein scheinbar verunreinigtes Rohprodukt, das jeweils einer säulenchromatographischen Analyse unterzogen wurde. Neben der Säuberung des gewünschten Produktes erhielten wir oftmals verschiedene Fraktionen, die sich im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR als unterschiedliche Diastereomere des Produktes (Ind-X-Ind) charakterisieren ließen. Die IR-Spektroskopie erwies sich hierfür als ungeeignet.

Das allgemeine Reaktionsmuster für die Verbrückung der Indenyle nach Schema 3a und 3b:



(mit $\text{M} = \text{Li}, \text{K}$) wird für die einzelnen Verbindungen mit verschiedenster Siloxan-Verbrückung im Detail in **Tabelle 1** dargestellt.

Tabelle 2 befasst sich speziell mit der Verbrückung von Indenylen mit $\text{X} =$ Diethylether und $\text{X} = \alpha,\gamma$ -Lutidin.

Tabelle 1: Nach Schema 3a und 3b dargestellte Siloxan-verbrückte Bis(indenyle)

Indenyllithium bzw. Indenylkalium	+	Brückenglied (Cl-X-Cl)	→	Produkt (Ind-X-Ind) (Aubeute Rohprodukt / chromat. gesäult)
a) $[\{\text{C}_9\text{H}_7\}\text{Li}]$ 2		X = -Me ₂ SiOSiMe ₂ - 4		$\{(\text{C}_9\text{H}_7 \text{ SiMe}_2)_2\text{O}\}$ (94 % / 43 %, bezogen auf 2) 7
b) $[\{\text{C}_9\text{H}_7\}\text{K}]$ 3		X = -Me ₂ SiOMe ₂ SiOSiMe ₂ - 5		$\{(\text{C}_9\text{H}_7 \text{ SiMe}_2\text{O})_2 \text{ SiMe}_2\}$ (95 % / 69 %) 8
c) $[\{\text{C}_9\text{H}_7\}\text{K}]$ 3		X = -CH ₂ SiMe ₂ OSiMe ₂ CH ₂ -		Nebenprodukt zu 79 % *) 10

*) *{Spiro[Bis-2,6-Siladimethyl-1-oxacyclohexan-4,1'[4]-inden]}* **10**

Tabelle 2: Nach Schema 3a und 3b dargestellte Diethylether- und Lutidin-verbrückte Bis(indenyle)

Indenyllithium bzw. Indenylkalium	+	Brückenglied (Cl-X-Cl)	→	Produkt (Ind-X-Ind) (Aubeute Rohprodukt / chromat. gesäult)
a) $[\{\text{C}_9\text{H}_7\}\text{Li}]$ 2		X = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$		$\{(\text{C}_9\text{H}_7\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}\}$ 11 (92 % / 27 % *)
b) $[\text{Li}\{\text{C}_9\text{H}_7\}]$ 2		X = $-\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{CH}_2-$		$\{(\text{C}_9\text{H}_7\text{CH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}$ 13 (93 % / 80 % **)

*) Es wurden daraus 35 % des Nebenprodukts *Spiro[4-Dihydro-1-oxacyclohexan-4,1'-[4]-inden]* **12** erhalten.

***) Das 80 % gesäulte Produkt besteht aus Fraktionen zu 50,4 % aus einem Tautomer und zu 29,6 % aus 2 Tautomeren (99 % und 1%).

Schema 3b zeigt die bei der Verbrückung entstandenen möglichen Diastereomere. Bei genauerer Betrachtung muss man mehr als 3 verschiedenen Diastereomere unterscheiden.

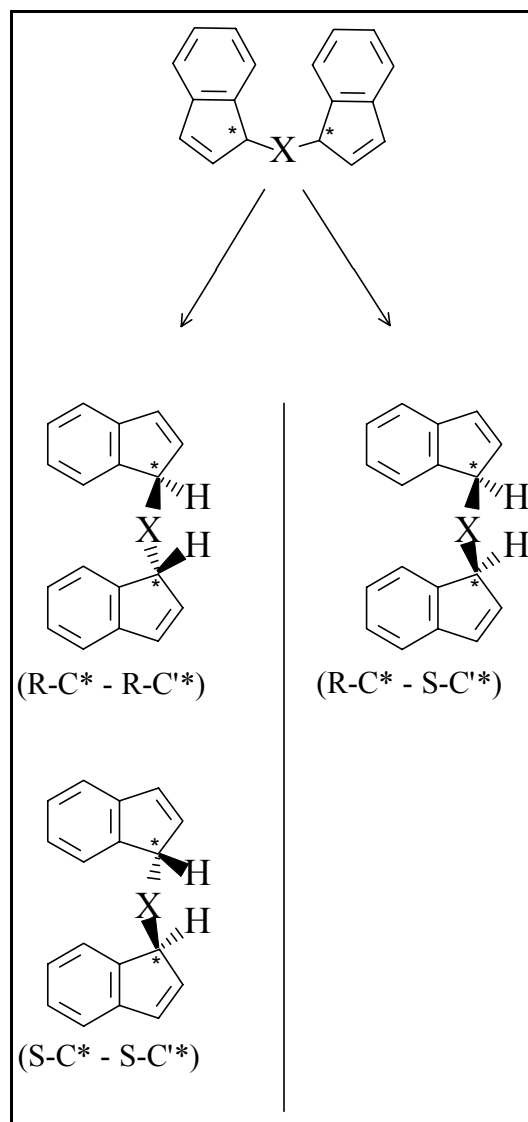


Abb. III-1: Fall a) Schema 3b, chirales Brückenkopf-Kohlenstoffatom bei beiden Indenylen

Grundsätzlich stehen uns *zentrale*, *axiale* und *planare* Chiralitätselemente zur Verfügung. Da die nichtsubstituierte Benzogruppe im Indenylsystem mit dem Cyclopentadienylring in einer Ebene liegt, kommen *planare* Chiralitätskomponenten hier nicht zum Tragen. Eine Hinderung der Drehbarkeit der Indenylreste um die Brückenachse (-X-) mit einer dadurch verbundenen *axialen* Chiralität (Torsionsisomere) scheidet bei den in dieser Arbeit verwendeten Brückengliedern aus. Bei den organischen Ligandenvorstufen eines verbrückten Bis(indenyls)

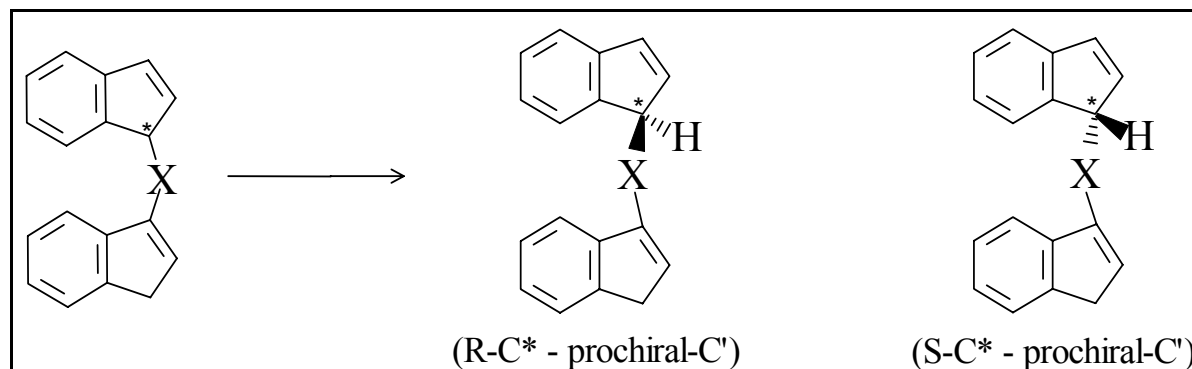


Abb. III-2: Fall β) Schema 3b, je ein prochirales und ein chirales Brückenkopf-Kohlenstoffatom

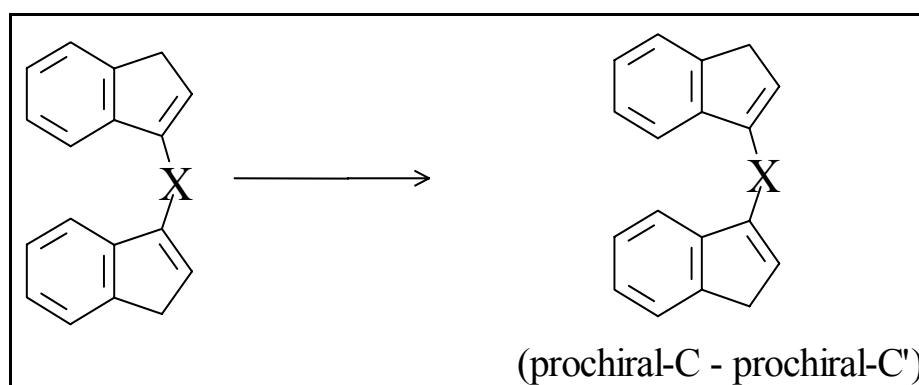


Abb. III-3: Fall γ) Schema 3b, prochirales Brückenkopf-Kohlenstoffatom in jedem Indenylbaustein

verbleibt uns ein Chiralitätselement: die *zentrale* Chiralität.

Es existiert *zentrale* Chiralität mit 2 möglichen Chiralitätszentren an den jeweiligen Brückenkopf-Kohlenstoffatomen C^1 bzw. C^3 eines Indenyls (Indenyl-Verknüpfungen an C^2 finden auf Grund der Auflösung des aromatischen Charakters der Benzogruppe bei einem etwaigen Entstehen des entsprechenden äußerst energetisch ungünstigen mesomeren Übergangszustandes nicht statt). Da Verknüpfungen an C^1 symmetrisch zu C^3 sind, betrachten wir nur eine Substitution des Indenyls an C^1 .

Theoretisch wären bei Zugrundelegung von 2 Chiralitätselementen (2 chirale Zentren) 2^2 Stereoisomere möglich, mit 2^1 diastereomeren Enantiomerenpaaren. Die hierzu zugehörige Abb. III-1 zeigt nur 3 Stereoisomere mit 1 Racemat, da ein weiteres Stereoisomere $S-C^* - R-C^*$ mit dem dargestellten Stereoisomeren $R-C^* - S-C^*$ aufgrund einer Mesoform identisch ist.

Bei der Verbrückung zweier Indenyle in C¹-Position müssen wir noch zu den bereits genannten möglichen Stereoisomeren [a) Chiralitätszentrum-Brücke-Chiralitätszentrum (Schema 3b, α und *Abb. III-1*)] 2 zusätzliche Fälle betrachten, die aufgrund der 2 möglichen Proton-Tautomeren (Protomeren) (*Abb III-4*) einerseits mit der C-C-Doppelbindung vom Brückenkopf-Kohlenstoffatom C¹ zu C² (mit 2 olefinischen Protonen und einem chiralen Proton am Brückenkopf) andererseits mit der C-C-Doppelbindung von C² zu C³ (mit 2 Methylenprotonen und 1 olefinischen Proton) entstehen können.

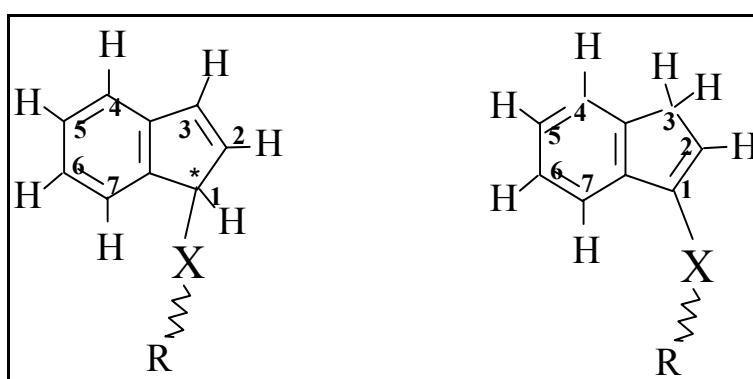


Abb. III-4: Protonen-Tautomere am substituierten Indenyl

Weitere Verknüpfungsmöglichkeiten zweier verbrückter Indenyle:

- b) Chiralitätszentrum-Brücke-prochirales Zentrum (Schema 3b, β und *Abb. III-2*)
- c) prochirales Zentrum-Brücke-prochirales Zentrum (Schema 3b, γ u. *Abb. III-3*)

Die Verbrückung nur eines Chiralitätszentrums mit einem prochiralen Zentrum (Schema 3b, β) hat 1 Chiralitätselement zur Folge (1 chirales Zentrum) mit theoretisch maximal 2¹ möglichen Stereoisomeren, die sich in 2⁰ Enantiomerenpaaren gruppieren würden, was *Abb. III-2* zeigt:

2 mögliche Stereoisomere als Racemat.

Eine Verbrückung zweier Indenyle ohne zentrale Chiralität (Schema 3b, γ) besitzt kein Chiralitätselement und würde theoretisch zu maximal 2⁰ möglichen Stereoisomeren führen: dieses eine Stereoisomer ist in *Abb. III-3* dargestellt.

Die Gesamtzahl möglicher Stereoisomere bei der Verbrückung zweier Indenyle (wobei die jeweiligen Brückenglieder keine Chiralitätselemente enthalten) würde sich wie folgt zusammensetzen:

2 Diastereomere als 1 Racemat mit 2 Enantiomeren und 1 einzelnes Diastereomer (Schema 3b, α ; <i>Abb. III-1</i>)]— 4 Diastereomere
1 Diastereomer als 1 Racemat mit 2 Enantiomeren (Schema 3b, β ; <i>Abb. III-2</i>)	
1 einzelnes Diastereomer (Schema 3b, γ ; <i>Abb. III-3</i>)	

Theoretisch könnten wir bei den angeführten Betrachtungen maximal 4 Diastereomere (2 diastereomere Racemate und 2 weitere einzelne Diastereomere) unterscheiden.

3 Synthese und Charakterisierung Siloxan-verbrückter Bis(indenyle)

3.1 Darstellung von 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan 5 und 1,5-Dichlor-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan 6

Den interessantesten Brückenbaustein stellt das 1,3-Dichlortetramethyldisiloxan 5 dar, das durch J. GRÄPER im Arbeitskreis mit dem Ziel eingeführt wurde, als Sauerstoff-Donor zur zusätzlichen Metallkoordination und damit zum Fixieren einer Brücke am Metall-Zentralatom (Metallocen mit „constrained geometry“) zu dienen [93].

Als Teil zahlreicher Versuche, neue *ansa*-Metallocen-gestützte Komplexe der frühen Übergangsmetalle als mögliche leistungsfähige Katalysatoren für die Olefin-Polymerisation zu entwickeln, hat sich das weltweite Interesse unter anderem auf Komplexe mit tetramethyldisiloxan-verbrückten Cyclopentadienyl-Liganden konzentriert. Besondere Aufmerksamkeit gewannen Komplexe vom allgemeinen Typ $[\{O(\text{Me}_2\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\}\text{MX}_n]_m$ ($X = \text{Halogenid}$) mit $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ ($n = 2, m = 1$) [93, 99, 100, 103 - 111] und Pr und Yb [$n = 1, m \geq 2$] [94].

Weder bei GRÄPERS *ansa*-disiloxan-bis-cyclopentadienyl-Zirconkomplexen

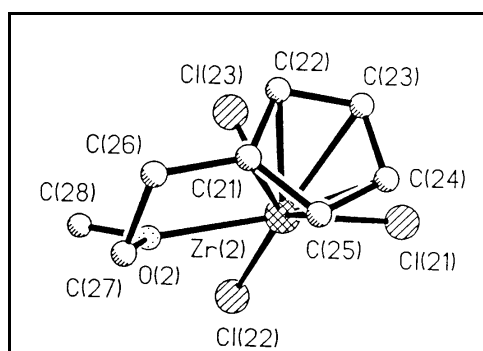


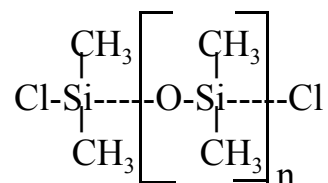
Abb. III-5: Röntgenplot von $[\text{Zr}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{OMe}\}\text{Cl}_3]$ [116]

noch bei seinen entsprechenden Lanthanoid-Komplexen liegt der Sauerstoff allerdings metallkoordiniert vor [94, 106].

Umso ermutigender waren die Röntgenstrukturergebnisse eines neuen Monocyclopentadien-komplexes von J. GUAN: $[\text{Zr}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{OMe}\}\text{Cl}_3]$ [115].

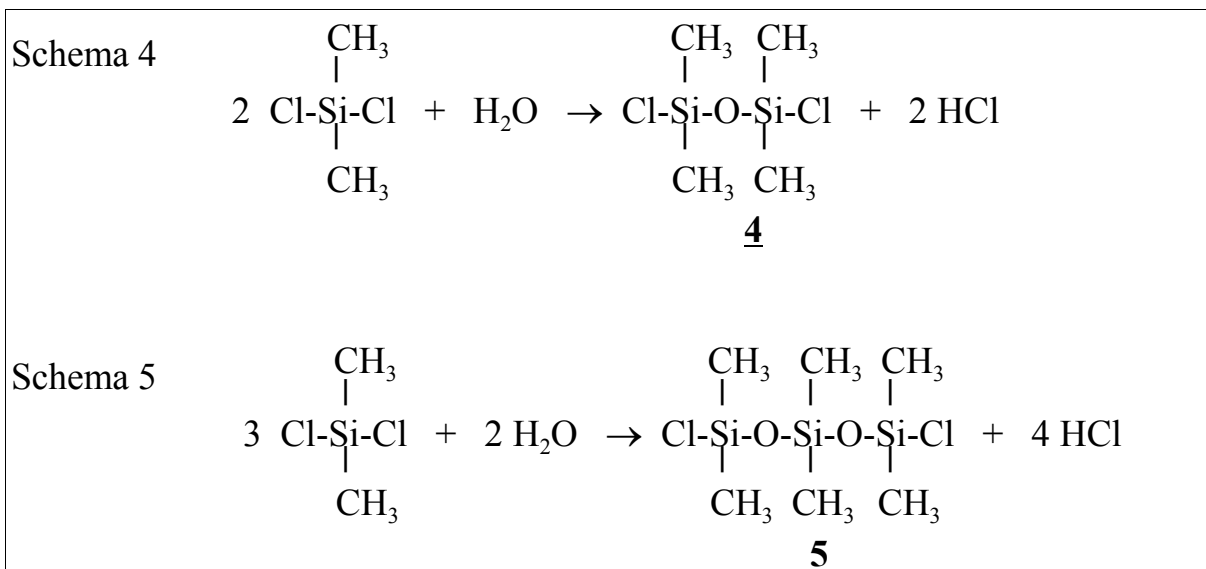
Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab, dass in GUANS Methoxycyclopentadienyl-trichloro-zirconium-Komplex die Methoxygruppe *metallkoordiniert* vorliegt, und dass das Gitter aus einem racemischen Gemisch besteht. RAUSCH et al. hatten erst kurz zuvor den entsprechenden Titankomplex auf anderem Wege erhalten und auch dessen katalytisches Verhalten untersucht [116].

Durch partielle Hydrolyse von Dichlordimethylsilan in einer homogenen Lösung von Diethylether, 1,4-Dioxan und Wasser sind α,ω -Dichlorpolysiloxane der allgemeinen Formel



nach der durch J. Gräper [93] modifizierten Vorschrift von G. Gerber et al. [98] zugänglich.

Diese Steuerung der Produktzusammensetzung führt neben dem gewünschten Produkt des 1,3-Dichlordisiloxans 4 in hoher Ausbeute nur noch zu *einem* Nebenprodukt, dem 1,5-Dichlor-hexamethyltrisiloxan 5, das wir ebenfalls als isoliertes Produkt haben wollen.



Die Hydrolyse des Dichlordimethylsilans in Diethylether mit dem Wasser/Dioxan-Gemische erfolgt unter charakteristischen Reaktionsbedingungen mit Dreihalskolben, Rückflusskühler mit Metall-Kühlschlange und Tropftrichter. Unbedingt notwendig ist das Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Edukte, vor allem aber der Produkte. Dies gilt für alle folgenden Reaktionen.

Nach erfolgter Beendigung der Hydrolyse und Abziehen des Lösungsmittels in leichtem Vakuum, wurde das Rohprodukt durch fraktionierte Destillation über eine Vigreux-Kolonnen in die beiden gewünschten Dichlorpolysiloxane getrennt.

Das Disiloxan **4** wird in einer Ausbeute von 21.7 %, das Trisiloxan **6** in einer Ausbeute von 25 % erhalten.

Der Unterschied von Di- und Trisiloxan zeigt sich im IR-Spektrum: eine Silylether-Gruppe zeigt die asymmetrische Valenzschwingung bei 1077 cm^{-1} , die symmetrische bei 581 cm^{-1} , zwei Silylether-Gruppen mit jeweils unterschiedlicher chemischer Umgebung zeigen analog zwei asymmetrische Valenzschwingungen bei 1097 cm^{-1} , 1056 cm^{-1} sowie zwei symmetrische bei 602 cm^{-1} und 536 cm^{-1} (Spektrenanhang - IR, Abb. Sa-1 und Abb. Sa-2, S.180).

3.2 *Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von {1,3-Bis(1-yl-indenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan} **7***

Die Darstellung von **7** erfolgte nach dem beschriebenen Schema 3a (Teil α) und Schema 3b auf Seite 24. Das Resultat der säulenchromatographischen Trennung des Rohproduktes von **7** waren mehrere - anfangs vermutete - Reifractionen.

*IR-Spektroskopie von **7***

Die als Film aufgenommenen IR-Spektren (Fraktion 1) können als Indikator für das Vorhandensein unterschiedlicher Si-O-Gruppen beim Disiloxan-verbrückten Bisindenyl (**7**) nicht genutzt werden. Die charakteristischen Valenzschwingungen ($\nu_{\text{as}}\text{-SiO}$, $\nu_{\text{s}}\text{-SiO}$) fallen im Fingerprint-Bereich mit aromatischen Valenz-, Deformations- und Kombinationsschwingungsbanden zusammen und überlagern sich. Bezüglich des eventuellen Auftretens von mehreren Diastereomeren haben die von **7** gemessenen IR-Spektren keinerlei Aussagekraft (Spektrenanhang Abb. Sa-3, S.180).

*Massenspektrometrie von **7***

Das Massenspektrum (EI-MS) identifiziert eindeutig $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{OSi}_2$ als Produkt. Die gemessene Intensitätsverteilung des Molekül-Ionen-Peaks (Abb. III-6), der bei der erwarteten Masse von 362 erscheint, stimmt mit dem Computer-berechneten Isotopenmuster des Molekül-Ions (Abb. III-7) überein. Das gemessene Spektrum zeigt nach einer Aufheizphase von RT bis 50° C innerhalb von 1 Minute als Basispeak das Fragment $\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_7$ ($\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_7$, 100 %) mit $m/z = 247$ und den Molekül-Ionen-Peak bei $m/z = 362$ (M^+ , 0.3 %).

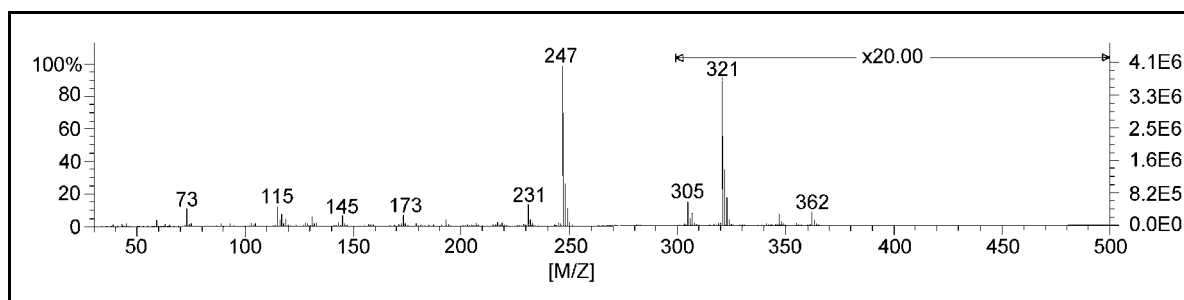


Abb. III-6: gemessenes EI-Massenspektrum von $\{(C_9H_7SiMe_2)_2O\}$ **7**

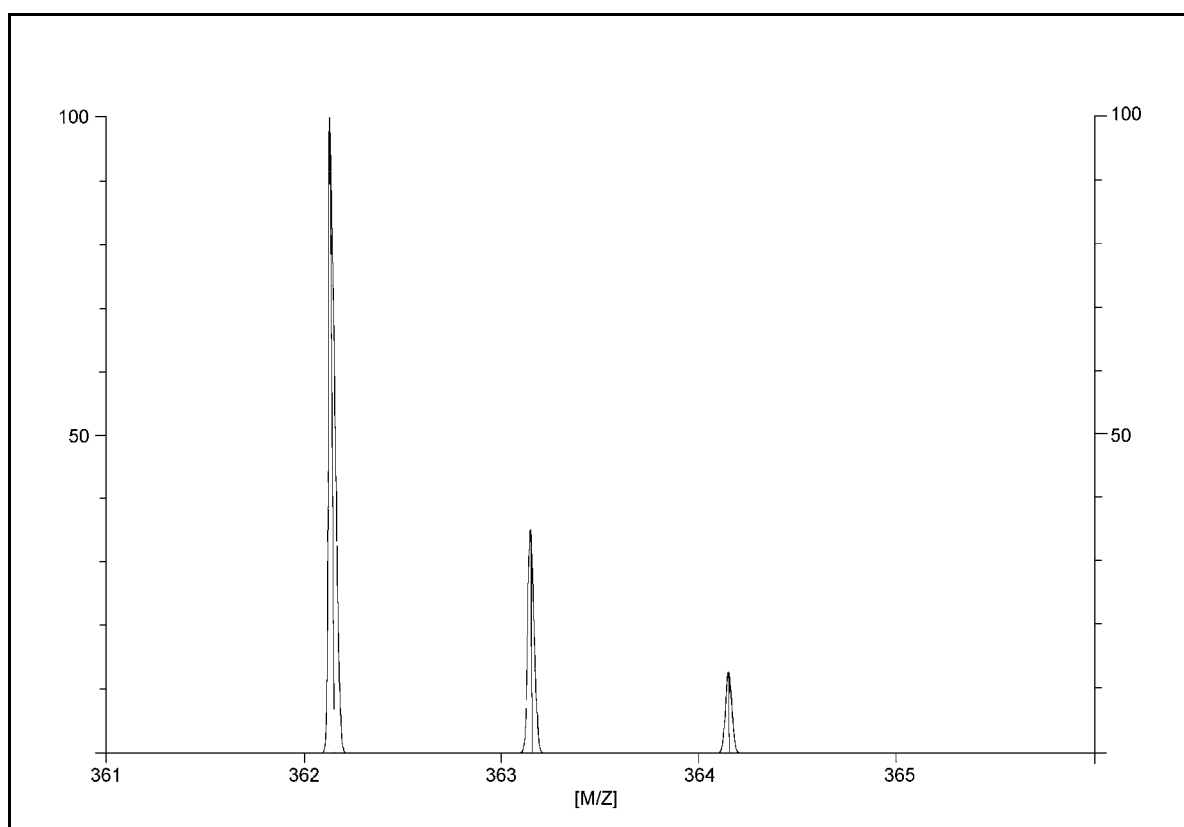


Abb. III-7: berechneter Molekül-Ionen-Peak von $\{(C_9H_7SiMe_2)_2O\}$ **7**

Die Beweiskraft eines Massen-Spektrums gegenüber einer Elementaranalyse von C, H und O bei Verbindungen, die Silizium enthalten, zeigen die *Abb. III-6* und *III-7* verglichen mit den Werten der C, H und O - Analyse.

Elementaranalyse: gefunden:	C 67.9 %	H 7.3 %	O 0.13 %
	berechnet: C 72.9 %	H 7.2 %	O 4.4 %

NMR-Spektroskopie von **7**

Die Umsetzung von **2** mit **4** liefert eine Mischung von Diastereomeren der Verbindung **7**.

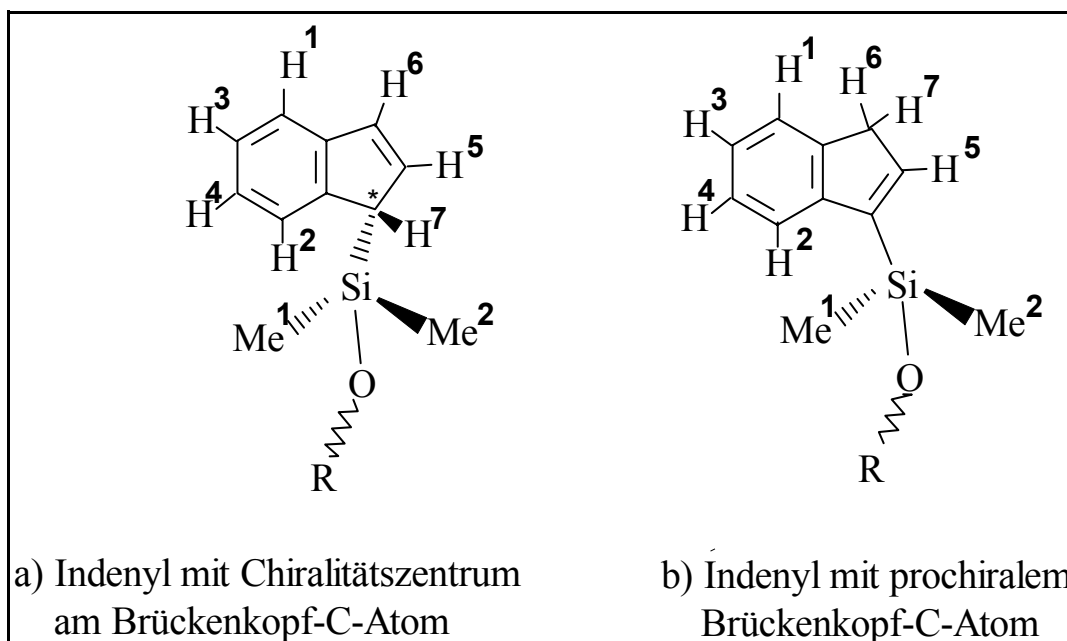


Abb. III-8: Indenyl - Disiloxan - Verknüpfung mit

a) stereogenem Zentrum, b) prochiralem Zentrum

Der im ^1H -NMR-Spektrum zu unterscheidende signifikanteste Unterschied von Diastereomeren wäre die Bildung von zumindest zwei Stereoisomeren, einem als Disiloxan-verbrückten Bis(indenyl) mit chiralem C-Brückenkopf-Atom (Abb. III-8a) und einem als Disiloxan-verbrückten Bis(indenyl) mit prochiralem C-Brückenkopf-Atom (Abb. III-8b).

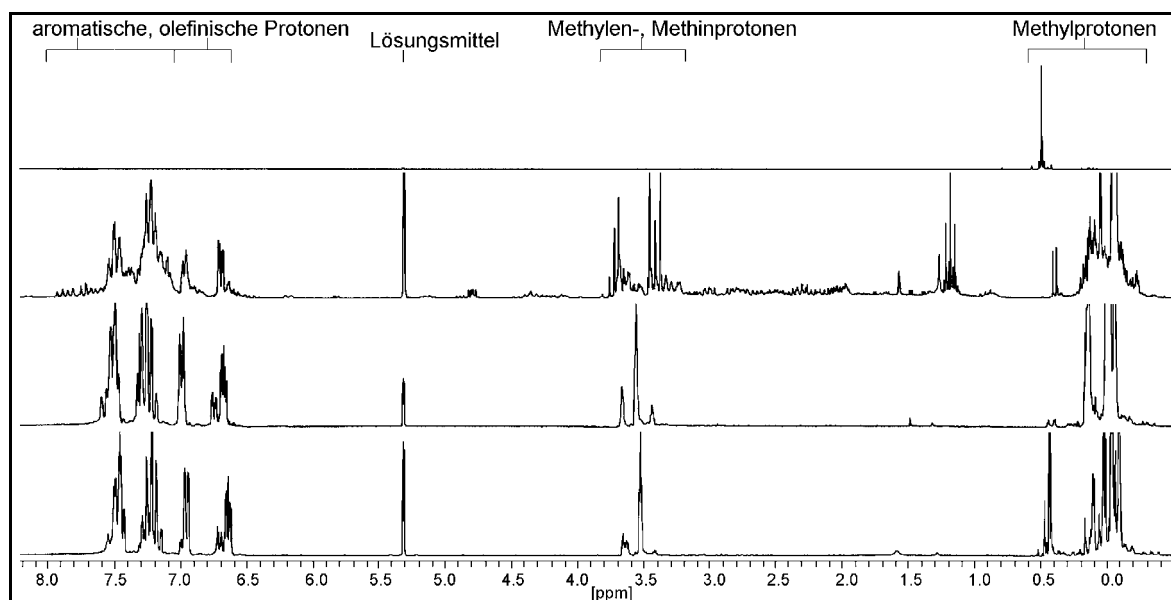
Die charakteristischen Unterschiede im jeweiligen ^1H -NMR-Spektrumsteil des Cyclopentadienyl-Fragments kämen sehr deutlich zum Tragen:

Im ersten Fall (Abb. III-8a) würden wir ein stereogenes Zentrum mit Methin-Proton (H^7 , H^7) und zwei olefinischen Protonen (H^5 und H^6 , bzw. H^5 und H^6) erhalten, im zweiten Fall (Abb. III-8b) ein olefinisches Proton (H^5 , H^5) und zwei Methylenprotonen (H^6 und H^7 bzw. H^6 und H^7).

Als Indikator für ein stereogenes Zentrum kommen benachbarte prochirale Methylen- (CH_2 -Gruppe) oder Methylprotonen (CMe_2 -Gruppe) in Frage. Im Fall Abb. III-8a wäre die chemische Umgebung der jeweiligen CH_3 -Gruppe am Si-Atom nicht mehr äquivalent aufgrund der verschiedenartigen Topologie oberhalb und unterhalb der Indenylebene (für die energieärmste räumliche Lage der Methylgruppen steht die von CH_3 - Si - CH_3 aufgespannte Fläche senkrecht auf

der Indenylebene). Da sich deshalb durch die Indenylebene keine Spiegelebene bezüglich der Methylgruppen legen läßt, würden die beiden CH₃-Gruppen eine *diastereotope* Aufspaltung erfahren, wir würden *zwei verschiedene Resonanzsignale* für die Methylprotonen im ¹H-NMR-Spektrum wahrnehmen [118]. Falls die J⁴ - Kopplung der Methylprotonen zum Methinproton (H⁷, H^{7'}) im ¹H-NMR-Spektrum aufgelöst würde, bekämen wir eine zusätzliche Aufspaltung der zwei Resonanzsignale der CH₃-Gruppe (Dublett-Dublett-Signal), jeweils unter der Annahme, dass sich im Spektrum höherer Ordnung ein ABX-Teilsystem (Me¹, Me², H⁷ bzw. Me³, Me⁴, H^{7'}) separat betrachten läßt.

Eine Verbrückung zweier Indenylhälften über jeweils prochirale C-Brückenkopf-Atome (*Abb. III-8b*) zu **7** würde dazu führen, dass durch eine Spiegelebene, die durch die Indenylgerüste gelegt würde, die jeweiligen Protonen der CH₂-Gruppe *und* die Methylprotonen der jeweiligen CH₃-Gruppe ineinander überführt würden. Weder die Methylen- noch die Methylprotonen wären diastereotop. *Enantiotop* Protonen sind im ¹H-NMR-Spektrum nicht unterscheidbar, sie hätten jeweils nur 1 Resonanzsignal.



*Abb. III-9: Übersicht zur säulenchromatographischen Trennung von **7** mit ¹H-NMR-Spektren der Ausgangssubstanz **4**, Mischfraktion des Rohprodukts, Fraktion A, Fraktion B (von oben) [200 MHz, CD₂Cl₂, 8.00 bis -0.5 ppm]*

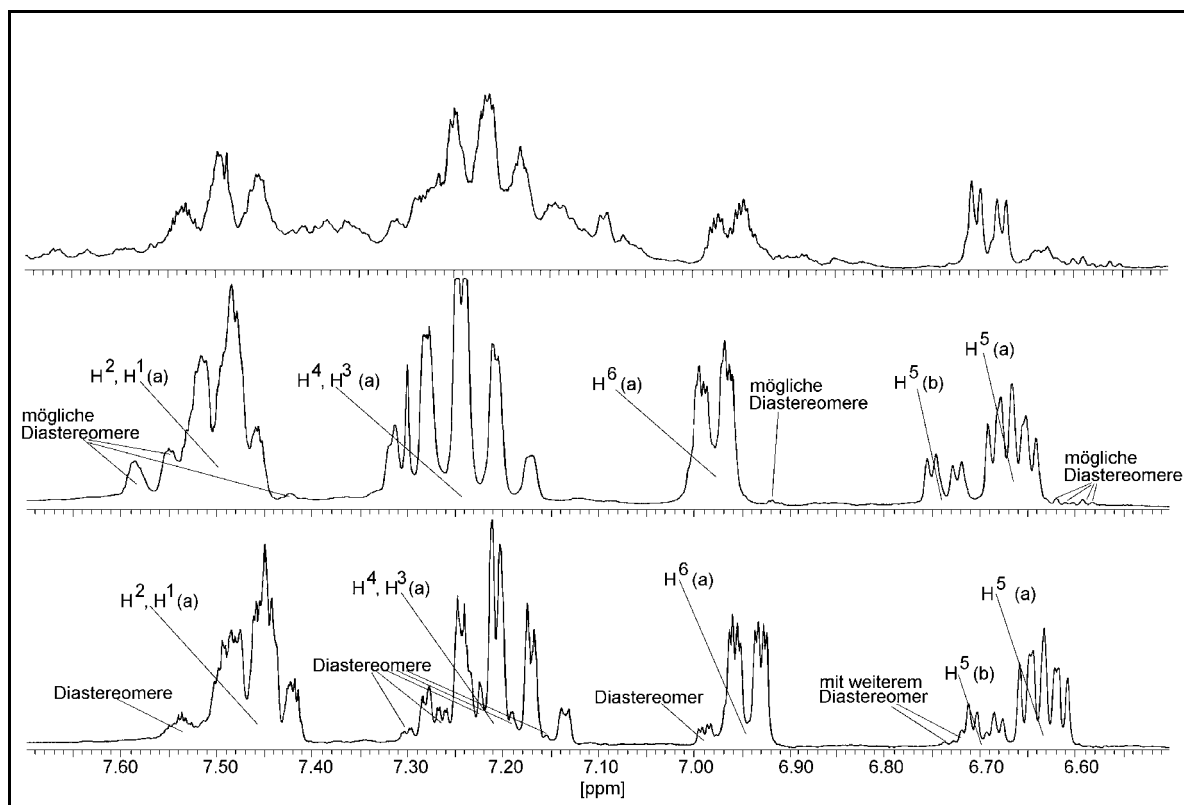
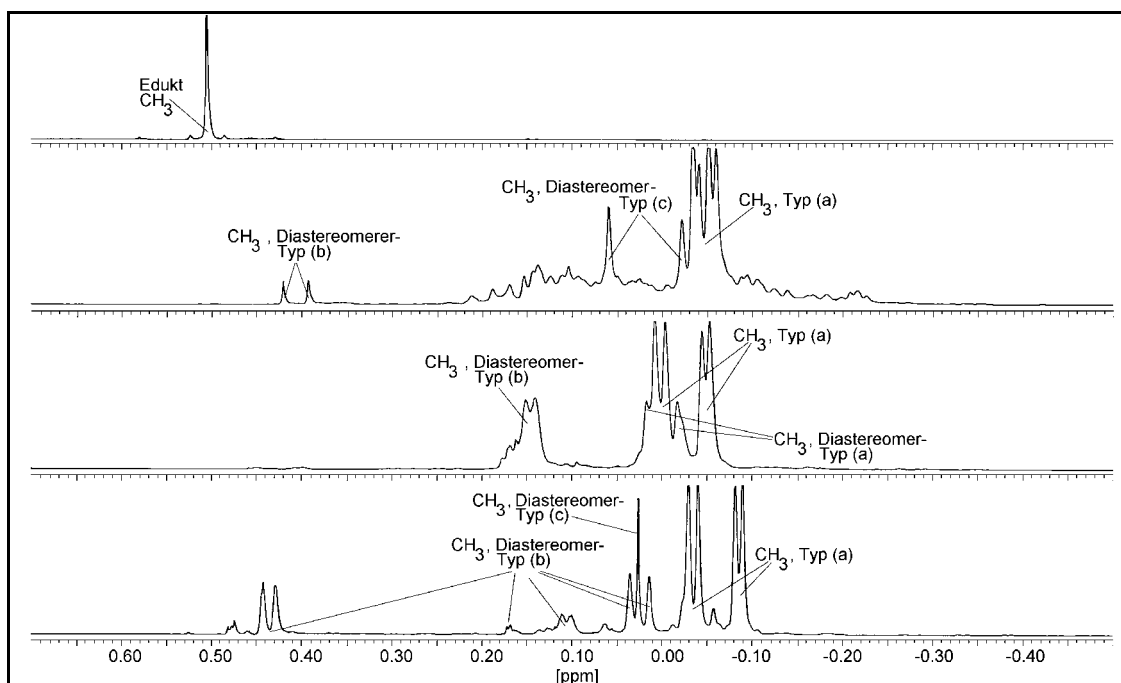


Abb. III-10: Ausschnitt von Abb. III-9 mit ^1H -NMR-Signallagen der aromatischen und olefinischen Protonen der Mischfraktion des Rohprodukts sowie von Fraktion A und Fraktion B von **7** (von oben) [200 MHz, CD_2Cl_2 , 7.70 - 6.50 ppm]

Stellvertretend für die jeweiligen ^1H -NMR-Spektren im Messbereich von 9.00 bis -1.00 ppm des Eduktes, der Mischfraktion und der Fraktionen A und B von **7** (Abb. III-9) wurden zur Aufklärung der verschiedenen Diastereomere charakteristische Bereiche der ^1H -NMR-Signale ausschnittsvergrößert dargestellt, Abb. III-10: aromatische und olefinische ^1H -NMR-Resonanzsignale, Abb. III-11: Methyl - ^1H -NMR-Signale.

Die *einzelnen* ^1H -NMR-Gesamtspektren der Fraktionen A und B sind im Kapitel **VIb Spektrenanhang - NMR** (Sb-1 bis Sb-7, S.185 - S.191) aufgeführt). Die jeweiligen *tabellarischen Zuordnungen* der ^1H -NMR-Signale und ihrer skalaren Kopplungskonstanten der Fraktion A und Fraktion B von **7** befinden sich auf den Seiten 41 und 42 (**Tabelle 3** und **Tabelle 4**).

Legt man bei Fraktion A und B von **12** den olefinischen (*Abb. III-10*) und den Methyl-Protonen-Bereich (*Abb. III-11*) im $^1\text{H-NMR}$ zugrunde, erhalten wir bereits durch das eindimensionale $^1\text{H-NMR}$ -Routinespektrum (*Sb-1* bis *Sb-7*) den deutlichen Hinweis auf mindestens 2 Diastereomere der Verbindung **12** (Typ a und b nach *Abb. III-8a* und *Abb. III-8b*).



*Abb. III-11: Ausschnitt von Abb. III-9 mit $^1\text{H-NMR}$ -Signallagen der Methyl-Protonen des Eduktes, des Rohprodukts (Mischfraktion) sowie von Fraktion A und Fraktion B von **7** (von oben) [200 MHz, CD_2Cl_2 , 0.70 bis - 0.50 ppm]*

Sowohl in Fraktion A wie in Fraktion B haben wir, bei Betrachtung einer symmetrischen Indenylhälfte von **7**, mit den beiden olefinischen Protonen H^6 (6.98 bzw. 6.93 ppm mit einer Dublett-Dublett-Dublett-Multiplizität und den Kopplungskonstanten $J_{\text{HH}} = 5.31$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.68$ Hz und $J_{\text{HH}} = 0.71$ Hz) und H^5 (Multipllett bei 6.70-6.63 bzw. 6.67-6.60 mit pseudo-Quintett-Struktur) die stärksten Resonanzsignale olefinischer Protonen. Das Aufspaltungsmuster von H^6 und H^5 , deren Intensitätsverhältnis nahezu 1 : 1 beträgt, ist typisch für olefinische Protonen, wie sie in einer Verbrückung von **7** nach *Abb. III-8a* (S. 36) vorkommen würden. 5.31 Hz liegt im Bereich einer $^3J_{\text{H}_6\text{H}_5}$ -Kopplung, 1.68 Hz kann einer $^4J_{\text{H}_6\text{H}_7}$ -Kopplung entsprechen und 0.71 Hz einer Long-range-Kopplung von H^6 zu einem Proton der Benzogruppe. Das typische Multipllett-Aufspaltungsmuster von H^5 entspricht einem ABC-Spinsystem-Teil höherer

Ordnung (H^7 , H^5 , H^6) des ABCDEFGHH'-Spinsystems eines Indenylteils mit Teilbrücke (H^7 , H^5 , H^6 , H^1 , H^3 , H^4 , H^2 , CH_3 , C^1H_3) nach *Abb. III-8a* [117, 118].

In Fraktion A zeigt sich im ausschnittsvergrößerten Bereich des 1H -NMR-Spektrums (*Abb. III-10*), in dem sich die olefinischen 1H -Resonanzsignale befinden, ein weiteres Resonanzsignal bei 6.74 ppm (Dublett-Dublett mit $J_{HH} = 5.49$ Hz und $J_{HH} = 1.87$ Hz). Es entspräche einem H^5 - Proton nach *Abb. III-8b* mit einer 3J -Kopplung zu äquivalenten Methylenprotonen H^6 , H^7 (enantiotop) und einer vermutlichen Long-range-Kopplung zu H^2 (Zickzack-Kopplung bevorzugt).

Das Diastereomerenverhältnis von Typ a) zu Typ b) beträgt in Fraktion A, gemessen am Intensitätsverhältnis von H^5 (a) zu H^5 (b), 3 : 1.

In den *Abb. III-8, III-10* und *III-11* sowie im Spektrenanhang *Sb-4* bis *Sb-7* wurde Eines bereits vorweggenommen: die Zuordnung der einzelnen Protonen H^1 , H^1 . . . H^7 , H^7 . Sie wurde erst durch Zuhilfenahme weiterer NMR-Experimente, des ^{13}C -NMR-Spektrums, des ^{13}C -APT-NMR-Spektrums, des zweidimensionalen homonuklearen (H,H)-korrelierten NMR-Spektrums (1H - 1H -COSY) und des zweidimensionalen heteronuklearen (H,C)-korrelierten NMR-Spektrums (1H - ^{13}C -COSY) in Ergänzung zum 1H -NMR-Spektrum möglich.

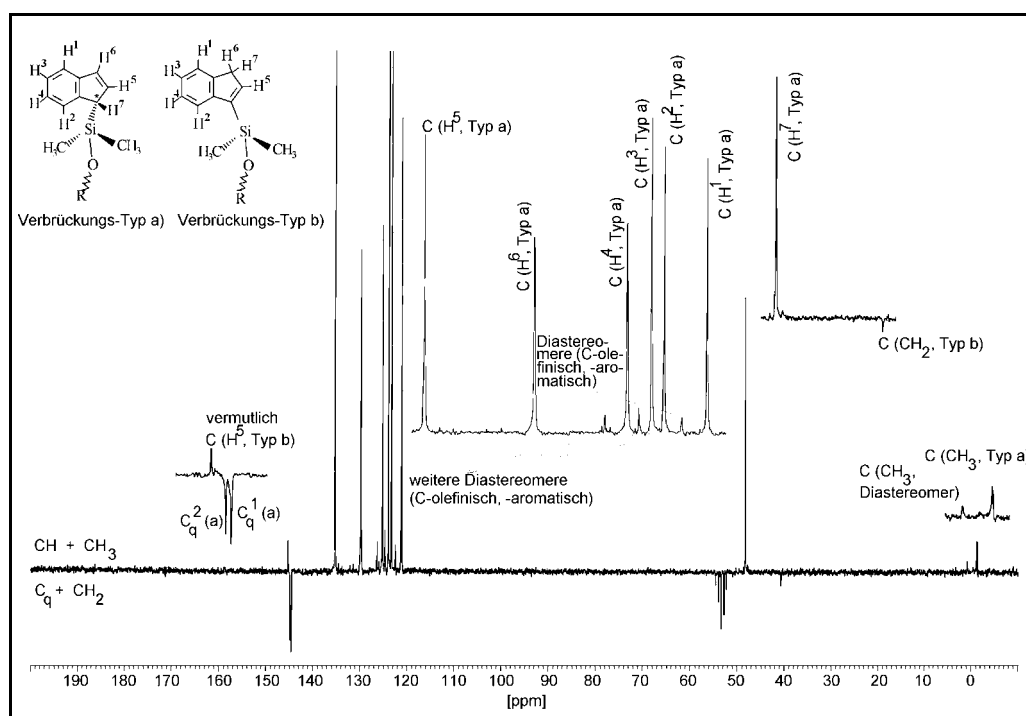


Abb. III-12: ^{13}C -APT-NMR-Spektrum der Fraktion C von **7**
[200 MHz, CD_2Cl_2 , 200 bis -10 ppm]

Tabelle 3: ¹H-NMR-Daten der Verbindung 7, Fraktion A (Lösungsmittel CD₂Cl₂, 200 MHz)

Verbindung	δ (ppm) von ¹ H-NMR-Frequenzen von <u>7</u>	C ₆ H ₄	C ₃ H ₃	Si(CH ₃) ₃
$\{O(Me_2SiC_9H_7)_2\}$				
Typ a*)	7.57-7.44 (m, 4H; H ² , H ² , H ¹ , H ¹)		6.98 (ddd, 2H; H ⁶ , H ⁶ , H ¹⁶ ; J _{HH} = 5.31 Hz, J _{HH} = 1.06 Hz, J _{HH} = 0.71 Hz)	-0.05 (d, 6H; CH ₃ , J _{HH} = 1.77 Hz) 0.00 (d, 6H; C'H ₃ ; J _{HH} = 2.30 Hz)
* [Typ a) nach Abb. III-8a]	7.34-7.15 (m, 4H; H ⁴ , H ⁴ , H ³ , H ³)		6.70-6.63 (m, pseudo- Quintett, 2H; H ⁵ , H ⁵)	
			3.56 (m, pseudo-Triplett 2H; H ⁷ , H ⁷ ; J _{HH} = 1.59 Hz)	
Typ b)**			6.74 (dd, 2H; H ⁵ , H ⁵ ; J _{HH} = 5.49 Hz, J _{HH} = 1.87 Hz)	0.15 (d, 12H; CH ₃ ; J _{HH} = 2.12 Hz)
** [Typ b) nach Abb. III-8b]			3.41-3.46 (m, 4H; H ⁶ , H ⁶ , H ⁷ , H ⁷)	
weitere Diastereomere, meist schwache Satelliten-Signale, die keinem Typ (a) oder (b) zuge- ordnet werden können	7.61-7.57 und 7.44-7.41 (m, H ² , H ¹) 7.35-7.33 (m, H ⁴ , H ³)		6.92 (d, H ⁶ ; J _{HH} = 0.71 Hz) 6.91 (d, H ⁶ ; J _{HH} = 0.71 Hz) 6.70-6.63 (m, pseudo- Quintett, H ⁵) 3.68-3.63 und 3.61-3.58 (m, pseudo- Triplett, H ⁷)	0.45 (d, CH ₃ ; J _{HH} = 1.42 Hz) 0.40 (d, CH ₃ ; J _{HH} = 1.95 Hz) 0.30 (d, CH ₃ ; J _{HH} = 2.12 Hz) 0.25 (d, CH ₃ ; J _{HH} = 2.12 Hz) 0.10 (d, CH ₃ ; J _{HH} = 2.30 Hz) 0.18-0.16 und 0.02, -0.02 (in großen Peaks versteckte Signale)

Tabelle 4: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung 7, Fraktion B (Lösungsmittel CD_2Cl_2 , 200 MHz)

Verbindung	δ (ppm) von $^1\text{H-NMR}$ -Frequenzen von <u>7</u>	C_5H_3	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
$\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_7)_2\}$	C_6H_4		
Typ a)*	7.52-7.40 (m, 4H; H^2 , H^2 , H^1 , H^1)	6.93 (ddd, 2H; H^6 , H^6 ; $J_{\text{HH}} = 5.31$ Hz,	-0.09 (d, 6H; CH_3 , $J_{\text{HH}} = 1.59$ Hz) -0.04 (d, 6H; CH_3 ; $J_{\text{HH}} = 2.12$ Hz)
* [Typ a) nach Abb. III-8a]	7.29-7.12 (m, 4H; H^4 , H^4 , H^3 , H^3)	$J_{\text{HH}} = 1.06$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.71$ Hz)	
		6.67-6.60 (m, pseudo- Quintett, 2H; H^5 , H^5)	
		3.52 (m, pseudo-Triplett 2H; H^7 , H^7 ; $J_{\text{HH}} = 1.77$ Hz)	
Typ b)**			
** [Typ b) nach Abb. III-8b]			
		6.70 (dt, 2H; H^5 , H^5 ; $J_{\text{HH}} = 5.49$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.64$ Hz)	0.43 (d, CH_3 ; $J_{\text{HH}} = 2.65$ Hz) 0.02 (d, CH_3 ; $J_{\text{HH}} = 4.07$ Hz) 0.11 (dd, CH_3 ; $J_{\text{HH}} = 2.30$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.35$ Hz)
		3.43-3.39 (m, 4H; H^6 , H^6 , H^7 , H^7)	
weitere Diastereomere, meist schwache Satelliten-Signale, die keinem Typ (a) oder (b) zuge- ordnet werden können	7.57-7.52 (m, H^2 , H^1) 7.31-7.29 und 7.28-7.26 (m, H^4 , H^3)	6.99 (dd, H^6 ; $J_{\text{HH}} = 1.77$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.71$ Hz) 6.73 (d, H^5 ; $J_{\text{HH}} = 1.77$ Hz) 3.69-3.64 und 3.64-3.60 (m, pseudo- Triplett, H^7)	0.06 (d, CH_3 ; $J_{\text{HH}} = 1.59$ Hz) 0.03 (s, CH_3)

Tabelle 5: ^{13}C -APT-NMR-Daten der Verbindung **7**, Fraktion C (Lösungsmittel CD_2Cl_2 , 200 MHz)

Verbindung	δ (ppm) von ^{13}C -NMR-Frequenzen von 7	
	C_6H_4	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
$\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_7)_2\}$		
Typ a*)	C_5H_3	
	125.2 ($\text{C}_\text{H}^4, \text{C}'^4$)	-0.89 ($\text{C}_\text{Methyl}^1, \text{C}_\text{Methyl}^3$)
* [Typ a) nach	124.0 ($\text{C}_\text{H}^3, \text{C}'^3$)	-0.95 ($\text{C}_\text{Methyl}^2, \text{C}_\text{Methyl}^4$)
Abb. III-8a]	123.4 ($\text{C}_\text{H}^2, \text{C}'^2$)	
	121.2 ($\text{C}_\text{H}^1, \text{C}'^1$)	
	144.8 ($\text{C}_\text{q}^2, \text{C}'^2$)	
	144.6 ($\text{C}_\text{q}^1, \text{C}'^1$)	
vermutlich Typ b)**	126.3	145.3 ($\text{C}_\text{H}^5, \text{C}'^5$)
** [Typ b) nach	124.6	41.0 ($\text{C}_\text{H}^6, \text{H}, \text{C}'^6, \text{H}'^6, \text{H}'^7$)
Abb. III-8b]	122.5	1.2 (C_Methyl)
weitere Diastereomere,	126.5	
meist schwache	126.2	
Satelliten-Signale,	126.0	
die keinem Typ (a)	124.8	
oder (b) zuge-	123.6	
ordnet werden	121.6	
können		

Tabelle 6: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung 7, Fraktion C (Lösungsmittel CD_2Cl_2 , 200 MHz)

Verbindung	δ (ppm) von $^1\text{H-NMR}$ -Frequenzen von <u>7</u>		
$\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_7)_2\}$	C_6H_4	C_5H_3	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
Typ a)*	7.58-7.46 (m, 4H; H^2 , H^2 , H^2 , H^2 , H^1 , H^1)	6.99 (dd, dd, 2H; H^6 , H^6 ; $J_{\text{HH}} = 5.40$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.68$ Hz und $J_{\text{HH}} = 1.77$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.71$ Hz)	0.02 (d, 6H; CH_3 , $J_{\text{HH}} = 1.33$ Hz) -0.03 (d, 6H; $\text{C}'\text{H}'_3$; $J_{\text{HH}} = 1.86$ Hz)
* [Typ a) nach Abb. III-8a]	7.37-7.15 (m, 4H; H^4 , H^4 , H^4 , H^4 , H^3 , H^3)	6.72-6.64 (m, pseudo- Quintett, 2H; H^5 , H^5)	
		3.57 (m, pseudo-Triplett 2H; H^7 , H^7 ; $J_{\text{HH}} = 1.77$ Hz)	
Typ b)**			0.29 (d, CH_3 ; $J_{\text{HH}} = 6.72$ Hz)
** [Typ b) nach Abb. III-8b]		3.51-3.46 (m, 4H; H^6 , H^6 , H^6 , H^6 , H^7 , H^7)	
		3.46-3.42 (m, 4H; H^6 , H^6 , H^6 , H^6 , H^7 , H^7)	
weitere Diastereomere, meist schwache Satelliten-Signale, die keinem Typ (a) oder (b) zugeordnet werden können	7.62-7.58 (m, H^2 , H^1)	6.88 (t, H_6 ; $J_{\text{HH}} = 1.90$ Hz) 6.64 -6.57 (m, pseudo- Septett, H^5) 3.69-3.64 (m, pseudo- Quartett, H^7)	0.47 (d, CH_3 ; $J_{\text{HH}} = 1.42$ Hz) 0.42 (d, CH_3 ; $J_{\text{HH}} = 1.68$ Hz) 0.21-0.09 (m, CH_3)

Für die verschiedenen ^{13}C -NMR-Spektren (Abb. III-12) und die zweidimensionalen NMR-Experimente (Abb. III-14 und III-15) stand die Fraktion C von **7** zur Verfügung. Vor Beginn der ^{13}C -NMR-Messung wurde ein ^1H -Routine-NMR-Spektrum von 9.00 bis -1.00 ppm aufgenommen (Abb. III-13).

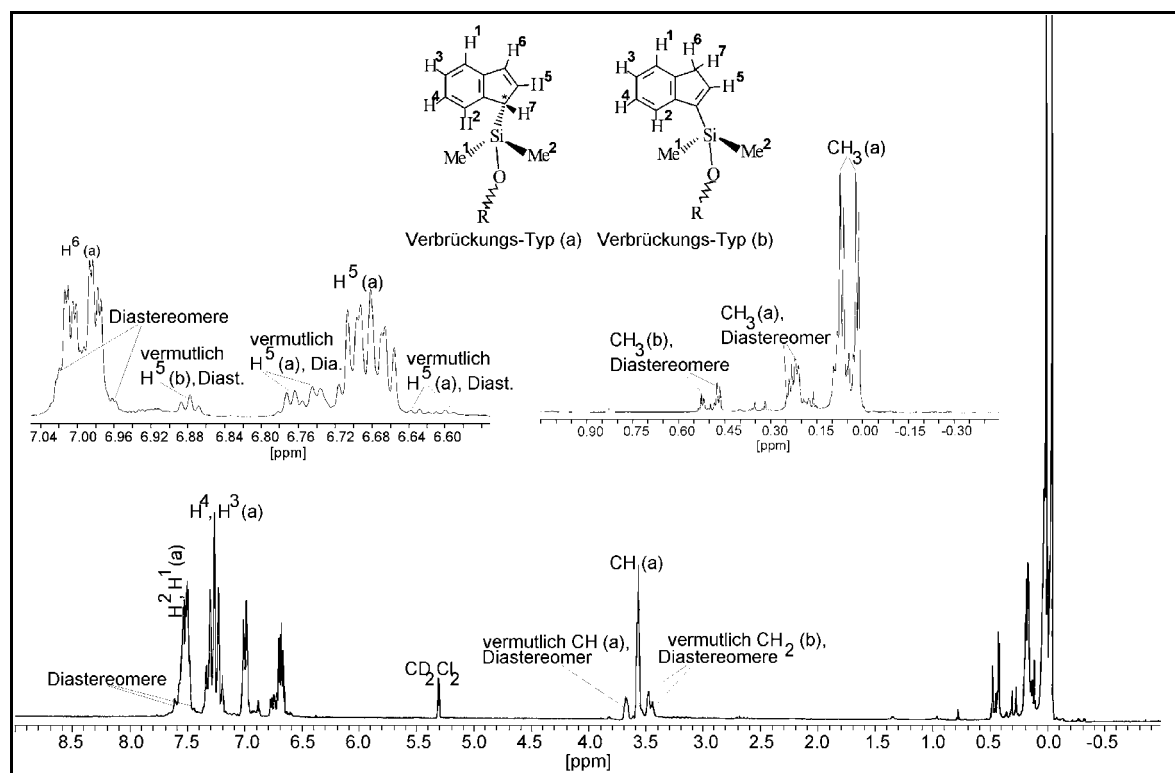


Abb. III-13: ^1H -NMR-Spektrum der Fraktion C von **7**
[200 MHz, CD_2Cl_2 , 9.00 bis -1.00 ppm]

Die einzelnen ^1H -, ^{13}C - bzw. ^1H - ^{13}C -NMR-Gesamtspektren der Fraktion C befinden sich im Kapitel **Vib Spektrenanhang - NMR** (Sb-8 bis Sb-13, S.192 - S.197). Die tabellarischen Zuordnungen der ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-Signale der Fraktion C von **7** befinden sich auf den Seiten 43 und 44 (**Tabelle 5** und **Tabelle 6**).

Das ^{13}C -APT-Spektrum der Fraktion C von **7** (Abb. III-12) gestattet eine Unterscheidung in zwei Gruppen von C-Atomen: C-Atome mit null oder zwei gebundenen H-Atomen einerseits und C-Atome mit einem oder drei gebundenen C-Atomen andererseits; unterhalb der Grundlinie des APT-Spektrums (Attached Proton Test) zeigen sich quartäre C-Atome und C-Atome von CH_2 -Gruppen, oberhalb der Grundlinie C-Atome von CH - und CH_3 -Gruppen.

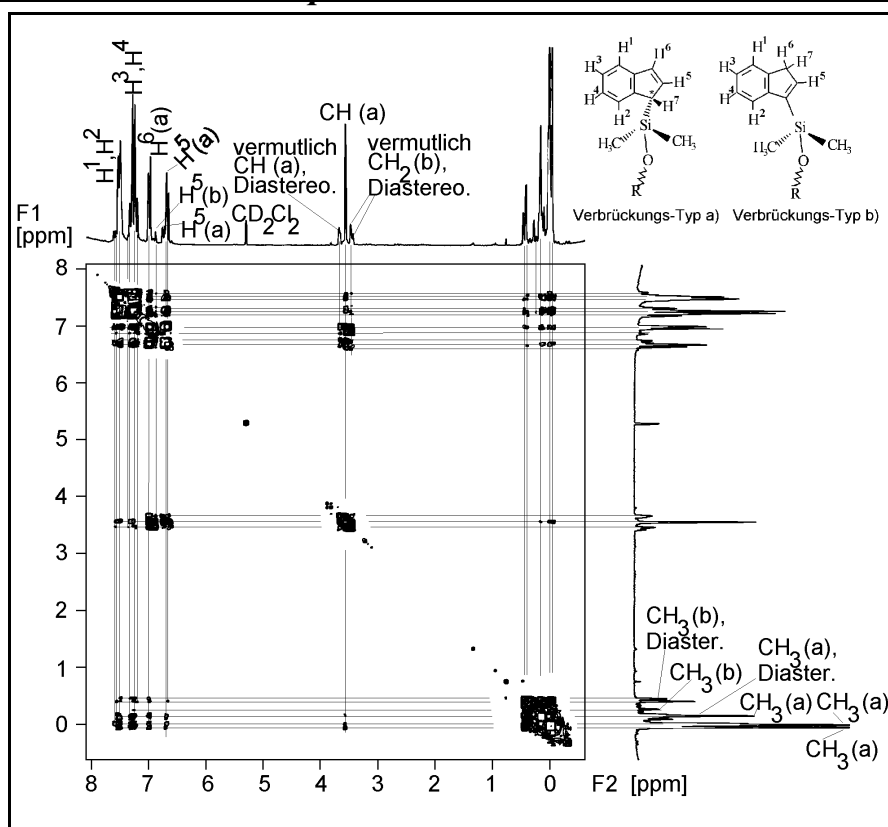


Abb. III-14: (H,H) -NMR-Korrelation (^1H - ^1H -COSY) der Fraktion C von **7** [200 MHz, CD_2Cl_2 , 8.00 bis -0.50 ppm]

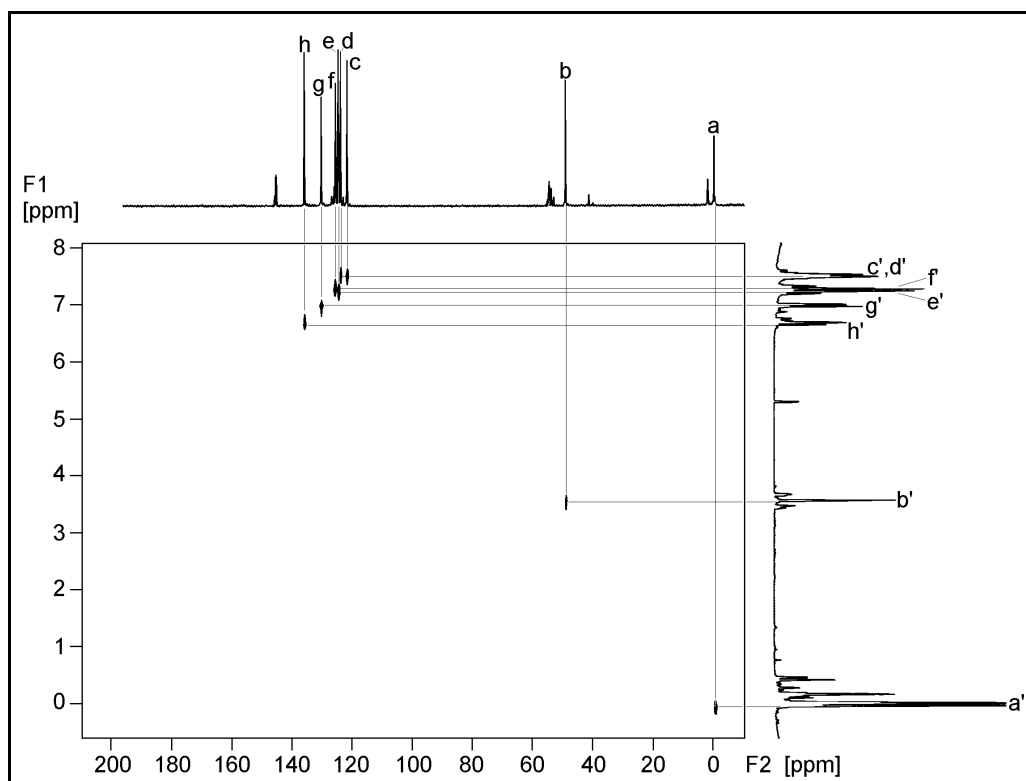


Abb. III-15: (H,C) -NMR-Korrelation (^1H - ^{13}C -COSY) der Fraktion C von **7** [200 MHz, CD_2Cl_2 , 8.00 bis -0.50 ppm bzw. 200 bis -10 ppm]

Für das chirale Molekül *{1,3-Bis(1-yl-indenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan}* **7** (Verbrückung nach Typ a, *Abb. III-8*) erwarten wir aufgrund der Zugehörigkeit zur Punktgruppe C_2 im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum identische Signale für den 'oberen' und 'unteren' Molekülteil mit einem Indenyl und einer SiMe_2 -Gruppe, was die Signallagen im ^1H -NMR-Spektrum wegen zum Teil auftretender breiter Multipletts nicht erkennen lassen.

Betrachten wir solch einen separaten Molekülteil mit einem Indenyl und einer SiMe_2 -Gruppe, müssen wir diesen der Punktgruppe C_1 zuordnen. Das ^1H -Breitband-entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum eignet sich hervorragend zur Identifizierung chiraler Moleküle:

Für den Molekülteil von **7** sehen wir im ^{13}C -NMR-Spektrum (*Abb. III-12*, Anhang *Sb-9*) tatsächlich die für die C_1 -Symmetrie (Verbrückung nach Typ a, *Abb. III-8*) zu erwartenden Signale von 11 verschiedenen C-Atomen; wegen der C_2 -Symmetrie von **7** erwarten wir exakt diese 11 verschiedenen Signale von C-Atomen für das Spektrum des Gesamtmoleküls: Diastereotope Methyl-C-Atome (C_{Methyl}^1 , C_{Methyl}^3 , -0.89 ppm und C_{Methyl}^2 , C_{Methyl}^4 , -0.95 ppm), 6 C-Atome der Benzogruppe (C_{H}^4 , C_{H}^4 , 125.2 ppm; C_{H}^3 , C_{H}^3 , 124.0 ppm; C_{H}^2 , C_{H}^2 , 123.4 ppm; C_{H}^1 , C_{H}^1 , 121.2 ppm; C_{q}^2 , C_{q}^2 , 144.8 ppm; C_{q}^1 , C_{q}^1 , 144.6 ppm), 3 C-Atome des Cyclopentadienylteils als Methin-C-Atom (C_{H}^7 , C_{H}^7 , 48.6 ppm) und 2 olefinische C-Atome (C_{H}^5 , C_{H}^5 , 135.3 ppm; C_{H}^6 , C_{H}^6 , 129.8 ppm).

Das ^{13}C -APT-NMR-Spektrum (*Abb. III-12*) bestätigt unter Zuhilfenahme der ($^1\text{H}, ^1\text{H}$)- und ($^{13}\text{C}, ^1\text{H}$)-Korrelation die im ^1H -NMR-Spektrum angezeigten diastereomeren Spezies:

-mit größter Häufigkeit das chirale Diastereomer (Verbrückungstyp a, *Abb. III-8*), dessen zugehöriges Methinproton H^7 , H^7 (pseudo-Triplett, 3.57 ppm) und zugehörige $\text{Si}(\text{CH}_3)$ -Gruppe mit diastereotoper Aufspaltung bei 0.02 (d, $J_{\text{HH}}(\text{Z}) = 1.33$ Hz) und -0.03 ppm (d, $J_{\text{HH}}(\text{E}) = 1.86$ Hz) sowie olefinischen Protonen H^5 , H^5 (6.72-6.64 ppm, m, pseudo-Quintett) und H^6 , H^6 (6.99 ppm, ddd, $J_{\text{HH}} = 5.40$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.68$ Hz und $J_{\text{HH}} = 0.71$ Hz bzw. 6.99 ppm, ddd, $J_{\text{HH}} = 5.40$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.77$ Hz und $J_{\text{HH}} = 0.71$ Hz) eindeutig zugeordnet werden können;

-mit geringerer Häufigkeit das prochirale Diastereomer mit Verbrückungstyp b, nach *Abb. III-8*, dessen CH_2 -Gruppe im ^{13}C -APT-NMR-Spektrum als C_{H}^6 , C_{H}^7 , C_{H}^6 , C_{H}^7 bei 41.0 ppm und einziges olefinisches Proton H^5 , H^5 bei 145.3 ppm sowie Methyl-C-Atom C_{Methyl} bei 1.2 ppm eindeutig identifiziert werden können;

zu diesem prochiralen Diastereomer gehören vermutlich auch die im ^{13}C -NMR-Spektrum kleineren, aber deutlich erkennbaren Signale bei 126.3, 124.6 und 122.5 ppm im aromatischen bzw. olefinischen Resonanzbereich; -kleinere Signalgruppen, die sich aus dem Signal-Rauschen der Grundlinie erkennbar abzeichnen, sind einer weiteren diastereomeren Spezies zuzuordnen; ihre Signale liegen bei 134.5, 133.8, 132.2, 131.4 ppm und 126.5, 126.2, 126.0, 124.8, 123.6, 121.6 ppm ebenfalls im aromatischen bzw. olefinischen Resonanzbereich.

Zusammenfassend läßt sich zur Verbindung **7** feststellen, dass sich in allen drei säulenchromatographisch gewonnenen Fraktionen A, B und C verschiedene Mischungen von mehreren Diastereomeren befinden, die sich im olefinischen und Methylen- bzw. Methin-Resonanzbereich des ^1H -NMR-Spektrums, teilweise auch im Methyl-Resonanzbereich identifizieren lassen. Sämtlichen gewonnen Fraktionen gemeinsam ist das jeweils im großen Überschuss vorhandene chirale Diastereomer nach Verbrückungstyp a, *Abb. III-8*.

Durch skalare ^1H - ^1H -Kopplungen der (^1H , ^1H)-Korrelation, wie z. B. Methin-Methyl-Proton, olefinischen zu weiterem olefinischen Proton und zu Methin-Proton lassen sich die verschiedenen Signallagen durch den Beitrag des ^{13}C -APT-Spektrums und der (^{13}C , ^1H)-Korrelation exakt zuordnen. Das ^1H -Breitbandentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum liefert zum Aufspüren chiraler Spezies aufgrund der vereinfachten Singulett-Signallagen die besten Dienste.

Von den weltweit erschienen Veröffentlichungen, die sich *direkt* mit der organischen Ligandenvorstufe *{1,3-Bis(1-yl-indenyl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan}* **7** [101, 103, 107, 108, 109] auf dem Weg zum entsprechenden Metallocen beschäftigen, wird nur in zwei Veröffentlichungen [101, 107] näher auf **7** eingegangen. ZHOU und Mitarbeiter [101] erwähnen 1993 die Herstellung von **7** erstmals. Die Verbindung **7** wird in der Veröffentlichung [101] als Produkt eines Reaktionsschemas dargestellt, ohne dass nähere Angaben, wie z.B. ^1H -NMR-Daten über die Verbindung im Text erfolgen.

Von RAUSCH und Mitarbeitern [107] ist die Ligandenvorstufe **7** mit ^1H -NMR-Signallagen beschrieben, die von den Ergebnissen dieser Arbeit abweichen. Von RAUSCH und Mitarbeitern erfolgt keinerlei Hinweis auf das Vorhandensein von Diastereomeren-Gemischen. Er beschreibt vermutlich nur die ^1H -NMR-Signal-

lagen einer chiralen Spezies von **7** mit Verbrückungstyp a, nach *Abb. III-8*. Den Angaben nach RAUSCH und Mitarbeitern zufolge werden sehr 'vereinfachte' ^1H -NMR-Daten erhalten: jeweils *Singulett*-Signale für zwei paarweise CH_3 -Gruppen und paarweise Methin-Protonen H^7 , $\text{H}^{7'}$; jeweils ein *Dublett*-Signal für die zwei paarweise auftretenden olefinischen Protonen H^5 , $\text{H}^{5'}$, und H^6 , $\text{H}^{6'}$.

Die in dieser Arbeit dargestellten ^1H -NMR-Untersuchungen zeigen hingegen für die chirale Komponente von **7** (Verbrückung nach Typ a, *Abb. III-8*) diastereotope CH_3 -Gruppen als *verschiedene Dublett*-Signale, die die Stellung der CH_3 -Gruppen zum Methin-Proton H^7 ($\text{H}^{7'}$) - (E) oder (Z) - in Form unterschiedlicher Kopplungskonstanten im ^1H -NMR-Spektrum widerspiegeln; die olefinischen Protonen H^5 ($\text{H}^{5'}$) und H^6 ($\text{H}^{6'}$) zeigen ein *viel höheres* Aufspaltungsmuster, ein *Multiplett*-System mit Aussehen eines *pseudo-Quintetts* für das Proton H^5 ($\text{H}^{5'}$) und ein *Dublett-Dublett-Dublett*-System für das Proton H^6 ($\text{H}^{6'}$).

Diese Unterschiede in der Darstellung des ^1H -NMR-Spektrums sind bestimmt nicht auf das bei RAUSCH und Mitarbeitern verwendete andere ^1H -NMR-Lösungsmittel, CDCl_3 (in dieser Arbeit CD_2Cl_2), zurückzuführen; an den ^1H -NMR-Messgeräten kann es auch schwer liegen, in beiden Fällen kommen 200 MHz-NMR-Messgeräte zum Einsatz.

Ein Unterschied liegt einzig im Darstellungsweg von **7**, der zu verschiedenen ^1H -NMR-Ergebnissen führen könnte: RAUSCH und Mitarbeiter stellen **7** nicht nach dem in dieser Arbeit beschriebenen Schema 3a und Schema 3b (S. 24) her; ihr Syntheseweg stellt zuerst $\text{IndMe}_2\text{SiCl}$ her, das mit H_2O in Pyridin zum $\text{O}(\text{Me}_2\text{SiInd})_2$ **7** weiter reagiert.

3.3 *Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von {1,5-Bis(1-yl-indenyl)-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan} **8***

Gewissermaßen als 'Abfallprodukt' der Herstellung von 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan **4** bietet sich das 1,5-Dichlor-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan **5** als interessantes neues Bis(indenyl)-Brückenglied einer vermutlich relativ beweglichen, fünfgliedrigen Brücke der Ligandenvorstufe **8** mit Möglichkeit der Sauerstoff-Koordination (Metallocen mit „constrained geometry“) an einen Zirconiumdichloro-Komplex an.

Die Darstellung von **8** erfolgte nach dem beschriebenen Schema 3a (Teil β) und Schema 3b auf Seite 24 sowie Tabelle 1 auf Seite 26..

Für die verschiedenen spektroskopischen Untersuchungen von **8** stand eine säulenchromatographisch abgetrennte und somit gereinigte Fraktion A zur Verfügung.

IR-Spektroskopie von **8**

Das als Film aufgenommene IR-Spektrum (Fraktion A) kann wie bei der vorhergehenden Verbindung **7** als Indikator für das Vorhandensein unterschiedlicher Si-O-Gruppen beim Trisiloxan-verbrückten Bisindenyl (**8**) aus den gleichen auf Seite 34 genannten Gründen nicht genutzt werden und hat deshalb ebenfalls bezüglich des eventuellen Auftretens von mehreren Diastereomeren kaum Aussagekraft (**Spektrenanhang - IR**, Abb. Sa-4, S.182).

Massenspektrometrie von **8**

Abb. III-16 zeigt das EI-Massenspektrum (*Elektronenstossionisation*) der Verbindung **8**. $C_{24}H_{32}O_2Si_3$ wird als Produkt eindeutig identifiziert. Die gemessene Intensitätsverteilung des Molekül-Ionen-Peaks (Abb. III-16), der bei der erwarteten Masse von 436 erscheint, stimmt mit dem Computer-berechneten Isotopenmuster des Molekül-Ions (Abb. III-17) überein. Das aufgenommene Spektrum (Abb. III-16) zeigt nach einer Aufheizphase von RT bis ca. 50° C innerhalb von 1.5 Minuten als Basispeak das Fragment-Ion mit $m/z = 321$ ($M^+ - C_9H_7$, 100 %). Der Molekül-Ionen-Peak bei $m/z = 436$ (M^+ , 0,15 %) ist nur durch 10-fache Verstärkung in der Darstellung schwach erkennbar. Weitere sehr charakteristische Fragment-Ionen befinden sich bei $m/z = 247$ ($M^+ - C_9H_7SiMe_2O$, 40 %), $m/z = 173$ ($C_9H_7SiMe_2^+$ oder $C_9H_7SiCH_2O^+$, 42 %) und $m/z = 73$ ($CH_2CH_3SiO^+$, 28 %).

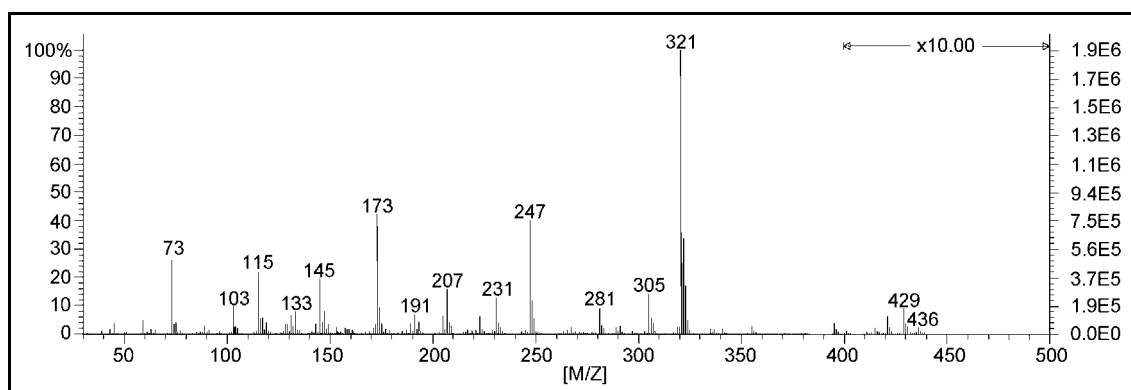


Abb. III-16: gemessenes EI-Massenspektrum von $\{(C_9H_7SiMe_2O)_2Me_2Si\}$ **8**

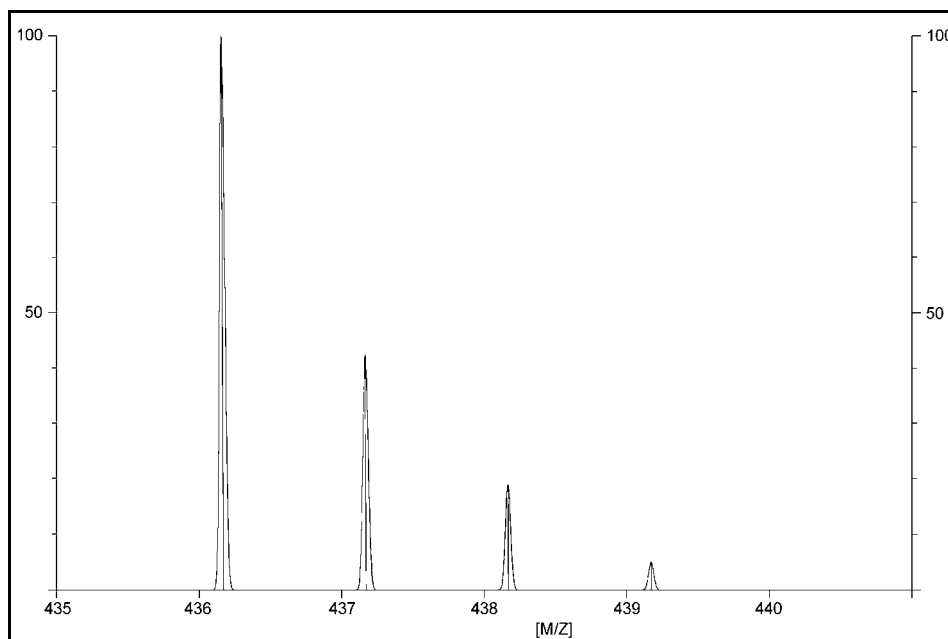


Abb. III-17: berechneter Molekül-Ionen-Peak des Fragments
 $\{(C_6H_7SiMe_2O)_2Me_2Si\}^+$ **8**

NMR-Spektroskopie von **8**

Die Umsetzung von **3** mit **5** liefert, wie bei der vorhergehenden Verbindung **7**, eine Mischung von Diastereomeren des Produktes **8**.

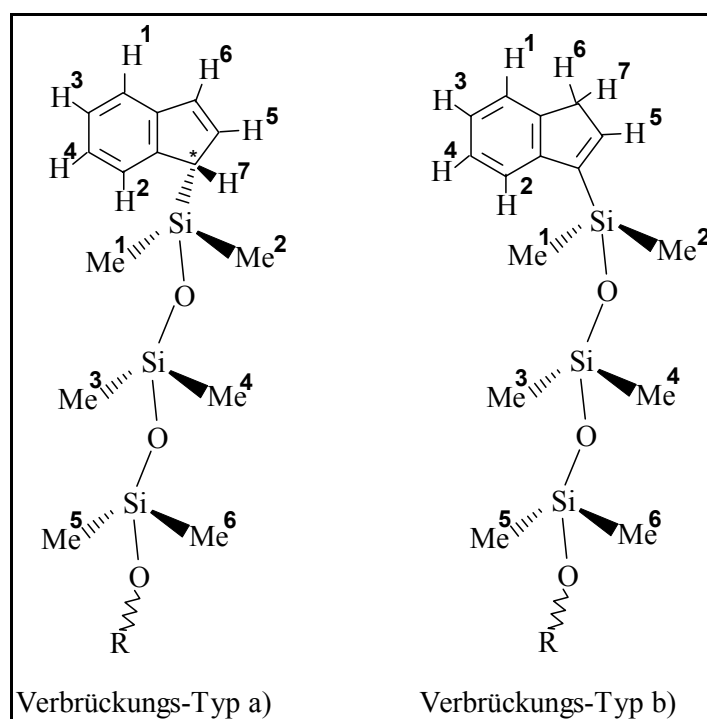


Abb. III-18: Indenyl - Trisiloxan - Verknüpfung mit:
 a) stereogenem Zentrum,
 b) prochiralem Zentrum

Zur Beurteilung, welche der in *Abb. III-18* skizzierten, grundsätzlich unterschiedlichen Diastereomeren des Typs (a) oder (b) in der Fraktion A von **8** vorkommen, dient auf hervorragende Weise ein Ausschnitt aus der (^1H , ^{13}C)-NMR-Korrelation (^1H , ^{13}C -COSY) mit vergrößerter Darstellung der ^{13}C -NMR-Spektrums-Signale in Form des ^{13}C -NMR-APT-Spektrums (*Abb. III-19*).

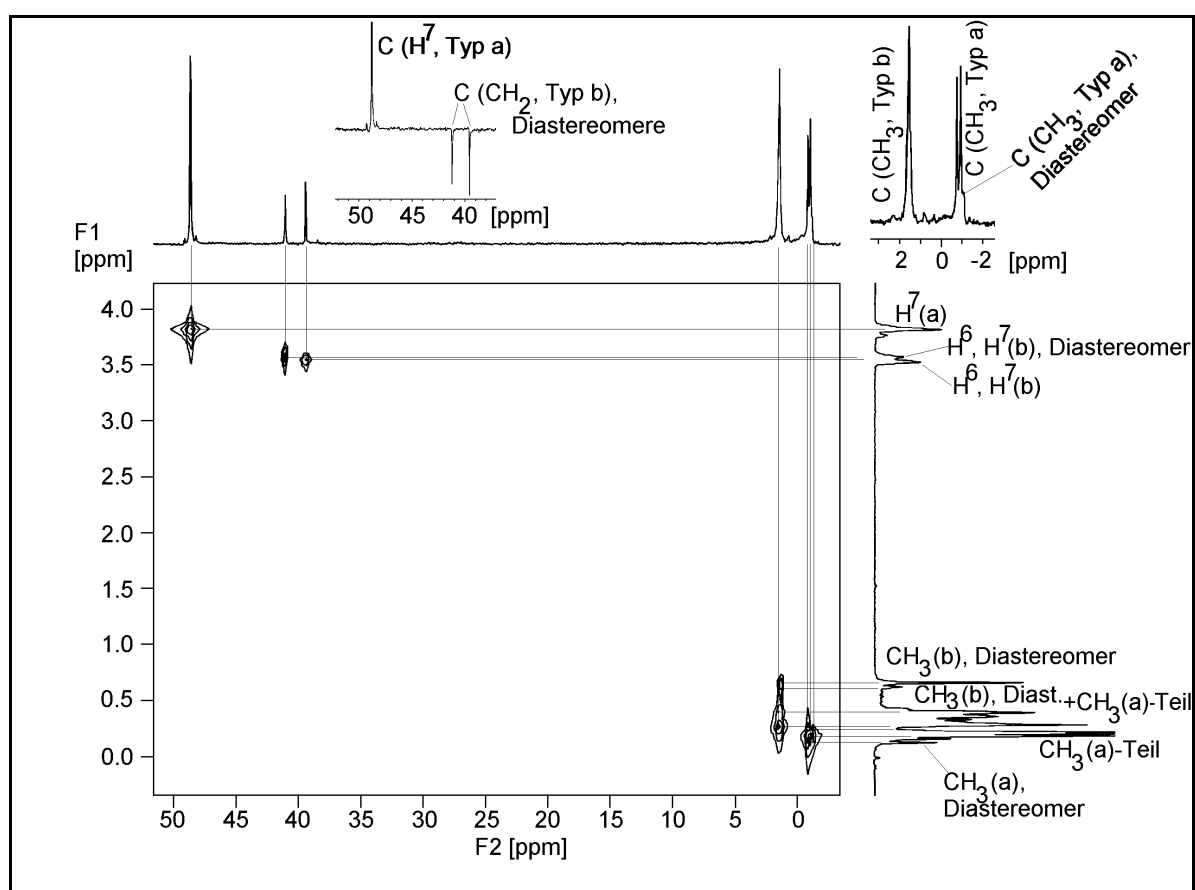


Abb. III-19: (^1H , ^{13}C)-NMR-Korrelation (^1H - ^{13}C -COSY) der Fraktion A von **8**, Ausschnitt [200 MHz, CD_2Cl_2 , 4.25 bis - 0.25 ppm bzw. 52 bis -3 ppm]

Im ^{13}C -APT-NMR-Spektrum erscheinen bei 48.8 ppm, 41.2 ppm und 39.6 ppm drei verschiedene Signale, die ober- und unterhalb der Spektrums-Grundlinie liegen. Sie lassen sich mit Hilfe der (^1H , ^{13}C)-NMR-Korrelation klar dem Methin C-Atom (H^7 ; H^7), Typ (a) (C: 48.8 ppm, H: m, 3.70-3.61 ppm) und zwei, zu verschiedenen Diastereomeren gehörigen Methylen C-Atomen (H^6 , H^7 ; H^6 , H^7), Typ (b) (C: 41.2 ppm, H: breites s, 3.44-3.37 ppm und C: 39.6 ppm, H: breites s, 3.37-3.31 ppm) zuordnen. Die Zuordnung der Methyl-Signale im ^1H -NMR lässt sich erst durch die Unterstützung weiterer NMR-Messungen, der (^1H , ^1H)-NMR-Korrelation, mit einiger Sicherheit bewerkstelligen (*Abb. III-20*).

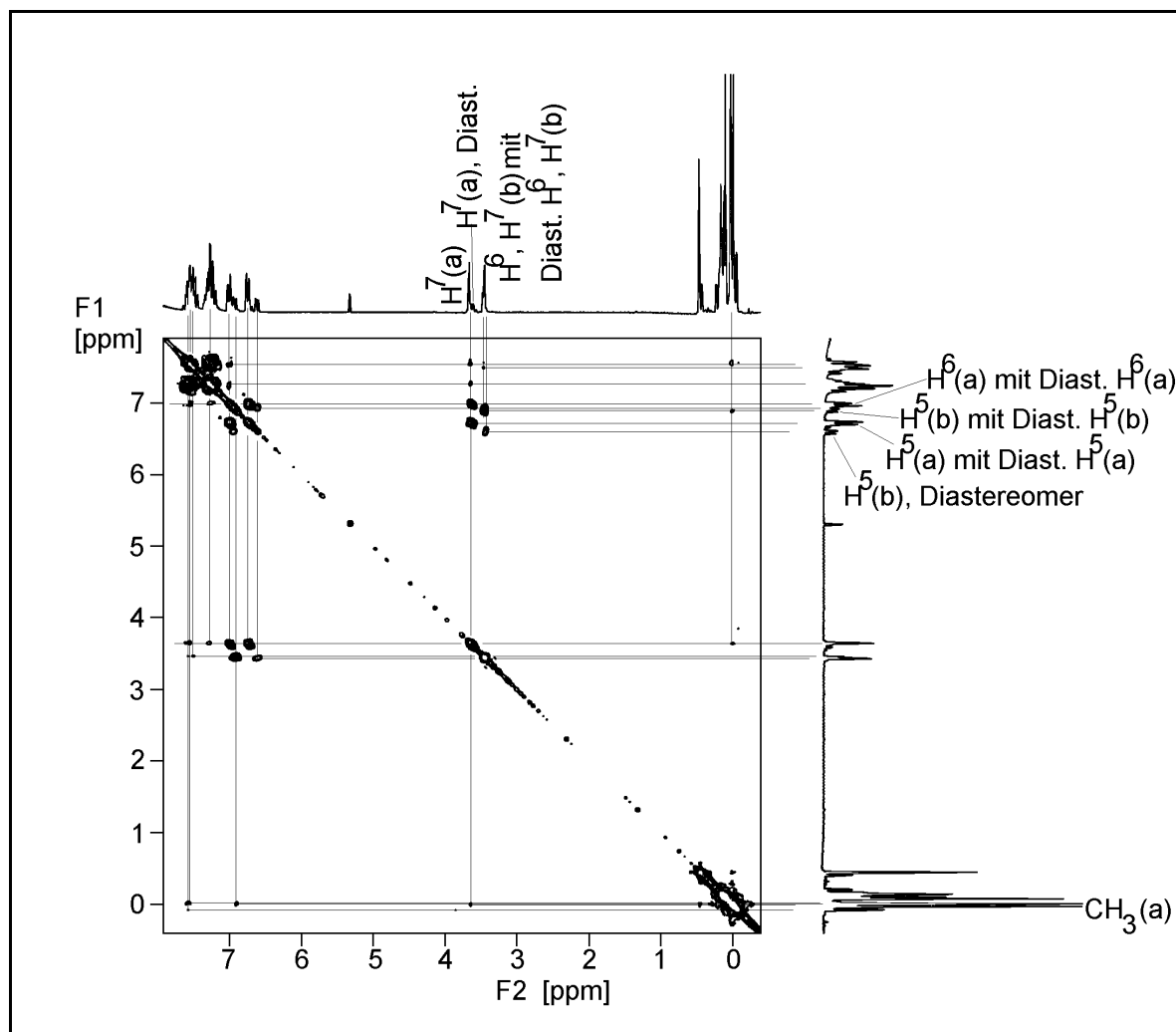


Abb. III-20: (H,H) -NMR-Korrelation (1H - 1H -COSY) der Fraktion A von **8**, [200 MHz, CD_2Cl_2 , 8.50 bis - 0.50 ppm]

In dem in Abb. III-20 dargestellten 1H -Shift-korrelierten 2D-NMR-Spektrum (COSY 90) durchzieht das Konturdiagramm eine Diagonale, in der sich das normale 1H -NMR-Spektrum als ebener Schnitt, senkrecht zu den Signalen, widerspiegelt. Die horizontalen und vertikalen Hilfslinien verbinden die kreisartigen Kreuzungspunkte der einzelnen skalaren 1H - 1H -Kopplungen mit den jeweiligen 'Kopplungspartnern'.

Durch Beschriftung hervorgehoben sind chirale Methin-Protonen (H^7 , $H^{7'}$) vom Typ (a) mit prochiralen Methylen-Protonen (H^6 , $H^{7'}$; $H^{6'}$, H^7) und ihren Kopplungen zu olefinischen und aromatischen Protonen. Vor allem der olefinische Bereich im 1H -NMR-Spektrum gibt - wie bei der zuvor besprochenen Verbindung **8** - sehr viel Aufschluss über die verschiedenen diastereomeren Spezies, die sich durch Kopplungen zu bereits zuvor charakterisierten

Methin- und Methylen-Protonen sehr gut bestimmen lassen. Zur Charakterisierung der olefinischen und aromatischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum ist eine ausschnittsvergrößerte (^1H , ^{13}C)-NMR-Korrelation von entscheidendem Nutzen (Abb. III-21).

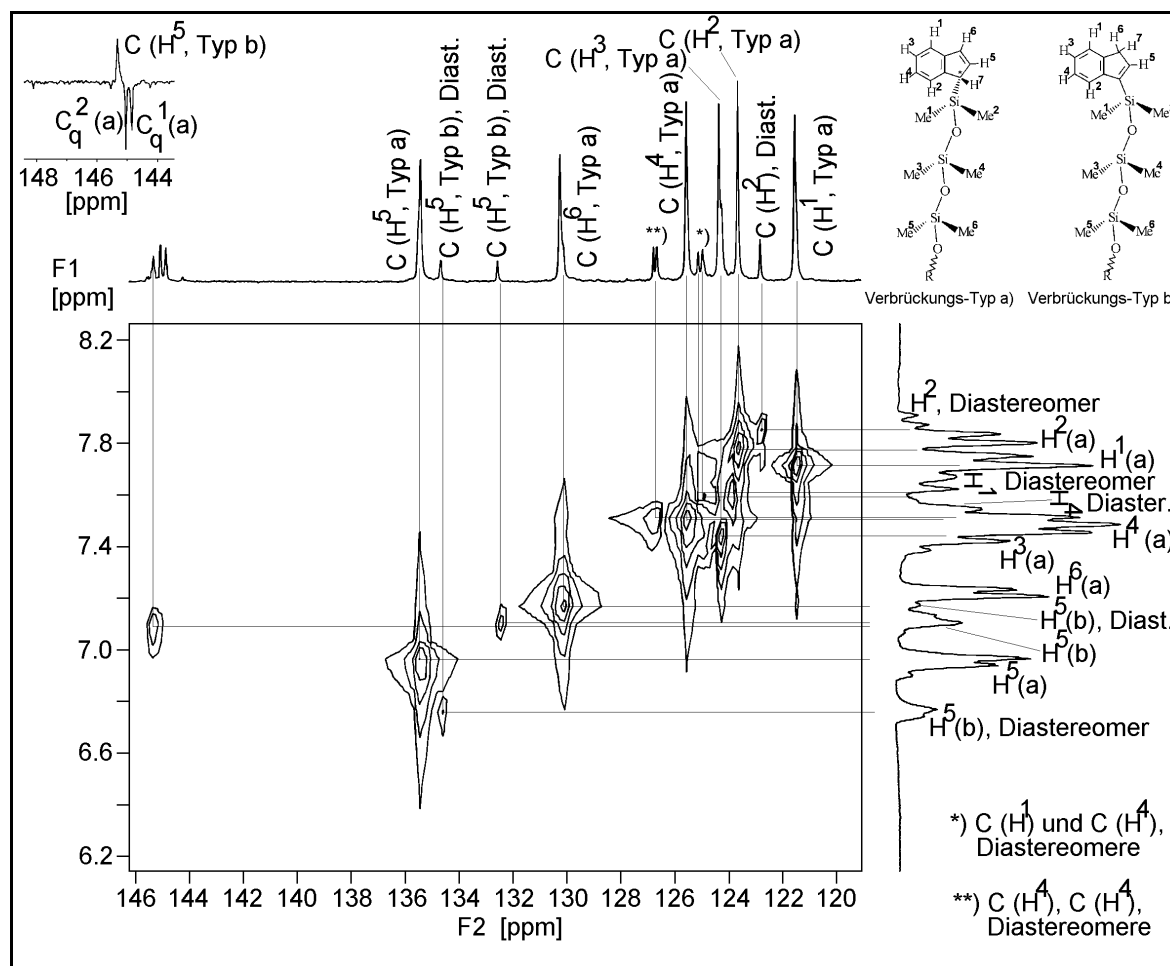


Abb. III-21: (^1H , ^{13}C)-NMR-Korrelation (^1H - ^{13}C -COSY) der Fraktion A von **8**, Ausschnitt [200 MHz, CD_2Cl_2 , 8.20 bis 6.20 ppm bzw. 146 bis 120 ppm]

In der ^1H - ^1H -NMR-Korrelation (Abb. III-20) der Verbindung **8** zeigt sich ein wichtiges Indiz dafür, welcher Methyl-Teil zum Molekül Typ (a) (Abb. III-18) gehört. Das schon zugeordnete Methin-Proton (H^7 , H^7) koppelt über ^4J mit den Methyl-Protonen Me^1 , Me^2 , Me^5 , und Me^6 . Diese kleine, aber sichtbare Kopplung deutet auf den Methyl-Teil CH_3 (d, 0.03 ppm, $J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz) im ^1H -NMR-Spektrum hin (Verbrückung nach Typ a, Abb. III-18). Durch die getroffene Unterscheidung in Methin-, und Methylen-Protonen lassen sich mit Hilfe ihrer jeweiligen ^1H - ^1H -NMR-Kopplungen in den olefinischen Protonen-Bereich des NMR-Spektrums die verschiedenen diastereomeren Spezies von **8** sehr gut zuordnen.

Um diese diffizile Zuordnung der verschiedenen diastereomeren Spezies an Hand des olefinischen Bereiches besser erkennen zu können, wird die ^1H - ^1H -NMR-Korrelation von **8** der Abb. III-20 in einem vergrößerten Ausschnitt dargestellt (Abb. III-22).

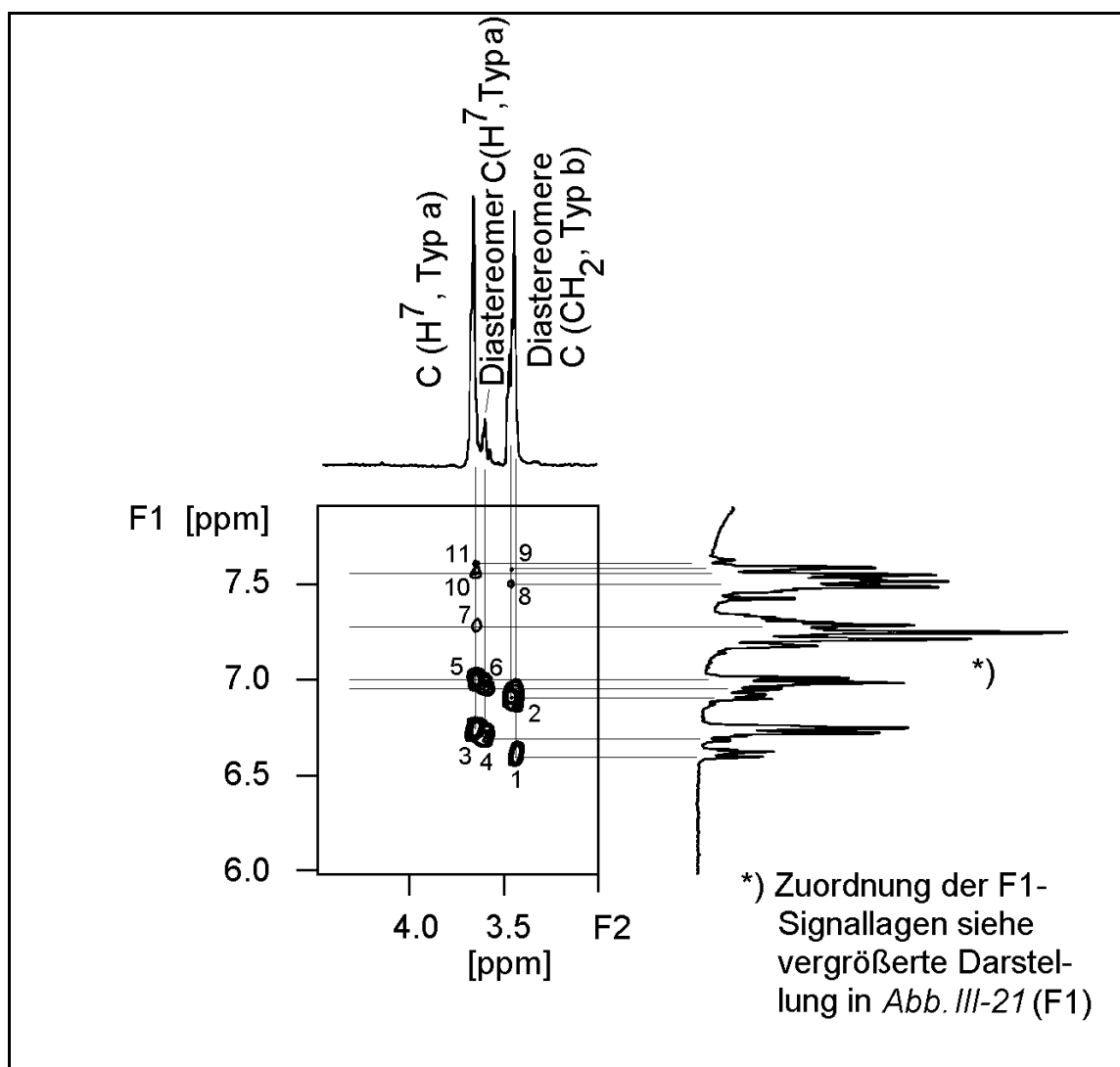


Abb. III-22: (H,H) -NMR-Korrelation (^1H - ^1H -COSY) der Fraktion A von **8**, Ausschnitt [200 MHz, CD_2Cl_2 , F1 6.00 - 7.80 ppm, F2 4.40 - 3.00 ppm]

Die großen kreisförmigen Kopplungsschnittpunkte der Methylen-Protonen (Typ b) weisen zu zwei Protonen H^5 (H^5) (Typ b), einem größeren kreisförmigen Schnittpunkt bei Nr. 2, dessen horizontale Hilfslinie zum olefinischen Proton H^5 (H^5) (Typ b) (m, 6.92 - 6.81 ppm) und einem kleineren Nr. 1, dessen Hilfslinie zu einem diastereomeren olefinischen Proton H^5 (H^5) (Typ b) (m, 6.57 - 6.48) führt.

Diese beiden verschiedenen olefinischen Protonen H^5 (H'^5) (Typ b) weisen in der ($^1H, ^{13}C$)-NMR-Korrelation exakt zu zwei unterschiedlichen Methylen-Protonen im ^{13}C -NMR, die bereits charakterisiert wurden.

Methyl-Protonen sind von den Methylen-Protonen zu weit entfernt, um im 1H - 1H -2D-NMR-Spektrum (COSY 90) Kopplungen zu hinterlassen; die Methylen-Protonen können höchstens zu H^1 (H'^1) (4J) oder schwächer zu H^2 (H'^2) (5J -Zickzack) im 1H -NMR-Spektrum koppeln, was die kleineren Kreise Nr. 8 (F1: H^1 , H'^1 ; m, 7.54 - 7.45 ppm) und Nr. 9 (F1: H^2 , H'^2 ; m, 7.62 - 7.54 ppm) in *Abb. III-22* veranschaulichen, wohin die jeweiligen horizontalen Hilfslinien führen.

Die großen Kreise Nr. 3 und Nr. 5 des Methin-Protons (Typ a) weisen zu den olefinischen Hauptsignalen H^5 (H'^5) (Typ a) (F1: dd, 6.72 ppm mit $J_{HH} = 5.29$ Hz und $J_{HH} = 1.69$ Hz) und H^6 (H'^6) (Typ a) (F1: dd, 6.99 ppm mit $J_{HH} = 5.29$ Hz und $J_{HH} = 1.06$ Hz). Direkt neben den Kreisen Nr. 3 und Nr. 5 erkennen wir die Kreise Nr. 4 und Nr. 6, die zu Diastereomeren des Typs (a) von H^5 (H'^5) (m, 6.68 - 6.65 ppm) und H^6 (H'^6) (m, 6.95 - 6.92 ppm) im F1-Spektrum in *Abb. III-22* führen. Bekanntlich können Methin-Protonen neben H^5 (H'^5) (Kreis Nr. 3), H^6 (H'^6) (Kreis Nr. 5) auch zu H^2 (H'^2), H^1 (H'^1) und H^4 (H'^4) im 1H -NMR-Spektrum von **8** koppeln, was die Kreise Nr. 10, 11 und 7 in *Abb. III-22* eindeutig beschreiben.

Diese vier verschiedenen Diastereomeren: H^5 , H^6 ; H'^5 , H'^6 , die zu einer Verbindung von **8** nach Typ (a), deren Diastereomerem H^5, H^6 ; H'^5, H'^6 nach Typ (a), dem dritten und vierten Diastereomeren H^5 ; H'^5 , jeweils nach Typ (b), lassen sich im ^{13}C -NMR fast alle als verschiedene Spektrums-Signale wiederfinden, was der Ausschnitt B der (1H - ^{13}C)-NMR-Korrelation von **8** in der *Abb. III-21* sehr gut demonstriert. Die relativen Mengen der vier zuvor genannten Diastereomere verhalten sich in Fraktion A von **8** aufgrund ihrer olefinischen Integrale in einem Verhältnis wie 12 : 1 : 8 : 5.

Das Spektrum, das chronologisch zuerst von Fraktion A von **8** aufgenommen wurde, nämlich das 1H -NMR-Spektrum, wird zum Schluß gezeigt, weil die exakte Bestimmung seiner Signallagen erst durch die Summe aller zuvor besprochenen zum 1H -NMR-Spektrum ergänzend durchgeführten NMR-Experimente geleistet werden konnte. *Abb. III-23* zeigt das 1H -NMR-Spektrum von Fraktion A von **8** in einem Messbereich von 8.00 bis -1.00 ppm mit ausschnittsvergrößerter Darstellung der aromatischen und olefinischen Protonen sowie des Bereichs der

Methyl-Protonen.

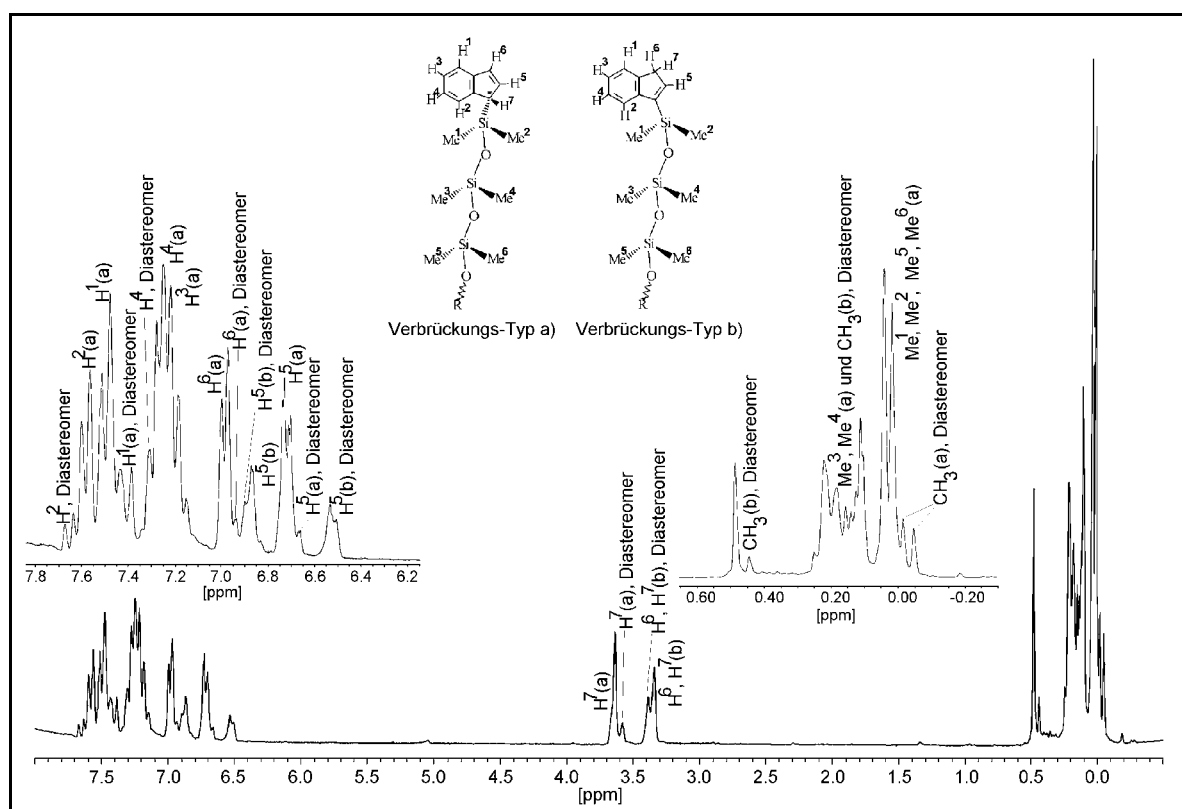


Abb. III-23: $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ der Fraktion A von $\{(\text{C}_9\text{H}_7\text{SiMe}_2\text{O})_2\text{Me}_2\text{Si}\}$ **8** [200 MHz, CD_2Cl_2 , 8.00 bis -0.50 ppm]

Die *einzelnen* ein- und zweidimensionalen-NMR-Gesamtspektren der Fraktion A von **8** befinden sich im Kapitel **Vib Spektrenanhang - NMR** (Sb-14 bis Sb-19, S.198 - S.203). Die *tabellarischen Zuordnungen* der $^{13}\text{C-NMR}$ - und $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Fraktion A von **8** befinden sich auf den Seiten 58 und 59 (**Tabelle 7** und **Tabelle 8**).

Zusammenfassend lässt sich zur *Strukturaufklärung* der Verbindung **8** sagen, dass mit der Palette der durchgeführten NMR-Untersuchungen, wie 1-D-NMR-Spektroskopie ^1H -, ^{13}C -, $^{13}\text{C-APT-NMR}$ und der 2-D-Spektroskopie $^1\text{H-}^1\text{H}$ - und $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ -Korrelations-NMR auch komplexe Diastereomeren-Gemische, wie sie in Fraktion A von **8** vorkommen, überraschend detailliert aufgeklärt werden können.

Tabelle 7: ^{13}C -APT-NMR-Daten der Verbindung **8**, Fraktion A (Lösungsmittel CD_2Cl_2 , 200 MHz)

Verbindung	δ (ppm) von ^{13}C -NMR-Frequenzen von 8		
$\{(C_9H_7SiMe_2O)_2Me_2Si\}$	C_6H_4	C_5H_3	$Si(CH_3)_2$
Typ a)*	125.5 ($C^4_H, C^{1,4}_H$)	135.4 ($C^5_H, C^{1,5}_H$)	1.5 ($C^3_{Methyl}, C^4_{Methyl}$)
* [Typ a) nach <i>Abb. III-18a</i>]	124.3 ($C^3_H, C^{1,3}_H$)	130.2 ($C^6_H, C^{1,6}_H$)	-0.73 ($C^1_{Methyl}, C^6_{Methyl}$)
	123.7 ($C^2_H, C^{1,2}_H$)	48.8 ($C^7_H, C^{1,7}_H$)	-0.92 ($C^2_{Methyl}, C^5_{Methyl}$)
	121.5 ($C^1_H, C^{1,1}_H$)		
	145.0 ($C^2_q, C^{1,2}_q$)		
	144.8 ($C^1_q, C^{1,1}_q$)		
vermutlich Typ b)**	126.6	145.3 ($C^5_H, C^{1,5}_H$)	
** [Typ b) nach <i>Abb. III-18b</i>]	124.9	39.5 ($C^6_{H,H}, C^{1,6}_{H',H'}$)	
	122.8		
weitere Diastereomere,	126.7		
meist schwache	125.1		
Satelliten-Signale,	124.2		
die keinem Typ (a)			
oder (b) zugeordnet			
werden können			

Tabelle 8: ¹H-NMR-Daten der Verbindung **8, Fraktion A (Lösungsmittel CD₂Cl₂, 200 MHz)**

Verbindung	δ (ppm) von ¹ H-NMR-Frequenzen von 8		
$\{(C_9H_7SiMe_2O)_2Me_2Si\}$	C_6H_4	C_3H_3	Si(CH ₃) ₂
Typ a*	7.62-7.54 (m, 2H; H ² , H ^{2'})	6.99 (dd, 2H; H ⁶ , H ^{6'} ; $J_{HH} = 5.29$ Hz,	0.03 (d, 12H; Me ¹ , Me ² , Me ⁵ , Me ⁶ , $J_{HH} = 4.66$ Hz)
* [Typ a) nach Abb. III-18]	7.54-7.45 (m, 4H; H ¹ , H ^{1'})	$J_{HH} = 1.06$ Hz)	0.26-0.08 (6H; CH ₃ ; verdeckt im Multipllett-Bereich mit anderen CH ₃ -Diastereo- meren)
	7.33-7.13 (m, 4H; H ⁴ , H ^{4'} , H ³ , H ^{3'})	6.72 (dd, 2H; H ⁵ , H ^{5'} ; $J_{HH} = 5.29$ Hz, $J_{HH} = 1.69$ Hz,	
		3.70-3.61 (m, 2H; H ⁷ , H ^{7'})	
Typ b)**		3.37-3.31 (breites s, 4H; H ⁶ , H ^{6'} , H ⁷ , H ^{7'})	0.26-0.08 (18H; CH ₃ ; verdeckt im Multipllett-Bereich mit anderen CH ₃ -Diastereomeren)
weitere Diastereomere, meist schwache Satelliten-Signale, die keinem Typ (a) oder (b) eindeutig zugeordnet werden können	7.69-7.62 (m, H ² , H ¹)	6.95-6.92 (m, 2H; H ⁶ , H ^{6'} ; Typ a)	0.49 (s, CH ₃ ; Typ b)
		6.68-6.65 (m, 2H; H ⁵ , H ^{5'} ; Typ a)	0.44 (m, CH ₃ ; Typ b)
		6.84-6.81 (m, 2H; H ⁶ , H ^{6'} oder H ⁵ , H ⁶ , Typ a, oder 4H; H ⁶ , H ^{6'} , H ⁷ , H ^{7'} , Typ b)	-0.03 (d, CH ₃ ; $J_{HH} = 6.46$ Hz; Typ a)
		3.44-3.37 (breites s, 4H; H ⁶ , H ^{6'} , H ⁷ , H ^{7'} , Typ b)	
		3.61-3.56 (m, 2H; H ⁷ , H ^{7'} , Typ a)	

3.4 **Darstellung und Charakterisierung von {1,3-Bis(1-yl-indenyl)-1,3-dimethyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan} 9**

Basierend auf der metathetischen Umsetzung von Indenylkalium (**3**) mit 1,3-Bis(chloromethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, das bei ABCR käuflich zu erwerben ist, stellt der symmetrische Brückenbaustein 1,3-Dimethyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan eine wertvolle neue Alternative zur fünfgliedrigen un-symmetrischen Brücke des 1,5-Dichlor-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxans **5** dar. Die Darstellung von **9** erfolgte nach dem beschriebenen Schema 3a (β) und Schema 3b auf Seite 24.

Bei der Herstellung von **9** konnte aufgrund der Späte des Abends der letzte Reaktionsschritt, das Abtrennen des Lösungsmittels *n*-Hexan vom entstandenen Produkt, nicht mehr durchgeführt werden. Nachdem das entstandene Produkt über Nacht im Lösungsmittel verblieb, bildeten sich aus der karmin-roten Lösung im Schlenkrohr bei Raumtemperatur bis zum nächsten Morgen ausschließlich tafelförmige Kristallverbände aus gelben Nadeln aus.

Eine röntgenographische Untersuchung ergab, dass sich nicht das verbrückte Bis(indenyl), sondern unterschiedlich zur Umsetzung mit der fünfgliedrigen Brücke **5** einzig, anstatt des verbrückten Bis(indenyls), eine neue Spiroverbindung, {Spiro[3,5- (Bis--Siladimethyl)-4-oxacyclohexan-1,1'-inden]} **10** gebildet hat.

3.5 **Spektroskopische Untersuchungen und Röntgenbeugung von {Spiro[3,5- (Bis-Siladimethyl)-4-oxacyclohexan-1,1'-inden]} 10**

Massenspektrometrie von 10

Abb. III-24 zeigt das EI-Massenspektrum (*Elektronenstossionisation*) der Verbindung **10**. $C_{15}H_{22}OSi_2$ kann als Produkt eindeutig bestimmt werden. Die gemessene Intensitätsverteilung des Molekül-Ionen-Peaks (Abb. III-24), der bei der erwarteten Masse von 274 erscheint, stimmt mit dem Computer-berechneten Isotopenmuster des Molekül-Ions (Abb. III-25) überein. Das bei RT aufgenommene Massenspektrum (Abb. III-24) zeigt als Basispeak den Molekül-Ionenpeak bei $m/z = 274$ (M^+ , 100 %).

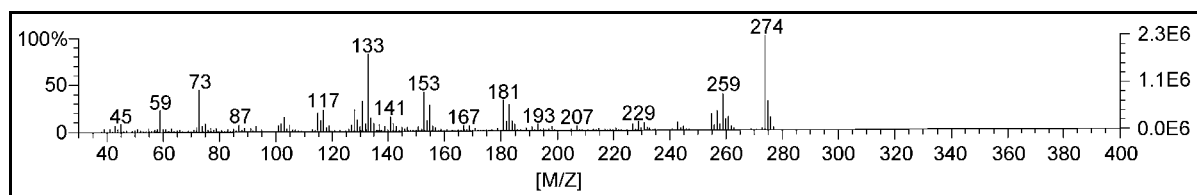


Abb. III-24: gemessenes EI-Massenspektrum von $\{C_9H_6(CH_2SiMe_2)_2O\}$ **10**

Weitere sehr typische Fragment-Ionen befinden sich bei $m/z = 259$ ($M^+ - CH_3$, 30 %), 229 ($M^+ - \{CH_3\}_3$, 10 %), 181 ($\{CH_2SiMe_2\}_2O^+ - CH_3$, 28 %), 153 ($\{CH_2SiMe_2\}_2O^+ - 2 CH_2 - CH_3$, 35 %), 141 ($C_9H_6CH_2CH^+$, 15 %), 133 ($HSiMe_2OSiMe_2^+$, 80 %), 117 ($C_9H_9^+$, 23 %), 87 ($CHSiMe_2O^+$, 8 %); 73 ($OSiCH_3CH_2^+$, 45 %), 59 ($HSiMe_2^+$ oder $OSiCH_3^+$, 20 %), 45 (H_2SiMe^+ , 10 %).

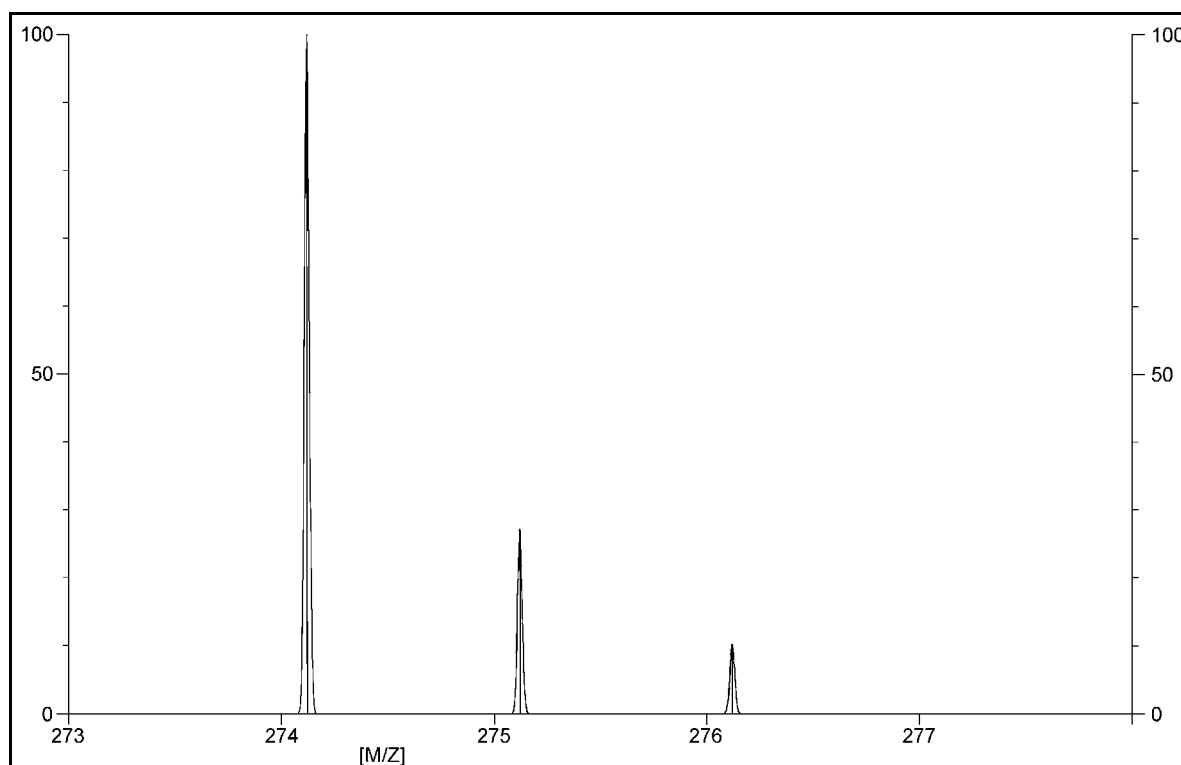


Abb. III-25: berechneter Molekül-Ionen-Peak von $\{C_9H_6(CH_2SiMe_2)_2O\}$ **10**

NMR-Spektroskopie von **10**

Die Umsetzung von **3** mit $ClCH_2SiMe_2OSiMe_2CH_2Cl$ (ABCR) liefert nicht das gewünschte Produkt von **9**, sondern ausschließlich das Produkt der Spiro-Verbindung von **10** (Abb. III-26). Bereits bei der metathetischen Darstellung (1,1')-verbrückter Bis(indenyle) mit 2-gliedriger Brücke $X = -CH_2-CH_2-$ wird als Nebenprodukt die Selbstkondensation des Indens und die Bildung von

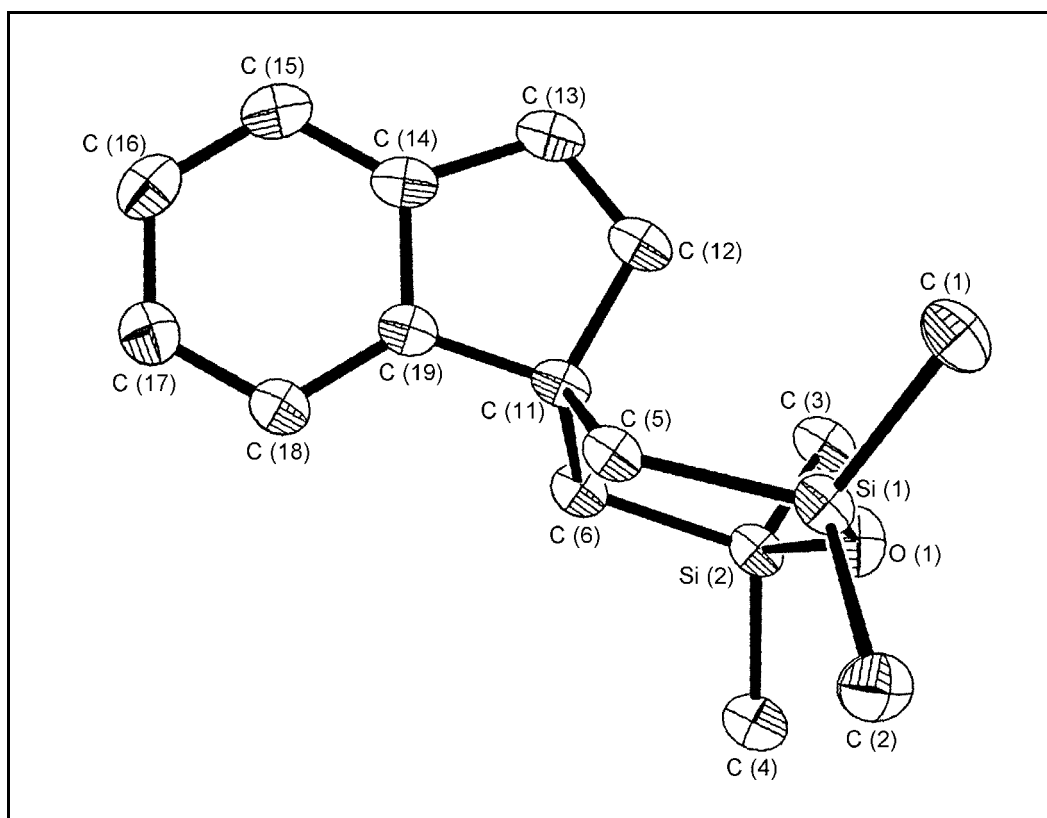


Abb. III-26: ORTEP-Plot der röntgenographischen Kristallstruktur von $\{C_9H_6(CH_2SiMe_2)_2O\}$ **10** mit 30 % der thermischen Ellipsoide (153K), Indenyl-Ring nahezu in der Papier-ebene liegend

Spiroverbindungen erörtert [119]. Symmetrische fünfgliedrige Brücken, die, wie im Fall der Verbindung **10**, stabile Sechsringsysteme mit geringerer Ringspannung ausbilden können, neigen besonders zur Bildung von Spiroverbindungen.

Der über das Kohlenstoffatom (11) an das Indenyl anellierte Bis-sila-oxan-Ring kann in der in Abb. III-26 dargestellten *Sofa-Form* als exo- oder endo-Isomer

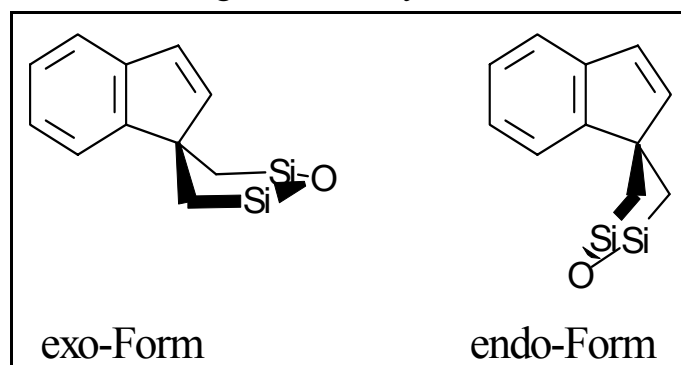


Abb. III-27: Konfigurationsisomere der *Sofa-Form* von $\{C_9H_6(CH_2SiMe_2)_2O\}$ **10**

vorkommen (Abb. III-27). Bei heterocyclischen Sechsringsystemen ist das Auftreten einer stabilen und damit energieärmsten Sessel-Form, wie der *Sofa-Form*, nicht ungewöhnlich. Vor allem hoher Substitutionsgrad und große Substituenten, was bei **10** vorliegt, können bei heterocyclischen Sechsringsystemen bewirken, dass die bei Cyclohexanen bevorzugten energieärmsten *Sessel-Formen* energiereicher werden als die *Sofa-* und *Twist-Form* [120], was die Röntgenstruktur-Untersuchung bestätigt (Abb. III-26).

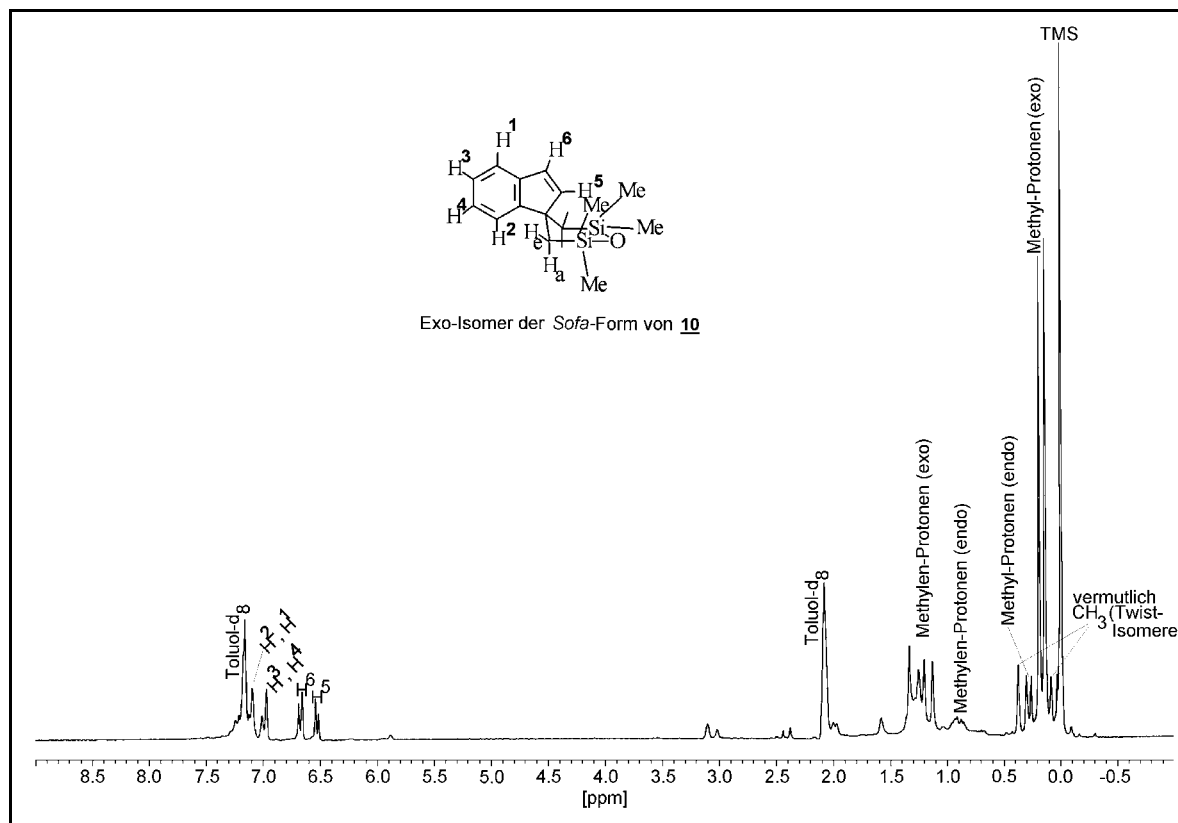


Abb. III-28: ¹H-NMR-Spektrum von $\{C_9H_6(CH_2SiMe_2)_2O\}$ **10**
[200 MHz, Toluol-d₈ / TMS, 9.00 bis -1.00 ppm]

Das in Abb. III-28 wiedergegebene ¹H-NMR-Spektrum von **10** (siehe auch **VIb Spektrenanhang - NMR, Sb-20**, S. 204) zeigt im Bereich von 3.50 bis -0.50 ppm typische Protonen-Signallagen für einen aliphatischen Sechsring-Heterocyclus: die energieärmste *Sofa-Konfiguration* (exo) von **10** mit CH₃-Signalen bei 0.17 ppm (d, J_{HH} = 9.83 Hz), CH₂-Signalen bei 1.40 bis 1.10 ppm (m) und das endo-Isomer mit CH₃-Signalen bei 0.28 ppm (d, J_{HH} = 8.90 Hz), CH₂-Signalen bei 0.80 bis 1.00 ppm (m). Das Häufigkeitsverhältnis der exo-*Sofa-Konfiguration* zur endo-*Sofa-Konfiguration* wurde aus dem Integralverhältnis der Methyl-Protonen mit exo : endo = 11 : 2 ermittelt (vollständige ¹H-NMR-Daten in **Tabelle 9**, S.64).

Tabelle 9: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **10** (Lösungsmittel Toluol- d_8 , TMS; 200 MHz)

Verbindung	δ (ppm) von $^1\text{H-NMR}$ -Frequenzen von 10	CH_2 (Heterocyclus)	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (Heterocyclus)
$\{\text{C}_9\text{H}_6(\text{CH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}$	C_6H_4 und C_5H_3		
Exo-Isomer der <i>Sofa</i> -Form, Abb. III-26, -27]**)	7.13 (d, 2H; H^2, H^1 , $J_{\text{HH}} = 7.96$ Hz) 6.99 (d, 2H; H^3, H^4 , $J_{\text{HH}} = 7.96$ Hz) 6.68 (d, 1H; H^6 , $J_{\text{HH}} = 5.52$ Hz) 6.53 (d, 1H; H^5 , $J_{\text{HH}} = 5.62$ Hz)	1.40 - 1.10 (m, 4H)	0.17 (d, 12H; $J_{\text{HH}} = 9.83$ Hz)
Endo-Isomer der <i>Sofa</i> -Form, Abb. III-27*)		1.00 - 0.80 (m, 4H)	0.28 (d, 12H; $J_{\text{HH}} = 8.90$ Hz)
schwache Signale die keinem Isomer eindeutig zugeordnet werden können (vermutlich Isomere der <i>Twist</i> -Form)		3.09 (d; $J_{\text{HH}} = 16.44$ Hz) 2.41 (d; $J_{\text{HH}} = 12.33$ Hz) 1.99 (d; $J_{\text{HH}} = 6.09$ Hz) 1.59 (s)	0.38 (s, CH_3) 0.09 (s, CH_3)

**)/*) Isomerenverhältnis exo : endo = 11 : 2 (bestimmt aus den Integralen)

Der ORTEP-Plot der Röntgenstrukturanalyse in *Abb. III-29* deutet darauf hin, dass die Ebene des heterocyclischen Teils *senkrecht* auf dem Indenyl-Teil der Verbindung **10** steht. Dies bedeutet, dass eine Symmetrieebene, die durch den heterocyclischen Ring läuft, diesen und somit die erwartete Anzahl der $^1\text{H-NMR}$ -Signale *des heterocyclischen Rings halbiert*.

Das Molekül **10** bildet ein A(H¹) B(H²) C(H³) D(H⁴) E(H⁵) F(H⁶) G(CH₂) G'(C'H₂) H(SiMe₂) H'(Si'Me₂) - Gesamtpinsystem. Die Vereinfachungen der $^1\text{H-NMR}$ -Signale zeigen sich im Signal-Bereich des anellierten Bis-sila-oxan-Rings von 3.50 bis -0.50 ppm.

Aufgrund der hoch symmetrisch gebauten fünfgliedrigen Brücke von **10** und der damit bevorzugten Nebenreaktion zur Spiroverbindung, kann die gewünschte Verbindung **9** bei metathetischem Reaktionsschema nicht gewonnen werden. In Konkurrenz zu **9** wird das durch intramolekulare Ringschlussreaktion gewonnene stabile Nebenprodukt **10** ausschließlich zum Hauptprodukt, das zu 85 % als exo-Isomer einer *Sofa*-Konfiguration vorliegt (15 % endo-Isomer).

4 *Synthese und Charakterisierung von Diethylether-verbrücktem Bis(indenyl)*

4.1 *Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von {1,5-Bis(1-yl-indenyl)-3-oxa-pentamethylen} **11***

Eine weiteres, äußerst interessantes fünfgliedriges, bewegliches Brückenglied ist der Bis(2-chlorethyl)ether (X = ClCH₂CH₂OCH₂CH₂Cl). Diethylether-verbrückte Komplexe von QIAN [112], GRÄPER [93] und SCHUMANN [114] haben die zur Herstellung von hochaktiven Metallocenen mit „constrained geometry“ als Katalysatoren für die Ziegler-Natta-Katalyse notwendige Koordination des Sauerstoffs nachgewiesen.

Die Darstellung von **11** erfolgte nach dem beschriebenen Schema 3a (Teil α) und Schema 3b auf Seite 24 sowie **Tabelle 2** auf Seite 27. Es fanden verschiedene metathetische Umsetzungen bei -78° C und 40° C statt.

Für die verschiedenen spektroskopischen Untersuchungen von **11** standen säulenchromatographisch getrennte und gereinigte Fraktionen A und B zur Verfügung.

Massenspektrometrie von **11**

Abb. III-29 zeigt das EI-Massenspektrum (*Elektronenstossionisation*) der Verbindung **11**. $C_{22}H_{22}O$ kann als Produkt mit der erwarteten Masse von 302 eindeutig bestimmt werden. Das bei RT aufgenommene MS-Spektrum zeigt als Basispeak den Fragment-Ionenpeak bei $m/z = 128$ ($C_9H_7CH^+$, 100 %) und den Molekül-Ionen-Peak bei $m/z = 302$ (M^+ , 25 %).

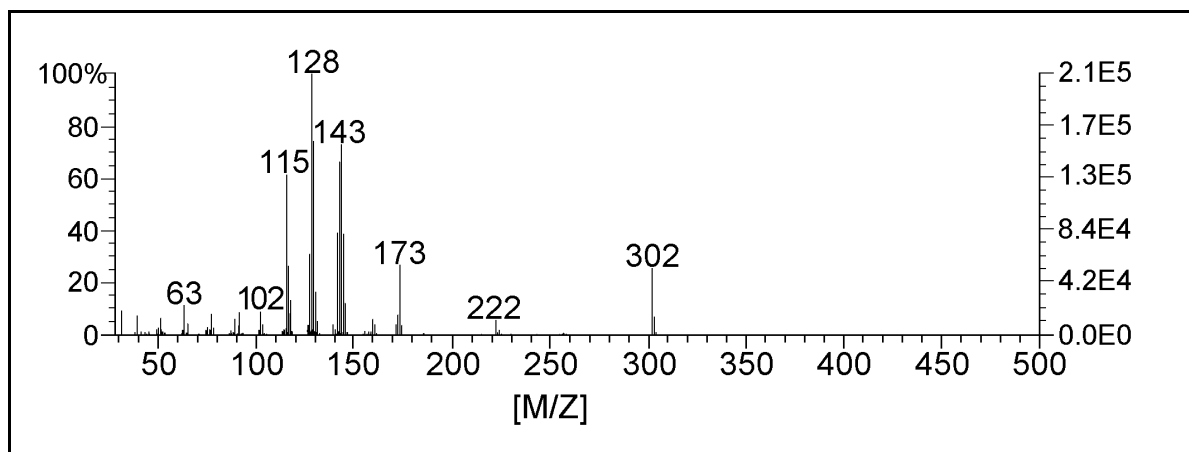


Abb. III-29: gemessenes EI-Massenspektrum von $\{(C_9H_7CH_2CH_2)_2O\}$ **11**

Weitere ausgesuchte charakteristische Fragment-Ionen befinden sich bei $m/z = 173$ ($C_9H_7CH_2CH_2OCH^+$, 45 %), 143 ($C_9H_7CH_2CH^+$, 73 %) und 115 ($C_9H_7^+$, 63 %).

NMR-Spektroskopie von **11**

Die metathetische Umsetzung von **2** mit $ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$ liefert das gewünschte Produkt von **11** als Fraktion A (Abb. III-31).

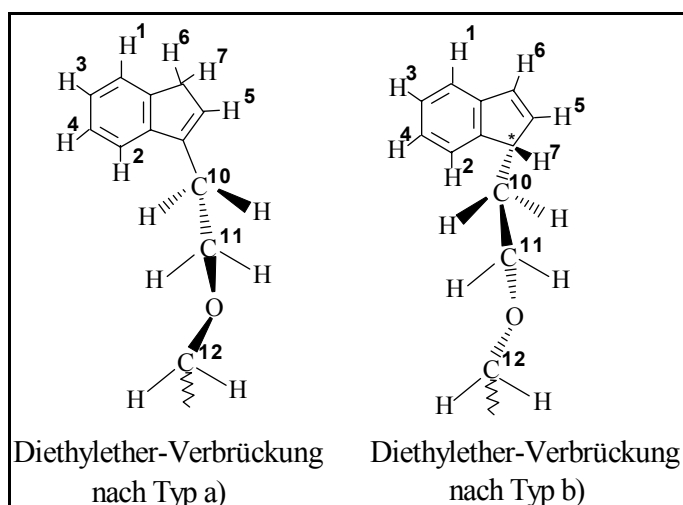


Abb. III-30: Protonen-Tautomerie von **11**

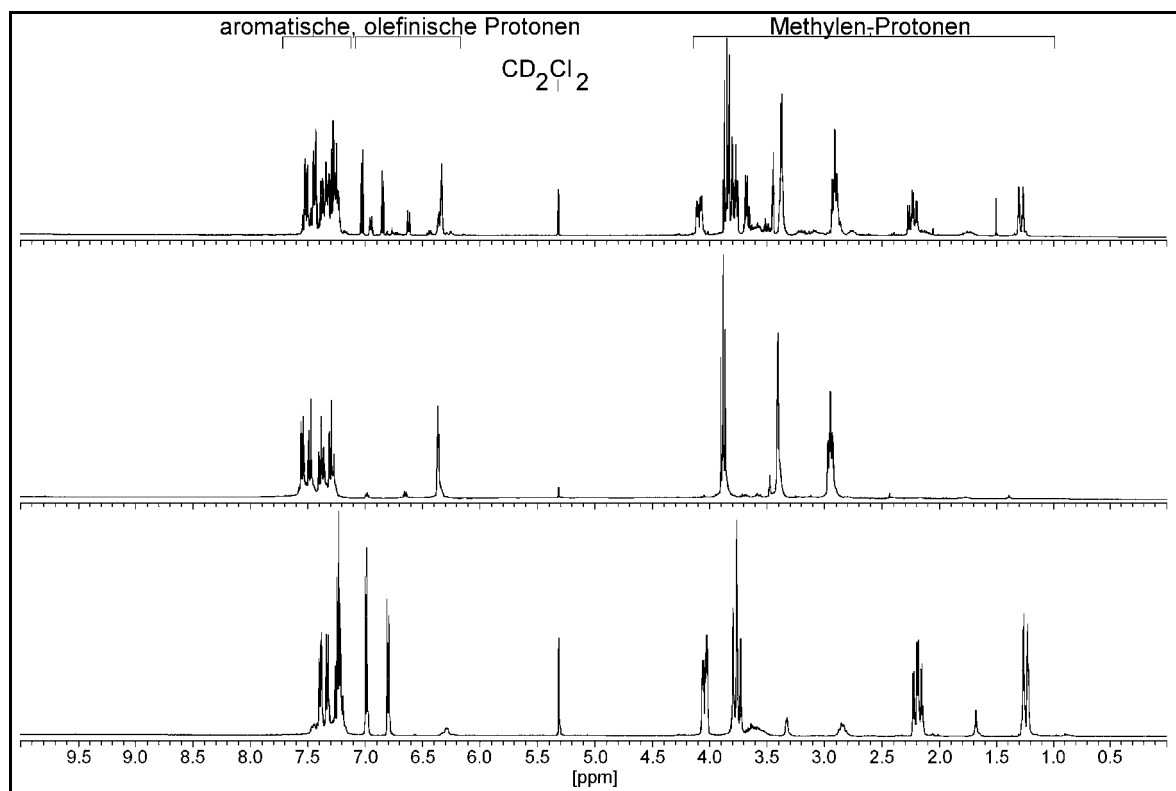


Abb. III-31: Übersicht zur säulenchromatographischen Trennung von **11** mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Mischfraktion (Rohprodukt), der Fraktion A und Fraktion B (von oben)
[360 MHz, CD_2Cl_2 , 10.00 bis -0.00 ppm]

Einen allgemeinen Überblick zur säulenchromatographischen Aufarbeitung des gewonnenen Rohprodukts von **11** und der getrennten Fraktionen bieten die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Abb. III-31. Beim Betrachten der olefinischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Fraktion A und Fraktion B könnte man zu dem Schluss kommen, Fraktion B sei ein Diastereomer von Fraktion A nach dem in Abb. III-31 dargestellten Verknüpfungsmechanismus nach Typ b (mit 2 olefinischen Protonen). Schon die Anzahl der vier verschiedenen Methylen-Protonen-Signale gibt einen Hinweis darauf, dass Fraktion B *keine* zu Fraktion A isomere Verbindung sein kann.

Wenn dies so ist, überrascht zunächst das Vorkommen nur einer Verknüpfungsspezies und zudem noch einer mit prochiralem Brückenkopf-C-Atom! Bei allen in dieser Arbeit bisher beschriebenen verschiedenen Verbrückungsvarianten zweier Indenyle existierten Gemische von Diastereomeren, wobei der Verknüpfungsmechanismus mit chiralem Brückenkopfatom deutlich bevorzugt wird.

In Fraktion B, die im Gegensatz zur hellgelben Fraktion A fast farblos war, kristallisierten im Rundkolben schon nach dem Abtrennen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer farblose Kristallnadeln, die einer Röntgenstrukturbestimmung zugänglich waren: Bei Fraktion B handelte es sich um eine *neue* Verbindung, *Spiro[4-Dihydro-1-oxacyclohexan-4,1'-[4]-inden]* **12**, die im darauf folgenden Kapitel beschrieben wird.

Interessanter Weise kommen bei der Darstellung eines Diethylether-verbrückten Bis(indenyls) - im Gegensatz zur Darstellung der Verbindung **9**, wobei ausschließlich die Spiroverbindung **10** entsteht - das Produkt **11** und die als Nebenprodukt entstehende Spiroverbindung **12** beide nebeneinander vor.

Metathetische Umsetzungen zur Zielverbindung **10** bei verschiedenen Temperaturen führten jeweils zum nahezu gleichen Produkt (**11**) - Nebenprodukt (**12**) - Verhältnis (bezogen auf die erhaltenen säulenchromatographischen Fraktionen): Produkt (**11**) : Nebenprodukt (**12**) = 1 : 1.13 (50°C) und Produkt (**11**) : Nebenprodukt (**12**) = 1 : 1.3 (-78°C).

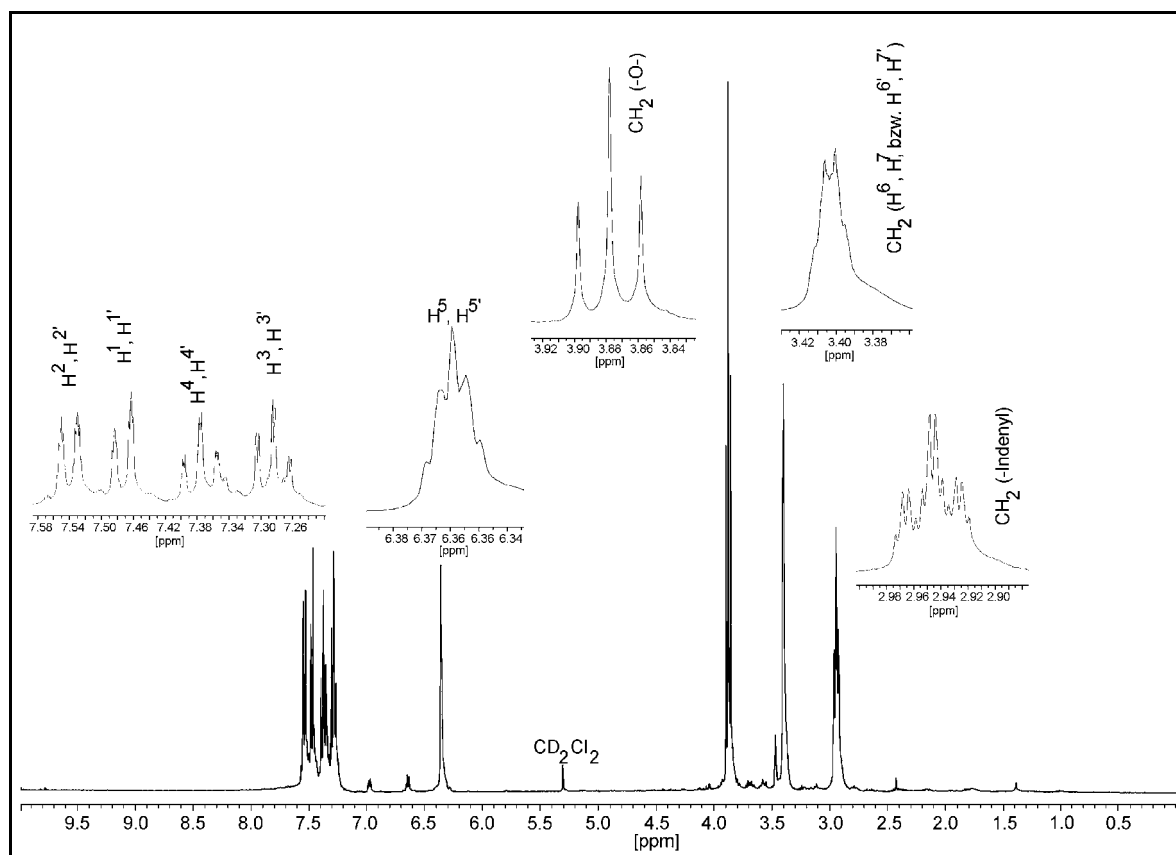


Abb. III-32: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Fraktion A **11**, 10.00 bis 0.00 ppm [360 MHz, CD_2Cl_2]

Eine detaillierte Darstellung des ^1H -NMR-Spektrums von Fraktion A **11** mit ausschnittsvergrößerten relevanten Signallagen zeigt *Abb. III-32* (siehe auch **VIb Spektrenanhang - NMR**, *Sb-21*, S.205). Die Zuordnung der drei verschiedenen Methylen-Protonen-Gruppen erfolgt mit Hilfe einer Abschätzung der chemischen Verschiebungen über Inkrement-Systeme nach der modifizierten Shoolery-Regel [118] und den auftretenden Kopplungsmustern.

Die Methylen-Protonen an C^{11} (*Abb. III-30*) (t, 3.88 ppm, 4H; $^3J_{\text{HH}} = 7.03$ Hz) weisen das für eine benachbarte CH_2 -Gruppe *ohne* diastereotopie Aufspaltung charakteristische Triplet eines ^1H -NMR ^3J -Spin-Kopplungs-Musters auf. Die Methylen-Protonen des Indenyl-Teils (H^6 , H^7 bzw. H^6 , H^7 , Typ a nach *Abb. III-30*) (m, 3.43 - 3.34 ppm, 4 H) zeigen wegen der Symmetrieebene, die durch die Indenylebene des Moleküls geht, *keine* Diastereotopie. Bei den an das Indenylsystem angrenzenden Methylen-Protonen an C^{10} (*Abb. III-30*) (pseudo-dt, 2.95 ppm, 4H; $^3J_{\text{HH}} = 7.14$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.54$ Hz) ist das erwartete Triplet-Spin-Kopplungs-Muster, das die benachbarten Methylen-Protonen an C^{11} (*Abb. III-30*) erzeugen, überdeckt durch Kopplungen zum olefinischen Proton (H^5 , H^5) und weiteren Fernkopplungen zu aromatischen Protonen.

Das olefinische Proton H^5 (H^5) (pseudo q, 6.36 ppm, 2H; $J_{\text{HH}} = 1.70$ ppm) verfügt im ^1H -NMR-Spektrum (*Abb. III-32*) über ein Pseudo-Quintett Spin-Kopplungs-Muster, das durch das Zusammenfallen mehrerer Kopplungslinien zum aromatischen Spinsystem und dem Methylen-Spinsystem (CH_2 an C^{10} , *Abb. III-30*) zustande kommt.

Im aromatischen Teil des ^1H -NMR-Spektrums von Fraktion A **11** lassen sich sehr gut durch die Auflösung des 360-MHz-NMR-Spektrometers die unterschiedlichen Protonen der Benzogruppe H^1 , H^2 , H^3 , H^4 bzw. $\text{H}^{1'}$, $\text{H}^{2'}$, $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{4'}$ beobachten: H^1 , $\text{H}^{1'}$ (pseudo-td, 7.47 ppm, 2 H; $J_{\text{HH}} = 7.46$ Hz), H^2 , $\text{H}^{2'}$ (pseudo-td, 7.54 ppm, 2 H; $J_{\text{HH}} = 7.25$ Hz), H^3 , $\text{H}^{3'}$ (pseudo-dt, 7.28 ppm, 2 H; $J_{\text{HH}} = 7.43$ Hz), H^4 , $\text{H}^{4'}$ (pseudo-tt, 7.37 ppm, 2 H; $J_{\text{HH}} = 7.46$ Hz).

Für die Anzahl der Signallagen von **11** im ^1H -NMR-Spektrum erwarten wir aufgrund der zuvor beschriebenen Symmetrieverhältnisse des Moleküls den *halben* Satz von ^1H -NMR-Signalen bezogen auf alle Protonen des Moleküls **11** und keinerlei Diastereotopie bei jedweden CH_2 -Gruppen, was die Praxis im gemessenen ^1H -NMR-Spektrum bestätigt (Übersicht der ^1H -NMR-Signallagen in **Tabelle 10**, Seite 70).

Tabelle 10: ¹H-NMR-Daten der Verbindung 11 (Lösungsmittel, CD₂Cl₂; 360 MHz)

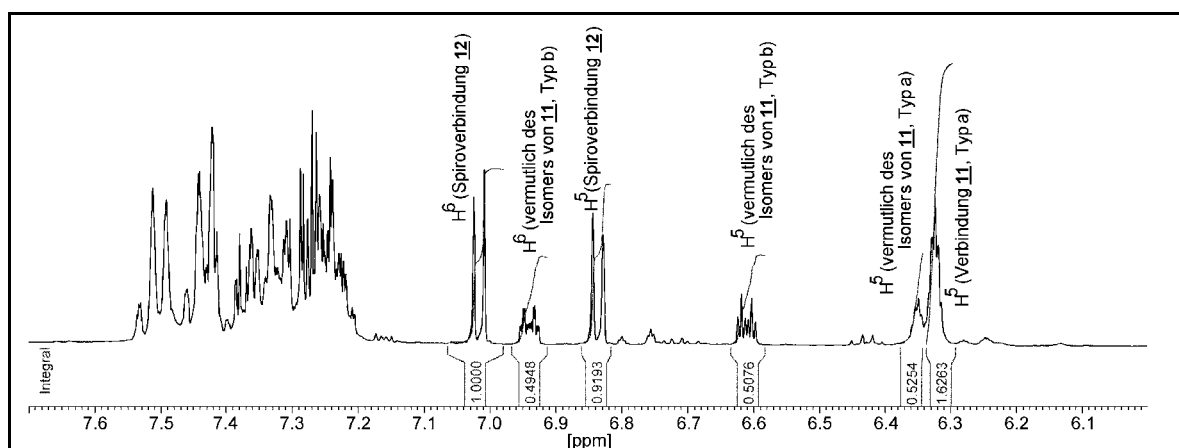
Verbindung	δ (ppm) von ¹ H-NMR-Frequenzen von <u>11</u>	CH ₂ (Brücke)
{(C ₉ H ₇ CH ₂ CH ₂) ₂ O}	C ₆ H ₄ und C ₅ H ₃	
Typ a) [*]	7.54 (pseudo td, 2H; H ² , H ^{2'} , J _{HH} = 7.25 Hz)	3.88 (-CH ₂ -O-CH ₂ -, t, 4H; J _{HH} = 7.03 Hz)
* [Typ a) nach Abb. III-30, prochirales Isomer]	7.47 (pseudo td, 2H; H ¹ , H ^{1'} , J _{HH} = 7.46 Hz)	2.95 (Ind-CH ₂ -, Ind'-CH ₂ -, pseudo-dt, 4H; J _{HH} = 7.14 Hz, J _{HH} = 1.54 Hz)
	7.37 (pseudo tt, 2H; H ⁴ , H ^{4'} , J _{HH} = 7.46 Hz)	
	7.28 (pseudo dt, 2H; H ³ , H ^{3'} , J _{HH} = 7.43 Hz)	
	6.36 (pseudo q, 2H; H ⁵ , H ^{5'} , J _{HH} = 1.70 Hz)	
	3.43 - 3.34 (m, 4H; H ⁶ , H ^{6'} , H ⁷ bzw. H ⁶ , H ⁷)	
Typ b) ^{**}	6.94 (dtd, 2H; H ⁶ , H ^{6'} , J _{HH} = 5.74 Hz)	
** [Typ b) nach Abb. III-30, chirales Isomer] oder Endo-Isomer der Sessel-Form von <u>12</u> , [vergl. Abb. III-27]	6.61 (dt, 2H; H ⁵ , H ^{5'} , J _{HH} = 5.28 Hz)	

^{**}/^{*)} Isomerenverhältnis Typ b) : Typ a) = 1 : 3,25 bzw. 4 : 13 (bestimmt aus den Integralen des Rohprodukts).

Von der säulenchromatographisch getrennten Fraktion A von **11** wurden zusätzlich ein ^{13}C -APT-NMR-Spektrum und eine (^1H , ^{13}C)-NMR-Korrelation (^1H , ^{13}C -COSY) aufgenommen. Da im ^1H -NMR-Spektrum die verschiedenen Signallagen präzise zugeordnet werden konnten und sowohl das ^{13}C -APT-NMR-Spektrum als auch die (^1H , ^{13}C)-NMR-Korrelation keine weiterreichenden, neuen Erkenntnisse lieferten, wurde auf eine Abbildung dieser beiden Spektren verzichtet.

Die von der Verbindung **11** stammenden ^1H -NMR-Signale (*Abb. III-32*) konnten auch deshalb im ^1H -NMR-Spektrum exakt bestimmt werden, weil es bei der äußerst aufwendigen und schwierigen säulenchromatographischen Aufarbeitung des Rohprodukts von **11** nach Fehlversuchen gelungen war, dennoch ein denkbar geeignetes Laufmittelgemisch zu finden, das zur vollständigen Trennung von Edukt [Bis(2-chlorethyl)ether], Produkt (**11**) und Nebenprodukt (**12**) führte. Das gefundene Laufmittelgemisch war, im Gegensatz zu allen in dieser Arbeit bisher beschriebenen säulenchromatographischen Trennungen, sogar erstmalig in der Lage, im Rohprodukt auftretende *Diastereomere* zu trennen.

Abb. III-33, ein Ausschnitt des olefinischen und aromatischen Bereichs des ^1H -NMR-Spektrums des Rohprodukts (*Abb. III-31*), demonstriert, dass im Rohprodukt von **11** bzw. **12** *ebenso deren Isomere* bei der Darstellung von **11** bzw. **12** entstehen. Isomere der Verbindung **11** treten in *beachtlichen* Verhältnissen



*Abb. III-33: Vergrößerter Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums der Mischfraktion (Rohprodukt) von **11**, **12** und Edukt vor der säulenchromatographischen Trennung [360 MHz, CD_2Cl_2 , 7.70 bis 6.00 ppm]*

auf: Isomer Typ (b) : Isomer Typ (a) : Typ (a) \approx 1 : 1 : 3 (nach *Abb. III-30*).

4.2 Spektroskopische Untersuchungen und Röntgenbeugung von {Spiro[Inden-1,4'-1-oxacyclohexan]} **12**

Massenspektrometrie von **12**

Abb. III-34 zeigt das EI-Massenspektrum (Elektronenstoßionisation) der Verbindung **11**. $C_{13}H_{14}O$ kann als Produkt mit der erwarteter Masse von 186 ebenfalls eindeutig bestimmt werden. Die gemessene Intensitätsverteilung des Molekül-Ionen-Peaks (Abb. III-34), der bei der erwarteter Masse von 186 erscheint, stimmt mit dem Computer-berechneten Isotopenmuster des Molekül-Ions (Abb. III-35) überein.

Das nach einer Aufheizphase bei ca. $100^\circ C$ (nach 40 sec) aufgenommene MS zeigt als Basispeak, ebenso wie das MS der Verbindung **11**, den Fragment-Ionenpeak bei $m/z = 128$ ($C_9H_7CH^+$, 100 %). Der Molekül-Ionen-Peak liegt bei $m/z = 186$ (M^+ , 84 %).

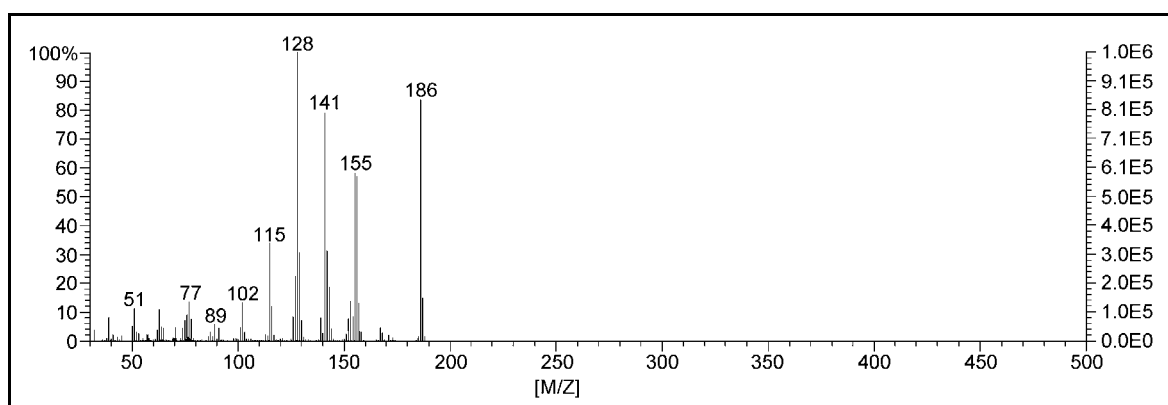


Abb. III-34: gemessenes EI-Massenspektrum von $\{C_9H_6(CH_2CH_2)_2O\}$ **12**

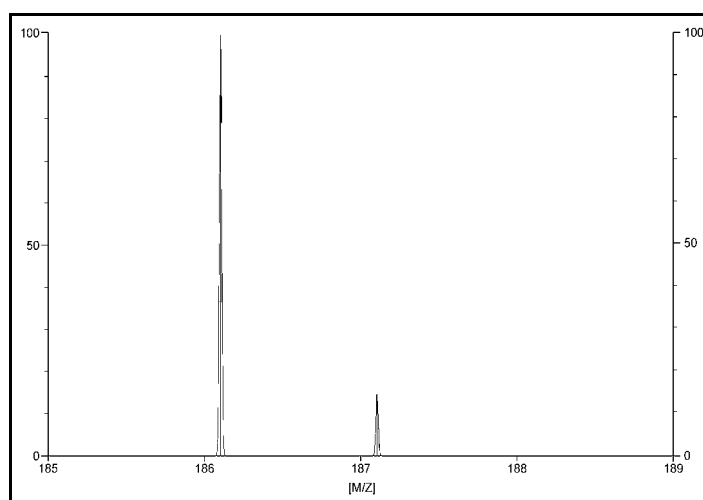


Abb. III-35: berechneter Molekül-Ionen-Peak von $\{C_9H_6(CH_2CH_2)_2O\}$ **12**

Zusätzlich ausgewählte signifikante Fragment-Ionen befinden sich bei $m/z = 155$ ($C_9H_7CH_2CHO^+$, 58 %), 141 ($C_9H_7CCH^+$, 78 %) und 115 ($C_9H_7^+$, 34 %).

Wird die Probe **12** im Massen-Spektrometer innerhalb von 3:50 Min auf ca. 350° C aufgeheizt und dabei wiederholt gemessen, zeigt sich der hohe Verwandtschaftsgrad der Verbindung **12** zu **11**: Im MS zeigt sich jetzt ebenfalls der Molekül-Ionen-Peak von **11** bei der Masse 302 (Abb. III-36).

Durch die erhöhte thermische Energiezufuhr kann die Fragmentierung der Verbindung **12** und die Rekombination von Fragmenten so schnell ablaufen, dass neu gebildete Verbindungen (**11**) aus der Kombination von Bruchstücken der Verbindung **12** durch den Massenspektrometer detektiert werden können (Abb. III-36).

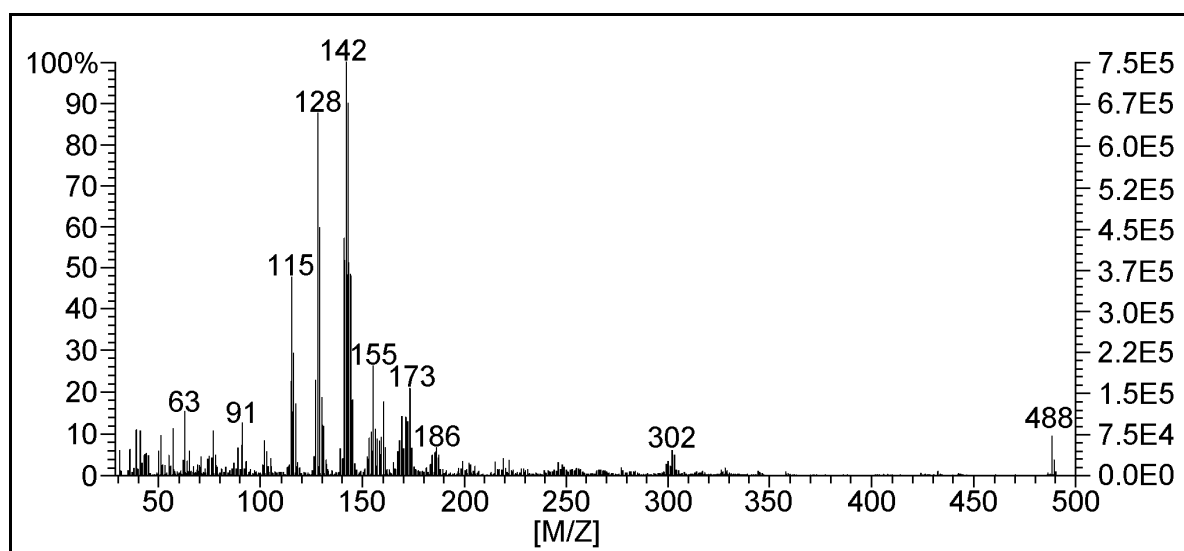


Abb. III-36: nach 3:50 Min bei ca. 350° C gemessenes EI-Massenspektrum von $\{C_9H_6(CH_2CH_2)_2O\}$ **12**

NMR-Spektroskopie von **12**

Neben der Fraktion A, dem Produkt von **11**, liefert die metathetische Umsetzung von **2** mit $ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$ fast zu gleichen Anteilen (S. 68) das 'Nebenprodukt', die Spiroverbindung **12**, in Form der Fraktion B (Abb. III-31). Die Lösung der röntgenographischen Kristallstruktur von $\{C_9H_6(CH_2CH_2)_2O\}$ **12** zeigt in Abb. III-37, dass, im Gegensatz zur Spiroverbindung **10**, die bei der Herstellung von **11** gebildete Spiroverbindung **12**, wie erwartet, im heterocyclischen Teil des Moleküls das stabile Konformer eine *exo-Sessel-Form*

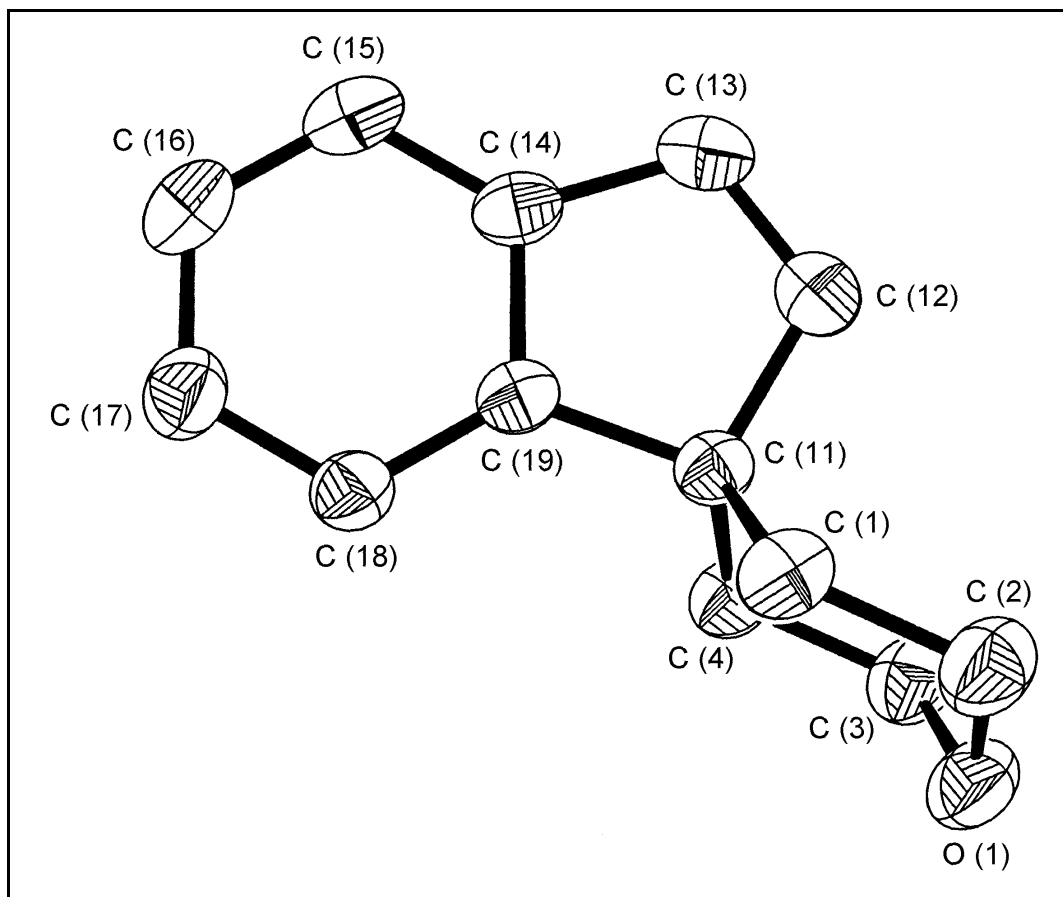


Abb. III-37: ORTEP-Plot der röntgenographischen Kristallstruktur von $\{C_9H_6(CH_2CH_2)_2O\}$ **12** mit 30 % der thermischen Ellipsoide (293K), Indenyl-Ring nahezu in der Papierebene liegend

darstellt. Das in Abb. III-39 wiedergegebene 1H -NMR-Spektrum von **12** zeigt im Bereich von 4.20 bis 1.10 ppm Protonen-Signallagen für einen aliphatischen Sechsring-Heterocyclus in Sessel-Konformation (Abb. III-37 und Abb. III-38).

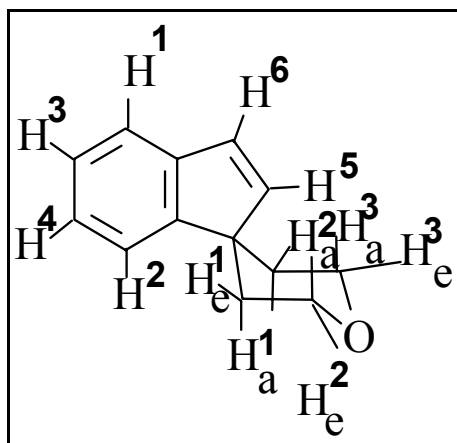


Abb. III-38: Lage der Protonen von **12**

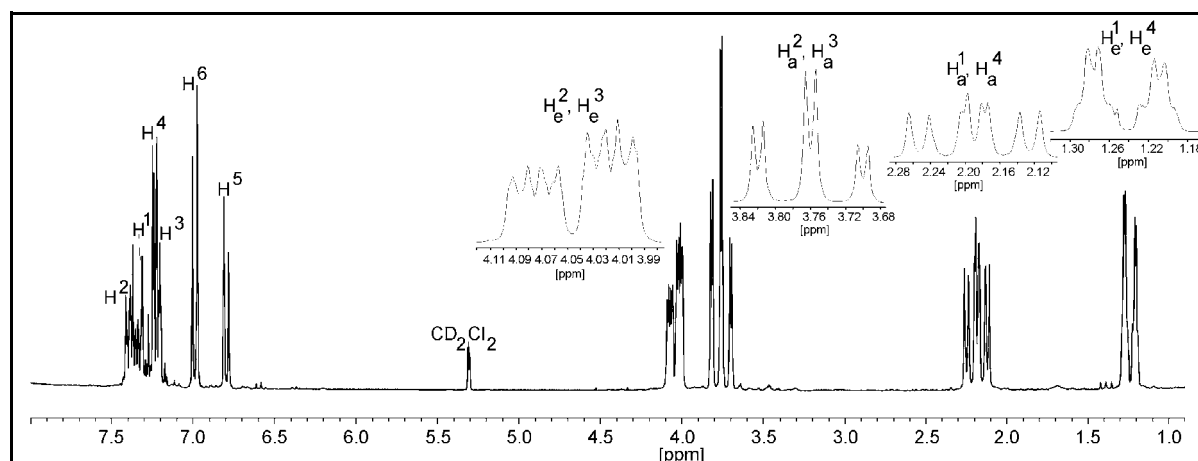


Abb. III-39: $^1\text{H-NMR-Spektrum von } \{\text{C}_9\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}\}$ **12**
[200 MHz, CD_2Cl_2 , 8.00 bis 1.00 ppm]

Die Nummerierung der einzelnen Protonen in Abb. III-39 erfolgt nach der skizzierten Darstellung der Spiroverbindung **12** in Abb. III-38.

Aufgrund der Symmetrieebene, die durch den Indenylteil von **12** geht und das annelierte Oxacyclohexan senkrechtstehend halbiert, wird für den aliphatischen Sechsring-Heterocyclus im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von **12** nur der halbe Satz von Protonen-Signalen, nämlich vier verschiedene $^1\text{H-NMR-Signale}$, erwartet, was das aufgenommene $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von **12** (Abb. III-39) bestätigt.

Ergänzend zur Spiroverbindung **10** enthält der Sechsring-Heterocyclus der Spiroverbindung **12** neben *geminalen* Protonen auch *vicinale* Protonen.

Mit diesen *vicinalen* Protonen der *exo*-Form der *Sessel*-Konformation eines aliphatischen Sechsringes lassen sich mit Hilfe der *Karplus*-Kurve sehr gute Abschätzungen zu Kopplungskonstanten und Spinmuster der axialen und äquatorialen Protonen der *Sessel*-Form von **12** machen [117, 118]. KARPLUS und CONROY entdeckten den Zusammenhang zwischen dem Interplanar-, Dieder- oder Torsionswinkel Φ und der Kopplungskonstante J und dem Spinmuster *vicinaler* Protonen [121].

Die Newman-Projektion entlang der C(2)-C(1)- und C(3)-C(4)-Bindung (Abb. III-37) des Oxacyclohexan-Fragments von **12** wird in Abb. III-40 präsentiert. Die Spiroverbindung gibt durch den Cyclopentadien-Fünfring im Idealfall am Spiro-Zentrum einen Winkel von 108° vor. Dies führt zur Verkleinerung des sp^3 -Hybridorbital-Winkels von C(4), C(11), C(3) (Abb. III-37) auf

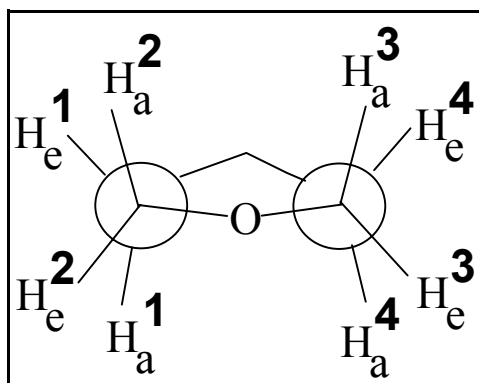


Abb. III-40: Newman-Projektion des Oxacyclohexans von **12**, C(2)-C(1) und C(3)-C(4)-Achse senkrecht zur Papierebene

107.1° (anstatt 109.5°) um ein in der Projektion auf die Papierebene relativ regelmäßiges Sechseck aufzubauen. Der Winkel zwischen C(2), O, C(1) (Abb. III-37) ist auf 111.1° gegenüber Winkel (C4), C(11), C(3) leicht aufgeweitet., was zur Folge hat, das die Sessel-Spitze am Sauerstoff-Atom weniger stark aus der H¹, H², H³, H⁴-Ebene ragt, als am Spiro-Zentrum. In einer „normalen“ Sesselform würden die Protonen an H¹, H², H³ und H⁴ die energetisch günstige *staggered*-Kon-

formation einnehmen. In der Spiroverbindung **12**, wo die Sessel-Form leicht abgeflacht ist, kommen die Protonen an H¹, H², H³ und H⁴ einer *eclipsed*-Konformation sehr nahe (Abb. III-40).

Je ein Proton jeder CH₂-Gruppe weist einen Torsionswinkel Φ von $\approx 30^\circ$ und 150° , das jeweils andere Proton einen Torsionswinkel Φ von $\approx 30^\circ$ und 90° gegenüber den Protonen der benachbarten CH₂-Gruppe auf.

Die *vicinalen* Kopplungskonstanten mit dazugehörigen Spinmuster lassen sich aus der *Karplus*-Kurve abschätzen:

$$\Phi = 30^\circ \rightarrow {}^3J_{\text{HH}} \text{ ca. } 12 \text{ Hz} \rightarrow \text{Spinmuster:}$$

$$\Phi = 150^\circ \rightarrow {}^3J_{\text{HH}} \text{ ca. } 12 \text{ Hz} \rightarrow \text{Triplett}$$

und

$$\Phi = 30^\circ \rightarrow {}^3J_{\text{HH}} \text{ ca. } 12 \text{ Hz} \rightarrow \text{Spinmuster:}$$

$$\Phi = 90^\circ \rightarrow {}^3J_{\text{HH}} \text{ ca. } 0 \text{ Hz} \rightarrow \text{Dublett}$$

Die dem Sauerstoff-Atom am nächsten gelegenen Methylen-Protonen werden zu tieferem Feld verschoben gegenüber den Methylen-Protonen nahe dem Spiro-Zentrum. Von Methylen-Protonen am Sauerstoff-Atom werden jeweils die äquatorialen Protonen durch den Einfluss des Sauerstoff-Atoms stärker tieffeldverschoben als die axialen Protonen. Exakt diese Befunde finden sich im aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum von **12** (Abb. III-39) wieder:

H_e², H_e³: 4.05 ppm, pseudo-Dublett vom Dublett vom Dublett, 2H, mit ${}^3J_{\text{HH}} = 11.70 \text{ Hz}$;

Tabelle 11: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **12** (Lösungsmittel CD_2Cl_2 , 200 MHz)

Verbindung	δ (ppm) von $^{13}\text{C-NMR}$ -Frequenzen von 12	CH_2 (Heterocyclus)
{ $\text{C}_9\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ }	C_6H_4 und C_5H_3	
[Bezeichnung der H-Atome nach <i>Abb. III-38</i>]	7.44-7.36 (m, pseudo-t, 1H; H^2) 7.36-7.30 (m, pseudo-t, 1H; H^1) 7.26-7.18 (m, pseudo-t, 2H; H^4, H^3) 6.99 (d, 1H; H^6 , $J_{\text{HH}} = 5.76$ Hz) 6.79 (d, 1H; H^5 , $J_{\text{HH}} = 5.76$ Hz)	4.05 (pseudo-ddd, 2H; $\text{H}_e^2, \text{H}_e^3$, $J_{\text{HH}} = 11.70$ Hz) 3.76 (pseudo-dt, 2H; $\text{H}_a^2, \text{H}_a^3$, $J_{\text{HH}} = 11.96$ Hz) 2.19 (pseudo-dt, 2H; $\text{H}_a^1, \text{H}_a^4$, $J_{\text{HH}} = 12.84$ Hz) 1.24 (pseudo-dd, 2H; $\text{H}_e^1, \text{H}_e^4$, $J_{\text{HH}} = 13.62$ Hz)

Tabelle 12: $^{13}\text{C-APT-NMR}$ -Daten der Verbindung **12** (Lösungsmittel CD_2Cl_2 , 200 MHz)

Verbindung	δ (ppm) von $^{13}\text{C-NMR}$ -Frequenzen von 12	CH_2 (Heterocyclus)
{ $\text{C}_9\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ }	C_6H_4 und C_5H_3	
[Bezeichnung der H-Atome nach <i>Abb. III-38</i>]	121.6, $\text{C}(\text{H}^1)$ 122.0, $\text{C}(\text{H}^2)$ 125.6, $\text{C}(\text{H}^3)$ 127.1, $\text{C}(\text{H}^4)$ 130.0, $\text{C}(\text{H}^5)$ 141.2, $\text{C}(\text{H}^6)$ 143.1 und 152.3 (quartäre C-Atome der Benzogruppe des Indenylsystems, C_{q1} , C_{q2})	34.4, $\text{C}(\text{H}_e^1, \text{H}_a^1, \text{H}_e^4, \text{H}_a^4)$ 66.5, $\text{C}(\text{H}_e^2, \text{H}_a^2, \text{H}_e^3, \text{H}_a^3)$ 51.6, C_{q3} (Spirozentrum)

H_a^2, H_a^3 : 3.76 ppm, pseudo-Dublett vom Triplet, 2H, mit $^3J_{HH} = 11.96$ Hz;

H_a^1, H_a^4 : 2.19 ppm, pseudo-Dublett vom Triplet, 2H, mit $^3J_{HH} = 12.84$ Hz;

H_e^1, H_e^4 : 1.24 ppm, pseudo-Dublett vom Dublett, 2H, mit $^3J_{HH} = 13.62$ Hz.

Sämtliche Protonen-Signallagen des 1H -NMR-Spektrum sind in **Tabelle 11**, Seite 77, aufgelistet (siehe auch **Vib Spektrenanhang - NMR, Sb-22**, S.206).

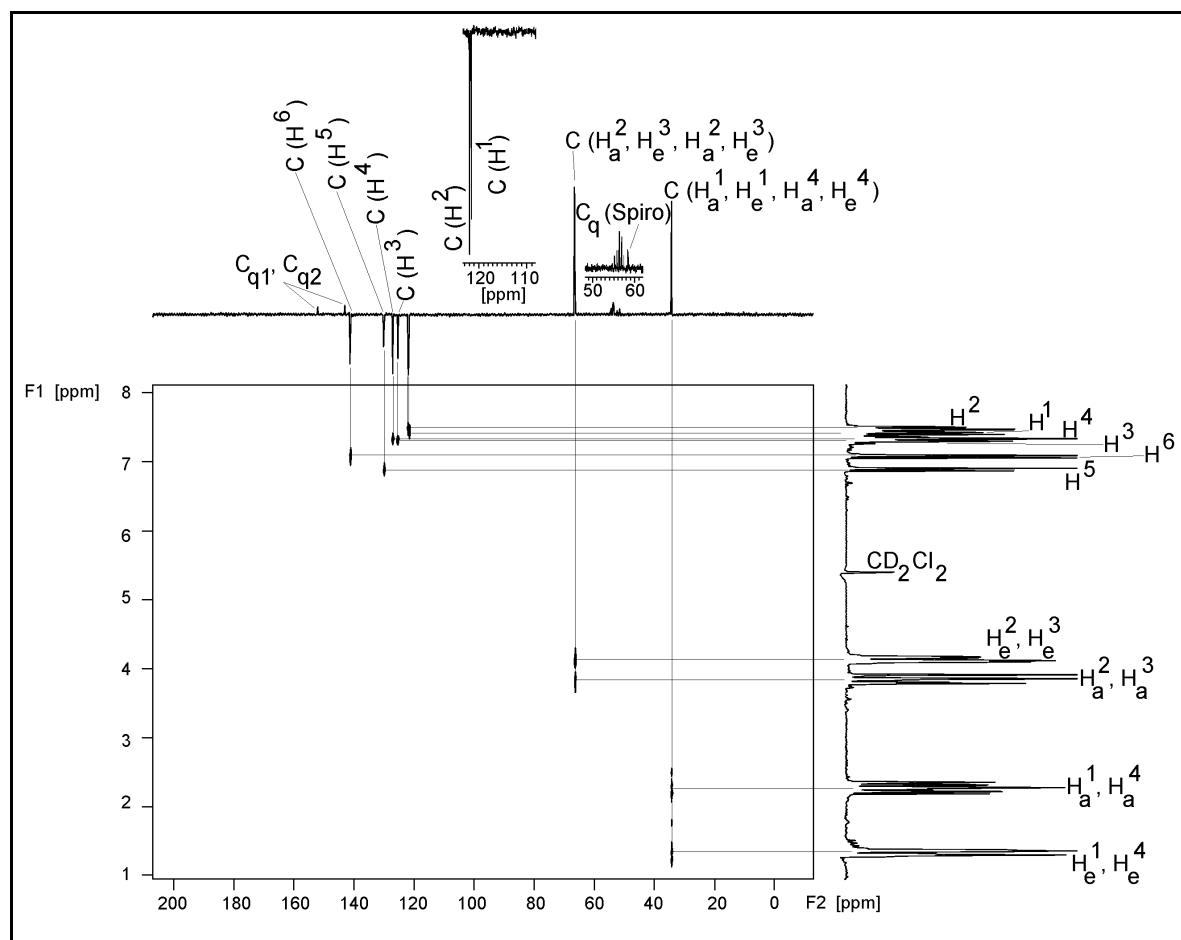


Abb. III-41: (H,C) -NMR-Korrelation (1H - ^{13}C -COSY) von **12**, Ausschnitt [200 MHz, CD_2Cl_2 , 8.00 bis 1.00 ppm bzw. 200 bis -10 ppm]

Die (H,C) -NMR-Korrelation (1H - ^{13}C -COSY) von **12** (Abb. III-41) bestätigt die im 1H -NMR-Spektrum gewonnenen Ergebnisse:

auch im ^{13}C -APT-Teil der (H,C) -NMR-Korrelation sehen wir für die aliphatischen Kohlenstoffatome des heterocyclischen Rings aufgrund der im 1H -NMR-Spektrum bereits erwähnten Symmetrie nur den *halben* Satz der ^{13}C -Signale, nämlich 2, $C(H_e^2, H_a^2, H_e^3, H_a^3)$ bei 66.5 ppm und $C(H_e^1, H_a^1, H_e^4, H_a^4)$ bei 34.4 ppm. Das quartäre Kohlenstoffatom am Spirozentrum liegt bei 51.6 ppm. Es sind *keine Isomere* (z. B. *endo*-Form des Sessels) zu erkennen. Die übrigen ^{13}C -Signale entsprechen bekannten Signallagen und sind in **Tabelle 12** beschrieben.

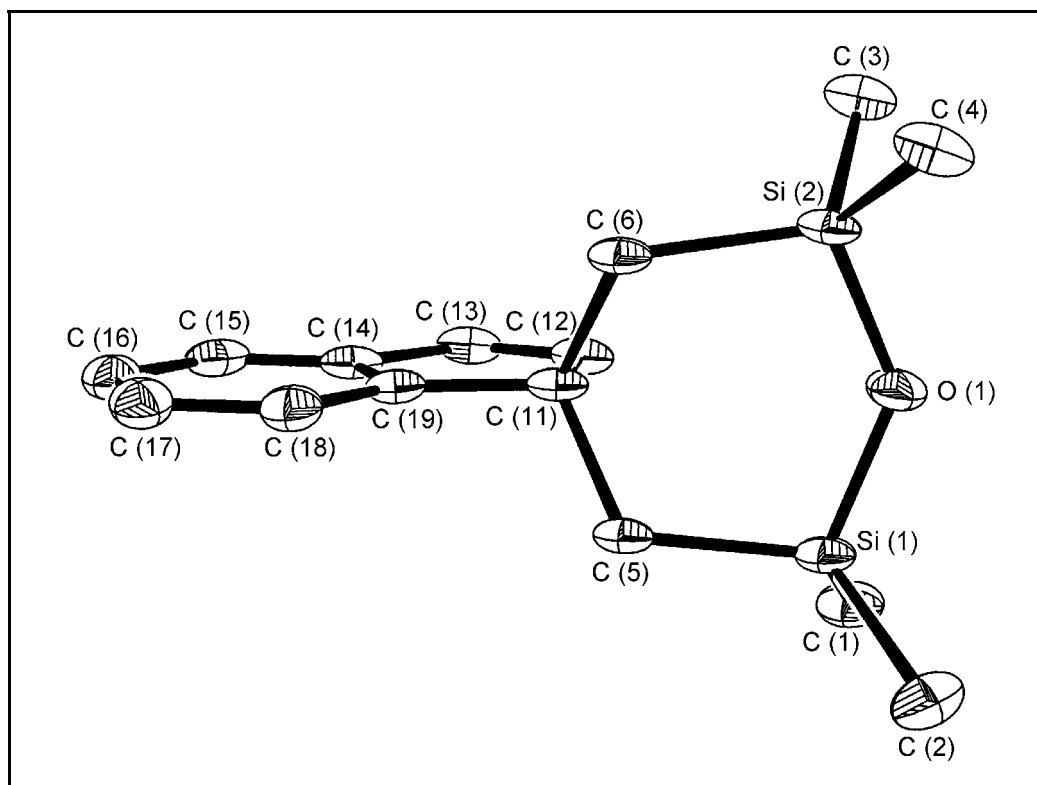
4.2.1 Röntgenographischer Vergleich von **10** und **12**

Abb. III-42: ORTEP-Plot der röntgenographischen Kristallstruktur von $\{C_9H_6(CH_2SiMe_2)_2O\}$ **10** mit 30 % der thermischen Ellipsoide (153K), Bis-sila-oxan-Ring nahezu in der Papierebene liegend

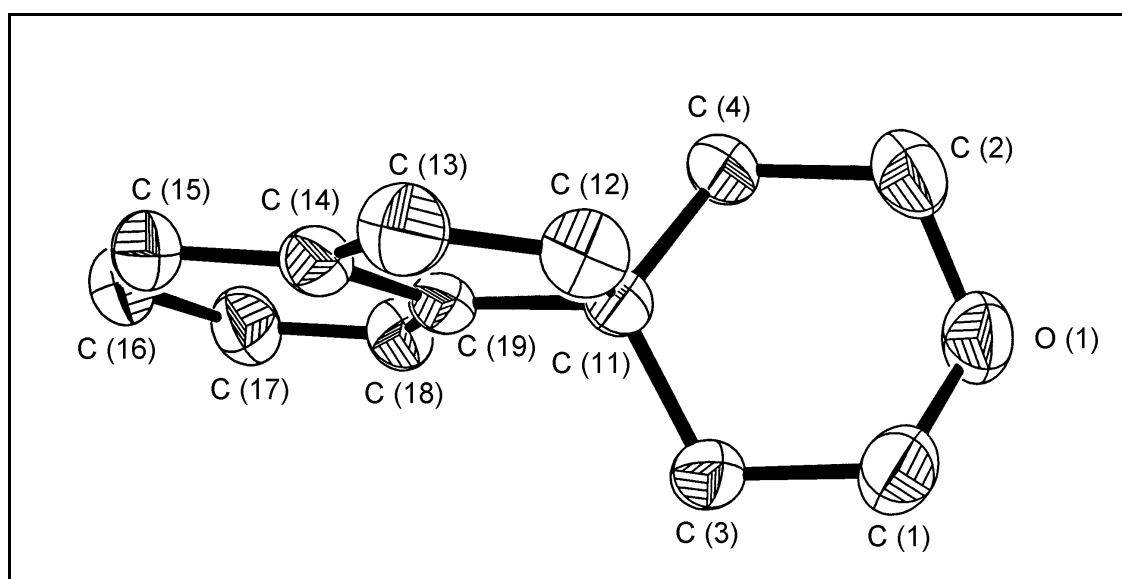


Abb. III-43: ORTEP-Plot der röntgenographischen Kristallstruktur von $\{C_9H_6(CH_2CH_2)_2O\}$ **12** mit 30 % der thermischen Ellipsoide, RT, Oxacyclohexan-Ring nahezu in der Papierebene liegend

Tabelle 13: Ausgewählte Abstände und Winkel in $\{C_9H_6(CH_2SiMe_2)_2O\}$ **10**

Abstände	[pm]	Winkel	[°]
Si(1)-O(1)	164.0 (3)	Si(1)-O(1)-Si(2)	133.1 (2)
Si(2)-O(1)	163.7 (3)	O(1)-Si(1)-C(5)	106.6 (2)
Si(2)-C(6)	188.1 (4)	Si(1)-C(5)-C(11)	116.1 (3)
C(6)-C(11)	154.4 (5)	C(5)-C(11)-C(6)	110.7 (3)
C(11)-C(5)	154.5 (5)	C(11)-C(6)-Si(2)	115.5 (3)
Si(1)-C(5)	187.6 (5)	C(6)-Si(2)-O(1)	105.8 (2)
Si(2)-C(3)	185.8 (5)	C(3)-Si(2)-C(4)	108.4 (2)
Si(2)-C(4)	185.0 (5)	C(6)-Si(2)-C(3)	112.4 (2)
		C(6)-Si(2)-C(4)	111.7 (2)
		O(1)-Si(2)-C(3)	108.9 (2)
		O(1)-Si(2)-C(4)	109.6 (2)
Si(1)-C(1)	184.1 (5)	C(1)-Si(1)-C(2)	108.7 (2)
Si(1)-C(2)	185.3 (5)	O(1)-Si(1)-C(1)	109.9 (2)
		O(1)-Si(1)-C(2)	109.2 (2)
		C(5)-Si(1)-C(2)	110.9 (2)
		C(5)-Si(1)-C(1)	111.5 (2)

Abb. III-42 zeigt die röntgenographisch bestimmte Kristallstruktur der Spiroverbindung $C_9H_6(CH_2SiMe_2)_2O$ **10**, Abb. III-43 die röntgenographisch bestimmte Kristallstruktur der Spiroverbindung $C_9H_6(CH_2CH_2)_2O$ **12**. Beide Spiroverbindungen **10** und **12** sind in den Abb. III-42 und Abb. III-43 so dargestellt, dass ihr heterocyclisches Sechsringsystem nahezu mit der Papierebene identisch ist. Abb. III-26 (**10**) und Abb. III-37 (**12**) stellte die Spiroverbindungen so heraus, dass ihr jeweiliges Indenyl-Molekülteil mit der Papierebene planparallel liegt; hierbei konnte man sehr gut ihre jeweiligen Konformationen der Oxa-cyclohexane beobachten: bei Verbindung **10** eine *exo-Sofa-Form*, bei Verbindung **12** eine *exo-Sessel-Form*. Vergleichbare Verbindungen, wie das 1,3-Disila-2-oxa-5-carboxy-1,1,3,3-tetramethylcyclohexan [122] (Abb. III-44a und Abb. III-44b) und die 0.8-Deutero- β -L-arabinose [123] (Abb. III-45a und Abb. III-45b) liegen in den gleichen Konformationen des jeweiligen Sechsring-Heterocyclus vor.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 13** (Spiro **10**), S. 80 und **Tabelle 14** (Spiro **12**) S. 82 aufgeführt, kristallographische Daten in **Tabelle 15**, S.83 und **Tabelle 16**, S.84.

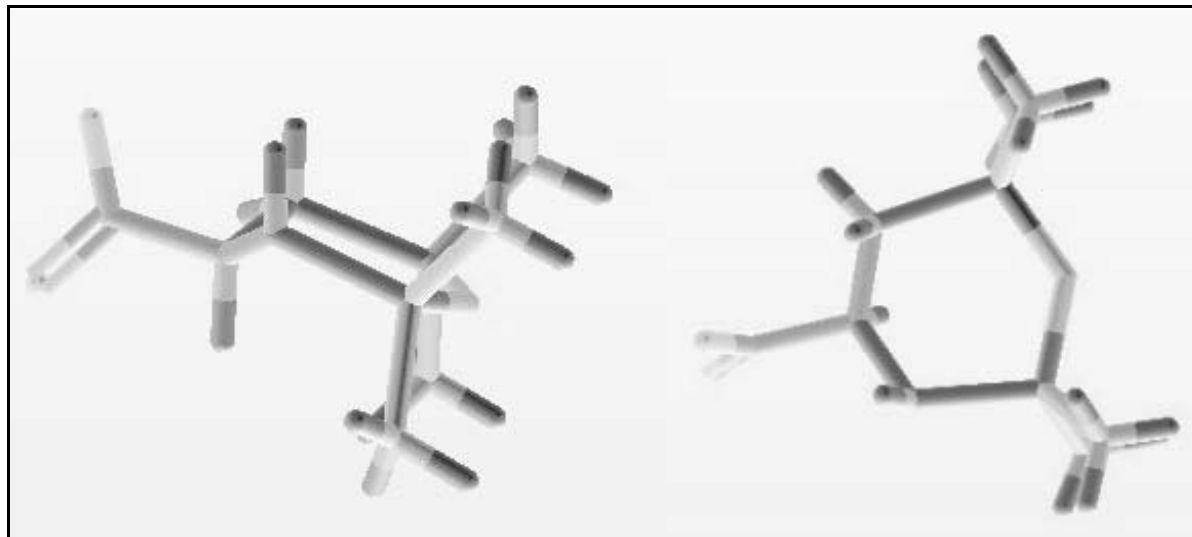


Abb. III-44a und Abb. III-44b: Röntgenographische Kristallstruktur von 1,3-Disila-2-oxa-5-carboxy-1,1,3,3-tetramethylcyclohexan [122],
a) Bis-sila-oxan-Ring nahezu senkrecht zur Papierebene,
b) Bis-sila-oxan-Ring nahezu in der Papierebene liegend [*]

Die bei Verbindung **10** wegen der voluminösen Substituenten im Bis-sila-oxan-Ring (je zwei CH_3 -Gruppen am Si-Atom) erwartete *Sofa-Form* [120], die durch die Röntgenstrukturanalyse von **10** bestätigt wird, zeigt sich ebenso in der in *Abb. III-44a und Abb. III-44b* dargestellten Vergleichsverbindung. Wie bei dieser ist auch beim Molekül **10** im heterocyclischen Sechsrings-System durch die größeren Si-O-Abstände der Si-O-Si-Winkel gegenüber dem C-O-C-Winkel (**12**) wesentlich aufgeweitet. Die Struktur des Spiro-bis-sila-oxacyclohexan-Teils von **10** zeigt mit der vergleichenden Struktur des 1,3-Disila-2-oxa-5-carboxy-1,1,3,3-tetramethylcyclohexans [122] (*Abb. III-44a und Abb. III-44b*) in Bindungslängen und Bindungsabständen wesentliche Übereinstimmungen.

Die der Struktur des Spiro-oxacyclohexan-Teils von **12** gegenübergestellte Struktur von 0.8-Deutero- β -L-arabinose [123] (*Abb. III-45a und Abb. III-45b*) weist die gleichen Tendenzen in Bindungslängen und -winkeln vor; Übereinstimmung herrscht auch in der bei beiden Verbindungen erwarteten und vorliegenden *Sessel-Konformation*, die ein relativ regelmäßiges Sechseck bildet.

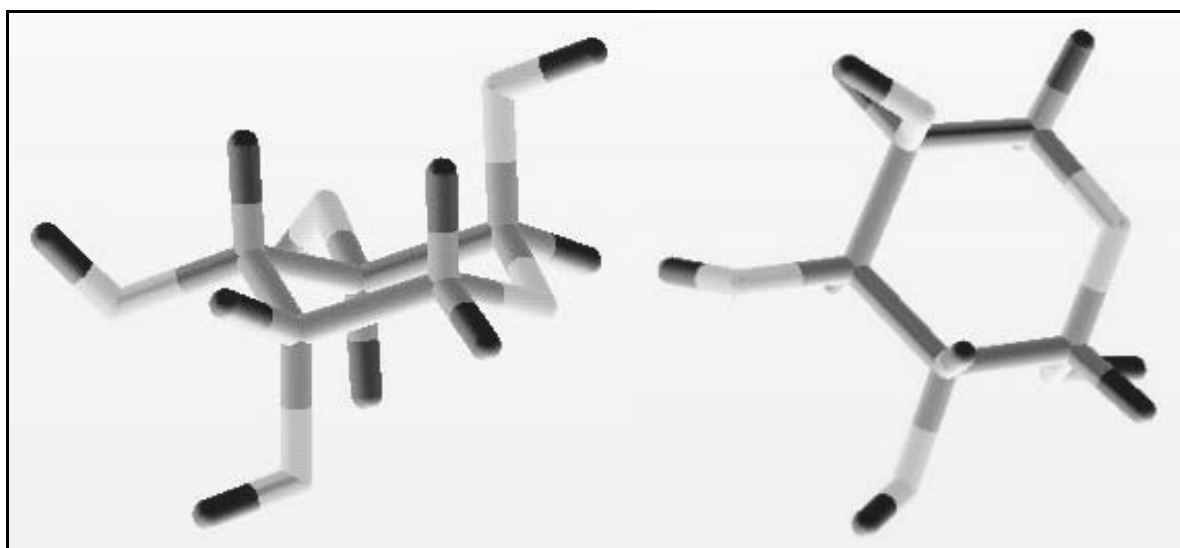


Abb. III-45a und Abb. III-45b: Röntgenographische Kristallstruktur von 1,3-Disila-2-oxa-5-carboxy-1,1,3,3-tetramethylcyclohexan [123],

a) Oxacyclohexan-Ring nahezu senkrecht zur Papierebene,

b) Oxacyclohexan-Ring nahezu in der Papierebene liegend [*]

Tabelle 14: Ausgewählte Abstände und Winkel in $\{C_9H_6(CH_2CH_2)_2O\}$ 12

Abstände	[pm]	Winkel	[°]
C(1)-O(1)	142.4 (2)	C(1)-O(1)-C(2)	111.1 (14)
C(2)-O(1)	142.0 (2)	O(1)-C(1)-C(3)	111.9 (15)
C(1)-C(3)	150.7 (3)	C(1)-C(3)-C(11)	111.9 (15)
C(3)-C(11)	153.9 (2)	C(3)-C(11)-C(4)	107.1 (13)
C(11)-C(4)	153.9 (2)	C(11)-C(4)-C(2)	111.7 (14)
C(4)-C(2)	151.4 (2)	C(4)-C(2)-O(1)	112.2 (2)
C(11)-C(12)	151.5 (2)	C(4)-C(11)-C(12)	112.5 (13)
C(11)-C(19)	151.1 (2)	C(3)-C(11)-C(12)	113.0 (13)
		C(3)-C(11)-C(19)	112.5 (13)

[*] Die Abbildungen III-44a, b und Abb. III-45a, b wurden aus der Datenbank des Cambridge-Data-File-Systems erstellt.

Tabelle 15: Kristallographische Daten von $\{C_9H_6(CH_2SiMe_2)_2O\}$ 10

CSD-Nr.	407676
Summenformel	$C_{15}H_{22}OSi_2$
Molmasse [g/mol]	274.51
Gittertyp	monoklin
Raumgruppe	$P2_1 / n$
Zellparameter a [pm]	640.5 (2)
Zellparameter b [pm]	2083.0 (8)
Zellparameter c [pm]	1242.9 (3)
Zellvolumen [pm ³]	$1605.6 (9) \cdot 10^6$
Formeleinheit pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.136
Messtemperatur [K]	153 (2)
F(000)	592
linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.542 (Cu-K α)
2 Θ Messbereich	8.48° bis 139.90°
Zahl der gemessenen Reflexe	4359
Zahl der signifikanten Reflexe	2784
verfeinerte Parameter	167
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0796$ $wR_2 = 0.2192$
R-Wert (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0827$ $wR_2 = 0.2210$
Gewichtung	$[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0853P)^2]^{-1}$ $P = [(F_o)^2 + 2(F_c)^2] / 3$
Goodness-of-Fit	1.300
Farbe des Kristalls	gelbe Nadeln aus tafelförmigen Kristallverbänden
Programm	SHELXL-93 SHELXS-86
Röntgen-Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4

Tabelle 16: Kristallographische Daten von $\{C_9H_6(CH_2CH_2)_2O\}$ 12

CSD-Nr.	407675
Summenformel	$C_{13}H_{14}O$
Molmasse [g/mol]	186.26
Gittertyp	orthorhombisch
Raumgruppe	Pccn
Zellparameter a [pm]	1356.2 (13)
Zellparameter b [pm]	2176.0 (2)
Zellparameter c [pm]	700.4 (5)
Zellvolumen [pm ³]	2066.8 (3) · 10 ⁶
Formeleinheit pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.197
Messtemperatur [K]	293 (2) / RT
F(000)	800
linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.542 (Cu-K α)
2 Θ Messbereich	7.68° bis 152.86°
Zahl der gemessenen Reflexe	1734
Zahl der signifikanten Reflexe	1707
verfeinerte Parameter	130
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0457$ $wR_2 = 0.1251$
R-Wert (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0464$ $wR_2 = 0.1263$
Gewichtung	$[\sigma^2(F_0)^2 + (0.0732P)^2]^{-1}$ $P = [(F_0)^2 + 2(F_c)^2] / 3$
Goodness-of-Fit	1.074
Farbe des Kristalls	Farblose Nadeln
Programm	SHELXL-93 SHELXS-86
Röntgen-Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4

5 *Synthese und Charakterisierung von Lutidin-verbrücktem Bis(indenyl)*

5.1 *Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von {2,6-Bis(indenyl-1-methylen)pyridin} **13***

Einen besonders interessanten Beitrag zur Bildung eines gewünschten Metallocens mit „constrained geometry“ könnte die Lutidin-Brücke [93, 95] leisten: Außer der Möglichkeit der *Stickstoff-Koordination* an einen Zirconiumdichloro-Komplex ist im Gegensatz zu allen bisher in dieser Arbeit beschriebenen fünf-gliedrigen Brücken das Lutidin-System als Brücke relativ *starr*. Für die im Arbeitskreis von J. GRÄPER dargestellten Bis(cyclopentadienyl)-Lanthanoid-Komplexe $[2,6-C_5H_3NCH_2C_5H_4)_2LnCl]_2$ mit $Ln = Pr, Yb$ [93, 94b] und dem mononuklearen Uran(IV)-Komplex $[2,6-C_5H_3N(CH_2C_5H_4)_2UCl_2]$ [124a] konnte durch 1H -NMR- [93, 94b] und Röntgenstruktur-Untersuchungen [124a] die Koordination des Stickstoffatoms an das Metallzentralatom nachgewiesen werden. Bis heute bei Metallocenophanen kaum hinreichend untersucht ist die Auswirkung einer Lutidin-Donorbrücke [93, 94b, 124] auf die katalytische Selektivität und Aktivität des Metall-Komplexes.

Das darzustellende Lutidin-verbrückte Bis(indenyl) **13** sollte verabredungsgemäß von der Arbeitsgruppe Dr. Anwander [95] mit dort eigens hergestellten Lanthanoid-Amiden zu einem Lutidin-verbrückten Bis(indenyl)lanthanoidamid-Komplex umgesetzt werden.

Die Darstellung von **13** erfolgte nach dem beschriebenen Schema 3a (Teil α) und Schema 3b auf Seite 24 sowie **Tabelle 2** auf Seite 27. Das Resultat der säulenchromatographischen Trennung des salzmetathetisch hergestellten Rohproduktes von **13** war *eine* Reinfraction.

*IR-Spektroskopie von **13***

Das als Film aufgenommene IR-Spektrum (Reinfraction) von **13** (**VIa Spektrenanhang-IR**, *Abb. Sa-7*, S.183) zeigt die für aromatische Kohlenwasserstoffe und Pyridine typischen IR-Schwingungen:

- 3062 cm^{-1} (m), 3040 cm^{-1} (m), 3016 cm^{-1} (m) aromatische (C-H)-Valenzschwingungen,
- 2898 cm^{-1} (m) aliphatische (C-H)-Valenzschwingungen [ν_s, ν_{as} (CH_2)],

- 1589 cm^{-1} (s), 1575 cm^{-1} (s), 1454 cm^{-1} (s) aromatische (C=C)- und (C=N)-Valenzschwingungen,
- Fingerprint-Bereich 1361 cm^{-1} (w) bis 916 cm^{-1} (w): für aromatische Verbindungen viele typische schwache Banden,
- 769 cm^{-1} (s) 1,3-Disubstitution, (C-H)-Deformationsschwingung (out of plane)

Massenspektrometrie von **13**

Das Produkt $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}$ (**13**) wird durch das Massenspektrum (EI-MS) eindeutig identifiziert.

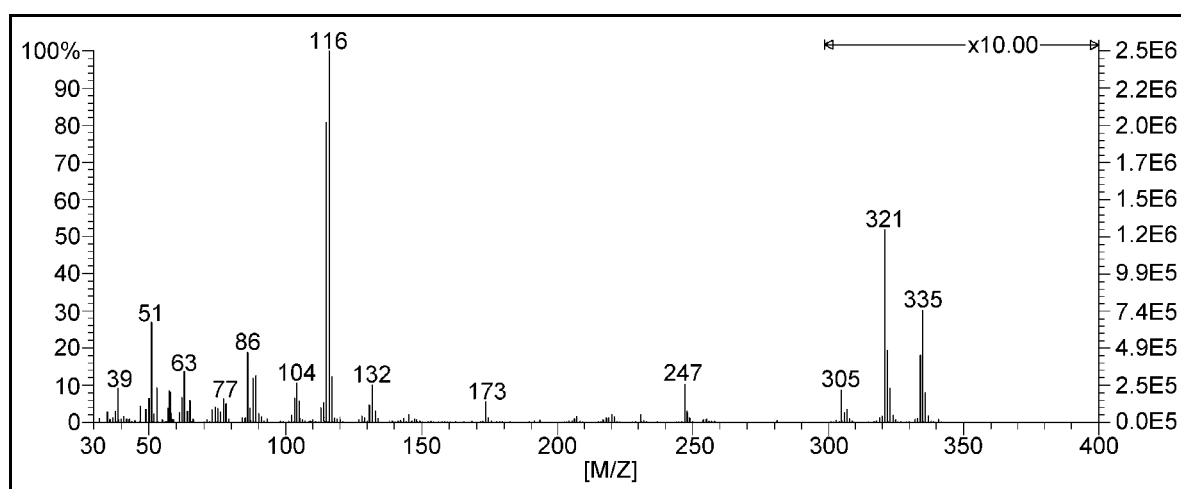


Abb. III-45: gemessenes EI-Massenspektrum von $\{(C_9H_7CH_2)_2C_5H_3N\}$ **13**

Die gemessene Intensitätsverteilung des Molekül-Ionen-Peaks (Abb. III-45), der bei der erwarteten Masse von $m/z = 335$ erscheint, stimmt mit dem Computerberechneten Isotopenmuster des Molekül-Ions (Abb. III-46) überein. Das gemessene Spektrum zeigt nach einer Aufheizphase von RT bis ca. 50° C innerhalb von 1 min 15 s als Basispeak das Fragment $m/z = 116$ ($C_9H_8^+$, 100 %) und den Molekül-Ionen-Peak bei $m/z = 335$ (M^+ , 3 %), dessen schwache Darstellung durch 10-fache Verstärkung sichtbar gemacht wurde. Weitere sehr kennzeichnende Fragment-Ionen befinden sich bei $m/z = 321$ ($M^+ - HCH$, 5.4 %), $m/z = 305$ ($C_9H_7CCNC_9H_7C(CH)C^+$, 0.8 %), $m/z = 247$ ($C_9H_8CH_2C_9H_9^+$, 10 %), $m/z = 173$ ($C_9H_8CH_2CH_2NHCH_2^+$, 5 %), $m/z = 132$ ($C_9H_{10}CH_2^+$, 10 %), $m/z = 104$ ($MH^+ - 2 C_9H_7$, 10 %), $m/z = 86$ ($CCCNCCC^+$, 18 %), $m/z = 77$ ($C_5H_3N^+$, 5 %), $m/z = 63$ ($CCNCCH^+$, 14 %), $m/z = 51$ ($CCNCH^+$, 28 %) und $m/z = 39$ ($CNCH^+$, 9 %).

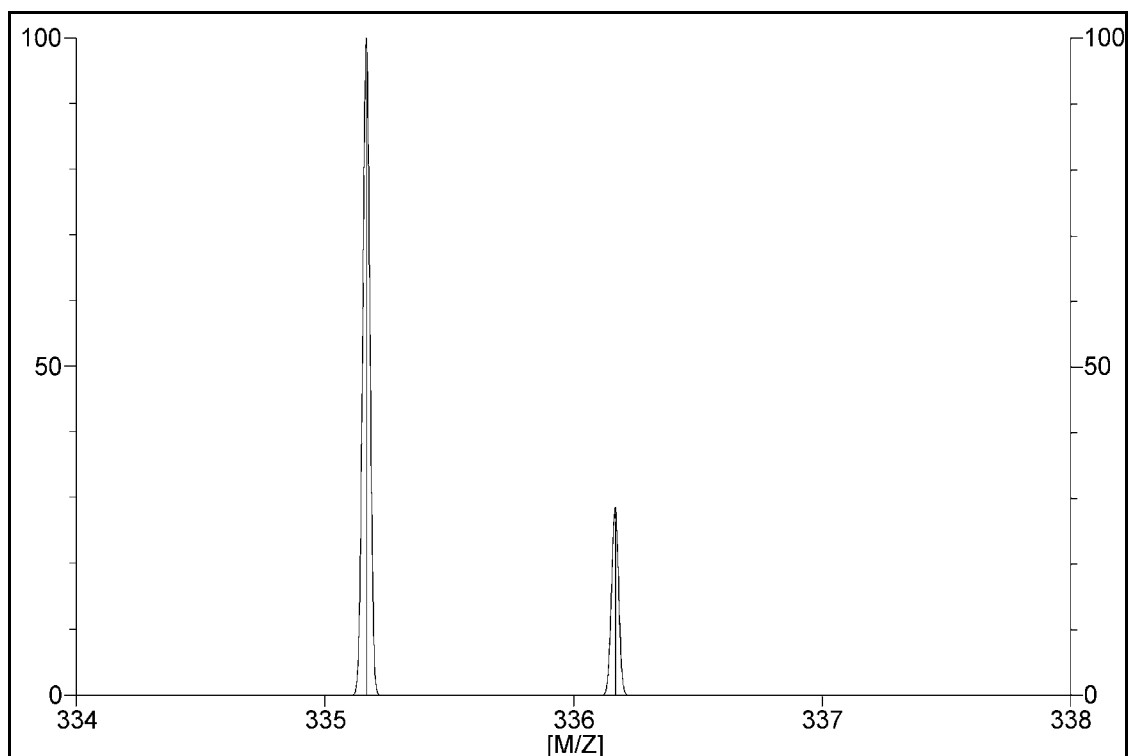


Abb. III-46: berechneter Molekül-Ionen-Peak von $\{(C_9H_7CH_2)_2C_3H_3N\}$ **13**

NMR-Spektroskopie von **13**

Die in CD_2Cl_2 vermessene, säulenchromatographisch gewonnene Reinfraction stellt sich nahezu ausschließlich als einziges Protonen-Tautomer mit *einem* 'definierten' olefinischen Proton im 1H -NMR-Spektrum dar (Abb. III-47).

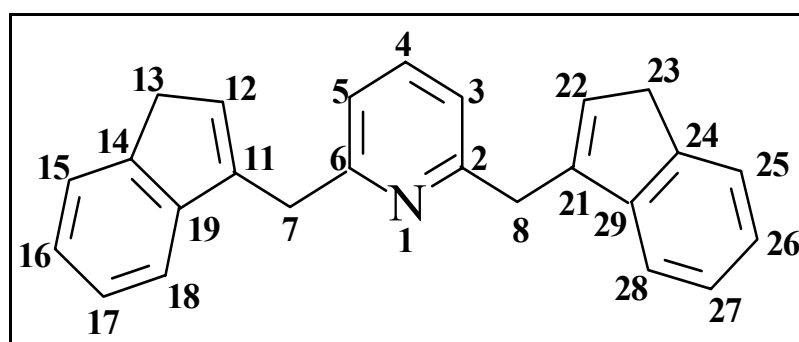


Abb. III-47: $\{(C_9H_7CH_2)_2C_3H_3N\}$ **13**, Proton-Tautomerie mit prochiralen Fünfring-Methylen-Protonen

Das 1H -NMR-Spektrum (Abb. III-48 und Abb. III-49) läßt keine 'Mischformen' der Verbrückung nach Schema 3 b (β), S. 24 zu, sondern zu 94.8 % das Diastereomer nach der Verbrückung nach Schema 3 b (γ), S. 24, mit jeweiligem prochiralem Brückenkopf-Kohlenstoff-Atom (C11, C21, Abb. III-47).

Aus den Integralen des olefinischen Bereiches der Protonen-Signale (**VIb Spektrenanhang - NMR, Sb-23**) läßt sich dieses Verhältnis bestimmen - Verbrückungstyp prochiraler Brückenkopf : Verbrückungstyp chiraler Brückenkopf $\approx 25 : 1$.

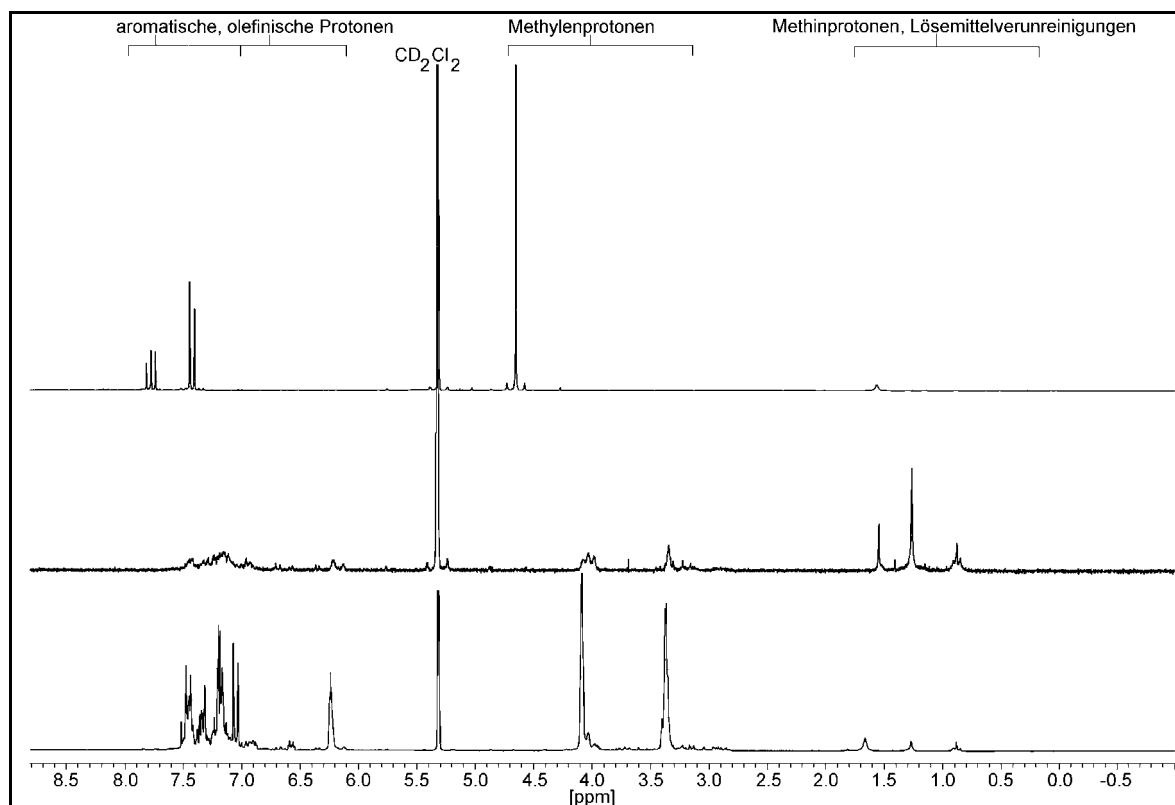


Abb. III-48: Übersicht zur säulenchromatographischen Trennung von **13** mit ^1H -NMR-Spektren der Ausgangssubstanz, Roh- und Reinprodukt (von oben) [200 MHz, CD_2Cl_2 , 9.00 bis -1.00 ppm]

Eine Übersicht der ^1H -NMR-Signale der Ausgangssubstanz, des gewonnenen Rohprodukts und der säulenchromatographisch erlangten Reifraktion gibt Abb. III-48 wieder. Im Bereich von 0.8 bis 1.8 ppm befinden sich außer eventuellen Methin-Protonen auch Spuren von Verunreinigungen, die vermutlich von Lösungsmitteln herrühren.

In Abb. III-49 ist die Lutidin-Verbrückung des Bis(indenyl)s mit *unterschiedlicher Protonen-Tautomerie* und der Lage der entsprechenden Wasserstoff-Atome skizziert.

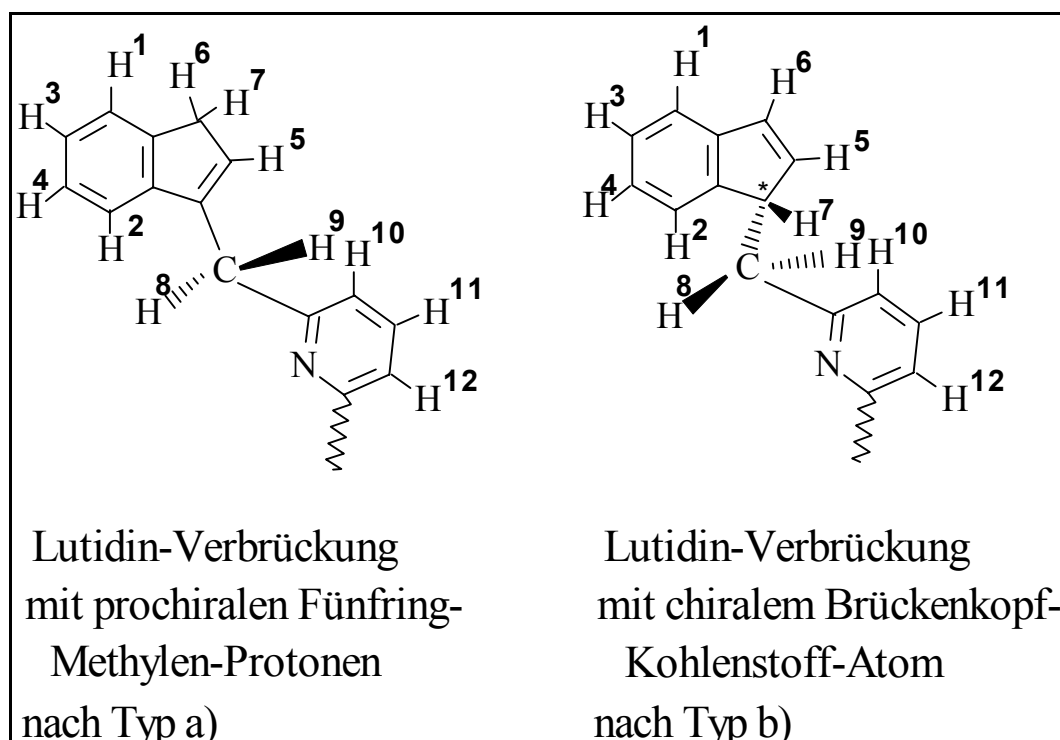


Abb. III-49: Protonen-Tautomerie bei der Bis(indenyl)-Lutidin-Verbrückung von **13** nach Typ a) und Typ b)

Wie man in Abb. III-48 im ^1H -NMR-Spektrum der Reinsubstanz erkennen kann, sind die Signallagen der aromatischen Protonen des Indenyl- und Pyridinyl-Systems überlagert. Um die verschiedenen Protonen zuzuordnen, ist vor Beginn der Routineaufnahme einer ^1H - ^1H - und ^{13}C - ^1H -Korrelation ein etwas zeitaufwendigeres ^1H -NMR-Einstrahl-Experiment (Homodecoupling) eine *sehr große Hilfe* bei der ^1H -NMR-Signalzuordnung (Abb. III-50).

Beim Homodecoupling-Experiment wird *während* der Datenaufnahme der ^1H -NMR-Messung exakt die Frequenz-Energie eingestrahlt, die der Resonanzfrequenz eines ausgewählten Protons entspricht. Dies führt dazu, dass das ausgewählte Proton in seinem angeregten Zustand *verbleibt* und im ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr in Erscheinung tritt. Was sich im Spektrum, dessen Signalintensitäten unverändert bleiben, umformt, sind die Spin-Aufspaltungsmuster:

Genau die Signale der Protonen, die bisher mit dem nicht mehr vorhandenen Signal des ausgewählten Protons Spin-Kopplungen zeigten, weisen jetzt eine Änderung in ihrem Spin-Aufspaltungsmuster auf.

In Abb. III-50 sind die jeweiligen Veränderungen der Spin-Aufspaltungsmuster dokumentiert, die entstehen, wenn einerseits die Frequenz-Energie der Methylen-Protonen des Indenylteils andererseits die Frequenz-Energie der aliphatischen

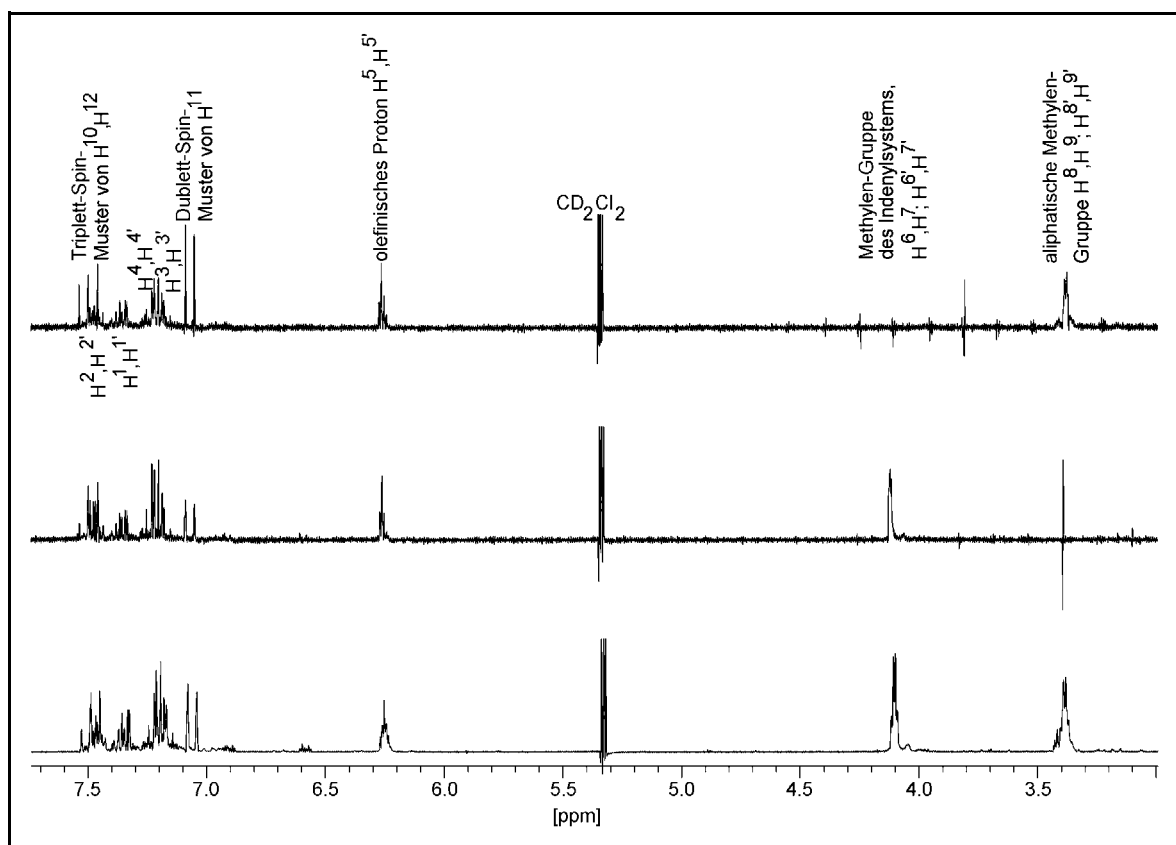


Abb. III-50: Homodecoupling- ^1H -NMR-Experiment des Reinprodukts von **13**, Darstellung von oben:

- Einstrahlung mit Protonen-Energie von $\text{H}^6, \text{H}^7; \text{H}^{6'}, \text{H}^{7'}$
- Einstrahlung mit Protonen-Energie von $\text{H}^8, \text{H}^9; \text{H}^{8'}, \text{H}^{9'}$
- Routinespektrum (ohne Homodecoupling)

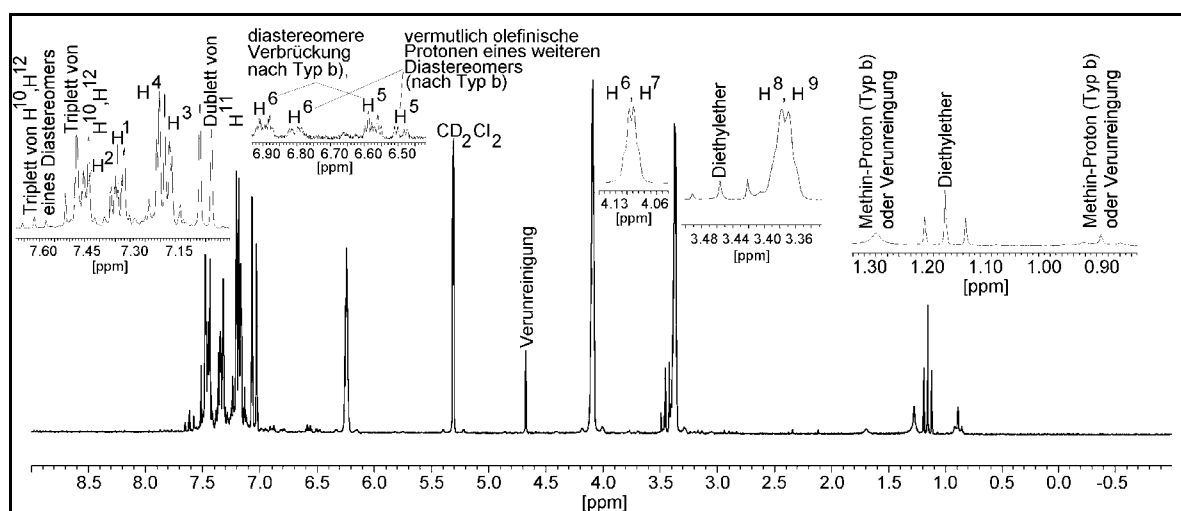
[200 MHz, CD_2Cl_2 , 7.70 bis 3.00 ppm]

Methylen-Protonen des Lutidinteils von **13** eingestrahlt wird. Die Kennzeichnung der Protonen in Abb. III-50 folgt dem Verbrückungsschema nach Typ a) in Abb. III-49.

Das obere Spektrum in Abb. III-50, bei dem die Frequenz-Energie des Protons mit der ^1H -NMR-Signallage 4.09 ppm (Pseudo-Dublett, $J_{\text{HH}} = 1.59$ Hz) eingestrahlt wurde, zeigt deutliche Vereinfachungen im Aufspaltungsmuster der *aromatischen Protonen des Indenylsystems*. Deutlich heben sich dabei die völlig *unveränderten* Triplet- ($\text{H}^{10}, \text{H}^{12}; \text{H}^{10'}, \text{H}^{12'}$) und Dublett-Spin-Systeme ($\text{H}^{11}; \text{H}^{11'}$) der aromatischen Pyridinyl-Protonen ab: Bei der ^1H -NMR-Signallage 4.09 ppm kann es sich folglich nur um die Methylen-Protonen ($\text{H}^6, \text{H}^7; \text{H}^{6'}, \text{H}^{7'}; 4\text{H}$) des Indenylrings von **13** handeln. Folgerichtig handelt es sich bei dem Proton-Resonanz-Signal bei 3.37 ppm ($\text{H}^8, \text{H}^9; \text{H}^{8'}, \text{H}^{9'}; 4\text{H}$, Pseudo-Dublett, $J_{\text{HH}} = 1.59$ Hz) um

die Methylen-Protonen der Lutidinbrücke von **13**. Bei der Kennzeichnung der einzelnen Protonen-Lagen in *Abb. III-50* wurden zum besseren Verständnis des ^1H -NMR-Spektrums die Ergebnisse späterer, noch folgender Messergebnisse (^1H - ^1H - und ^1H - ^{13}C -Korrelation) schon vorweggenommen (Signallagen der aromatischen Protonen des Indenylsystems von **13**).

Eine exakte Zusammenschau der ^1H -NMR-Signallagen von 9.00 bis -1.00 ppm, mit im Detail vergrößerter Darstellung, verschafft *Abb. III-51*.



*Abb. III-51: ^1H -NMR-Spektrum von $\{(C_9H_7CH_2)_2C_5H_3N\}$ **13**, mit vergrößerten Darstellungen ausgewählter, charakteristischer Protonen-Resonanz-Signale [200 MHz, CD_2Cl_2 , 9.00 bis -1.00 ppm]*

Um die *Abb. III-51* in ihrer Übersichtlichkeit nicht zu gefährden, wurde auf die Kennzeichnung der symmetrischen Protonen von **13** verzichtet (H^1 , H^2 , H^3 , H^4 , H^5 , H^6 , H^7 , H^8 , H^9). Aufgrund der Symmetrie von **13** (senkrechte Symmetrieebene durch den Pyridinylteil und waagerechte Symmetrieebene durch den Indenylteil) erwarten wir den *halben Satz* von ^1H -NMR-Signalen der Protonen des Moleküls **13**, wobei *keine* der jeweiligen Methylengruppe diastereotop aufspaltungen zeigt [A (H^1) B (H^2) C (H^3) D (H^4) E (H^5) F (H^6 , H^7) G (H^8 , H^9) I (H^{10} , H^{12}) J (H^{11}) - Gesamtspinsystem der Verbindung **13**; Verbrückung nach Typ a), *Abb. III-51*, Seite 89].

Neben den bereits beschriebenen verschiedenen Methylen-Protonen sind weitere ausgezeichnete ^1H -NMR-Signallagen bei 6.24 ppm (H^5 , H^5 ; 2H, Pseudo-Triplett, $J_{\text{HH}} = 1.42$ Hz), olefinisches Proton, 7.48 ppm (H^{10} , H^{12} ; 2H, Pseudo-Triplett, überdeckt durch das Multiplett von H^2 , H^2) und 7.05 ppm (H^{11} ; 1H, Dublett), die

aromatischen Protonen des Pyridinyl-Rings, 7.52 - 7.40 (H^2, H^2' ; 2H, Multiplett, überdeckt durch H^{10}, H^{12}), 7.40 - 7.27 (H^1, H^1' ; 2H, Multiplett), 7.27 - 7.10 ($H^4, H^3; H^4', H^3'$; 4H, Multiplett), die aromatischen Protonen des Indenyl-Rings von **13** (Verbrückung nach *Typ a*) in *Abb. III-49*).

Die Vergrößerung des olefinischen Protonen-Signalbereichs im 1H -NMR in *Abb. III-51* fördert zwei Paare von olefinischen Protonen zu Tage. Sie können nur Bestandteile zweier Diastereomere (Verbrückung nach *Typ b*) in *Abb. III-49*), 6.89 ppm (H^6, H^6' ; 2H, Pseudo-Dublett-Dublett), 6.57 ppm (H^5, H^5' ; 2H, Pseudo-Triplett-Dublett) und 6.80 ppm (H^6, H^6' ; 2H, Pseudo-Dublett-Dublett), 6.49 ppm (H^5, H^5' ; 2H, Pseudo-Dublett-Dublett) sein. Die Bildung einer Spiroverbindung ist durch die starre, fünfgliedrige Lutidinbrücke *nicht* möglich. Bei den obig genannten beiden Diastereomeren (Verbrückung nach *Typ b*) in *Abb. III-49*) könnte es sich bei einem unter Umständen um ein *Torsionsstereoisomer* handeln. Ein weiteres Indiz für *Diastereomere* (nach Verbrückungs-*Typ b* in *Abb. III-49*) zu der Hauptkomponente (94.8 %) der Verbindung **13** (nach Verbrückungs-*Typ a* in *Abb. III-49*) ist im 1H -NMR-Spektrum (*Abb. III-51*) das Auftreten eines weiteren Triplets bei 7.62 ppm (2H, Triplett, $J_{HH} = 1.42$ Hz), das einem Pyridinyl-Proton H^{10}, H^{12} eines Diastereomers zugeordnet werden kann und die vielen kleineren Signal-Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum (*Abb. III-52*).

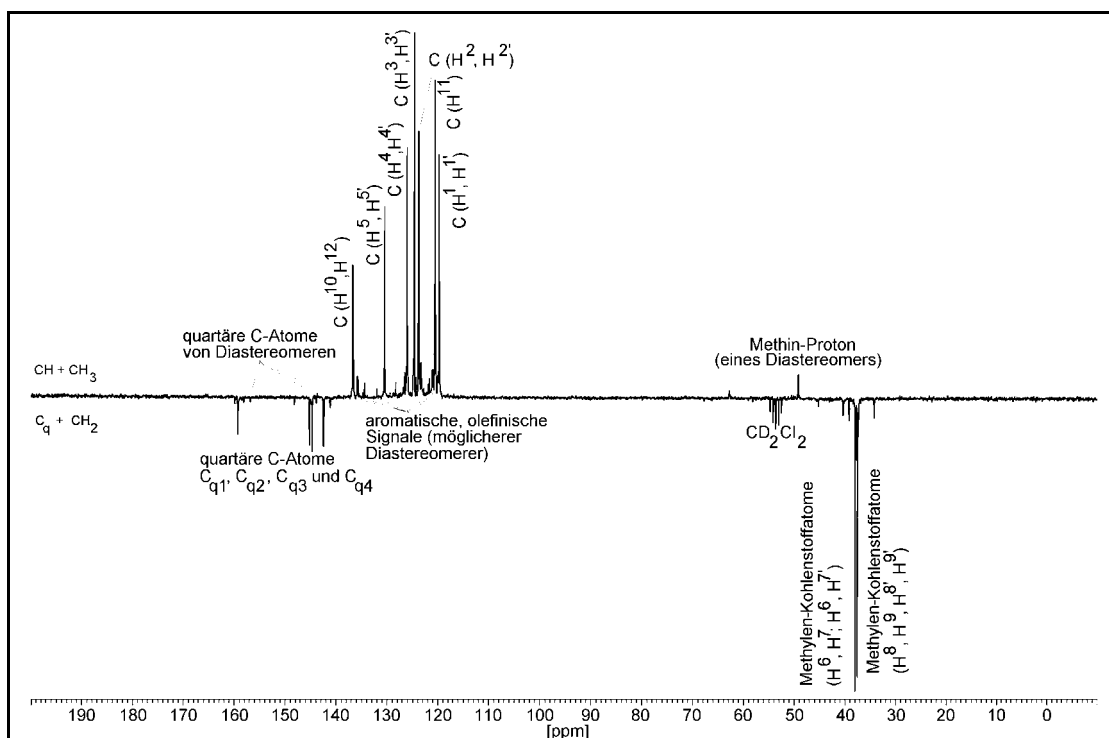


Abb. III-52: ^{13}C -APT-NMR-Spektrum von $\{(C_6H_7CH_2)_2C_3H_3N\}$ **13**,
[200 MHz, CD_2Cl_2 , 200.00 bis -10.00 ppm]

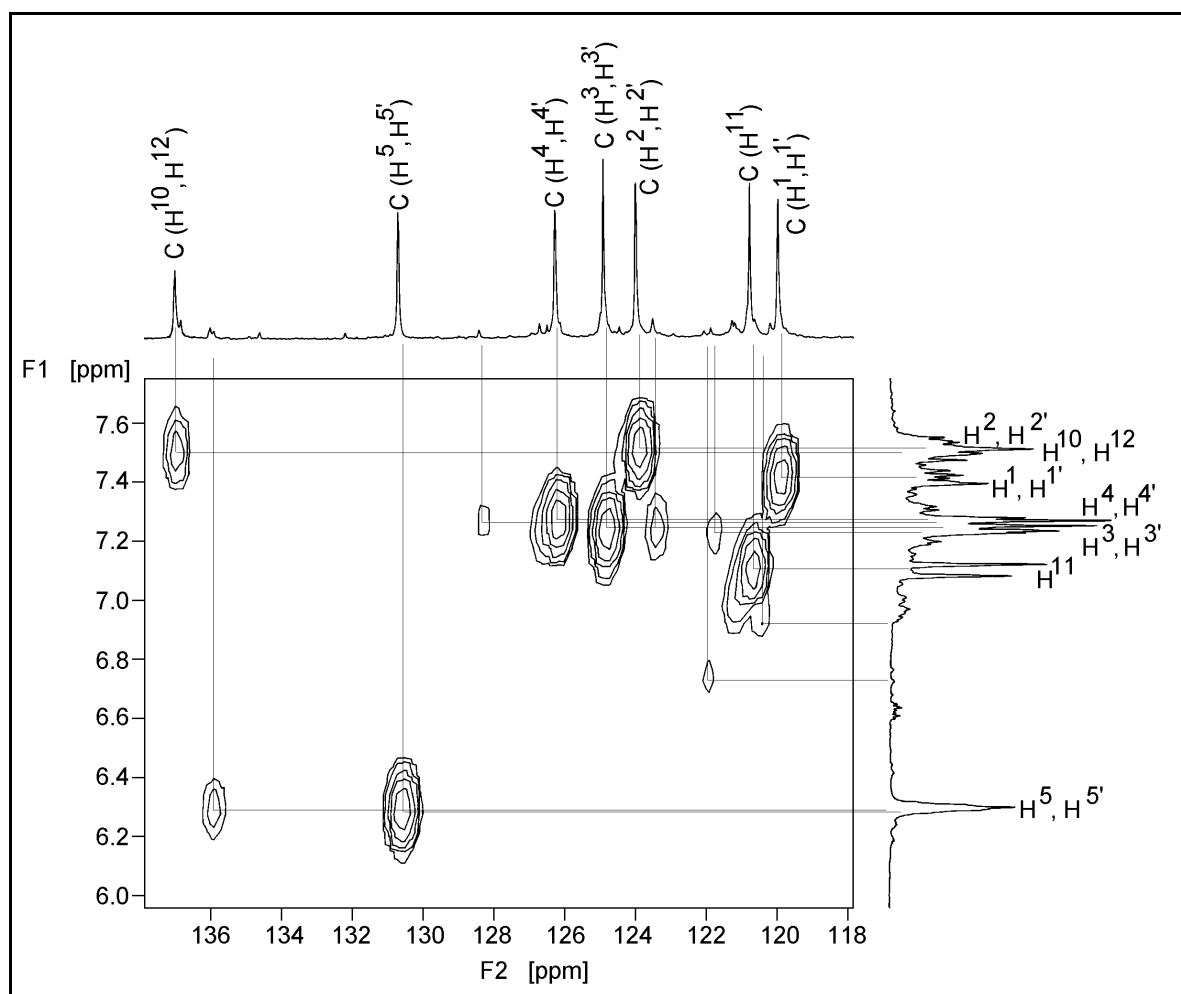


Abb. III-53: (H,C) -NMR-Korrelation (1H - ^{13}C -COSY) der Reinsubstanz von **13** [200 MHz, CD_2Cl_2 , F1: 7.60 bis 6.00 ppm, F2: 136.0 bis 118.0 ppm,]

In ihrer Intensität zwar geringer, aber gegenüber der 1H -NMR-Messung *in allen Bereichen* (aliphatisch; aromatisch und olefinisch; quartär) *deutlich* sichtbar sind die ^{13}C -NMR-Signale (Abb. III-52 und **Spektrenanhang VIb**, Sb-24, S.208), die Diastereomeren-Spezies zugeordnet werden können (Lutidin-Verbrückung nach Typ *b* in Abb. III-49; siehe auch Abb. III-2, Abb. III-3, Seite 29).

Die exakte Zuordnung der 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Signallagen war erst im Zusammenspiel zu 1H -NMR- (Abb. III-51) und ^{13}C -NMR-Routinemessungen (Spektrenanhang Sb-24) ergänzender NMR-Experimente, wie 1H -NMR-Homodecoupling (Abb. III-50), ^{13}C -APT-NMR (Abb. III-52), (H,H)-NMR-Korrelation (1H - 1H -COSY) (Abb. III-54) und (H,C)-NMR-Korrelation (1H - ^{13}C -COSY) (Abb. III-53) möglich. Weitere ausschnittsvergrößerte Darstellungen des ^{13}C -APT-NMR-Spektrums und der (H,H)-NMR-Korrelation (1H - 1H -COSY), (H,C)-NMR-

Korrelation (^1H - ^{13}C -COSY) befinden sich im NMR-Spektrenanhang (Kapitel VIb, *Sb-25* und *Sb-26*).

Eine Auflistung aller charakteristischen ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Signallagen befindet sich in **Tabelle 17** und **18**, Seite 95. Ergänzende NMR-Spektren befinden sich in **VIb Spektrenanhang - NMR** (*Sb-23* bis *Sb-26*, S.207 - S.210).

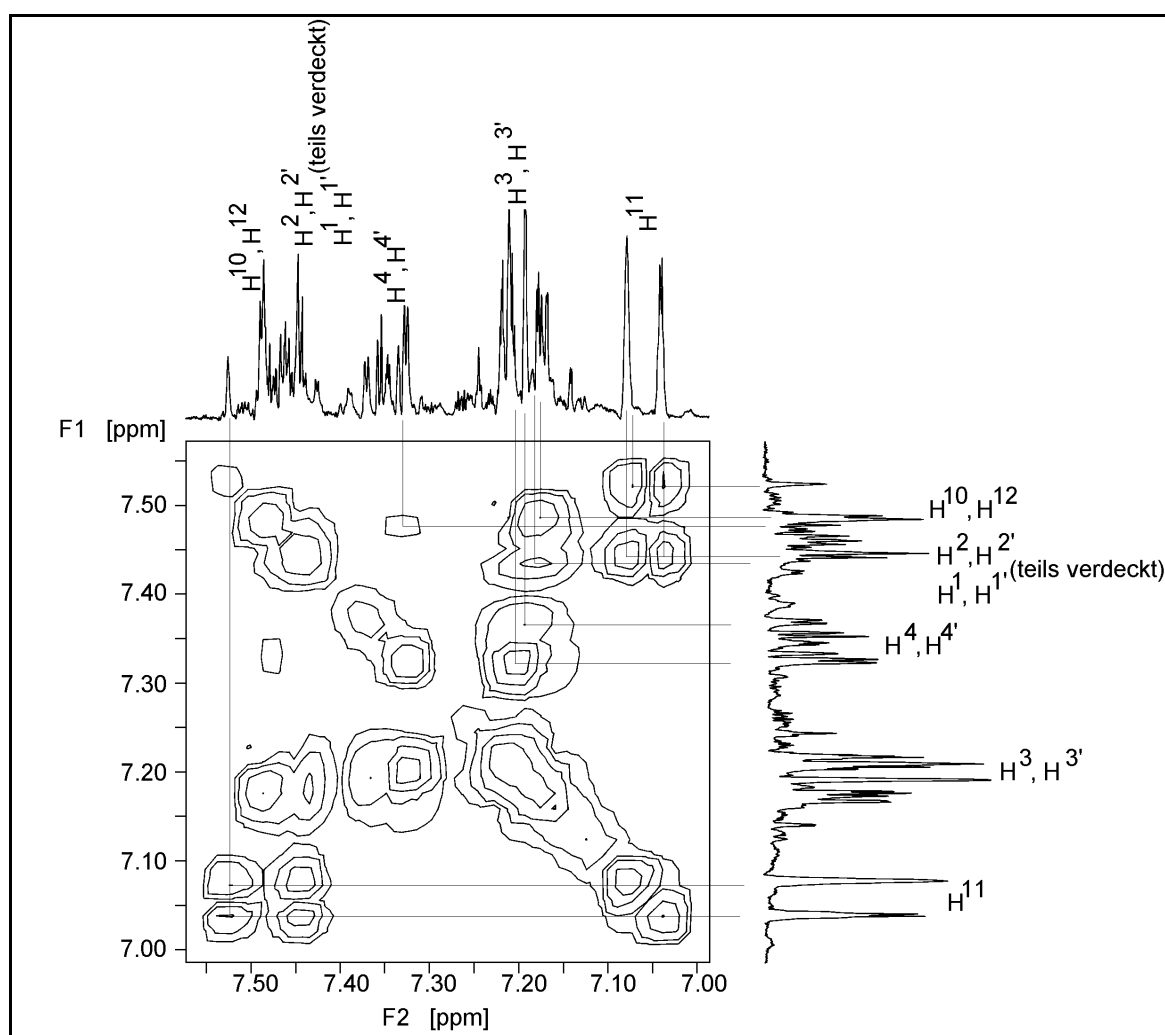


Abb. III-54: (^1H , ^1H)-NMR-Korrelation (^1H - ^1H -COSY) der Reinsubstanz von **13** mit vergrößertem Ausschnitt der aromatischen Protonen [200 MHz, CD_2Cl_2 , F1 und F2: 7.55 bis 7.00 ppm]

Ein Vergleich *aller in dieser Arbeit bisher vorgestellten organischer Ligandenvorstufen* (*ansa*-Ligandensysteme) bezüglich ihrer stereochemischen Isomeren erfolgt in **Schema 6**, Seite 96. Die Ermittlung der Produkt / Nebenprodukt- (Spiroverbindung) bzw. Diastereomeren-Verhältnisse erfolgte NMR-spektroskopisch.

Tabelle 17: ¹H-NMR-Daten der Verbindung 13 (Lösungsmittel CD₂Cl₂, 200 MHz)

Verbindung δ	(ppm) von ¹³ C-NMR-Frequenzen von <u>13</u>	C ₆ H ₄ ,
{(C ₉ H ₇ CH ₂) ₂ C ₃ H ₃ N}	C ₃ H ₃ und CH ₂ , CH (Indenyl)	C ₃ H ₃ und CH ₂ (Pyridinyl)
[Bezeichnung der H-Atome nach <i>Abb. III-49 a</i> , Seite 89]	7.52-7.40 (m, 2H; H ² , H ¹²) 7.40-7.27 (m, 2H; H ¹ , H ¹¹) 7.27-7.10 (m, 4H; H ⁴ , H ³ ; H ⁴ , H ³) 6.24 (pseudo-t, 2H; H ⁵ , H ⁵ , J _{HH} = 1.42 Hz) 4.09 (pseudo-d, 4H; H ⁶ , H ⁷ ; H ⁶ , H ⁷ , J _{HH} = 1.59 Hz) 3.37 (pseudo-d, 4H; H ⁸ , H ⁹ ; H ⁸ , H ⁹ , J _{HH} = 1.59 Hz) 6.89 (pseudo-dd, 2H; H ⁶ , H ⁶ *) 6.57 (pseudo-td, 2H; H ⁵ , H ⁵ *) 6.80 (pseudo-dd, 2H; H ⁶ , H ⁶ **) 6.49 (pseudo-dd, 2H; H ⁵ , H ⁵ **) 1.32-1.24 (m, 2H; H ⁷ , H ⁷ *)	7.48 (pseudo-t, 2H; H ¹⁰ , H ¹² , J _{HH} = 7.43 Hz, J _{HH} = 8.32 Hz) 7.05 (d, 1H; H ¹¹ , J _{HH} = 7.61 Hz) 7.62 (t, 2H; H ¹⁰ , H ¹² , J _{HH} = 7.70 Hz) *)
[Bezeichnung der H-Atome nach <i>Abb. III-49 b</i> , Seite 89; Diastereomere]		*) erstes Diastereomer **) weiteres, zweites Diastereomer

Tabelle 18: ¹³C-APT-NMR-Daten der Verbindung 13 (Lösungsmittel CD₂Cl₂, 200 MHz)

Verbindung	δ (ppm) von ¹³ C-NMR-Frequenzen von <u>13</u>	C ₆ H ₄ , C ₃ H ₃ und CH ₂ , CH (Indenyl)	C ₃ H ₃ und CH ₂ (Pyridinyl)
{(C ₉ H ₇ CH ₂) ₂ C ₃ H ₃ N}		C ₆ H ₄ , C ₃ H ₃ und CH ₂ , CH (Indenyl)	C ₃ H ₃ und CH ₂ (Pyridinyl)
[Bezeichnung der H-Atome nach <i>Abb. III-49 a</i> , Seite 89]		37.7 (2C; C-Methylen-H ⁸ , -H ⁹ ; -H ⁸ , -H ⁹) 38.1 (2C; C-Methylen-H ⁶ , -H ⁷ ; -H ⁶ , -H ⁷) 119.9 (2C; C-H ¹ , C-H ¹¹) 123.9 (2C; C-H ² , C-H ¹²); 124.8 (2C; C-H ³ , C-H ³); 126.2 (2C; C-H ⁴ , C-H ⁴); 130.6 (2C; C-H ⁵ , C-H ⁵);	120.7 (1C; C-H ¹¹) 136.9 (2C; C-H ¹⁰ , C-H ¹²)

Signale von Diastereomeren: C_{q4}, C_{q3}, C_{q2} und C_{q1} bei 142.6, 144.8, 145.3 und 159.3 (quart. C-Atome des Moleküls 13, je 2C)
 34.4, 39.3, 40.5, 49.3 (aliphatisch), 120.0, 121.1, 121.9, 122.0, 123.5, 124.5, 128.4, 132.0, 134.5, 135.8, 135.9 (aromatisch, olefinisch), 141.4, 144.0, 148.3, 160.0 (quartär)

IIIb Die neuen Liganden und ihre chiralen bzw. prochiralen Diastereomeren - Zuordnung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie

Schema 6: Vergleich der Stereoisomeren (und beobachteter Nebenprodukte) in den neuen organischen Ligandensystemen

1) *{1,3-Bis(1-yl-indenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan}* **7**, $\{(C_9H_7SiMe_2)_2O\}$

- Ausgangsverbindungen: [$\{C_9H_7\}Li$] (**2**), $ClMe_2SiOSiMe_2Cl$ (**4**)

- Produkt (**7**) durch säulenchromatische Säuberung und Trennung:

- **Fraktion A**, Diastereomerenverhältnis:

- Indenyl chiral, verbrückt : Indenyl prochiral, verbrückt = 3 : 1 (*);

- **Fraktion B**, Diastereomerenverhältnis:

- Indenyl chiral, verbrückt : Indenyl prochiral, verbrückt : weiterem

Diastereomer = 3 : 1 : 0.25 (*);

- **Fraktion C**, Diastereomerenverhältnis:

- Indenyl chiral, verbrückt : Indenyl prochiral, verbrückt : weiterem

Diastereomer = 4.5 : 1 : 0.33 (*);

- Aufklärung der verschiedenen Diastereomere durch 1H -, ^{13}C -, ^{13}C -APT-NMR (eindimensional); 1H - 1H -, 1H - ^{13}C -NMR (zweidimensionale Korrelationen);

2) *{1,5-Bis(1-yl-indenyl)-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan}* **8**,

$\{(C_9H_7SiMe_2O)_2Me_2Si\}$

- Ausgangsverbindungen: [$\{C_9H_7\}K$] (**3**), $ClMe_2SiOSiMe_2OSiMe_2Cl$ (**5**)

- Produkt (**8**) durch säulenchromatische Säuberung und Trennung:

- **Fraktion A**, Diastereomerenverhältnis:

- Indenyl chiral, verbrückt : Indenyl chiral, verbrückt : Indenyl prochiral, verbrückt : Indenyl prochiral, verbrückt = 12 : 1 : 8 : 5 (*);

- Aufklärung der verschiedenen Diastereomere durch 1H -, ^{13}C -, ^{13}C -APT-NMR (eindimensional); 1H - 1H -, 1H - ^{13}C -NMR (zweidimensionale Korrelationen);

Schema 6, Fortsetzung:

3) *{1,3-Bis(1-yl-indenyl)-1,3-dimethyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan}* **9**,
 $\{(C_9H_7CH_2SiMe_2)_2O\}$

- Ausgangsverbindungen: [$\{C_9H_7\}K$] (**3**), $ClCH_2SiMe_2OSiMe_2CH_2Cl$
- Produkt (**9**) durch säulenchromatische Säuberung und Trennung:
 - Produktdarstellung von **9** nicht möglich; es bildet sich zu 100% das Nebenprodukt **10** (siehe Nr. 4);

4) *{Spiro[3,5- (Bis-Siladimethyl)-4-oxacyclohexan-1,1'-inden]}* **10**,
 $\{C_9H_6(CH_2SiMe_2)_2O\}$

- 100%-iges Nebenprodukt von **9**
- *Sofa*-Konfiguration:
 - exo-Isomer : endo-Isomer = 11 : 2 (*);
- Aufklärung der verschiedenen Diastereomere durch 1H -NMR;

5) *{1,5-Bis(1-yl-indenyl)-3-oxa-pentamethylen}* **11**, $\{(C_9H_7CH_2CH_2)_2O\}$

- Ausgangsverbindungen: [$\{C_9H_7\}Li$] (**2**), $ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$
- Rohprodukt (**11**):
 - Indenyl prochiral, verbrückt : Indenyl prochiral, verbrückt : Indenyl chiral, verbrückt $\approx 3 : 1 : 1$ (*);
- Produkt (**11**) durch säulenchromatische Säuberung und Trennung:
 - *Fraktion A* (Indenyl prochiral, verbrückt)
 - *Fraktion B*, Nebenprodukt (**12**), das bei der Produktdarstellung von **11** sowohl bei 50°C als auch bei -78°C im nahezu gleichen Verhältnis entsteht [Produkt (**11**) : Nebenprodukt (**12**) $\approx 1 : 1$];
- Aufklärung (Fraktion A mit Diastereomeren) durch 1H -, ^{13}C -APT-NMR (eindimensional); 1H - ^{13}C -NMR (zweidimensionale Korrelation);

6) *{Spiro[Inden-1,4'-1-oxacyclohexan]}* **12**, $\{C_9H_6(CH_2CH_2)_2O\}$

- 50%-iges Nebenprodukt von **11**, das nur in *einer* Konformation auftritt
- Aufklärung (Fraktion B als Nebenprodukt von **11**) durch 1H -, ^{13}C -APT-

Schema 6, Fortsetzung:

NMR (eindimensional); ^1H - ^1H -, ^1H - ^{13}C -NMR (zweidimensionale Korrelation);

7) **{2,6-Bis(indenyl-1-methylen)pyridin}** **13**, $\{(\text{C}_9\text{H}_7\text{CH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}$

- Ausgangsverbindungen: $[\{\text{C}_9\text{H}_7\}\text{Li}]$ (**2**), $(\text{ClCH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$

- Produkt (**13**) durch säulenchromatische Säuberung und Trennung:

- **Fraktion A**, Diastereomerenverhältnis:

- Indenyl prochiral, verbrückt : Indenyl chiral, verbrückt : Indenyl chiral, verbrückt = 65 : 1 : 2.6 (*);

- Aufklärung der verschiedenen Diastereomere durch ^1H -, ^{13}C -, ^{13}C -APT-NMR (eindimensional); ^1H - ^1H -, ^1H - ^{13}C -NMR (zweidimensionale Korrelationen).

(*) Bestimmung der Diastereomeren-Verhältnisse durch ^1H -NMR-Integrale

IIIc Synthese des metallierten Liganden 14**Schema 7: Metallierung des Liganden 7 zu 14**

Die Metallierung von **7** zur Verbindung **14** erfolgte analog der metathetischen Standard-Umsetzung in Schema 3a, β (S. 24).

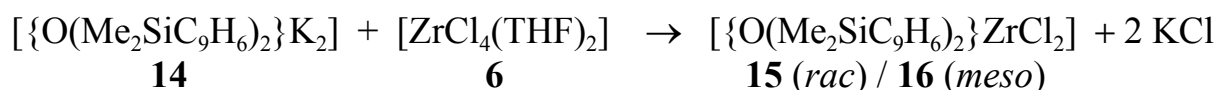
IIIId Darstellung und Charakterisierung neuer chiraler Zirconocenophane

6 *rac*-[**1,3-Bis**(η^5 -inden-1-yl)-**1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan**]-zirconium(IV)chlorid] **15** und *rac/meso*-[**1,3-Bis**(η^5 -inden-1-yl)-**1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan**]-zirconium(IV)chlorid] **15/16**

Das enorme Potential eines Zirconium-Metallocen-Komplexes mit „constrained

geometry“ (siehe auch S. 19 und S. 32) als Katalysator für die Ziegler-Natta-Katalyse zur Herstellung von „Standard“-Polymeren mit neuen Materialeigenschaften, der aus dem Tetramethyldisiloxan-verbrückten Bis(indenyl)-Liganden entstehen könnte, erweckte das weltweite Interesse in völlig voneinander unabhängigen Arbeitsgruppen in Asien, in den Vereinigten Staaten und in Europa. Deshalb überrascht es im Nachhinein nicht, dass die Veröffentlichung unseres Arbeitskreises [108] über den Bis(indenyl) Tetramethyldisiloxan-verbrückten Dichlorozirconium-Komplex (**15**) *fast zeitgleich* mit Veröffentlichungen zu dem analogen Thema von Arbeitsgruppen aus China [109], aus Korea [105], aus den Vereinigten Staaten [107] und aus Spanien [104] zusammenfiel.

B. WANG [109] erstellte Röntgenstrukturanalysen von **15** und des hydrierten Komplexes (von **15**,) **17**. Die Abweichungen seiner gewonnenen Daten zu unseren Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse wird im später folgenden Kapitel **III f Röntgenographischer Vergleich der Zirconocenophane **15** und **17**** diskutiert. Sowohl M.D. RAUSCH [107] als auch P. ROYO [104] und D.-H. LEE [105] wählten andere, als die in dieser Arbeit dargestellten Synthesewege zur Herstellung von **15**; zudem stellten ROYO [104] und D.-H. LEE [105] die *unsubstituierten* Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe (R = H) im Gegensatz zu den in dieser Arbeit dargestellten *substituierten* Bis(cyclopentadienyl)-Komplexen (R = Benzo) dar. Im Unterschied zu dem in dieser Arbeit dargestellten Syntheseweg (Kapitel 3.1 und Kapitel 3.2) gelangt M.D. RAUSCH [107] durch Darstellung des SiMe₂Cl-substituierten Indenyls als ersten Schritt und *anschließende* Verknüpfung der beiden SiMe₂Cl-Substituenten mit Wasser und Pyridin zum Tetramethyldisiloxan-verbrückten Bis(indenyl). ROYO [104] geht noch einen Schritt weiter und erstellt *zuerst* einen *unverbrückten* Bis(cyclopentadienyl)-Dichlorozirconium-Komplex mit jeweiligen SiMe₂Cl-Substituenten. Im *weiteren* Syntheseschritt erfolgt mit Wasser eine intramolekulare Ringverknüpfung zur Tetramethyldisiloxan-Brücke. Auf Unterschiede verschiedener Arbeitskreise [101, 107, 108] in den Ergebnissen der ¹H-NMR-Spektroskopie bei der Komplexvorstufe des organischen Tetramethyldisiloxan-verbrückten Ligandensystems (**7**) wurde bereits am Ende von Kapitel 3.2 eingegangen. Der Komplex **15/16** entstand nach metathetischer Umsetzung des doppelt-metallierten Kaliumsalzes **14** (des organischen Liganden **7**) mit Zirconium(IV)-tetrachlorid:



Je nach Aufarbeitung des Rohprodukts erhielt man verschiedene *rac* - (**15**) und *rac* / *meso* - Produkte (**15/16**).

Reines *rac*-[$\{1,3\text{-Bis}(\eta^5\text{-inden-1-yl})\text{-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan}\}$ -zirconium-(IV)chlorid] **15** entstand durch Abziehen von THF aus der orange-farbenen Produktlösung, Aufnehmen mit *n*-Hexan, Filtration der hellgelben Suspension zur Trennung von KCl, Abziehen von *n*-Hexan, Trocknung des ausgefallenen gelben Pulvers, das anschließend mit wenig Toluol aufgenommen wird (gesättigte Lösung). Bei Lagerung des Schlenkrohrs mit dem Produkt in wenig Toluol bei 8°C im Kühlschrank entstehen gelbe Kristalle von reinem racemischen Zirconium-Komplex **15**. Diese getrockneten Kristalle wurde zur Vermessung des IR-Spektrums, des Massenspektrums, des NMR-Spektrums und zur Röntgenstrukturanalyse von **15** verwendet.

Schema 8: Abhängigkeit des *rac*/*meso*-Produktverhältnisses (15/16**) vom gewählten Lösungsmittelgemisch *)**

rac/meso - Verhältnisse von unterschiedlich dargestelltem **15**, **16** und **17** **)

Für alle verschiedenen *rac/meso* - Verhältnisse von **15/16** gilt:

Produktlösung von **15/16** in THF; Abziehen von THF; Aufnehmen mit *n*-Hexan; nach Filtration der Suspension zur Trennung von KCl/LiCl erhält man eine gesättigte *n*-Hexan-Lösung mit **15/16** (*rac/meso*);

a) *rac* : *meso* ~ 4 : 1 (**15/16**)

Abziehen von *n*-Hexan; vom trockenem Produkt wird eine gesättigte Toluol-Lsg. erstellt, die mit dem gleichen Volumenteil *n*-Hexan im Schlenkrohr vorsichtig mit einer Pipette geschichtet wird; gelbes Pulver/Kristalle werden bei 8°C im Kühlschrank erhalten;

b) *fast* reines **15** (*rac*) , mit geringem *meso*-Anteil (**16**)

15/16 von a) war im Laboratorium mehrere Tage dem natürlichem Tageslicht-Einfall ausgesetzt; danach entsteht **15** (*rac*) mit sehr geringem *meso*-Anteil (**16**);

Schema 8, Fortsetzung:c) *reines* **15** (*rac*)

getrocknetes **15/16** in wenig Toluol aufgenommen (gesättigte Lsg.); bei 8°C im Kühlschrank erhält man gelbes Pulver/Kristalle von reinem **15** (*rac*);

d) *rac* : *meso* = 1:1 (**15/16**)

schnelle Aufarbeitung des Komplexes **15/16**; ein Teil der gesättigten n-Hexan-Lsg. wird in ein Schlenkrohr pipettiert und bei 8°C wird gelbes Pulver ausgefroren;

e) *reines* **17** (*rac*)

Reaktionslösung von **17** in CH₂Cl₂; Abziehen von CH₂Cl₂, Aufnehmen von getrocknetem **17** mit wenig THF (gesättigte Lsg.); Ausfrierem im Kühlschrank bei 8°C ergibt hellgrüne Kristalle von reinem **17** (*rac*);

**) man beachte auch die entsprechenden Angaben in Ref. [107] und [109];*

****) bei allen erwähnten Lösungsmitteln handelt es sich um absolutierte Lösungsmittel; Ermittlung der *rac/meso*-Verhältnisse mit ¹H-NMR-Resonanz-Spektroskopie.*

6.1 FT-IR-spektroskopische Untersuchungen von **15** (*rac*)

Typisch sind die IR-Schwingungen für aromatische Kohlenwasserstoffe bei 3089 cm⁻¹ und 3067 cm⁻¹ (C-H-Valenzschwingungen), die beim Komplex gegenüber dem organischen Liganden (3053 cm⁻¹ und 3015 cm⁻¹) zu etwas höheren Wellenzahlen verschoben sind und die aliphatischen (C-H)-Valenzschwingungen [ν_s , ν_{as} (CH₃)] bei 2955 cm⁻¹ und 2896 cm⁻¹, gegenüber dem organischen Liganden bei 2959 cm⁻¹ und 2900 cm⁻¹.

Wie schon beim organischen Liganden können die IR-Banden im Fingerprint-Bereich des Komplexes als Indikator für das Vorhandensein unterschiedlicher Si-O-Gruppen beim Disiloxan-verbrückten Bis(indenyl) (**15** und **16**) oder unterschiedlicher Produkt-Isomere **15** (*rac*) und **16** (*meso*) nicht genutzt werden. Die charakteristischen Valenzschwingungen (ν_{as} -SiO, ν_s -SiO) fallen im Fingerprint-Bereich mit aromatischen Valenz-, Deformations- und Kombinationschwingungsbanden zusammen und überlagern sich. (VIA Spektrenanhang-IR, Abb. Sa-8, S.184).

6.2 Massenspektrometrische Untersuchungen von **15** (*rac*)

Der Vergleich der Fragmente des mutmaßlichen Molekül-Ionen-Peaks aus dem Computer-berechneten (Abb. III-55) und gemessenen Massenspektrum (EIMS)(Abb. III-56) bei der erwarteten Masse von $m/z = 522$ identifiziert angesichts der übereinstimmenden Isotopenmuster und Intensitätsverhältnisse das Produkt eindeutig als $C_{22}H_{24}Cl_2OSi_2Zr$.

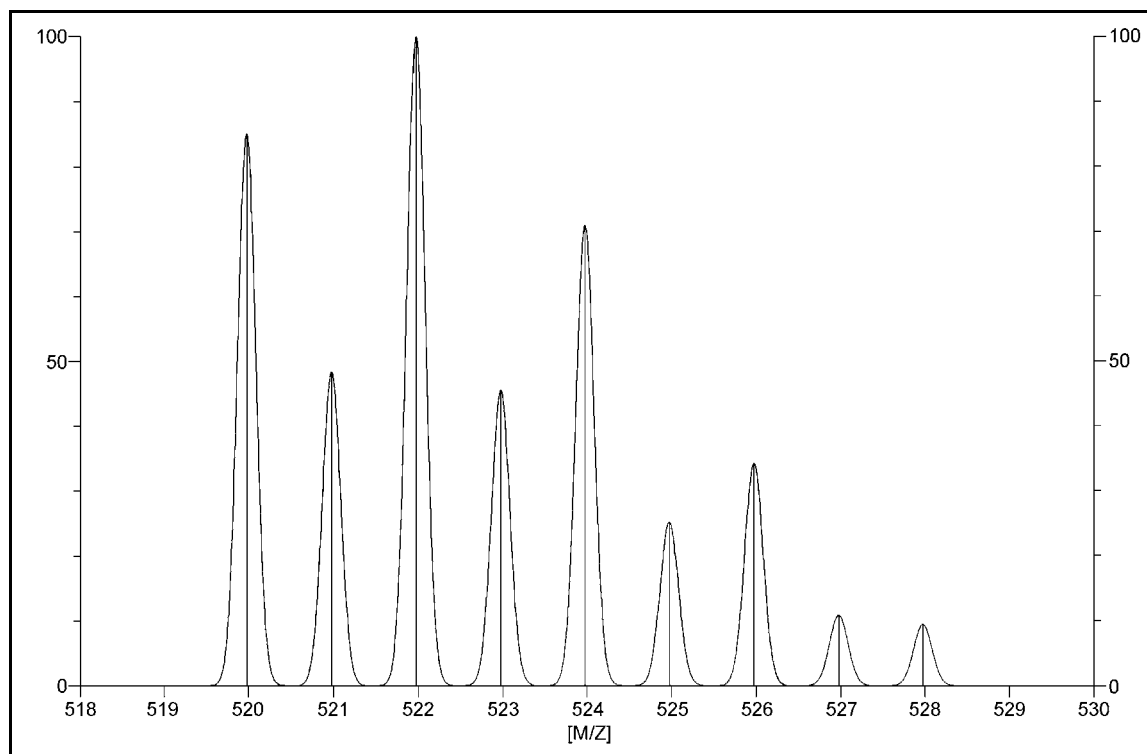


Abb. III-55: berechneter Molekül-Ionen-Peak des Fragments von $[\{O(Me_2SiC_9H_7)_2\}ZrCl_2]$ **15** (*rac*)

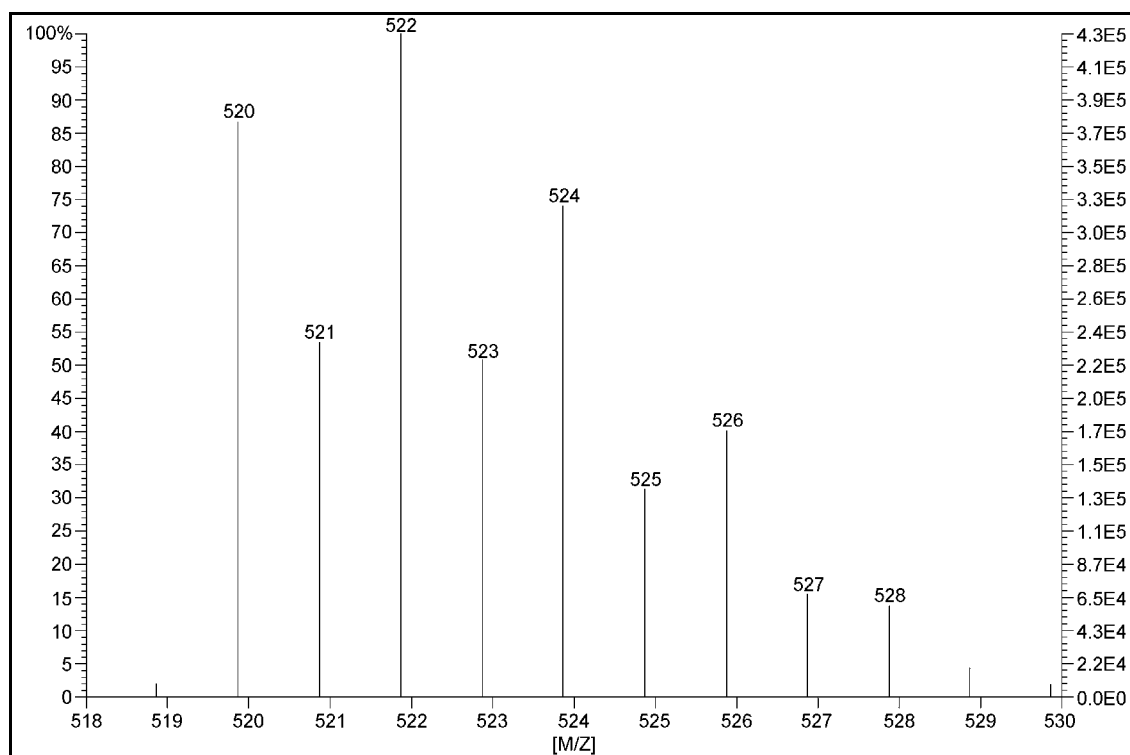


Abb. III-56: gemessener Molekül-Ionen-Peak des Fragments von $[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$ **15** (*rac*)

Abb. III-57 gibt das gesamte Massenspektrum nach einer 3 1/4 minütigen Aufheizphase von RT auf ca. 350°C wieder. Das gemessene Spektrum zeigt als Basispeak das Fragment mit $m/z = 172$ ($\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6^+$, 100 %) und

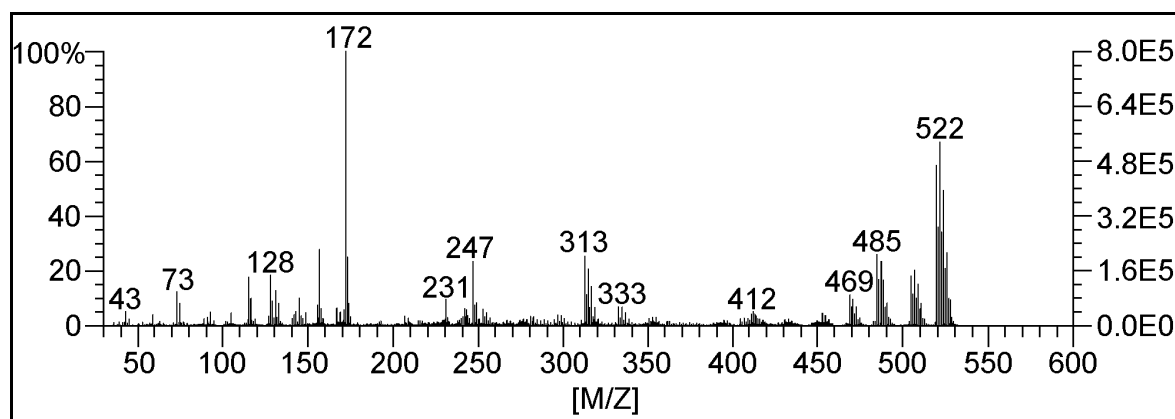


Abb. III-57: gemessenes EI-Massenspektrum von $[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$ **15** (*rac*) nach einer 3 1/4 minütigen Aufheizphase von RT auf ca. 350°C

Weitere sehr charakteristische Fragment-Ionen, die im Bereich von $m/z = 352$ bis $m/z = 0$ auch für die organische Ligandenvorstufe (**7**) sehr kennzeichnend sind, befinden sich bei $m/z = 507$ ($M^+ - CH_3$, 20 %), $m/z = 487$ ($M^+ - Cl$, 22 %), $m/z = 485$ ($M^+ - HClH$ oder $M^+ - 4Me$, 25 %), $m/z = 313$ ($O(SiC_9H_6)_2CH^+$, 25 %), $m/z = 247$ ($O(SiMe_2)_2C_9H_7^+$, 23 %), $m/z = 231$ ($MeSiOSiMe_2C_9H_6^+$, 10 %), $m/z = 158$ ($HSiMeC_9H_6^+$, 25 %) und $m/z = 73$ ($OSiCH_3CH_2^+$ oder $OHSi_2^+$, 12 %).

6.3 NMR-Spektroskopische Untersuchungen von **15** (*rac*) und **16** (*meso*)

Im Vergleich zu dem 1H -NMR-Spektrum der organischen Ligandenvorstufe (**7**) vereinfacht sich durch Abstraktion von Protonen zu den dadurch gewonnenen aromatischen Cyclopentadienylingen, das Peakmuster des 1H -NMR-Spektrums des aus **7** gewonnen Komplexes $[\{O(Me_2SiC_9H_6)_2\}ZrCl_2]$

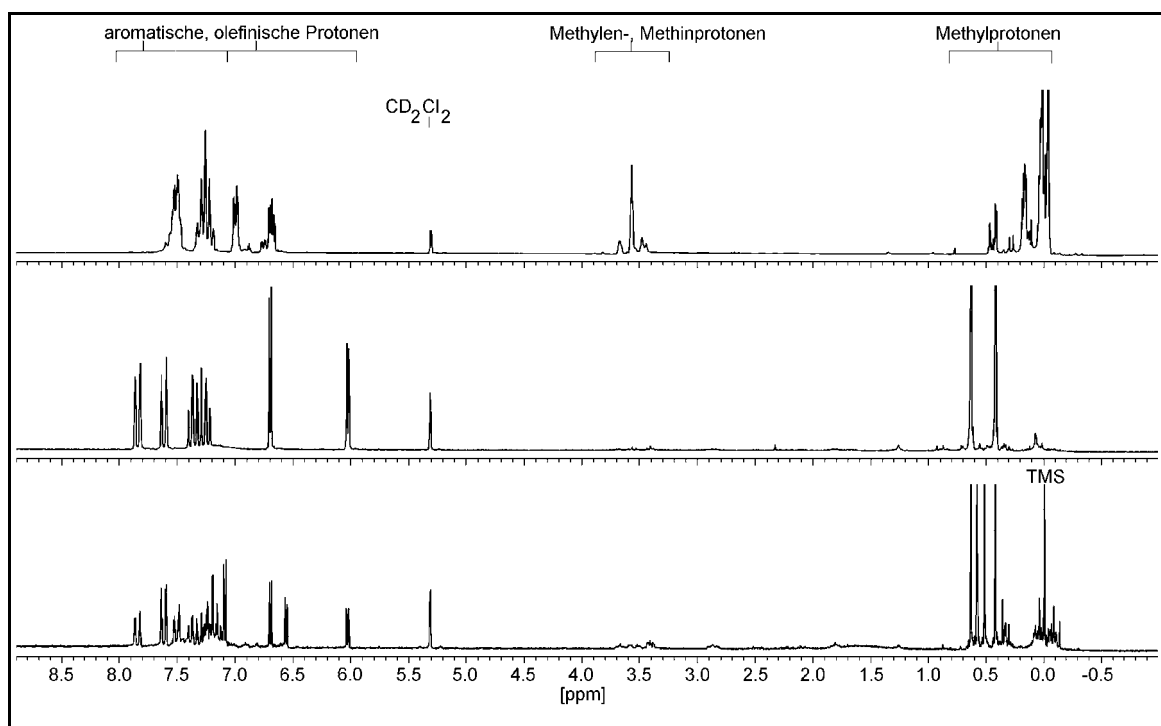


Abb. III-58: Vergleich der 1H -NMR-Spektren von der säulenchromatographisch gewonnenen Fraktion C der organischen Ligandenvorstufe (**7**), des reinen racemischen (**15**) und eines Gemisches eines *rac*/*meso*- $[\{O(Me_2SiC_9H_6)_2\}ZrCl_2]$ Komplexes (**15/16**) (von oben) [200 MHz, CD_2Cl_2 , 9.00 bis -1.00 ppm]

Abb. III-58 gibt zudem die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\text{rac-}[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$ und von $\text{rac/meso-}[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$ ($\text{rac} : \text{meso} \approx 1 : 1$) wieder. Die unterschiedlichen Gemische von Stereoisomeren wurden nach den in **Schema 8**, S.100, beschriebenen verschiedenen Verfahren hergestellt.

Unerwarteter Weise ist die Anzahl der einzelnen Protonen-Signale erster Ordnung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der *meso-Form* (**16**) und des Racemats (**15**) gleich. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{rac-}[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$ (**15**) mit C_1 -Symmetrie zeigt genau die Anzahl von Protonen-Signalen erster Ordnung, die für die *meso-Form* (**16**) mit ihrer Symmetrieebene (C_2 -Symmetrie) erwartet würde (den Satz von Protonen-Signalen *eines* Indenylrings und der „halben“ Brücke).

Dies würde darauf hinweisen, dass $\text{rac-}[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$ (**15**) in Lösung keine starre Verbindung mit C_1 -Symmetrie sein kann, sondern eine außerordentlich hohe konfigurable Beweglichkeit (bezogen auf die NMR-Zeitskala) besitzt, die dazu führt, dass die gemessenen $^1\text{H-NMR}$ -Signale von $\text{rac-}[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$ (**15**) im Spektrum eine Mittelung zweier verschiedener statischer C_1 -symmetrischer Konfigurationen (die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten) darstellen. Dieses Phänomen der auf der NMR-Zeitskala raschen Fluktuation des Moleküls **15** (*rac*) wurde bereits bei $\text{rac-}[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_5\text{H}_3\text{tBu})_2\}\text{ZrCl}_2]$ (GRÄPERS Komplex [106]) beobachtet. Eine der möglichen Erklärungen für die Fluktuation von **15** (*rac*) ist das seit langem bekannte Modell von CURTIS [99] des fluktuierenden Systems von $\text{rac-}[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\}\text{ZrCl}_2]$ (Abb III-59), auf das bereits GRÄPER [106, 93] verwies.

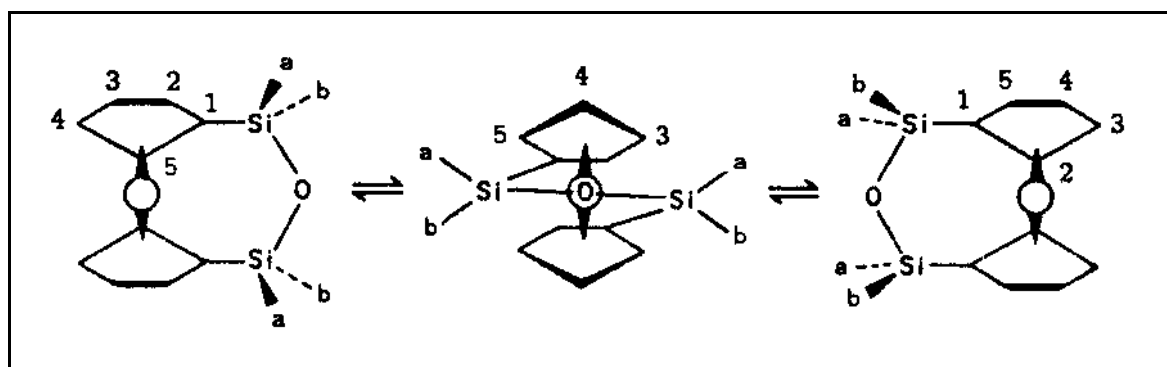


Abb III-59: Fluktuation von $[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\}\text{ZrCl}_2]$ nach CURTIS et al. [99]

Leider wird diesem Phänomen der Fluktuation von **15** (*rac*) in den zeitgleich erschienen Veröffentlichungen von B. WANG [109] und M.D. RAUSCH [107] nicht die entsprechende Bedeutung beigemessen bzw. es wird überhaupt nicht erwähnt.

Unterschiedliche $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$ mit reinem *rac*-Stereoisomer (**15**) und *rac/meso*-Stereoisomer-Gemischen (**15/16**) sind einzig in dieser Arbeit und der Veröffentlichung von H. NADERER [108] enthalten. Weder bei WANG [109] noch bei RAUSCH [107] werden unterschiedliche Stereoisomere (*rac* bzw. *meso*) oder Stereoisomeren-Gemische (*rac/meso*) dargestellt.

Nicht erst bei Metallocenophanen mit der *Siloxan-Brücke* sind die Fluktuation des Metall-Komplexes und das Auftreten unterschiedlicher Stereoisomere (*rac*, *meso*) bekannt. Schon bei Vorläufern zum „klassischen“ BRINTZINGER Präkatalysator *rac*- $[\{(\text{CH}_2)_2(\text{C}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$ [81], dem Komplex-System $[\{(\text{CH}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}\text{TiCl}_2]$ [125] und *rac/meso*- $[\{(\text{CH}_2)_2(\text{C}_9\text{H}_6)_2\}\text{TiCl}_2]$ bzw. des daraus gewonnen hydrierten Komplexes *rac/meso*- $[\{(\text{CH}_2)_2(\text{C}_9\text{H}_{10})_2\}\text{TiCl}_2]$ [79] wird von HUTTNER und BRINTZINGER im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beim Erhalt der racemischen Verbindungen von einem halben Satz der eigentlich zu erwartenden Molekül-Protonen-Signale (erster Ordnung) berichtet. Die Indenyl-Komplexe [79] werden in *rac/meso*-Gemischen erhalten.

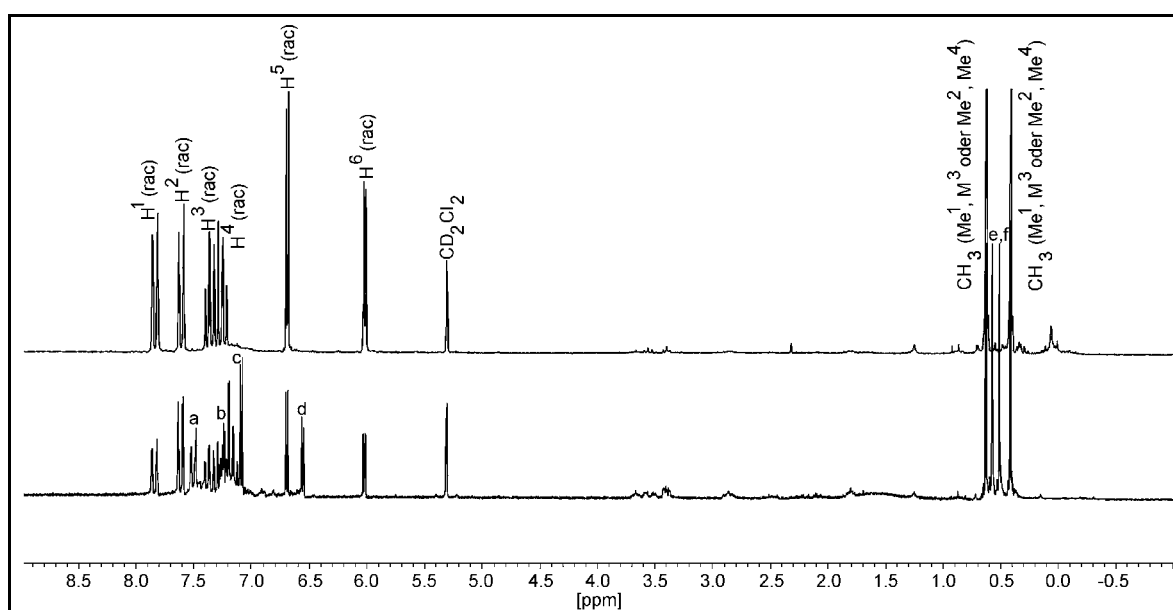


Abb. III-60: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von *rac*- $[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$ (**15**) und *rac/meso*- $[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$ (**15/16**) (von oben) [200 MHz, CD_2Cl_2 , 9.00 bis -1.00 ppm]

Legende: $a = \text{H}^1$ (*meso*), $b = \text{H}^2, \text{H}^3, \text{H}^4$ (*meso*) verdeckt im racemischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ s, $c = \text{H}^5$ (*meso*), $d = \text{H}^6$ (*meso*) und $e, f = \text{Methyl-Protonen}$ (*meso*); für alle $\text{H}^1 \dots \text{H}^6$ gilt auch $\text{H}'^1 \dots \text{H}'^6$!

Nach der Veröffentlichung von BRINTZINGERS *rac*-[$\{(CH_2)_2(C_9H_6)_2\}ZrCl_2$] [81], dem Präkatalysator-Komplex-System schlechthin, dessen hohe katalytische Aktivität bereits 1985 der Metallocen-Chemie zum spektakulären Durchbruch in der Ziegler-Natta-Katalyse verholfen hat [81, 82], sollte es interessanterweise *noch 10 Jahre dauern*, bis zwei italienische Forscherteams [126] die entsprechenden Molekülstrukturen nunmehr sowohl der racemischen als auch der meso-Form und auch NMR-Spektren von optimaler Qualität erhalten wurden. PIEMONTESE und SIRONI [126] gelang es erstmalig detailliert und umfassend die *konformative Instabilität* von *rac*-[$\{(CH_2)_2(C_9H_6)_2\}ZrCl_2$] [81] zu belegen.

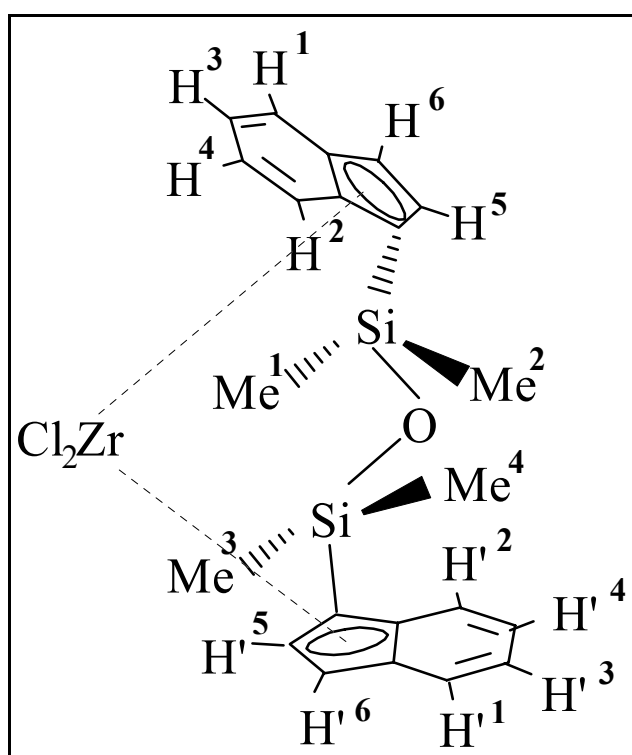


Abb. III-61: Proton-Lagen von **15**, *rac*-[$\{O(Me_2SiC_9H_6)_2\}ZrCl_2$]

Eine Übersicht des 1H -NMR-Spektrums von **15** (*rac*) und **15/16** (*rac/meso*) zeigt Abb. III-60.

Die Nummerierung bzw. einzelnen Proton-Lagen von **15** (*rac*) sind in Abb. III-61 aufgeführt (was auch für **16** (*meso*) gilt).

Die ausführliche Darstellung der 1H -NMR-Signale von *rac*-**15** erfolgt in Abb. III-62 bis Abb. III-64, wobei immer die obere Abbildung im Spektrum die Simulation mittels WINDAISY darstellt, die untere Abbildung das experimentell ermittelte Spektrum. WINDAISY erfordert nicht wie andere Simulationsprogramme eine Eingabe der Signallagen oder Signalbreiten; Vorgabe der Symmetrie und grobe Abschätzungen zum Gesamtspektrum sind ausreichend.

Abb. III-62 gibt den Bereich der aromatischen Protonen, Abb. III-63 den Bereich der olefinischen Protonen und Abb. III-64 den Bereich der Methyl-Protonen von **15** (*rac*) wieder. Der Übersichtlichkeit halber wurde in den Spektren der Abb. III-62 bis Abb. III-64 auf eine Beschriftung der Peaks verzichtet, da die entsprechenden Protonen-Signale bereits in der Darstellung des 1H -NMR-Spektrums von *rac*-

[{O(Me₂SiC₉H₆)₂}ZrCl₂] (**15**) in Abb. III-60 passend gekennzeichnet sind.

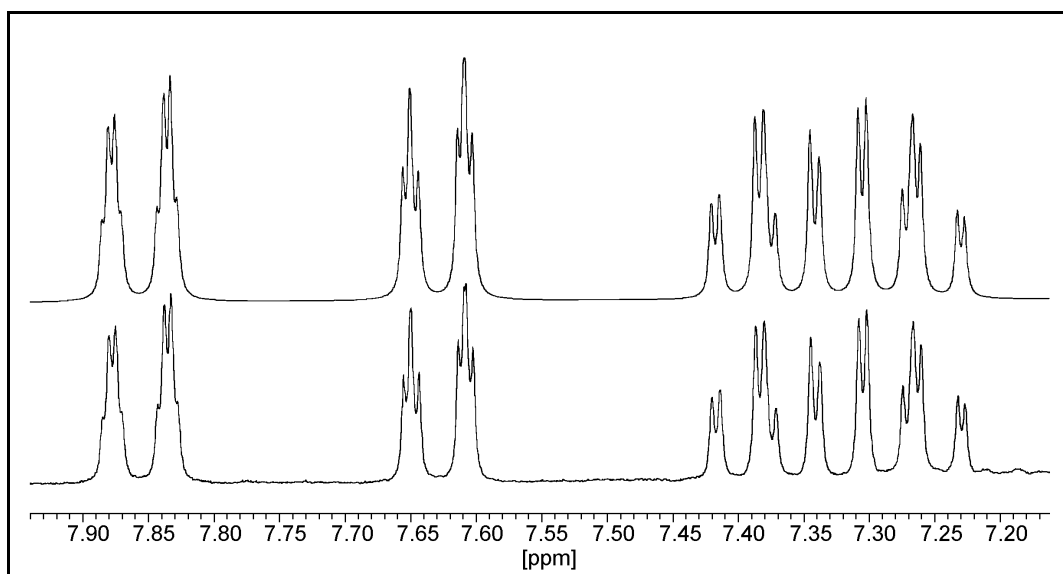


Abb. III-62: ¹H-NMR-Spektren von [{O(Me₂SiC₉H₆)₂}ZrCl₂], *rac*-**15**, oberes Spektrum berechnet (WINDAISY), unteres Spektrum experimentell bestimmt
[200 MHz, CD₂Cl₂, 7.94 bis 7.17 ppm]

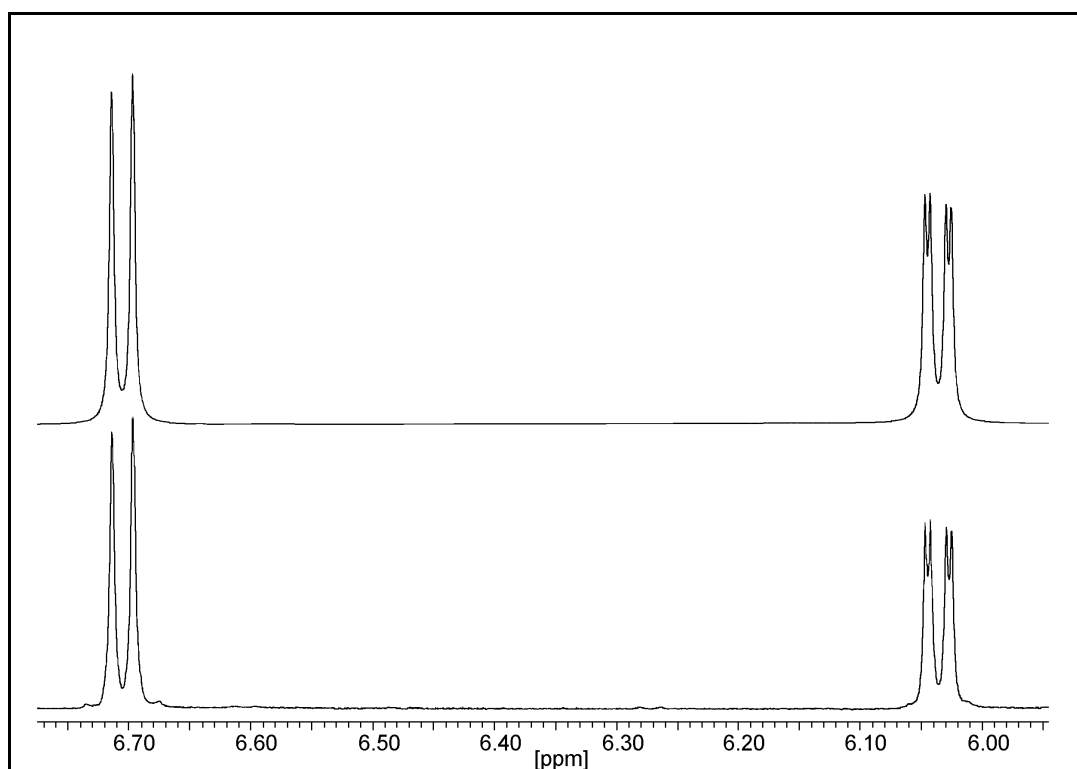


Abb. III-63: ¹H-NMR-Spektren von [{O(Me₂SiC₉H₆)₂}ZrCl₂], *rac*-**15**, oberes Spektrum berechnet (WINDAISY), unteres Spektrum experimentell bestimmt
[200 MHz, CD₂Cl₂, 6.77 bis 5.95 ppm]

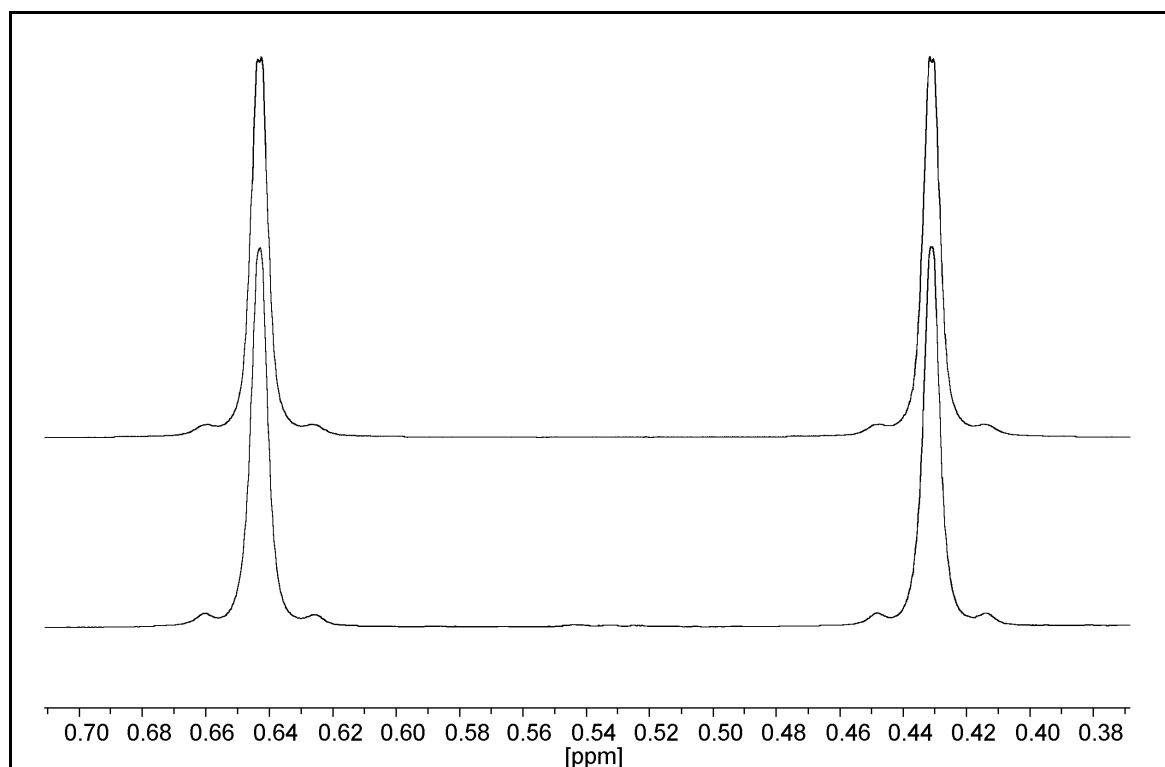


Abb. III-64: ^1H -NMR-Spektren von $\text{rac-}[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$, **15**, oberes Spektrum berechnet (WINDAISY), unteres Spektrum experimentell bestimmt [200 MHz, CD_2Cl_2 , 0.71 bis 0.37 ppm]

Läge **15** (*rac*) in Lösung genau so vor, wie es die Röntgenstrukturanalyse des Festkörpers in Abb. III-65 zeigt, würden wir für *jeden* Indenylring *voneinander abweichende* vier verschiedene aromatische und zwei verschiedene olefinische Signale im ^1H -NMR-Spektrum erwarten; die Methylgruppe an C(1) [bzw. C(3)] ist nicht durch Spiegelung an einer Ebene, die das Molekül ineinander überführt, in die Methylgruppe an C(2) [bzw. C(4)] zu verwandeln. Die jeweiligen beiden Methylgruppen an Si(1) und Si(2) sind diastereotop zueinander. Da uns die gelöste Festkörperstruktur vor Augen führt, dass sowohl die Methylgruppe an C(3) eine unterschiedliche chemische Umgebung zur Methylgruppe an C(2) besitzt als auch die Methylgruppe an C(1) zur Methylgruppe an C(4), würden wir für **15** (*rac*) vier verschiedene Methyl-Signale im ^1H -NMR-Spektrum erwarten.

Bei Betrachtung der Abb. III-62 bis Abb. III-64 bemerken wir wegen der bereits geschilderten hohen *konformativen Instabilität* von **15** (*rac*) in Lösung nur den *halben Satz* der Signale im ^1H -NMR-Spektrum, mit denen wir rechnen würden. Der Bereich der aromatischen Signale im ^1H -NMR-Spektrum ist bereits mit einer 200-MHz-Messung sehr gut in die einzelnen Signale H^1 , H^2 , H^3 und H^4 separiert

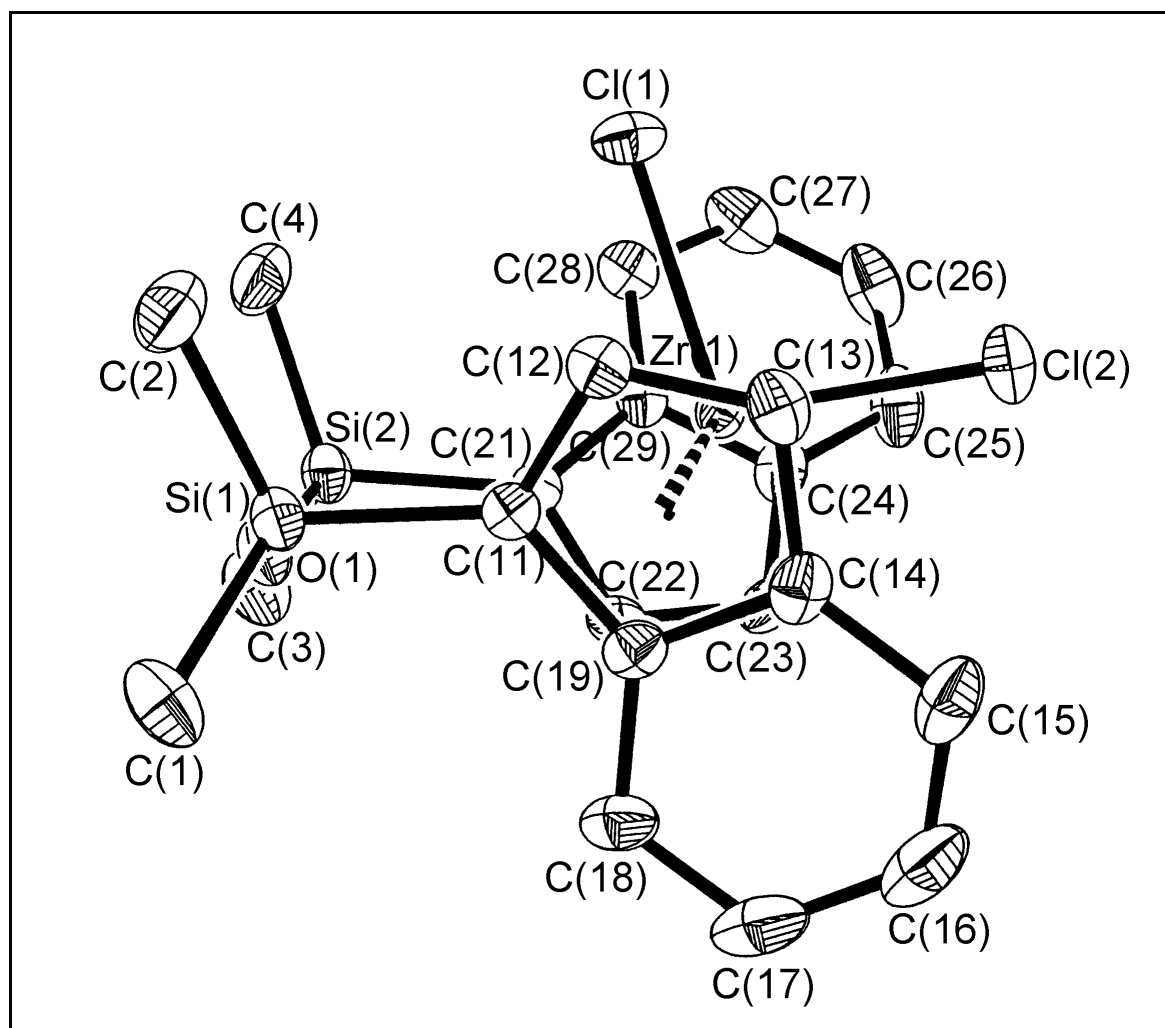


Abb. III-65: ORTEP-Plot der röntgenographischen Kristallstruktur des (*R,R*)-Enantiomers von *rac*-[$\{O(Me_2SiC_9H_9)_2\}ZrCl_2$] (**15**) mit 30 % der thermischen Ellipsoide (293K); ein Indenyl-Ring nahezu in der Papierebene liegend

(Abb. III-62). Typisch für H^1 , H^1 (2H, 7.86 ppm) ist eine virtuelle Dublett-Dublett Multiplizität mit den Kopplungskonstanten $J_{HH} = 8.65$ Hz und $J_{HH} = 1.00$ Hz, die von der Größenordnung einer ${}^3J_{H_1H_3}$ -Kopplung und einer ${}^5J_{H_1H_2}$ -Kopplung entspricht. H^2 , H^2 (2H, 7.63 ppm) weist ein virtuelles Triplet-Dublett vor mit der Kopplungskonstante des Dubletts von $J_{HH} = 8.55$ Hz (${}^3J_{H_2H_4}$ -Kopplung); den Kopplungs-Beitrag zum pseudo-Triplett leisten H^3 („W“-Effekt) und H^1 . Das Pseudo-Dublett-Triplett Spin-System bei 7.37 ppm (2H) und 7.26 ppm (2H) ist charakteristisch für Protonen wie H^3 , H^3 und H^4 , H^4 , die jeweils zwei benachbarte vicinale Protonen besitzen. Die olefinischen Protonen H^5 , H^5 (2H, 6.69 ppm) und H^6 , H^6 (2H, 6.03 ppm) stellen sich mit einer Dublett- und Dublett-Dublett-Multiplizität dar, wobei beide eine Kopplungskonstante mit $J_{HH} = 3.47$ Hz

($^3J_{\text{H}_5\text{H}_6}$ - Kopplung bzw. $^3J_{\text{H}_6\text{H}_5}$ - Kopplung) aufweisen; H^6 , H^6 eine zusätzliche Kopplungskonstante mit $J_{\text{HH}} = 0.88 \text{ Hz}$ ($^4J_{\text{H}_6\text{H}_1}$ mit „W“-Effekt) (Abb. III-63). Im Signal-Bereich der Methylgruppen zeigen sich zwei Singuletts bei 0.63 ppm und 0.42 ppm, die Me^1 , Me^3 und Me^2 , Me^4 (oder in umgekehrter Reihenfolge) darstellen (Abb. III-64).

Mit einer mathematischen „Rechnerverschärfung“ des ^1H -NMR-Spektrums (Gaußfunktionen) läßt sich die absolute Feinstruktur im ^1H -NMR-Spektrum darstellen. Abb. III-66 demonstriert dies an Hand der Si-gebundenen Methylgruppen: Die Kopplung der Methylgruppen untereinander (4J) beträgt 0.34 Hz (was durch COSY-Experimente bestätigt wird), die ^1H - ^{29}Si -Kopplung 7.01 Hz.

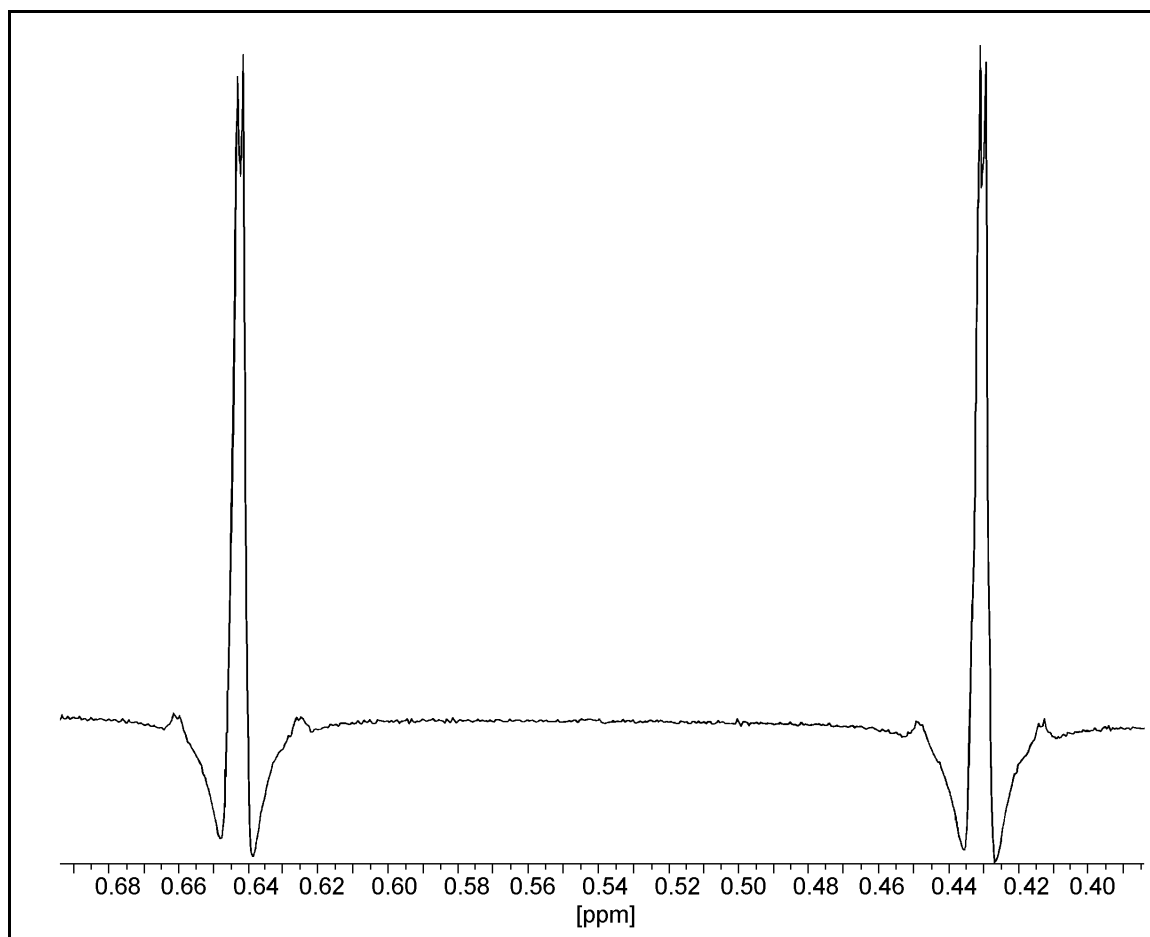
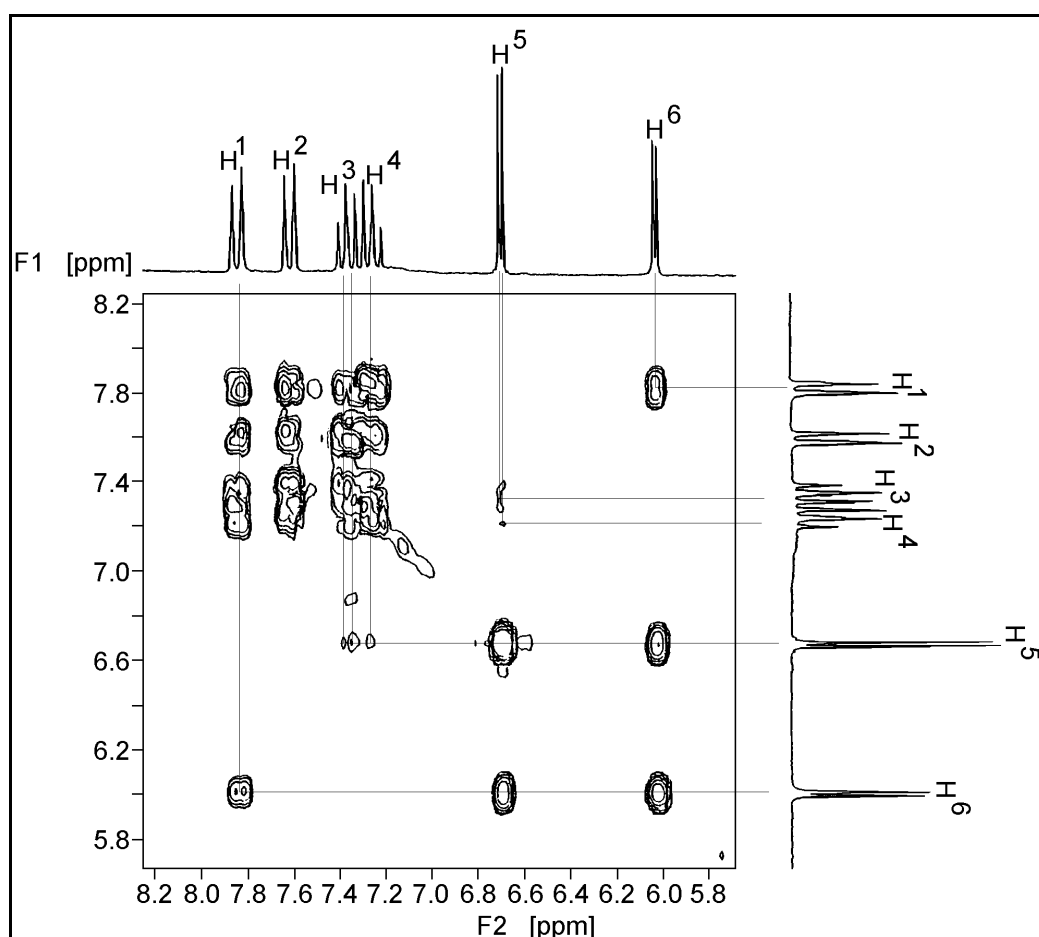


Abb. III-66: rechnerische Verschärfung des ^1H -NMR-Spektrums von *rac*- $[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_8)_2\}\text{ZrCl}_2]$ **15** mit Hilfe von Gaußfunktionen; Bereich der beiden Methyl-Signale (absolute Feinstruktur) [200 MHz, CD_2Cl_2 , 0.69 bis 0.39 ppm]

Die relativen Intensitätsverhältnisse der einzelnen Protonen-Signale entsprechen im ^1H -NMR-Spektrum fast exakt den zutreffenden Größenordnungen (**Vib Spektrenanhang - NMR, Sb-27, S.211**).

^1H -NMR-Fernkopplungen lassen sich vorbildlich mit einem ^1H - ^1H -Long-Range-COSY [(H,H)-NMR-Korrelation] demonstrieren. *Abb III-67* veranschaulicht auf ausgezeichnete Weise die ^4J -Kopplung (H^1, H^6), die ^4J -Kopplung (H^1, H^4) und die ^5J -Kopplung (H^1, H^2), des weiteren die ^4J -Kopplung (H^3, H^2) und die ^6J -Kopplung (H^3, H^5) sowie die ^6J -Kopplung (H^4, H^5). Das ^1H - ^1H -COSY 90 [(H,H)-NMR-Korrelation] befindet sich im Kapitel **Vib Spektrenanhang - NMR** (*Sb-28, S.212*), die Auflistung aller ^1H - und ^{13}C -Signale mit relevanten Kopplungskonstanten von **15** (*rac*) und **16** (*meso*) in den **Tabellen 18, 19** und **20** auf den Seiten 114 und 115.



*Abb. III-67: (H,H)-NMR-Korrelation (^1H - ^1H -Long-Range-COSY) von *rac*-[$\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_9)_2\}\text{ZrCl}_2$] **15***

[200 MHz, CD_2Cl_2 , F1 und F2: 8.20 bis 5.80 ppm]

Legende: für alle $\text{H}^1 \dots \text{H}^6$ gilt auch $\text{H}^1 \dots \text{H}^6$!

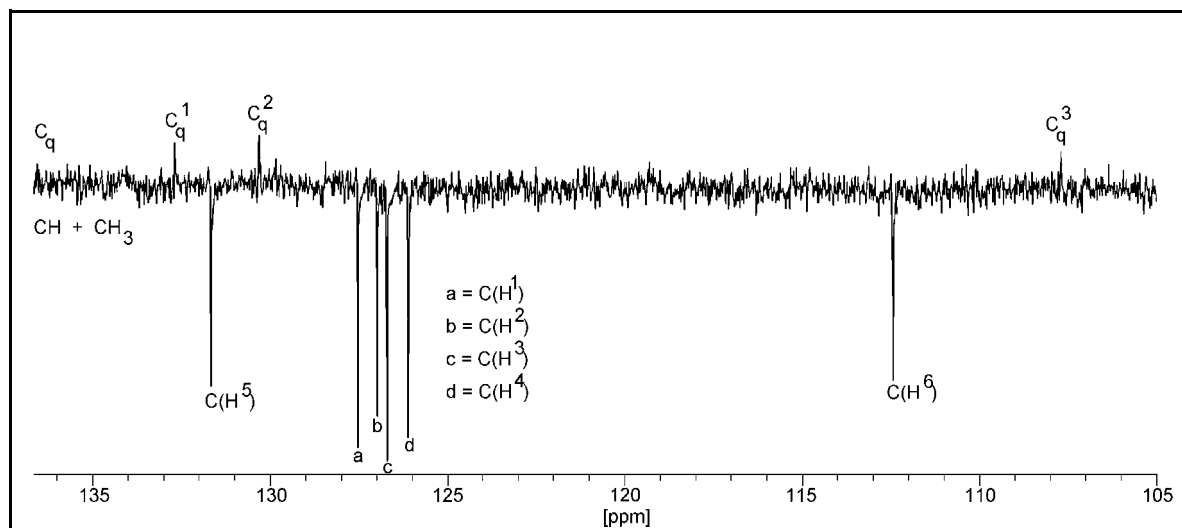


Abb. III-68: ^{13}C -APT-NMR-Spektrum von **15**, *rac*- $[\{O(\text{Me}_2\text{SiC}_5\text{H}_9)_2\}\text{ZrCl}_2]$
[200 MHz, CD_2Cl_2 , 136 bis 105 ppm]

Legende: für alle $\text{C}(\text{H}^1) \dots \text{C}(\text{H}^6)$ gilt auch $\text{C}(\text{H}'^1) \dots \text{C}(\text{H}'^6)$!

Im Vergleich zum ^1H -NMR-Spektrum von **15** (*rac*) ist bei der ^{13}C -NMR-Spektroskopie von **15** (*rac*) (Abb. III-68) der Ringstromeffekt, der beim ^1H -NMR als Anisotropieeffekt der aromatischen Protonen gegenüber den olefinischen Protonen eine besonders große Rolle spielt, für die Kohlenstoffatome bedeutungslos. Diese bekannte Erscheinung wurde bereits bei der organischen Ligandenvorstufe (**7**) beobachtet, dass olefinische und aromatische Protonen im ^{13}C -NMR-Spektrum gegenüber der ^1H -NMR-Verschiebung keine Unterschiede im Resonanzverhalten zeigen.

Die Ladungsdelokalisierung der negativen Ladung über das gesamte Indenylanion, die jedem C-Atom des Rings nur einen Bruchteil mehr an höherer Elektronendichte verschafft, macht sich im ^{13}C -NMR-Spektrum von **15** (*rac*) durch eine nur unwesentliche Tieffeld-Verschiebung der aromatischen und olefinischen Kohlenstoffatome bemerkbar, verglichen mit den ^{13}C -Resonanzlagen der organischen Ligandenvorstufe (**7**). Im Gegensatz zum ^{13}C -NMR-Spektrum der organischen Ligandenvorstufe (**7**) weist das Signal des olefinischen Kohlenstoffatoms $\text{C}(\text{H}^6)$ bzw. $\text{C}(\text{H}'^6)$ im ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes **15** (*rac*) eine stärkere Verschiebung zu höherem Feld auf. Vermutlich führt im delokalisierten π -Ladungssystem des Indenylanions der elektronenziehende Einfluss (-I-Effekt) der Siloxanbrücke zu einem größeren Ladungsabfluss an $\text{C}(\text{H}^6)$ bzw. $\text{C}(\text{H}'^6)$ als beim anellierten Cyclopentadienyl-Ring der organischen Ligandenvorstufe (**7**).

Tabelle 18: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **15** (*rac*) (Lösungsmittel CD_2Cl_2 , 200 MHz)

Verbindung	δ (ppm) von $^{13}\text{C-NMR}$ -Frequenzen von 15 (<i>rac</i>)
$[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$	C_6H_4 und C_5H_2 (Indenyl) CH_3 (Brücke)
(Racemat)	0.63 (s, 6H; Me ¹ , Me ³ oder Me ² , Me ⁴), 0.42 (s, 6H; Me ² , Me ⁴ oder Me ¹ , Me ³);
[Bezeichnung der H-Atome nach Abb. III-61, Seite 107]	
	7.86 (virtuelles dd, 2H; H ¹ , H ¹), 7.63 (virtuelles td, 2H; H ² , H ²), 7.37 (virtuelles dt, 2H; H ³ , H ³), 7.26 (virtuelles dt, 2H; H ⁴ , H ⁴); 6.69 (d, 2H; H ⁵ , H ⁵), 6.03 (d, 2H; H ⁶ , H ⁶);
Kopplungskonstanten (Hz)	
H ¹	H ¹
H ²	H ²
H ³	H ³
H ⁴	H ⁴
H ⁵	H ⁵
H ⁶	H ⁶

Die Kopplung der Methylgruppen untereinander beträgt $^4J_{\text{HH}} = 0.34$ Hz.

Tabelle 19: ^{13}C -APT-NMR-Daten der Verbindung **15** (*rac*) (Lösungsmittel CD_2Cl_2 , 200 MHz)

Verbindung	δ (ppm) von ^{13}C -NMR-Frequenzen von 15 (<i>rac</i>)
$[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$	C_6H_4 , C_5H_2 (Indenyl) und CH_3 (Brücke)
(Racemat)	quartär: 132.7 (2C; C_q^1 , C_q^1), 130.3 (2C; C_q^2 , C_q^2), 107.7 (2C; C_q^3 , C_q^3); olefinisch: 131.7 (2C; C-H ⁵ , C-H ⁵), 112.4 (2C; C-H ⁶ , C-H ⁶); aromatisch: 127.5 (2C; C-H ¹ , C-H ¹), 127.0 (2C; C-H ² , C-H ²), 126.9 (2C; C-H ³ , C-H ³), <i>Abb. III-61</i> , Seite 107] 126.1 (2C; C-H ⁴ , C-H ⁴); aliphatisch, CH_3 : 1.86 (2C; C-Me ¹ , C-Me ³ oder C-Me ² , C-Me ⁴), 1.80 (2C; C-Me ² , C-Me ⁴ oder C-Me ¹ , C-Me ³);

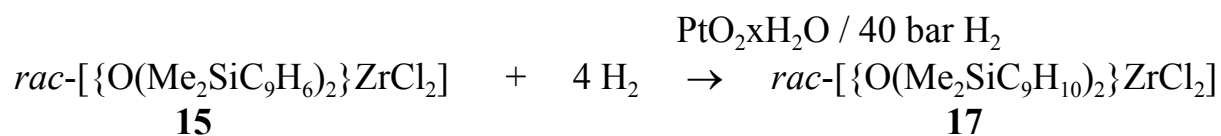
Tabelle 20: ^1H -NMR-Daten der Verbindung **16** (*meso*) (Lösungsmittel CD_2Cl_2 , 200 MHz)

Verbindung	δ (ppm) von ^{13}C -NMR-Frequenzen von 16 (<i>meso</i>)
$[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$	C_6H_4 und C_5H_2 (Indenyl)
(<i>Meso</i> -Form)	7.51 (virtuelles dd, 2H; H ² , H ²), 7.24 (virtuelles dt, 2H; H ³ , H ³), 7.17 (virtuelles dt, 2H; H ⁴ , H ⁴); 7.09 (d, 2H; H ⁵ , H ⁵), 6.56 (d, 2H; H ⁶ , H ⁶); Kopplungskonstanten: H ⁵ , H ⁵ : $J_{\text{HH}} = 3.47$ Hz (Dublett); H ⁶ , H ⁶ : $J_{\text{HH}} = 3.47$ Hz (Dublett), $J_{\text{HH}} = 0.88$ Hz (Dublett).
H-Atome nach <i>Abb. III-61</i> , Seite 107]	CH ₃ (Brücke) 0.58 (s, 6H; Me ¹ , Me ³ oder Me ² , Me ⁴), 0.51 (s, 6H; Me ² , Me ⁴ oder Me ¹ , Me ³);

Das Signal von H¹, H¹ (*meso*-**16**) verbirgt sich vermutlich unter dem Signal von H², H² (*rac*-**15**) bei 7.63 ppm.

7 *rac*-[1,3-Bis(η^5 -4,5,6,7-tetrahydro-1-yl-indenyl)-
-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan}-zirconium(IV)chlorid] 17

Seit langem ist bekannt, dass chirale Zirconocenophane mit aromatischen Ligandensystemen, deren Benzogruppen vollkommen hydriert sind, höhere Katalysator-Aktivitäten als ihre nichthydrierten Komplexe in der Ziegler-Natta-Katalyse zur Herstellung von Polymeren aufweisen [82], weshalb das Zirconocenophan 15 (*rac*) unter Standardbedingungen [82] einer Hydrierung mit Platindioxidhydrat als Katalysator unterzogen wurde. Aus der gesättigten Tetrahydrofuran-Produktlösung erhielt man nach wenigen Tagen bei Aufbewahrung im Kühlschrank bei 8°C hellgrüne Kristalle (siehe auch **Schema 8**, S.101) die sowohl als Festkörper durch röntgenographische Untersuchung wie in Lösung durch NMR-Spektroskopie reines 17 (*rac*) ergab :



In der Volksrepublik China wurde erstmalig 1995 in der Arbeitsgruppe von X. ZHOU das zum Zirconocenophan 17 (*rac*) analoge Titanocenophan hergestellt [103]. Der Komplex 17 (*rac*) wurde von der gleichen Arbeitsgruppe an der Nankai Universität in Tianjin erstmalig 1996 synthetisiert [109]. Ein Vergleich der von ZHOU erstellten Röntgenstrukturanalyse mit der in dieser Arbeit von 17 (*rac*) angefertigten Röntgenstrukturanalyse erfolgt im Kapitel **III f (Röntgenographischer Vergleich der Zirconocenophane 15 und 17**, Seite 133). In den folgenden Jahren 1996 und 1997 wurden von G.XIE [110] und von B.WANG [111] Polymerisationsergebnisse in der Ziegler-Natta-Katalyse mit dem Präkatalysator 17 (*rac*) veröffentlicht, auf deren Ergebnisse im Kapitel **III g (Ziegler-Natta-Polymerisation von Ethen und Propen mit 15 und 17**, Seite 140) näher eingegangen wird.

Weder in den Arbeiten von X. ZHOU [109] noch von G. XIE 1996 [110] oder von B.WANG 1997 [111] wurden Hinweise oder detaillierte NMR-spektroskopische Ergebnisse über 17 (*rac*) und seine *konformative Beweglichkeit* vorgelegt.

7.1 *FT-IR-spektroskopische Untersuchungen von **17***

Das IR-Spektrum eines KBr-Presslings von **17** (*rac*) deutet durch ein sehr kleines Signal bei 3108 cm^{-1} , das typisch für aromatische IR-(C-H)-Valenz-Schwingungen ist, nur noch winzige Reste nicht verbrauchten Eduktes von **15** (*rac*) an. Wie für einen hydrierten Komplex erwartet, treten die starken Signale der aliphatischen (C-H)-Valenzschwingungen [ν_{s} , ν_{as} (CH_2); ν_{s} , ν_{as} (CH_3)] bei 2932 cm^{-1} (vs), 2921 cm^{-1} (vs) und 2853 cm^{-1} (s) sehr deutlich hervor.

Das Überlagern von aromatischen Valenz-, Deformations- und Kombinationschwingungsbanden mit den charakteristischen Valenzschwingungen der Si-O-Gruppe (z. B. ν_{as} der SiO-Gruppe bei 1011 cm^{-1}) ist durch das Hydrieren der Benzogruppe und deren Wegfall zwar geringer, macht sich aber durch die aromatischen IR-Schwingungsbanden des Cyclopentadienyl-Anions im Fingerprint-Bereich immer noch sehr störend bemerkbar (**VIa Spektrenanhang-IR**, *Abb. Sa-9*, S.184).

7.2 *Massenspektrometrische Untersuchungen von **17***

Aufgrund des nur geringfügigen Unterschiedes von 8 Wasserstoffatomen zusätzlich (**17**) oder weniger (**15/16**) bezüglich der jeweiligen relativ hohen Massenzahl bei **17** und **15** erkennen wir in *Abb. III-69*, die eine ausschnittsvergrößerte Darstellung von *Abb. III-70* bildet, ein zum Computer-berechneten Isotopenmuster des Molekül-Ionen-Peaks von **15** nahezu identisches Pattern mit äquivalenten Intensitätsverhältnisse beim gemessenen Massenspektrums (EI-MS) mit dem Fragment des Molekül-Ionen-Peaks bei der erwarteten Masse von $m/z = 530$ (M^+ , 29 %). Das Produkt $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{OSi}_2\text{Zr}$ ist damit eindeutig identifiziert.

Das in *Abb. III-70* wiedergegebene gesamte Massenspektrum von **17** wurde nach einer 3 min 55 s dauernden Aufheizphase von RT auf ca. 400°C aufgenommen. Den stärksten Peak stellt das Fragment mit $m/z = 492$ ($\text{M}^+ - \text{HClH}_2$, 100 %) dar, das den Basispeak des MS von **17** bildet.

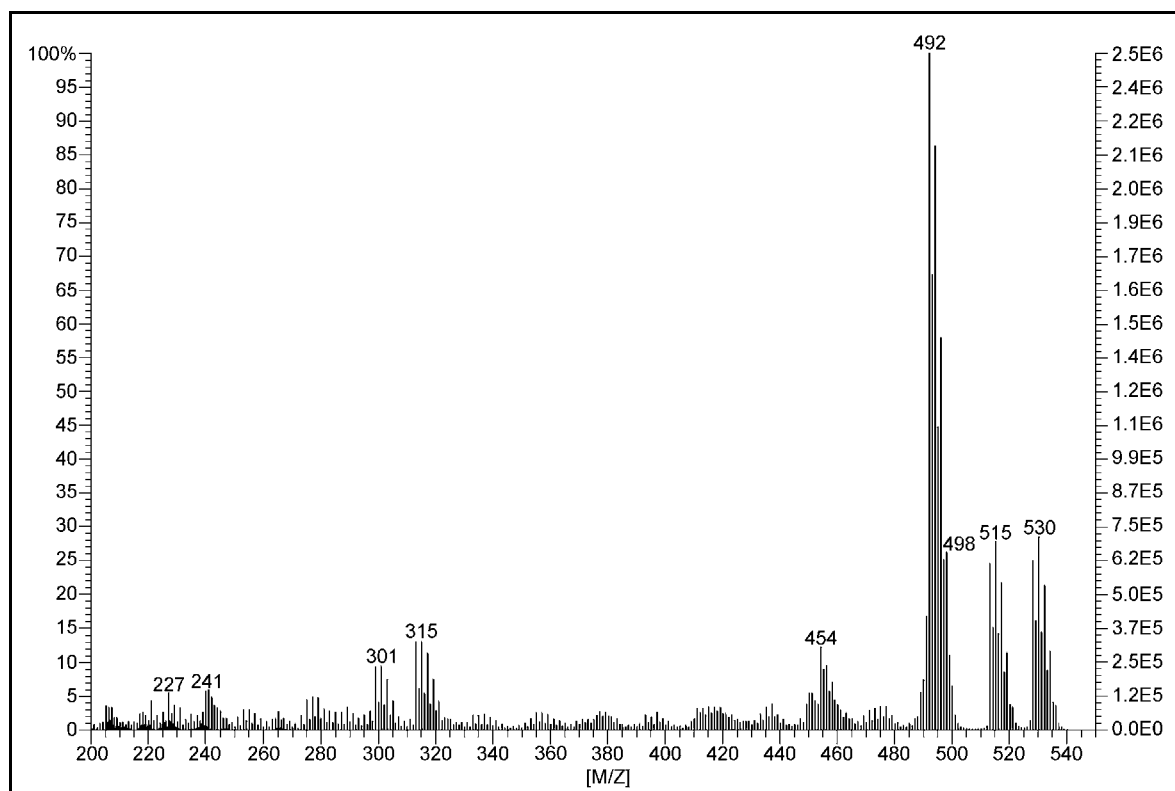


Abb. III-69: gemessenes EI-Massenspektrum von $\text{rac-}[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_{10})_2\}\text{ZrCl}_2]$, **17**, nach einer Aufheizphase innerhalb von 3 min 55 s von RT auf ca. 400 °C [Ausschnitt von $m/z = 200$ bis $m/z = 550$]

Weitere signifikante Fragment-Ionen von **17** befinden sich im Bereich von $m/z = 515$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 28 %), $m/z = 454$ ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{OSiMe}_2$, 12 %), $m/z = 315$ ($\text{M}^+ - \text{HClC}_9\text{H}_{10}\text{SiMe}_2\text{H}_3$, 13 %), $m/z = 301$ ($\text{M}^+ - \text{HClC}_9\text{H}_{10}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 9 %), $m/z = 241$ ($\text{CHCHSiOSiCHCHC}_9\text{H}_9\text{M}^+$, oder $\text{M}^+ - \text{HClC}_9\text{H}_{10}\text{SiMe}_2\text{OHSiHMe}_2$, 6 %), $m/z = 176$ ($\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_{10}^+$, 17 %), $m/z = 148$ ($\text{H}_2\text{SiC}_9\text{H}_{10}^+$, 28 %), $m/z = 133$ ($\text{Me}_2\text{SiOHSiMe}_2^+$, 21 %), $m/z = 117$ (C_9H_9^+ , 29 %), $m/z = 91$ ($\text{CH}_3\text{SiHOSiH}_3^+$, 13 %), $m/z = 73$ (OHSiH_2^+ oder $\text{OSiCH}_3\text{CH}_2^+$ oder SiHOSi^+ , 27 %), $m/z = 59$ (OSiCH_3^+ , 51 %) und $m/z = 45$ (HOSi^+ oder $\text{H}_2\text{SiCH}_3^+$, 10 %) (Abb. III-70).

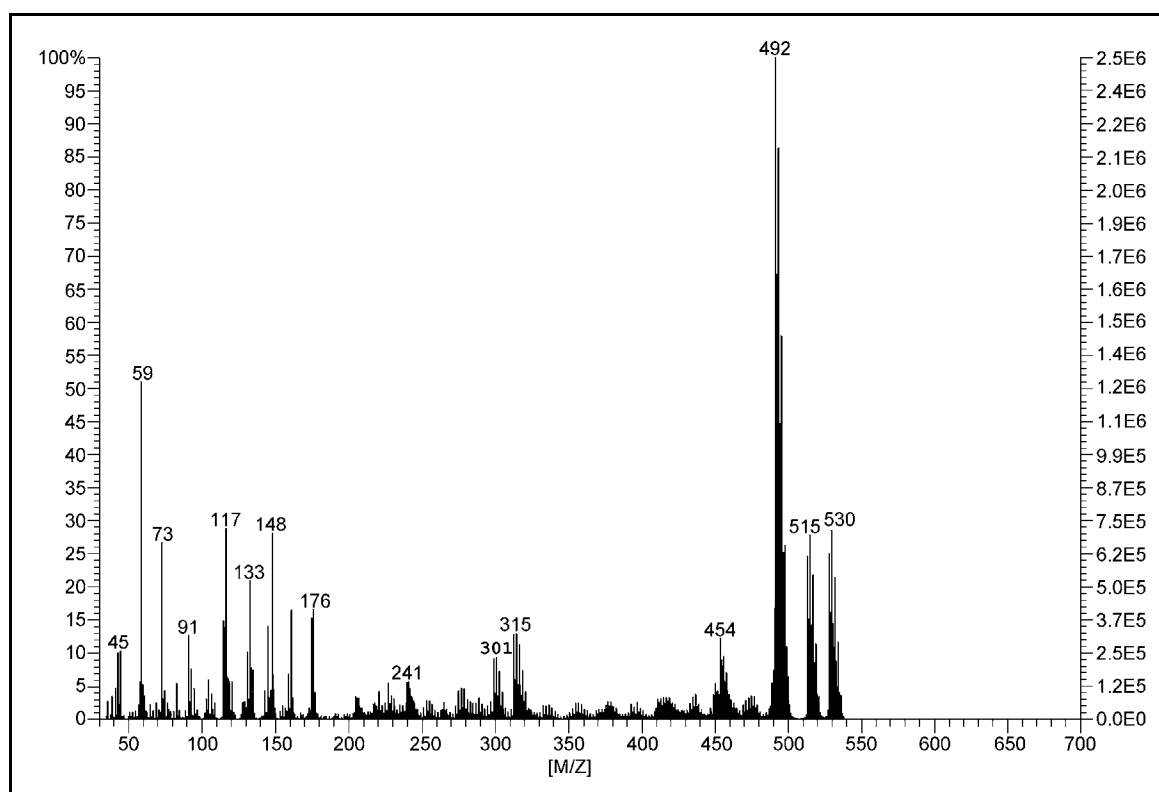


Abb. III-70: gemessenes EI-Massenspektrum von $\text{rac-}[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_{10})_2\}\text{ZrCl}_2]$ (**17**), nach einer Aufheizphase innerhalb von 3 min 55 s von RT auf ca. 400 °C

7.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen von **17**

Der hydrierte Komplex **17** wurde nach der in **Schema 8** (S. 100) hergestellten Produktlösung als reines *Racemat* eines Feststoff ohne jeglichen Anteil einer *meso*-Form gewonnen, was die Lösung der Röntgenstruktur mit dem C_1 -symmetrischen Komplex **17** in Abb. III-72 demonstriert; der in CD_2Cl_2 gelöste Feststoff von **17** (*rac*) verhielt sich auch in Lösung als *Racemat*.

Eine Gegenüberstellung der beiden *racemischen* Komplexe **15** und **17** in Lösung dokumentiert Abb. III-71 mit den beiden ^1H -NMR Übersichtsspektren von **15** und **17**.

Auffallend ist die Analogie zum *Racemat* von **15**: Wir würden für das C_1 -symmetrische *Racemat* des Komplexes von **17** (Abb. III-72) in Lösung für *jeden* Tetrahydro-Indenylring *voneinander abweichende acht* verschiedene aliphatische und *zwei* verschiedene olefinische Signale im ^1H -NMR-Spektrum erwarten.

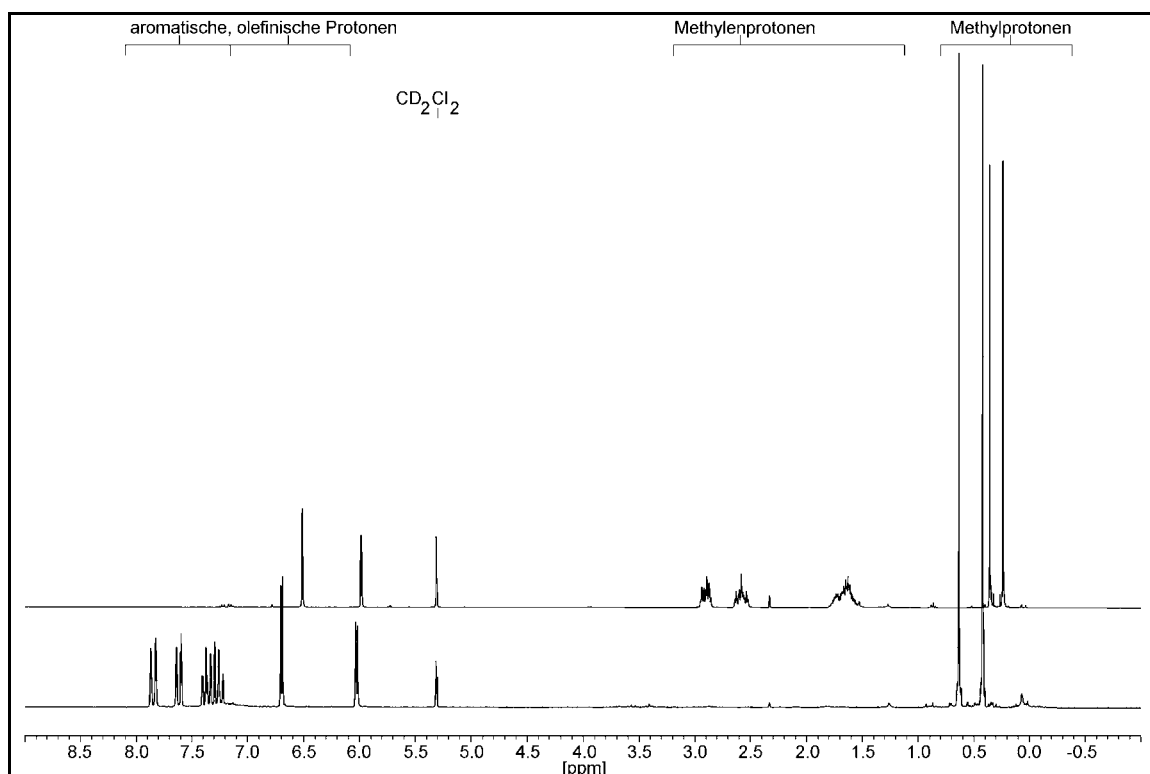


Abb. III-71: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Racemate von (von oben) $[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_{10})_2\}\text{ZrCl}_2]$ **17** und $[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$ **15** [200 MHz, CD_2Cl_2 , 9.00 bis -1.00 ppm]

Weder die Methylgruppe an C(1) [bzw. C(4)] ist durch Spiegelung an einer Ebene, die das Molekül ineinander überführt, in die Methylgruppe an C(2) [bzw. C(3)] zu verwandeln, noch die Methylenprotonen an C(15), C(16), C(17) und C(18) [bzw. C(25), C(261), C(271) und C(28)] lassen sich durch eine Spiegelebene, die durch **17** gehen würde, ineinander überführen:

Wie bei **15** (*rac*) sind die jeweiligen beiden Methylgruppen an Si(1) und Si(2) *diastereotop* zueinander; sowohl die Methylgruppe an C(1) besitzt eine unterschiedliche chemische Umgebung bezüglich der Methylgruppe an C(2) als auch die Methylgruppe an C(3) bezüglich der Methylgruppe an C(4), was uns die gelöste Festkörperstruktur von **17** vor Augen führt (Abb. III-72). Die Methylenprotonen, jeweils an C(15), C(16), C(17) und C(18) [bzw. C(25), C(261), C(271) und C(28)], sind gleichermaßen *diastereotop* zueinander.

Demzufolge würden wir im ^1H -NMR-Spektrum für das Racemat von **15** vier verschiedene Methyl-Signale, vier verschiedene olefinische Signale und sechzehn verschiedene Signale für die Methylen-Protonen erwarten.

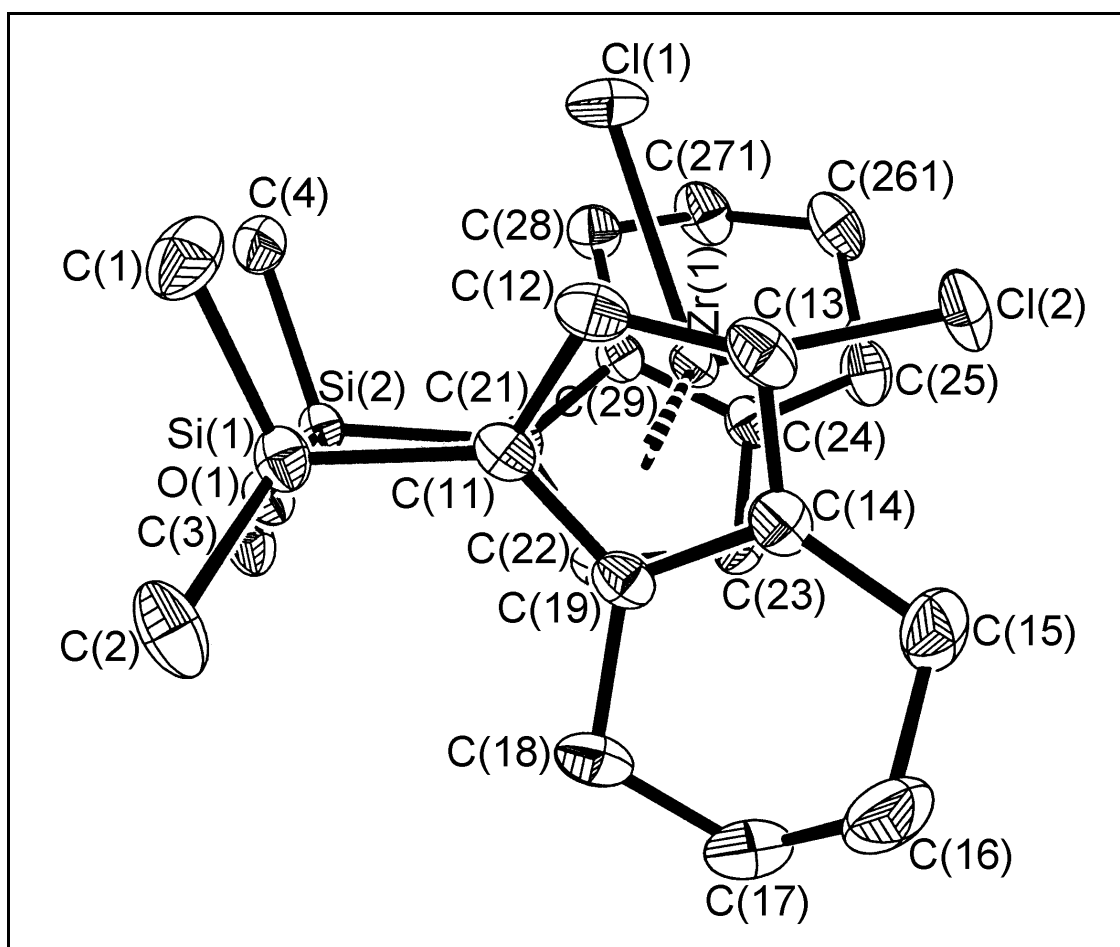


Abb. III-72: ORTEP-Plot der röntgenographischen Kristallstruktur des (*R,R*)-Enantiomers von *rac*-[$\{O(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_{10})_2\}\text{ZrCl}_2$] **17** mit 30 % der thermischen Ellipsoide (293K); ein Tetrahydro-Indenyl-Ring nahezu in der Papierebene liegend

Unter Zugrundelegung von vermutlich *acht* verschiedenen Methylen-Protonen-Signalen, die sich unter den Multipletts zwischen 1.40 ppm und 3.10 ppm verbergen, zeigt sich uns das Racemat von **17** in Lösung mit nur dem *halben* Satz der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verglichen mit unserer theoretischen Erwartung:

Wie schon bei Komplex **15** (*rac*) kann dies bei Komplex **17** (*rac*) nur von einer hohen *konformativen Instabilität* von **17** (*rac*) in Lösung herrühren. Diese hohe konfigurale Beweglichkeit (bezogen auf die NMR-Zeitskala), die **17** in Lösung besitzt, führt (wie bei **15**) wahrscheinlich dazu, dass die gemessenen $^1\text{H-NMR}$ -Signale von *rac*-[$\{O(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_{10})_2\}\text{-ZrCl}_2$] (**17**) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum *eine* *Mittelung* zweier verschiedener *statischer* C_1 -symmetrischer Konfigurationen ist.

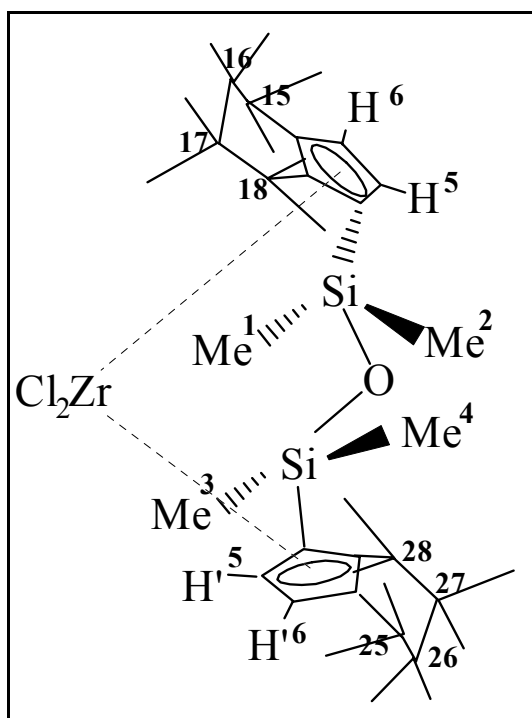


Abb. III-73: Proton-Lagen von **17**,
rac-[$\{O(Me_2SiC_9H_{10})_2\}ZrCl_2$]

Die Skizzierung der einzelnen Proton-Lagen von **17** (*rac*) bzw. deren Nummerierung ist Abb. III-73 aufgeführt.

Ein 1H -NMR-Übersichtsspektrum von **17** ist in Abb. III-74 wiedergegeben (siehe auch **Spektrenanhang - NMR VIb Sb-29**, S.213).

Als winziger Überrest einer partiell hydrierten Verbindung **15** (*rac*) - H^1 , H^2 bzw. H^1 , H^2 sind nicht mehr detektierbar - erkennen wir sehr kleine Signal-Peaks im Bereich der Aromaten bei 7.25 ppm ($2H$; H^3 , H^3) und 7.10 ppm ($2H$; H^4 , H^4) sowie den zugehörigen olefinischen Signalen bei 6.78 ppm ($2H$; H^5 , H^5) und 5.72 ppm ($2H$; H^6 , H^6).

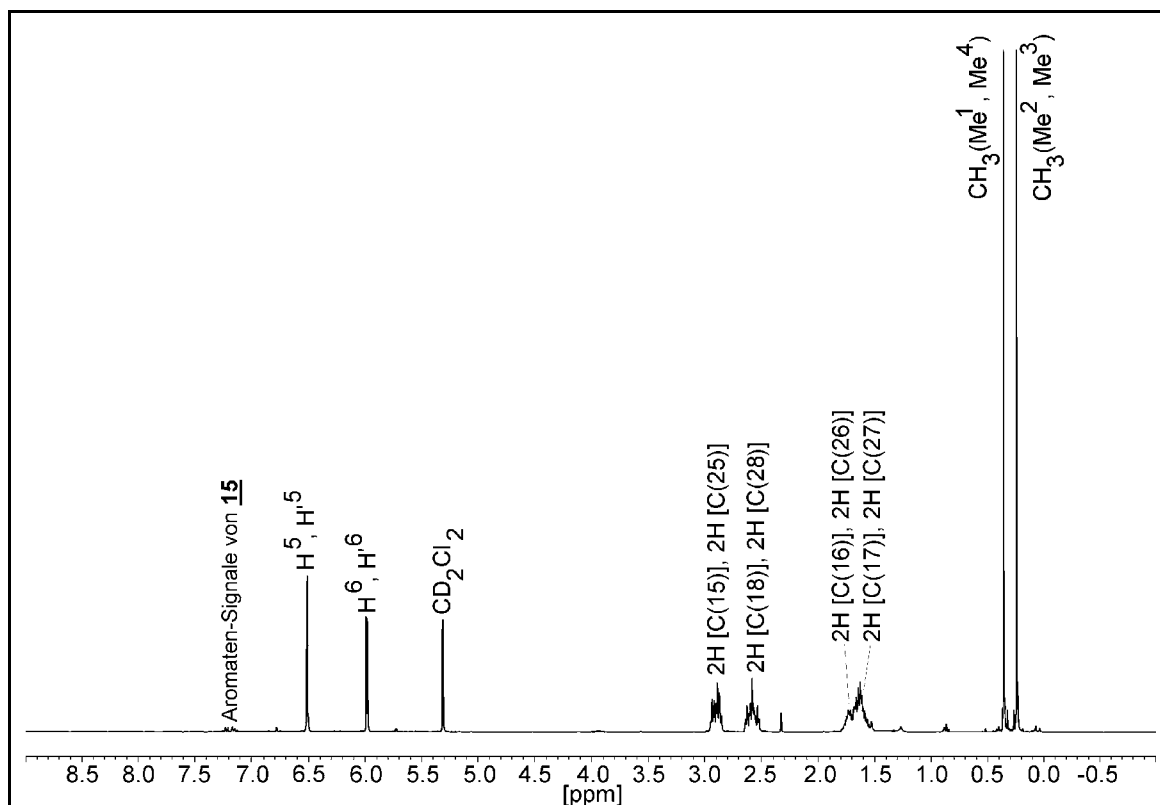


Abb. III-74: 1H -NMR-Spektrum von *rac*-[$\{O(Me_2SiC_9H_{10})_2\}ZrCl_2$] **17**
[200 MHz, CD_2Cl_2 , 9.00 bis -1.00 ppm]

Im ^1H -NMR-Spektrum von **17** (Abb. III-74) weisen die olefinischen Protonensignale zwei typische Dubletts bei 6.51 ppm (2H; H^5 , H^5) und 5.98 ppm (2H; H^6 , H^6) mit Kopplungskonstanten von jeweils $^3J_{\text{HH}} = 3.12$ Hz auf. Unter den Multipletts der Methylenprotonen bei 2.83 ppm - 2.98 ppm, bei 2.48 ppm - 2.67 ppm, 1.69 ppm - 1.82 ppm und 1.48 ppm - 1.69 ppm könnten sich *acht* verschiedene ^1H -NMR-Signale verbergen - wobei die Diastereotopie an den jeweiligen Kohlenstoffatomen aufgrund der fluktuierenden Verbindung **17** aufgehoben ist. Die in einem starren C_1 -symmetrischen Komplex **17** unterschiedlichen geminalen Protonensignale würden bei Fluktuation von **17** zu einem ^1H -NMR-gemittelten Signal zusammenfallen. Bei 0.35 (Me^1 , Me^4) ppm und 0.23 ppm (Me^2 , Me^3) sehen wir aus den bereits genannten Gründen ebenfalls nur den *halben Satz* von Methyl-Signalen im ^1H -NMR-Spektrum bezüglich der Signale, die wir theoretisch im ^1H -NMR-Spektrum erwarten würden.

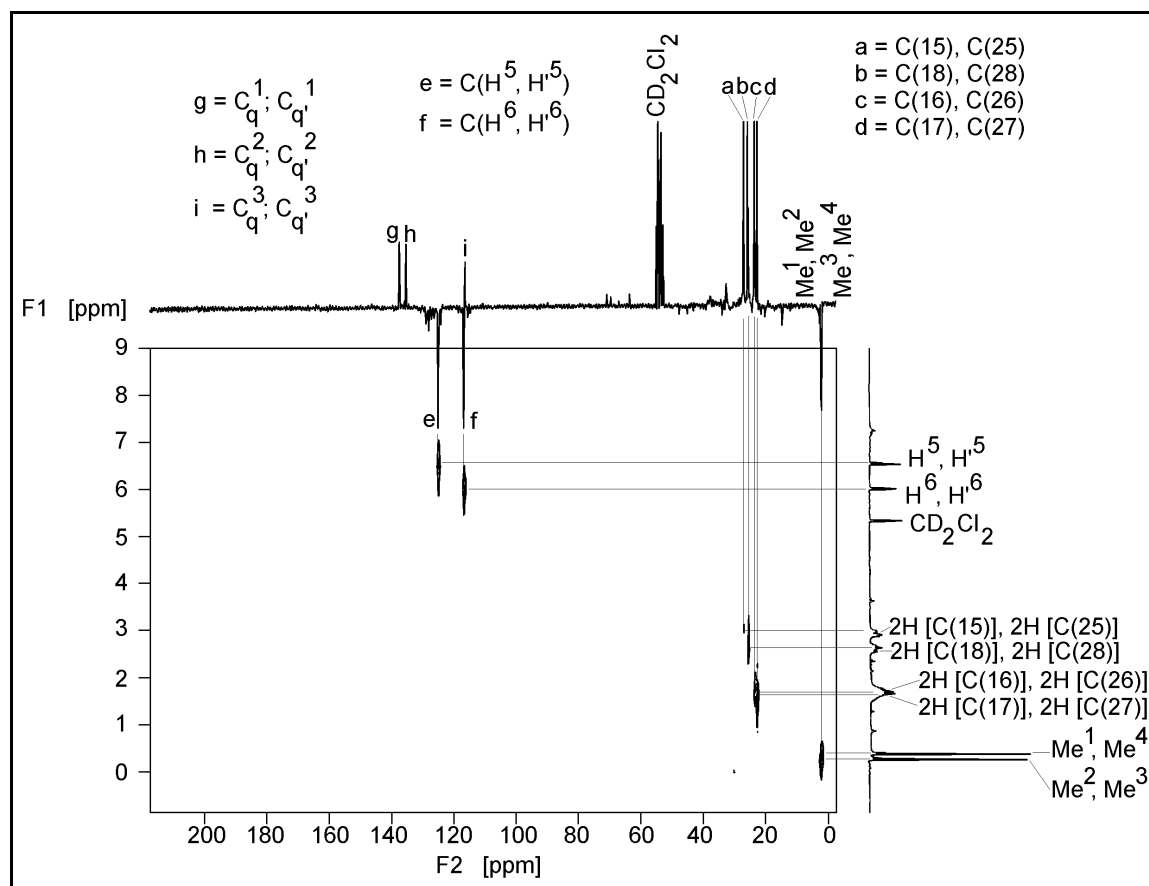


Abb. III-75: (C,H)-NMR-Korrelation (^{13}C - ^1H -COSY) des hydrierten Komplexes von *rac*- $[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_{10})_2\}_2\text{ZrCl}_2]$ **17** [200 MHz, CD_2Cl_2 , F1: 9.00 bis -1.00 ppm und F2: 220.0 bis 0.0 ppm]

In der (^{13}C - ^1H)-NMR-Korrelation des hydrierten (Tetrahydroindenyl) Präkatalysators *rac*- [$\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_{10})_2\}\text{ZrCl}_2$] (**17**) ist dem ^1H -NMR-Spektrum von **17** das ^{13}C -APT-NMR-Spektrum von **17** gegenübergestellt (Abb. III-75). Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt die *konformative Instabilität* von **17** (die bereits durch das ^1H -NMR-Spektrum experimentell belegt wurde):

wir finden nur *elf* verschiedene ^{13}C -NMR-Signale vor, den *halben Satz* von ^{13}C -NMR-Signalen, die wir für eine statisch C_1 -symmetrische Verbindung **17** (*rac*) erwarten würden.

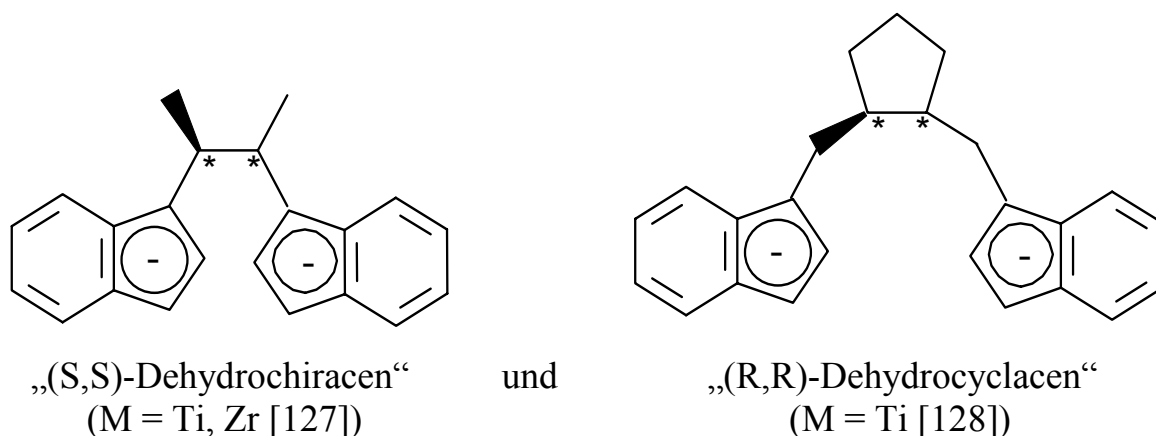
Die in Abb. III-75 dargestellte (^{13}C - ^1H)-NMR-Korrelation von **17** bestätigt auch alle Zuordnungen der einzelnen ^1H -Protonen- und ^{13}C -Kohlenstoff-Signale.

Die Auflistung aller relevanten ^1H - und ^{13}C -Signale von **17** (*rac*) ist in den Tabellen 21 und 22 auf der folgenden Seite zu finden.

IIIe Fluktuierende Zirconocenophane und NMR-Spektroskopie

8 ^1H - und ^{13}C -NMR-Tieftemperaturmessungen von **15** (*rac*) und **17** (*rac*)

Die ^1H -NMR-Spektren der 1992 von BOSNICH, RHEINGOLD et al. sehr genau untersuchten (CDCl_3 , 500 MHz) Metallocenophane mit den chiralen Liganden:



und daher mit jeweils vier chirogenen Zentren belegen, dass mit der nur zwei-atomigen $\text{C}^*\text{HMe-C}^*\text{HMe}$ -Brücke alle drei hier zu erwartenden Diastereomeren (von statisch stabiler C_2 -Symmetrie) auch in Lösung konfigurationsstabil sind [127].

Tabelle 21: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **17** (*rac*) (Lösungsmittel CD_2Cl_2 , 200 MHz)

Verbindung	δ (ppm) von $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanzfrequenzen von 17 (<i>rac</i>)
$[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_{10})_2\}\text{ZrCl}_2]$	C_6H_8 und C_5H_2 (Tetrahydro-Indenyl) CH_3 (Brücke)
(Racemat)	0.35 (s, 6H; Me^1 , Me^4), 0.23 (s, 6H; Me^2 , Me^3);
[Bezeichnung der H-Atome nach Abb. III-73, Seite 122]	6.51 (d, 2H; H^5 , H^6 mit $^3J_{\text{HH}} = 3.12$ Hz), 5.98 (d, 2H; H^5 , H^6 mit $^3J_{\text{HH}} = 3.12$ Hz), 2.83-2.98 [m, 4H; 2H (C15), 2H (C25)], 2.48-2.67 [m, 4H; 2H (C18), 2H (C28)], 1.69-1.82 [m, 4H; 2H (C16), 2H (C26)], 1.48-1.69 [m, 4H; 2H (C17), 2H (C27)];

Spuren eines partiell hydrierten

Komplexes **15**: 7.25 (2H; H^3 , H^3), 7.10 (2H; H^3 , H^3), 6.78 (2H; H^5 , H^5), 5.72 (2H; H^6 , H^6)
und 1.23-1.38 [m, 4H; 2H (C15), 2H (C25)], 0.84-0.93 [m, 4H; 2H (C15), 2H (C25)],

Tabelle 22: $^{13}\text{C-APT-NMR}$ -Daten der Verbindung **17** (*rac*) (Lösungsmittel CD_2Cl_2 , 200 MHz)

Verbindung	δ (ppm) von $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanzfrequenzen von 17 (<i>rac</i>)
$[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_{10})_2\}\text{ZrCl}_2]$	C_6H_8 , C_5H_2 (Tetrahydro-Indenyl) und CH_3 (Brücke)
(Racemat)	137.2 (2C; C_q^1 , C_q^1), 135.4 (2C; C_q^2 , C_q^2), 116.3 (2C; C_q^3 , C_q^3); 124.8 (2C; C-H^5 , C-H^5), 116.7 (2C; C-H^6 , C-H^6);
[Bezeichnung der C-, H-Atome nach Abb. III-73, Seite 122]	27.0 [2C; C(15), C(25)], 25.5 [2C; C(18), C(28)], 23.4 [2C; C(16), C(26)], 22.7 [2C; C(17), C(27)]; 2.16 (2C; C-Me^1 , C-Me^4), 1.80 (2C; C-Me^2 , C-Me^3).

Für das entsprechende Diastereomerenpaar mit $M = \text{Ti}$ und (R,R)-Dehydrocyclacen (vieratomige Brücke, C_1 -Symmetrie!) sowie nur (R,R)- bzw. (S,S)-konfigurierten, planar-chiralen Zentren erhielten die Autoren allerdings ein so signalarmes ^1H -Hochauflösungs-NMR-Spektrum [128], dass hier weder das Vorliegen zweier verschiedener noch einer einzigen, konfigurativen stabilen Spezies anzunehmen ist. Messungen bis $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ergaben jedoch keine Hinweise auf eine (auf der NMR-Zeitskala) schnelle intramolekulare Isomerisierung (unter „Äquilibrierung“ der zwei grundsätzlich nicht äquivalenten Indenyl- bzw. Tetrahydro-Indenylsysteme).

Das von BRINTZINGER 1985 veröffentlichte „klassische“ Präkatalysator-Komplex-System $rac\text{-}[\{(\text{CH}_2)_2(\text{C}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$ [81], dessen hohe katalytische Aktivität in der Ziegler-Natta-Katalyse bereits zu einem spektakulären Durchbruch verholfen hat [81, 82], wurde erst *10 Jahre später* von zwei italienischen Forscherteams, PIEMONTESE und SIRONI [126], durch Erhalt der entsprechenden Molekülstrukturen der racemischen als auch der *meso*-Form vollständig aufgeklärt. Durch umfangreiche NMR-spektroskopische Studien gelang ihnen *erstmalig*, die *konformative Instabilität* von $rac\text{-}[\{(\text{CH}_2)_2(\text{C}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$ [81] detailliert und umfassend zu belegen [126].

Das bei *RT* aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum des in der vorliegenden Arbeit mit besonderem Interesse verfolgten *Siloxan-verbrückten* Komplexes, $rac\text{-}[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$ (**15**) besteht aus zwei Teilspektren zweier sich nicht ineinander umwandelnden, „virtuell“ C_2 -symmetrischen Spezies (*Abb. III-58*, S. 104 und *Abb. III-60*, S. 106). Erst durch Umkristallisation (*n*-Hexan) lässt sich die stets stärker vertretene Komponente (*rac*-Form) auf 100 % anreichern (**Schema 8**, S.100). Katalytische Hydrierung führte zu nur einer isomeren Form von **17**, $rac\text{-}[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_{10})_2\}\text{ZrCl}_2]$; WANG et al. fanden dagegen röntgenographisch die entsprechende *meso*-Form [109]. Auch das bei *RT* aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum von **17** entspricht wieder nicht der Erwartung für eine *konfigurationsstabile rac*-Form.

Die von $rac\text{-}[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$ (**15**) und $rac\text{-}[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_{10})_2\}\text{ZrCl}_2]$ (**17**) bei *RT* aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren liefern eindeutig Hinweise dahingehend, dass *in Lösung* im Fall beider Zirconocenophane *keine starre* Verbindung mit C_1 -Symmetrie vorhanden sein kann, sondern eine außerordentlich

hohe konfigurable Beweglichkeit (bezogen auf die NMR-Zeitskala) vorliegen muss, die dazu führt, dass die gemessenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale sowohl von *rac*-[O(Me₂SiC₉H₆)₂]-ZrCl₂] (**15**) als auch *rac*-[O(Me₂SiC₉H₁₀)₂]-ZrCl₂] (**17**) im Spektrum eine Mittelung zweier verschiedener statischer C₁-symmetrischer Konfigurationen (die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten könnten) darstellen [vergl. 99].

Einen eindeutigen Beleg für die *konformative Instabilität* von **15** und **17** bei RT in Lösung liefern uns die von **15** und **17** aufgenommenen ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Tiefemperatur-Spektren (Abb. III-76 bis Abb. III-82): Diese variieren eindeutig mit der Temperatur. Bei -70 °C hat sich das ^1H -NMR-Spektrum von **15** signifikant verändert (Abb. III-76 und III-77), während im Fall von **17** nur unwesentliche Unterschiede vorliegen (Abb. III-78, III-79 und III-80). Demgegenüber ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von **17** nicht mehr identisch mit dem Raumtemperatur-Spektrum (Abb. III-81 und III-82); für eine ^{13}C -NMR-Tiefemperaturstudie erwies sich Komplex **15** allerdings als zu schlecht löslich.

Bei *quantitativer* Betrachtung ist die *Veränderung der Halbwertsbreite* Δ eines ^1H -NMR-Resonanzsignals eine aussagekräftige Größe beim Signalvergleich von ^1H -NMR-Spektren, die mit der Temperatur variieren. Aus der quantitativen klassischen Behandlung des Resonanzvorganges kann abgeleitet werden, dass die *Halbwertsbreite* Δ umgekehrt proportional zur transversalen Relaxationszeit T_2 ist: $\Delta \sim 1/T_2$ [117a].

Da eine Fehlerquelle zur Signalverbreiterung und damit zur Veränderung der Halbwertsbreite Δ die Zunahme der Viskosität der Lösung bei starker Erniedrigung der Temperatur ist, wird die Veränderung der Halbwertsbreite im Folgenden zwar in Zahlen angegeben, aber nur qualitativ betrachtet. Weitere Unsicherheiten bringt die Extrapolation von ausgedehnten, sehr unregelmäßigen Multiplett-Signalen, wie sie in Verbindung **17** zahlreich vorkommen, zu einem einzelnen Resonanzsignal oder zu mehreren einzelnen Resonanzsignalen mit sich.

Im Bereich der olefinischen und aromatischen Protonen von **15** lassen sich in Abb. III-76 sehr gut mehrere Signalverbreiterungen identifizieren, allerdings *nur an drei ausgesuchten Protonenlagen* eines Indenylringes: H¹ bzw. H¹¹ (7.86 ppm), H⁶ bzw. H⁶ (6.03 ppm) und H⁵ bzw. H⁵ (6.69 ppm), wobei sich die Protonenlagen auf das bei Raumtemperatur erstellte ^1H -NMR-Spektrum beziehen, die Bezeich-

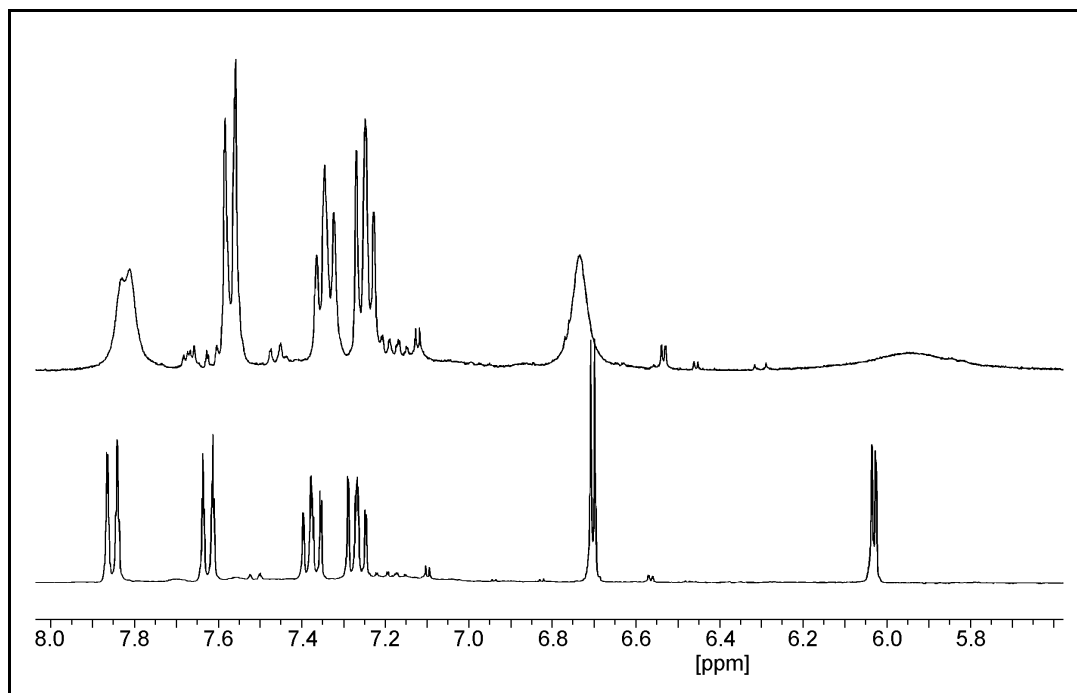


Abb. III-76: Tief- und Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrum von *rac*-[O(Me₂SiC₉H₇)₂]-ZrCl₂ **15**, oben 185 K-, unten 287 K-Aufnahme [360 MHz, CD₂Cl₂, 8.00 bis 5.60 ppm]

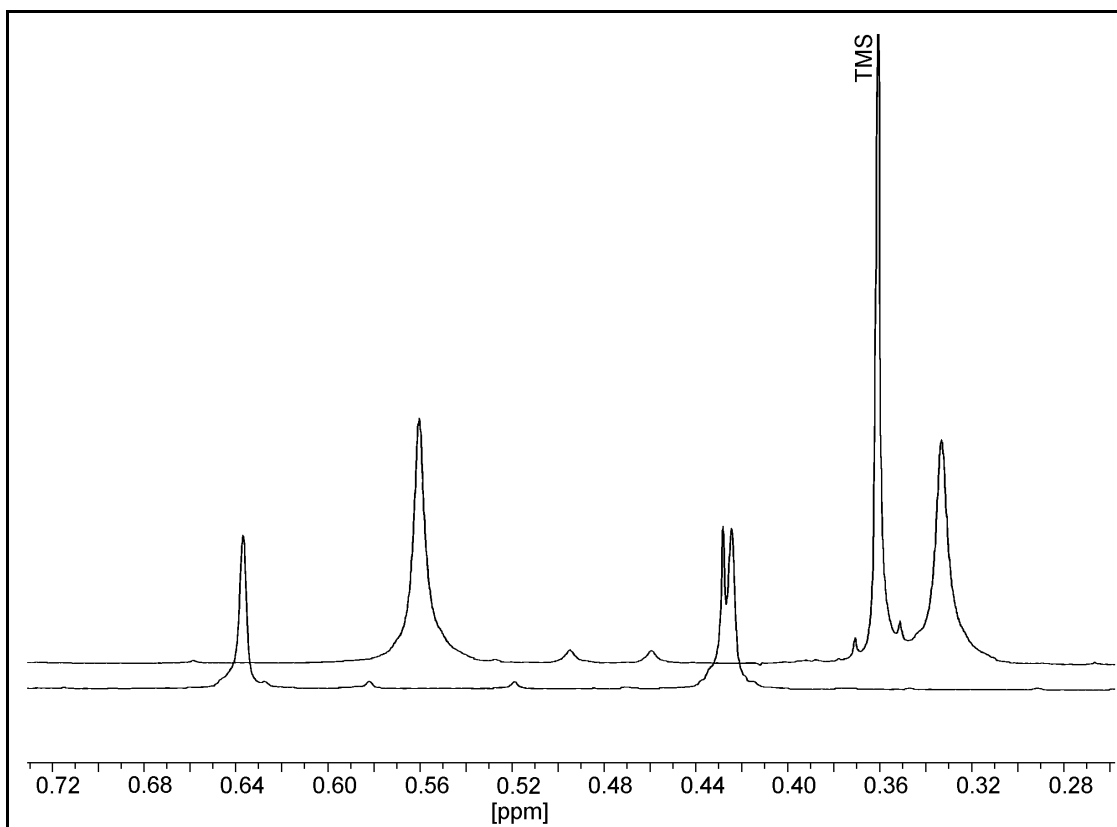


Abb. III-77: Tief- und Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrum von *rac*-[O(Me₂SiC₉H₇)₂]-ZrCl₂ **15**, oben 185 K-, unten 287 K-Aufnahme [360 MHz, CD₂Cl₂, 0.72 bis 0.27 ppm]

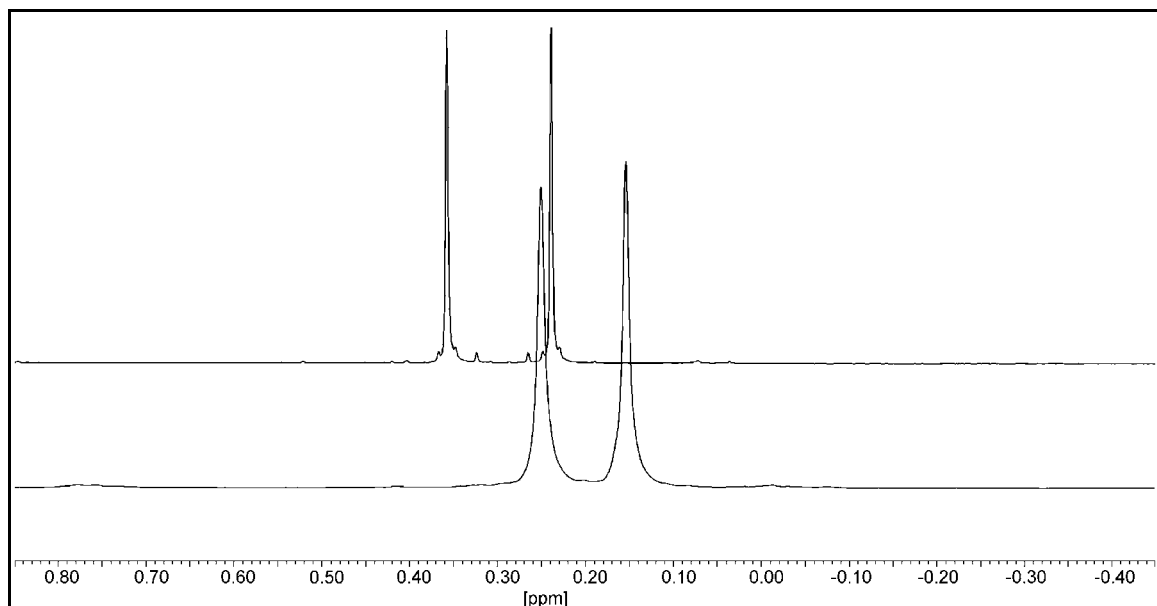


Abb. III-78: Raum- und Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum von $\text{rac-}[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_{10})_2\}_2\text{-ZrCl}_2]$ **17**, oben 292 K-, unten 185 K-Aufnahme [360 MHz, CD_2Cl_2 , 0.72 bis 0.27 ppm]

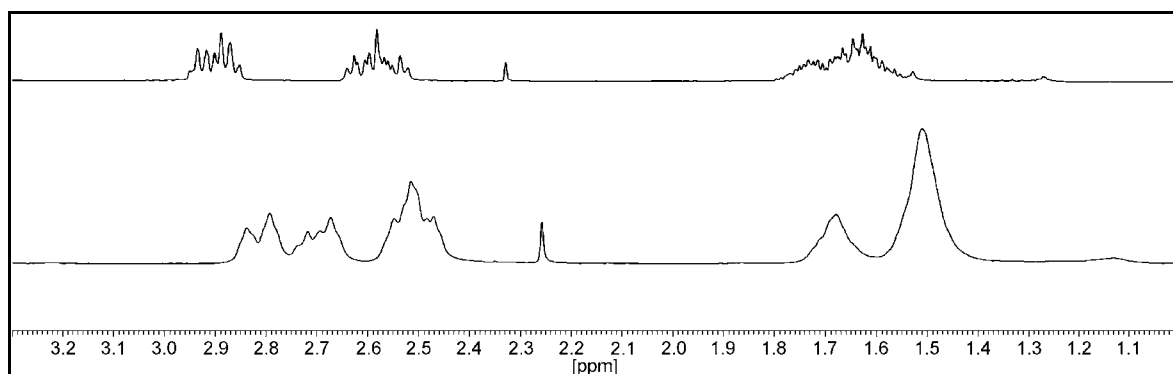


Abb. III-79: Raum- und Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum von $\text{rac-}[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_{10})_2\}_2\text{-ZrCl}_2]$ **17**, oben 292 K-, unten 185 K-Aufnahme [360 MHz, CD_2Cl_2 , 3.30 bis 1.00 ppm]

nung der H-Atome nach Abb. III-61, Seite 107, erfolgt. Bei H^1 (H^1) und H^5 (H^5) von **15** (Abb. III-76) findet eine starke Signalverbreiterung mit einer enormen Vergrößerung der Halbwertsbreite Δ um den Faktor 6 bzw. 5 statt. Für das Signal von H^6 (H^6) deutet sich ein Erreichen der Koaleszenztemperatur T_c an, was sich durch eine gewaltige Signalverbreiterung (Halbwertsbreite Δ : Faktor 10) im ^1H -NMR-Spektrum bemerkbar macht. Die restlichen aromatischen Protonen von **15** zeigen im gesamten Temperaturbereich kaum merkliche Veränderungen ihrer Halbwertsbreite, was gleichfalls auf die beiden Signale der Methylprotonen von

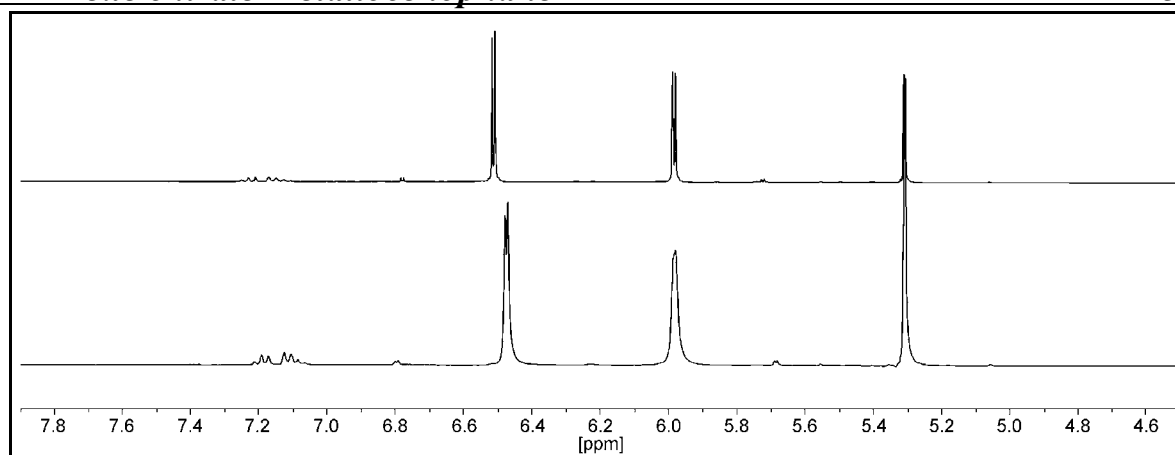


Abb. III-80: Raum- und Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektrum von *rac*-[$\{O(Me_2SiC_9H_{10})_2\}-ZrCl_2$] **17**, oben 292 K-, unten 185 K- Aufnahme [360 MHz, CD_2Cl_2 , 7.90 bis 4.50 ppm]

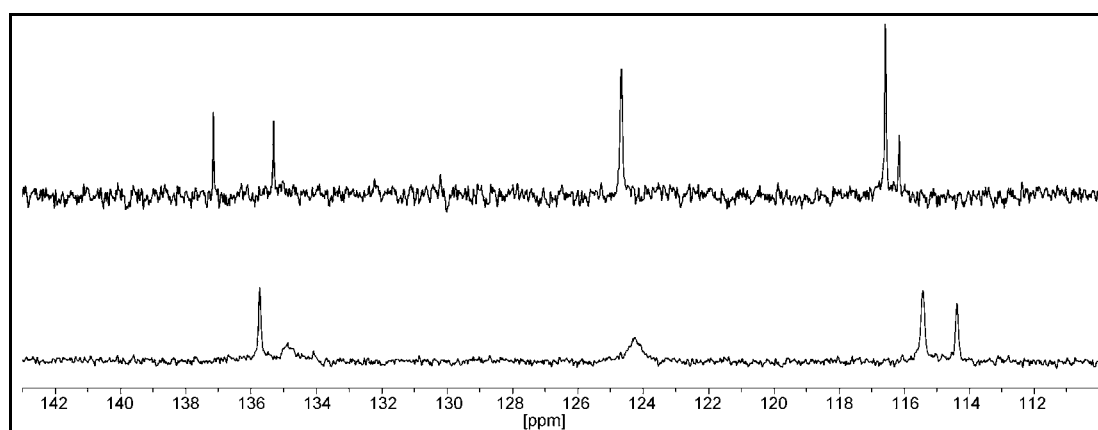


Abb. III-81: Raum- und Tieftemperatur-¹³C-NMR-Spektrum von *rac*-[$\{O(Me_2SiC_9H_{10})_2\}-ZrCl_2$] **17**, oben 298 K-, unten 195 K- Aufnahme [360 MHz, CD_2Cl_2 , 143.0 bis 110.0 ppm]

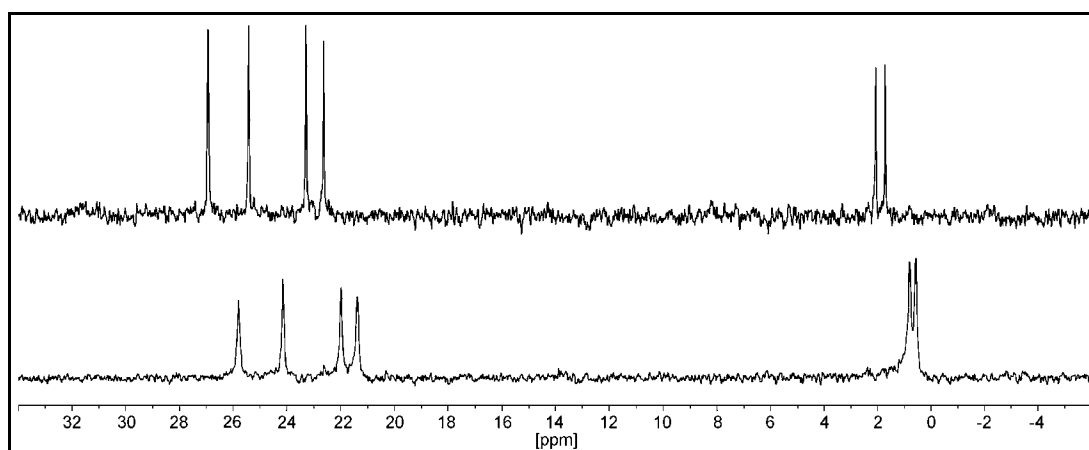


Abb. III-82: Raum- und Tieftemperatur-¹³C-NMR-Spektrum von *rac*-[$\{O(Me_2SiC_9H_{10})_2\}-ZrCl_2$] **17**, oben 298 K-, unten 195 K- Aufnahme [360 MHz, CD_2Cl_2 , 34.0 bis -6.0 ppm]

15 zutrifft (*Abb. III-77*). Im Tieftemperaturspektrum von **15** ($-88^{\circ}\text{C} / 185\text{ K}$) tritt im Gebiet der Methylsignale der TMS-Peak in Erscheinung, da er mit sinkender Temperatur nach tieferem Feld hin verschoben wird (*Abb. III-77*); er fungiert in der Messung als „quasi“-externer Standard, da streng auf den Peak der deuterierten Lösungsmittelsignale (Lock-Signal, „quasi“-interner Standard) bezogen wurde.

Würde man zur Bewertung der Fluktuation des Komplexes **17** nur sein ^1H -NMR-Tieftemperatur-Spektrum zurate ziehen, käme man zu dem Schluss, dass im Vergleich zum Metallocenophan **15** sein hydriertes Analogon **17** *keine wesentlich großen* Veränderungen in der Halbwertsbreite Δ aufweist (*Abb. III-78, Abb. III-79*). Am auffälligsten treten noch die Methylenprotonen in Erscheinung:

2H (C15), 2 H (C25), deren Multiplett sich bei RT bei 2.83 ppm - 2.98 ppm detektieren lässt (Zunahme der Halbwertsbreite Δ um den Faktor 2.4); 2H (C18), 2H (C28), Multiplett bei 2.48 ppm - 2.67 ppm (RT) (keine Zunahme der Halbwertsbreite Δ); 2H (C16), 2 H (C26), Multiplett bei 1.69 ppm - 1.82 ppm (RT) (Zunahme der Halbwertsbreite Δ um den Faktor 1.3) und 2H (C17), 2 H (C27), Multiplett bei 1.48 ppm - 1.69 ppm (RT) (Zunahme der Halbwertsbreite Δ um den Faktor 1.5) (alle Methylenprotonen: *Abb. III-79*; vergleiche auch **Tabelle 21** und **22**, Seite 125 und *Abb. III-73* und *Abb. III-74*, Seite 122 sowie *Abb. III-72*, Seite 121).

Obwohl sich weder Koaleszenz noch starke Verbreiterungen der Halbwertsbreite Δ der Resonanzsignale im ^1H -NMR-Spektrum von **17** beobachten lässt, wird bezüglich des Multipletts von 2H (C15) bzw. 2H (C25) ein Art Aufspaltung in *vier* Multipletts (die sich zum Teil überdecken) beobachtet ($-88^{\circ}\text{C} / 185\text{ K}$):

- m, 2.88 - 2.81 ppm (H_e an C15)
- m, 2.81 - 2.75 ppm (H_a an C15)
- m, 2.74 - 2.70 ppm (H_e an C25)
- m, 2.70 - 2.61 ppm (H_a an C25)

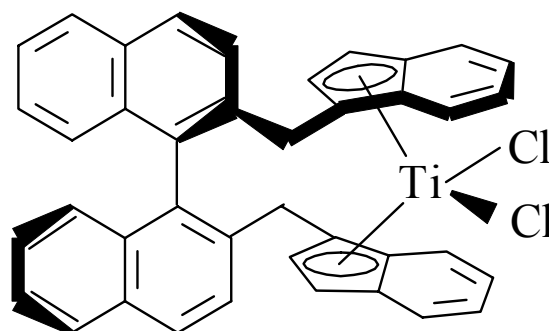
Diese *vier* Signallagen sind exakt die Anzahl von Signalpeaks, wie wir sie im ^1H -NMR-Spektrum von **17** für ein stereorigides C_1 -symmetrisches *ansa*-Zirconocen erwarten würden! Bei diesen C-Atomen C15 und C25 handelt es sich übrigens um die gleichen Kohlenstoff-Atomlagen im Tetrahydroindenyl- bzw. Indenylgerüst, die auch bei **15** eine besonders starke Zunahme der Halbwertsbreite Δ von H^1 (H^1) erkennen lassen. Das ^1H -NMR-Tieftemperatur-Spektrum von **17** zeigt

vielleicht erst auf den zweiten Blick einen Befund, der sich mit den Ergebnissen des ^1H -NMR-Tieftemperatur-Spektrum von **15** deckt. Die ^{13}C -NMR-Tieftemperatur-Messung von **17** (Abb. III-81, Abb. III-82) ergab trotz des Erreichens von „nur“ 195 K (-78°C) ein sehr aufschlussreiches Resultat:

Annähernde Koaleszenz lässt sich im Fall zweier Signallagen der Kohlenstoffatome eines Tetrahydroindenylgerüsts beobachten: am quartären C-Atom C_q^2 (C_q^2), das zwischen C-15 und C-H⁶ (C-25 und C-H⁶) liegt, und am olefinischen C-Atom C-H⁵ (C-H⁵) mit den im ^{13}C -NMR-Spektrum bei RT gemessenen jeweiligen Signallagen 134.5 ppm und 124.8 ppm. Dieses Ergebnis stimmt größtenteils mit dem des ^1H -NMR-Tieftemperatur-Spektrums von **17** überein. Da die Löslichkeit von **17** in CD_2Cl_2 sehr begrenzt ist, konnte nicht wie bei den beiden vorangegangenen ^1H -NMR-Tieftemperatur-Messungen bis zur Temperatur von 185 K (-88°C) vorgedrungen werden; auf das Auftreten weiterer, noch erwarteter Koaleszenzen musste deshalb verzichtet werden.

Zusammenfassend lässt sich diagnostizieren, dass durch ausführliche NMR-spektroskopische Begleituntersuchungen (^1H -, ^{13}C -Tieftemperatur-, COSY 90- ^1H - ^{13}C -, ^{13}C -APT-NMR-Spektrum etc.) im Fall von **17** sich zuerst die ^{13}C -NMR-Resonanzen der Ring-C-Atome C12, C14 und C15 (C23, C24 und C25) verändern. Entsprechend sind die „sensibelsten“ ^1H -NMR-Resonanzen von **15** den Atomen von H (C12), H (C13) und H (C15) [H (C22), H (C23) und H (25)] zuzuordnen. Unsere Beobachtungen belegen, dass **15** und **17** in Lösung bei RT nicht als konfigurationsstabile Moleküle vorliegen. Für die Aufklärung des zugrundeliegenden Isomerisierungs-Mechanismus ist das in dieser Arbeit vorerst zugängliche NMR-Datenmaterial allerdings noch zu unvollständig.

Bekannt ist, dass es im Fall des nebenstehend wiedergegebenen Komplexes gelungen ist (sechsatomige Brücke!) [129], das bei 70°C noch für ein (pseudo)- C_2 -System typische ^1H -NMR-Spektrum (20°C : signifikante Signalverbreiterung; 10°C : Koaleszenz) bei -70°C wieder in ein für zwei verschiedene Diastereomere von C_1 -Symmetrie [130] charakteristisches Spektrum zu überführen [131].



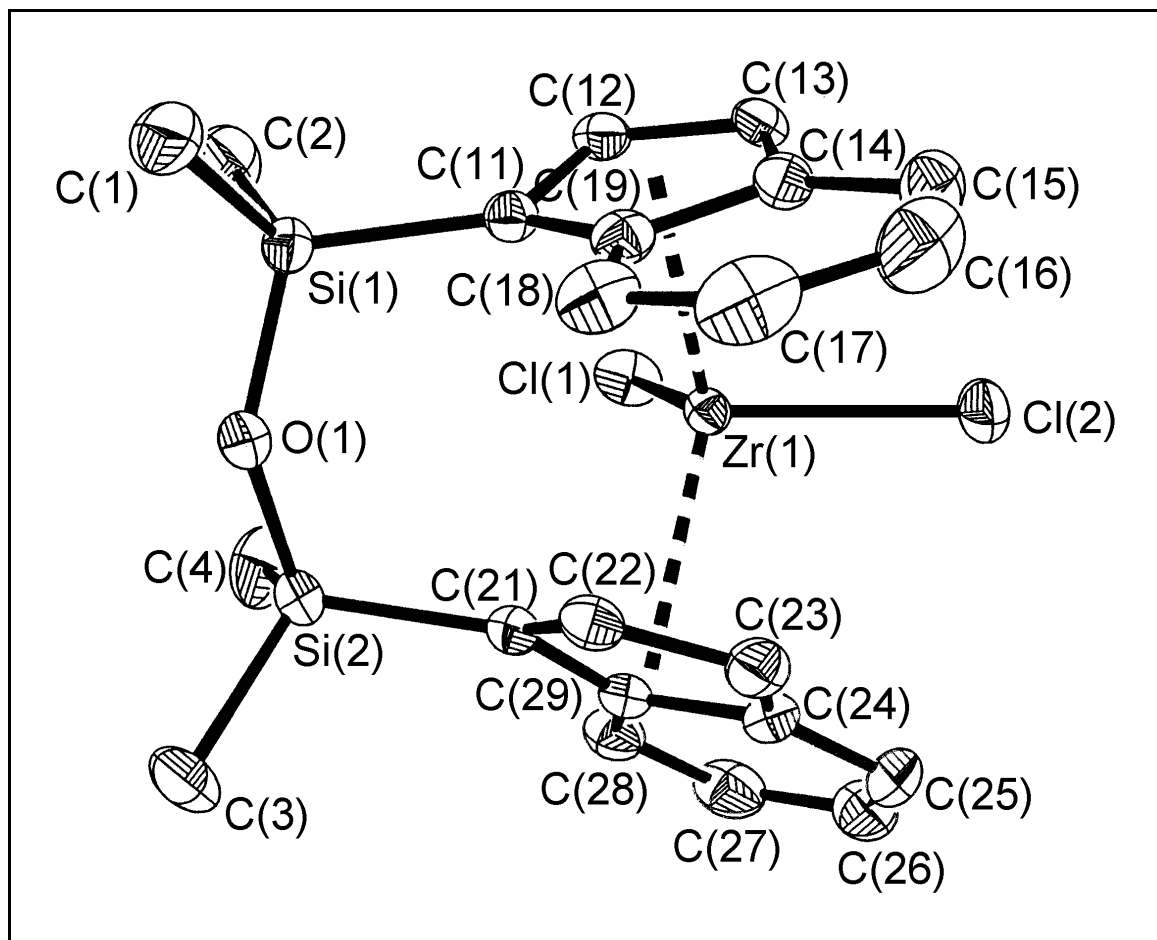
III f Röntgenographischer Vergleich der Zirconocenophane 15 und 17

Abb. III-83: ORTEP-Plot der röntgenographischen Kristallstruktur des (R,R)-Enantiomers von $rac\text{-}[\{O(\text{Me}_2\text{SiC}_6\text{H}_5)_2\}\text{ZrCl}_2]$ 15 mit 30 % der thermischen Ellipsoide (293K), von C11-Si1-Si2-C21 aufgespannte Ebene nahezu in der Papierebene liegend

Die röntgenographische Kristallstrukturanalyse der von 15 und 17 gewonnenen zitronengelben bzw. hellgelben Kristallnadeln bestätigt das Vorhandensein nur einer racemischen Komponente $rac\text{-}\underline{15}$ bzw. $rac\text{-}\underline{17}$. Für beide Verbindungen wird von vornherein das sterisch begünstigte Racemat erwartet [106]. Grundlegend wichtige Daten der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse mit ausgewählten Abständen und Winkeln sind für $rac\text{-}\underline{15}$ in **Tabelle 23** und **25** und für $rac\text{-}\underline{17}$ in **Tabelle 24** und **26** wiedergegeben. *Abb. III-65* (S. 110) und *Abb. III-83* sowie *Abb. III-72* (S. 121) und *Abb. III-84* zeigen ähnliche Betrachtungsweisen jeweils zweier alternativer Ansichten der Molekülstruktur eines (R,R)-Enantiomers von $rac\text{-}\underline{15}$ und eines (R,R)-Enantiomers von $rac\text{-}\underline{17}$.

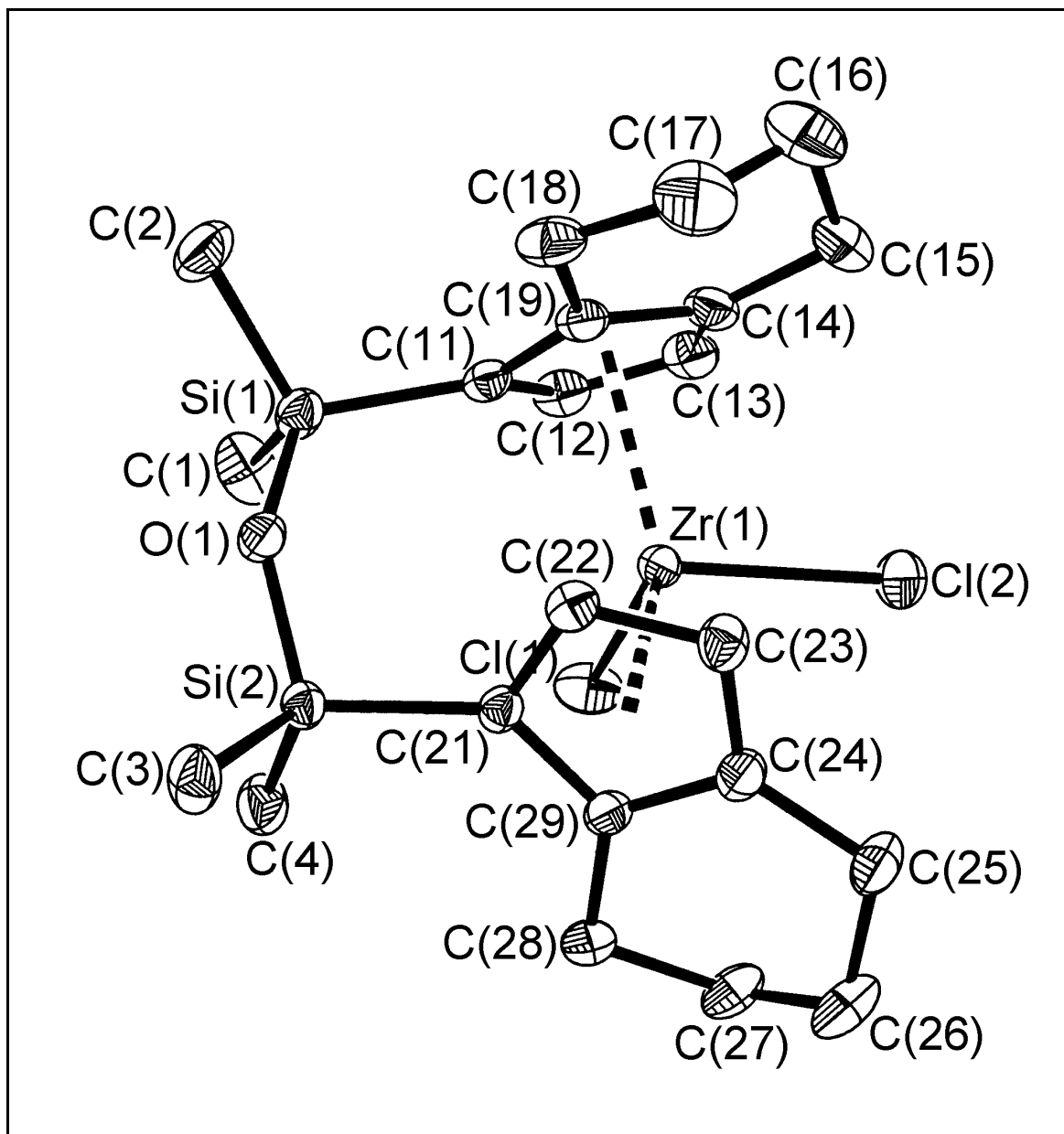


Abb. III-84: ORTEP-Plot der röntgenographischen Kristallstruktur des (R,R)-Enantiomers von *rac*-[$\{O(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_{10})_2\}\text{ZrCl}_2$] **17** mit 30 % der thermischen Ellipsoide (293K), von C11-Si1-Si2-C21 aufgespannte Ebene nahezu in der Papierebene liegend

Wie erwartet ist die Struktur von *rac*-**15** sehr ähnlich der des Zirconocenophans [$\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2$] **20** [132] und bei Betrachtung der Lage des Ringverbrückenden Fragments $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}$ der von [$\{O(\text{Me}_2\text{SiC}_5\text{H}_3^t\text{Bu})_2\}\text{ZrCl}_2$] **21** [106]. In diesen Verbindungen ist die Linie, die das Zr-Atom mit dem Schwerpunkt seiner zwei Cl-Atome verbinden würde, nicht mehr eine C_2 -Achse. Folglich besitzt das Molekül je vier kristallographisch und strukturell nicht-äquivalente

Tabelle 23: Ausgewählte Abstände (bindende und nichtbindende) und Winkel in *rac*-[O(Me₂SiC₉H₆)₂ZrCl₂] **15**

Abstände	[pm]	Winkel	[°]
Zr(1)-Cl(1)	242.2 (9)	Cl(1)-Zr(1)-Cl(2)	98.9 (4)
Zr(1)-Cl(2)	244.1 (10)	Cent(1)-Zr(1)-Cent(2)	130.9 (3)
Zr(1)-C(11)	251.5 (3)	Cent(1)-C(11)-Si(1)	5.3 (15)
Zr(1)-C(21)	251.9 (3)	Cent(2)-C(21)-Si(2)	6.0 (15)
Zr(1)-C(13)	249.8 (3)	Si(1)-O(1)-Si(2)	137.9 (13)
Zr(1)-C(23)	250.9 (3)	plane(1) . . . plane(2)	52.1 (17)
Zr(1)-C(14)	258.9 (3)		
Zr(1)-C(24)	265.3 (3)		
Zr(1)-C(19)	261.9 (3)		
Zr(1)-C(29)	265.9 (3)		
C(11)-C(12)	142.7 (4)		
C(21)-C(22)	142.9 (4)		
C(11)-C(19)	145.7 (4)		
C(21)-C(29)	145.3 (4)		
C(15)-C(16)	134.9 (6)		
C(25)-C(26)	136.0 (6)		
C(17)-C(18)	137.3 (5)		
C(27)-C(28)	136.4 (4)		
Si(1)-O(1)	164.7 (2)		
Si(2)-O(1)	165.0 (2)		
Si(1)-C(11)	187.3 (3)		
Si(2)-C(21)	186.8 (3)		
Cl(1) . . . O(1)	462.6 (18)		
Cl(2) . . . O(1)	643.8 (2)		
Zr(1) . . . O(1)	401.0 (15)		
Cent(1), Zr(1)	12.9 (Ring-Slippage)		
Cent(2), Zr(1)	21.5 (Ring-Slippage)		

Tabelle 24: Ausgewählte Abstände (bindende und nichtbindende) und Winkel in *rac*-[O(Me₂SiC₉H₁₀)₂ZrCl₂] **17**

Abstände	[pm]	Winkel	[°]
Zr(1)-Cl(1)	243.9 (10)	Cl(1)-Zr(1)-Cl(2)	97.1 (4)
Zr(1)-Cl(2)	244.2 (10)	Cent(1)-Zr(1)-Cent(2)	132.3 (6)
Zr(1)-C(11)	250.7 (3)	Cent(1)-C(11)-Si(1)	3.1 (17)
Zr(1)-C(21)	250.0 (3)	Cent(2)-C(21)-Si(2)	5.5 (17)
Zr(1)-C(13)	251.3 (3)	Si(1)-O(1)-Si(2)	138.9 (15)
Zr(1)-C(23)	251.6 (3)	plane(1) . . . plane(2)	52.1 (17)
Zr(1)-C(14)	256.0 (3)		
Zr(1)-C(24)	264.6 (3)		
Zr(1)-C(19)	257.3 (3)		
Zr(1)-C(29)	263.0 (3)		
C(11)-C(12)	143.7 (4)		
C(21)-C(22)	142.4 (4)		
C(11)-C(19)	143.8 (5)		
C(21)-C(29)	144.7 (4)		
C(15)-C(16)	153.0 (7)		
C(25)-C(26)	149.5 (12)		
C(17)-C(18)	151.0 (7)		
C(27)-C(28)	158.0 (9)		
Si(1)-O(1)	164.7 (2)		
Si(2)-O(1)	164.2 (2)		
Si(1)-C(11)	187.6 (3)		
Si(2)-C(21)	187.1 (3)		
Cl(1) . . . O(1)	458.9 (3)		
Cl(2) . . . O(1)	637.0 (3)		
Zr(1) . . . O(1)	393.8 (3)		
Cent(1), Zr(1)	8.7 (Ring-Slippage)		
Cent(2), Zr(1)	22.2 (Ring-Slippage)		

Tabelle 25: Kristallographische Daten von *rac*-[O(Me₂SiC₉H₆)₂]ZrCl₂ 15

CSD-Nr.	CSD-404391
Summenformel	C ₂₂ H ₂₄ Cl ₂ OSi ₂ Zr
Molmasse [g/mol]	522.71
Gittertyp	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ / c
Zellparameter a [pm]	1278.2 (4)
Zellparameter b [pm]	1196.2 (4)
Zellparameter c [pm]	1567.8 (6)
Zellvolumen [pm ³]	2354.8 (14)
Formeleinheit pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.474
Messtemperatur [K]	293
F(000)	1064
linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.711 (Mo-K α)
2 Θ Messbereich	4.70° bis 50.10°
Zahl der gemessenen Reflexe	6437
Zahl der signifikanten Reflexe	4172
verfeinerte Parameter	281
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0314 wR ₂ = 0.0771
R-Wert (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0397 wR ₂ = 0.0821
Gewichtung	$[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0482P)^2]^{-1}$ P = $[(F_o)^2 + 2(F_c)^2] / 3$
Goodness-of-Fit	1.107
Farbe des Kristalls	zitronengelbe Nadeln
Programm	SHELXL-93 SHELXS-86
Röntgen-Diffraktometer	Syntex P2 ₁

Methyl-Gruppen und Cyclopentadienyl-CH-Fragmente mit acht verschiedenen CH-Fragmenten der zwei Benzogruppen. Mit dem einzigen Unterschied, dass nun sechzehn verschiedene aliphatische Tetrahydroindenyl-Protonen vorliegen, kann diese Betrachtung voll auf den hydrierten Komplex *rac*-**17** übertragen werden.

Tabelle 26: Kristallographische Daten von *rac*-[O(Me₂SiC₉H₁₀)₂]ZrCl₂ **17**

CSD-Nr.	CSD-407679
Summenformel	C ₂₂ H ₃₂ Cl ₂ OSi ₂ Zr
Molmasse [g/mol]	530.77
Gittertyp	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ / n
Zellparameter a [pm]	1101.3 (2)
Zellparameter b [pm]	1395.6 (2)
Zellparameter c [pm]	1618.2 (4)
Zellvolumen [pm ³]	2438.0 (8)
Formeleinheit pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.446
Messtemperatur [K]	293 (2)
F(000)	1096
linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.711 (Mo-K α)
2 Θ Messbereich	3.88° bis 60.12°
Zahl der gemessenen Reflexe	9375
Zahl der signifikanten Reflexe	7151
verfeinerte Parameter	278
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0514 wR ₂ = 0.1029
R-Wert (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0791 wR ₂ = 0.1154
Gewichtung	$[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0375P)^2]^{-1}$ P = $[(F_o)^2 + 2(F_c)^2] / 3$
Goodness-of-Fit	1.126
Farbe des Kristalls	hell-gelbe Nadeln
Programm	SHELXL-93 SHELXS-86
Röntgen-Diffraktometer	Syntex P2 ₁

Interessanterweise spiegeln die ¹H-NMR-Spektren von **15**, **17**, **20** [132] und **21** jedoch pseudo-C₂-Symmetrie wider.

Wie in der Struktur von **21** variieren die Zr-C Bindungsabstände auch von *rac*-**15** und *rac*-**17** merklich. Aufgrund der Tatsache, dass bei *rac*-**15** der Bindungs-

abstand vom Zr-Atom zu den vom fünf- und sechsgliedrigen Ringsystem gemeinsam zugehörigen C-Atomen (265.9 bis 258.9 ppm) größer ist als zu den jeweils drei C-Atomen C11, C12, C13 und C21, C22, C23 (251.9 bis 248.5 ppm), kann die Koordination des Zirconiums an die beiden Cyclopentadienylringe teilweise als allylisch betrachtet werden. Dieser Effekt wiederholt sich im Fall von *rac*-**17** analog mit Bindungsabständen vom Zr-Atom zu den beiden Ringsystemen gemeinsamen C-Atomen von 264.6 bis 256.0 pm gegenüber den größeren Bindungsabständen vom Zr-Atom zu den jeweils drei quasi-allylischen C-Atomen C11, C12, C13 und C21, C22, C23 mit 251.6 bis 250.0 pm. Tatsächlich sind bei *rac*-**15** die C-C-Bindungen, die die allylartigen C₃-Einheiten mit den C₆-Einheiten verbinden im Durchschnitt die längsten (144.1 pm) während zwei C-C-Bindungen innerhalb jeder Benzogruppe (C15-C16, C17-C18, C25-C26 und C27-C28) als kürzeste hervortreten (Durchschnitt 136.1 pm).

Der sogenannte Öffnungswinkel zwischen den beiden fünfgliedrigen Ringen, der von entscheidender Bedeutung für die katalytische Aktivität eines Präkatalysators ist [104, 132], beträgt bei beiden Komplexen *rac*-**15** und *rac*-**17** 52.1° (17) und ist somit kleiner als für **20** (54° [132]) bzw. **21** (52.6° (3) [106]).

Von den weltweit fast gleichzeitig veröffentlichten Arbeiten über Tetramethyldisiloxan-verbrückten Bis(indenyl)dichlorozirconium-Komplexen enthält die Veröffentlichung von RAUSCH et al. [107] im Gegensatz zu der eigenen [108] keine Röntgenstrukturanalyse von **15**. Die von der Arbeitsgruppe ZHOU [109] in der VR China veröffentlichte Röntgenstrukturanalyse von *rac*-**15** enthält eine abweichende Raumgruppe P2₁/n zu der in dieser Arbeit gefundenen Raumgruppe P2₁/c. Dementsprechend erhält ZHOU [109] andere Werte für die Zellparameter [in pm: a = 1068.8 (2), b = 1389.1 (5), c = 1547.3 (5)], das Zellvolumen [in pm³: 2271 (2)] und die röntgenographische Dichte (in g/cm³: 1.529).

ZHOUS bislang noch nicht in einer Datenbank hinterlegte Messergebnisse [109] von *rac*-**15** erfolgten mit einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer ohne Angabe der Röntgenquelle, des linearen Absorptionskoeffizienten und auch der R-Werte. Für *rac*-**17** weist ZHOU [109] eine abweichende Raumgruppe P2₁/c zu der in dieser Arbeit gefundenen Raumgruppe P2₁/n auf. ZHOU [109] findet die gleiche röntgenographische Dichte (in g/cm³: 1.44), annähernd gleiches Zellvolumen [in pm³: 2445 (1)], aber unterschiedliche Zellparameter [in pm: a = 1166.7 (4), b = 1409.8 (5), c = 1492.7 (5)], wobei wiederum R-Werte zum Vergleich fehlen.

IIIg Ziegler-Natta-Polymerisation von Propen und Ethen mit 15 und 17

Ziel dieser Arbeit war es, chirale, C_2 -symmetrische, neue Zirconocenophane als Präkatalysatoren für die Ziegler-Natta-Polymerisation, erstrangig für das prochirale Propen, und zweitrangig für Ethen, herzustellen.

Wenn in diesem Kapitel nachfolgend von *Polymerisation*, *Polymerisationsaktivität* bzw. *Polymerisationsverhalten* oder *Katalyseverhalten* die Rede ist, bezieht sich dies immer auf die homogene Ziegler-Natta-Polymerisation.

Um gewünschte Organometallkomplexe mit „constrained geometry“ (vergl. S.17, S.19, S.32) zu erhalten, deren stereorigide Struktur Präkatalysatoren mit der Fähigkeit zu hoher Aktivität und hohen Molekulargewichten ausstatten würde, sind die von GRÄPER [93, 106] erstmalig im Arbeitskreis eingeführten *ansa*-Metallocene mit *heteroelementhaltiger Tetramethyldisiloxan*-Brücke, die bereits auf ihr Katalyseverhalten von Propen und Ethen im Arbeitskreis Kaminsky getestet worden waren (**Tabelle 27**), konsequent weiterentwickelt worden.

Im Brennpunkt dieser Überlegungen stehen die beiden racemischen Metallocenophane *rac*-[$\{O(Me_2SiC_9H_6)_2\}ZrCl_2$] 15 und dessen hydriertes Analogon *rac*-[$\{O(Me_2SiC_9H_{10})_2\}ZrCl_2$] 17, die beide durch „klassische“ metathetische Umsetzung gewonnen wurden.

Die beiden Komplexe 15 und 17 zeigten unerwartete Polymerisationsergebnisse [133, 134]: trotz vermutlich in Lösung im Zeitmittel vorhandener „pseudo“- C_2 -Symmetrie polymerisieren die chiralen Verbindungen 15 (*rac*) [108] und 17 (*rac*), deren Röntgenstrukturanalyse des Festkörpers C_1 -Symmetrie aufweist, das prochirale Propen mit sehr unregelmäßiger Mikrostruktur (amorph bzw. ataktisch) und extrem niedriger Polymerisationsaktivität [133, 134]. Umso überraschender sind die teils extrem hohen Aktivitäten (*rac*-17) und besonders hohen Molekulargewichte (*rac*-15) in der Ethenpolymerisation [133, 134]. Nur der bei Hoechst synthetisierte Komplex 34 übertrifft die sehr hohe Aktivität von *rac*-17 [134] (**Tabelle 27**).

Die dokumentierten, sehr guten Katalyse-Ergebnisse von *rac*-15 und *rac*-17 stehen vermutlich in einem engen Zusammenhang mit den auf der NMR-Zeitskala in Lösung rasch *fluktuierenden* jeweiligen Komplexen *rac*-15 und *rac*-17. In **Tabelle 27** sind ausgesuchte Präkatalysatoren, die im Arbeitskreis Kaminsky unter standardisierten Bedingungen [136] eingesetzt wurden, mit deren Aktivitäten (A_{max} , A_{mittel}), Molekulargewichten (M_n) und Schmelztemperaturen (T_m) der

Tabelle 27: Aktivitäten (A , A_{\max} , A_{mittel}), Molekulargewichte (M_n) und Schmelztemperaturen (T_m) der hergestellten Polyethenproben ausgesuchter Präkatalysatoren der Standardpolymerisationen von Ethen und Propen (homogene Ziegler-Natta-Polymerisation)^{a) b) c)}

Präkatalysator	Ethen			Propen		
	A	M_n	T_m	A	M_n	T_m
$[\{\text{Cp}\}_2\text{ZrCl}_2]^a$ 22	60.9	620	132.4	0.14	2*	
<i>rac</i> - $[\{\{\text{CH}_2\}_2\text{Ind}\}_2\text{ZrCl}_2]^a$ 20	41.1	140	133.5	1.69	32	
<i>rac</i> - $[\{\{\text{Me}_2\text{Si}(2,4,7\text{-Me}_3\text{Ind})_2\}\text{ZrCl}_2\}]^a$ 23	111.9	250	138.0	3.8	192 ^d	
<i>rac</i> - $[\{\{\text{CH}_2\}_2(2,4,7\text{-Me}_3\text{Ind})_2\}\text{ZrCl}_2]^a$ 24	78	190	139.7	0.75	418 ^d	
$[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\}\text{ZrCl}_2]^a$ 25	57.8	930	136.6	0.23	0.3**	
$[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\}\text{YbCl}_2]^a$ 26	0	----	----	0.12	0.5**	
$[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{Si})(3\text{-}^t\text{BuCp})_2\}\text{ZrCl}_2]^a$ 21	11.7	70	134.6	0	----	
$[\{\text{o}-(\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2)(\text{SiMe}_2)\text{Cp}_2\}\text{ZrCl}_2]^b$ 27	77	715	136	15.6	2.08	
<i>rac</i> - $[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiInd})_2\}\text{ZrCl}_2]^b$ 15	55.7***	1345	139	0.039	1.25	
<i>rac</i> - $[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiH}_4\text{-Ind})_2\}\text{ZrCl}_2]^b$ 17	405	63.4	136	0.4	0.5	
$[\{\{\text{Cp}\}(\text{Cp}^*)\}\text{ZrCl}_2]^b$ 28	204	2135	136	0.692	10.2*	
$[\{\{\text{Cp}\}(\text{Cp}^*)\}\text{ZrF}_2]^b$ 29	179	2441	137	0.503	10.1*	
$[\{\{\text{BuCp}\}(\text{Cp}^*)\}\text{ZrCl}_2]^b$ 30	208	766	139	0.575	0.84	
$[\{\{\text{BuCp}\}(\text{Cp}^*)\}\text{ZrF}_2]^b$ 31	120	878	139	0.41	0.966	
$[\{\{\text{EtMeSi}\}(\text{Cp})\}(\text{Cp}^*)\}\text{ZrCl}_2]^b$ 32	58.9	439	134	2.15	16.1	
$[\{\{\text{PhMeSi}\}(\text{Cp})\}(\text{Cp}^*)\}\text{ZrCl}_2]^b$ 33	63.5	1029	137	0.91	17.5	
<i>rac</i> - $[\{\{\text{Me}_2\text{Si}\}(2\text{-Me-4-PhInd})\}\text{ZrCl}_2]^c$ 34	3220	600	138	113.5	650 ^d	

hergestellten Polyethenproben wiedergegeben [134, 135].

Legende zur **Tabelle 27**:

in Anlehnung an Tabellen aus dem Arbeitskreis Kaminsky

^{a)} Daten aus „Dissertation, R. ENGEHAUSEN“ [135]

^{b)} Daten aus „KAMINSKY et al., *Schlußbericht zum Verbundprojekt „Katalyse mit Metallocenen“*“ und „Dissertation, A.M. SCHAUWIENOLD“ [133, 134]

^{c)} Daten aus „Dissertation, A.M. SCHAUWIENOLD“ [134]

^{d)} hochtaktisches Polypropen

*) GPC-Messung

**) Kryoskopie-Messung

***) mittlere Aktivität (0.5 h)

A = max. Aktivität [$10^3 \text{kgPol/mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol/l}_{\text{Mon}}$]

M_n = Molekulargewicht [$10^3 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]

- Bestimmung bei Polyethen: viskosimetrisch

- Bestimmung bei Polypropen: GPC

- Bestimmung bei hochtaktischem Polypropen: NMR

T_m = Schmelztemperatur der hergestellten Polyethenprobe in: °C

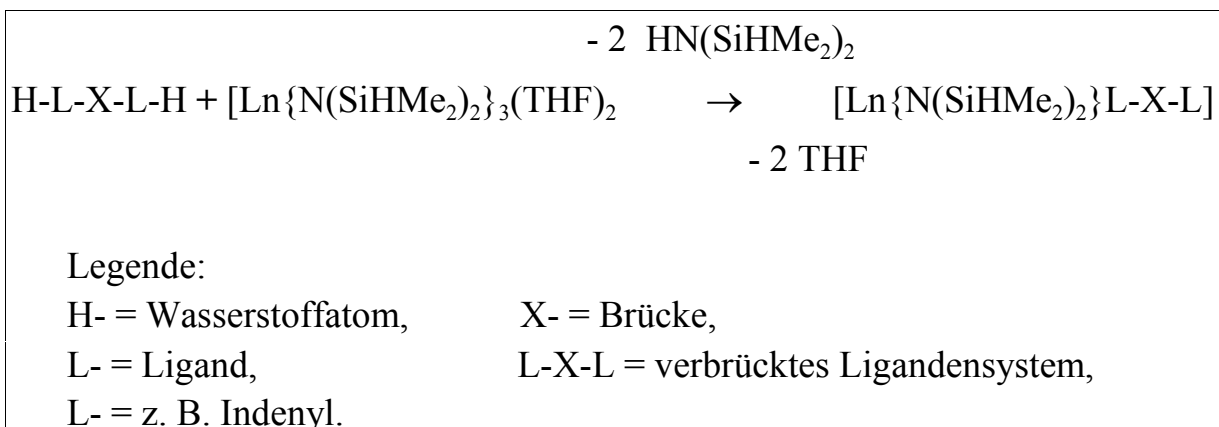
IIIh Synthese und Charakterisierung neuer chiraler Lanthanoidocenophane

Die Darstellung und Charakterisierung von Lanthanoidocenophanen mit in dieser Arbeit vorgestellten organischen Ligandensystemen erfolgte von JÖRG EPPINGER [95] unter Leitung von DR. REINER ANWANDER [137] vom anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München. Der Arbeitskreis ANWANDER verfügt über große Erfahrung mit der sog. „Silylamidroute“, insbesondere mit der von ihm entwickelten „erweiterten Silylamidroute“ mit Seltenerd-bis(dimethylsilyl)amiden, $\text{Ln}(\text{bdsa})_3(\text{thf})_x$ [95,137]. Hierbei wurde die für Zirconocene aussichtsreiche Amidroute [138] mit Variationen erfolgreich auf die Lanthanoidocene übertragen [95, 137].

Ansa-Lanthanoidocene sind durch salzmetathetische Umsetzung schwer oder gar nicht zugänglich. Nur vereinzelt sind Lanthanoidocene mit Indenylligandensystemen bekannt [139, 140]. Die salzmetathetische Gewinnung von Lanthanoidocenen ist mit vielen Nachteilen verbunden. Ein gewichtiger davon ist, dass bei ihrer Synthese oft sehr niedrige Ausbeuten in Kauf genommen werden müssen.

Eine bedeutsame Alternative stellt hier die vom Arbeitskreis ANWANDER entwickelte „erweiterte Silylamidroute“ dar, mit der *ansa*-Lanthanoidocene sehr gut erschlossen werden können. *Ansa*-Lanthanoidocene vergrößern das vielfältige katalytische Potential von Seltenerdmetallkomplexen, besonders als Homogenkatalysatoren, erheblich [141].

Allgemeines Reaktionsschema der erweiterten Silylamidroute (nach EPPINGER [95]):



Ligandensysteme mit Donorfunktionalität in der *ansa*-Brücke sind von besonderem Interesse für Lanthanoidkomplexe, deren Eigenheit eine ungesättigte Koordinationssphäre ist. Hierbei sind Liganden mit Indenylsystemen ebenfalls noch selten vertreten [142]. Als Ligandenvorstufen zur Umsetzung mit Seltenerd-bis(dimethylsilyl)amiden kamen deshalb die Verbindungen {1,3-Bis(1-ylindenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan} **7** und {2,6-Bis(indenyl-1-methylen)-pyridin} **13** zum Einsatz, die zu erwünschten besonders strukturrigiden Lanthanoidocenophanen führen könnten.

9 *rac*-[{(C₉H₆SiMe₂)₂O}Y(bdsa)] **18** [95]

Auch EPPINGER stellte für **18** aufgrund der IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Ergebnisse eine *Flexibilität* der Disiloxanbrücke und damit ein Nicht-koordinieren des Sauerstoffatoms am Lanthanoid-Zentralatom fest, obwohl das THF-Addukt aus Y(bdsa)₃(THF)₂ vollständig verdrängt wurde. Die Anzahl der erhaltenen Signale im ¹H-NMR-Spektrum entsprechen einem C₂-symmetrischen Lanthanoidocen. EPPINGER erhält **18** als stereoisomere Mischung (*rac* : *meso* = 3 : 1). Die Verbindung **18** wird als thermisch instabil beschrieben. Kristalle konnten von **18** nicht erhalten werden. Obwohl **18** sich in Lösung langsam zu einem weißen Pulver zersetzt, kann das aus ihm entstandene Koordinationspolymer **poly-18** aufgrund seiner milden Lewis-Acidität erfolgreich als Katalysator für die *Danishefsky* Hetero-*Diels-Alder* Cyclisierung [143, 141] eingesetzt werden.

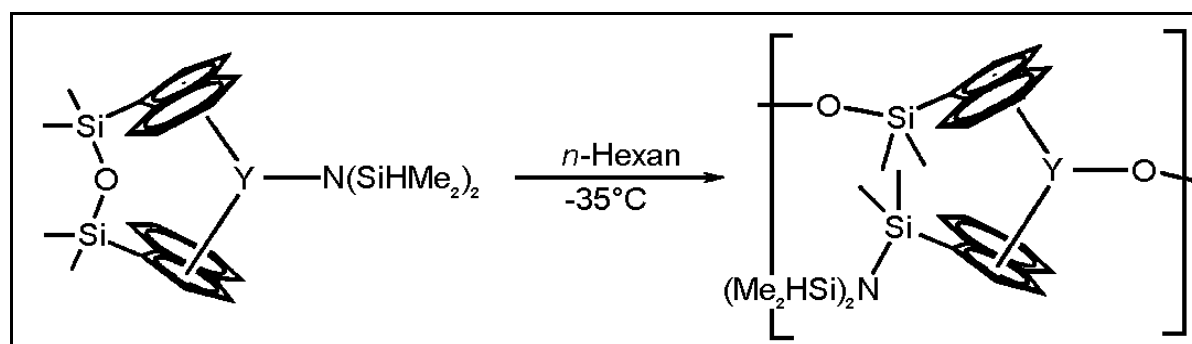


Abb. III-85: Vorgeschlagene Zersetzung von **18** durch Autopolymerisation zu **poly-18** (nach Eppinger [95])

Ein ähnlicher Zersetzungsmechanismus ist für die Reaktion von [(Cp*)₂Sm(μ-H)₂] mit cyclo-Hexamethyltrisiloxan (Me₂SiO)₃ in THF bekannt [144].

10 $[\{(CH_2C_9H_6)_2C_5H_3N\}Ln(bdsa)]$ **19** mit $Ln = Y$ (**19a**) und $Ln = Nd$ (**19b**) [95]

Im Gegensatz zu **18** konnten von **19a**, das in Form farbloser Plättchen anfällt, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gefunden werden. **19a** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle. Die durch den kurzen N-Y-Bindungsabstand [(251.1 ppm (2))] nachgewiesene Koordination des Stickstoffatoms N2 an das Lanthanoid-Zentralatom führt bei **19a** zur C_1 -Symmetrie [N1-Y: 226.0 ppm (2)]. Abb. III-86 zeigt einen ORTEP-Plot von **19a** (J. EPPINGER, H. NADERER, M. SPIEGLER, R. ANWANDER, R.D. FISCHER; Poster zu Tagung Nr.2 und Nr.3; Publikationsliste). IR- und NMR-spektroskopische Messungen erhärten den röntgenographischen Befund und zeigen, dass **19a** auch in Lösung C_1 -Symmetrie aufweist. In Lösung wird nur ein Diastereomer erhalten. Mit **19a** wurden NMR-spektroskopisch auch vielfältige dynamische Prozesse sowohl am freien Lutidin-verbrückten Yttrocen wie auch an Gleichgewichten des Lutidin-verbrückten Metallocens mit Triphenylphosphinoxid untersucht.

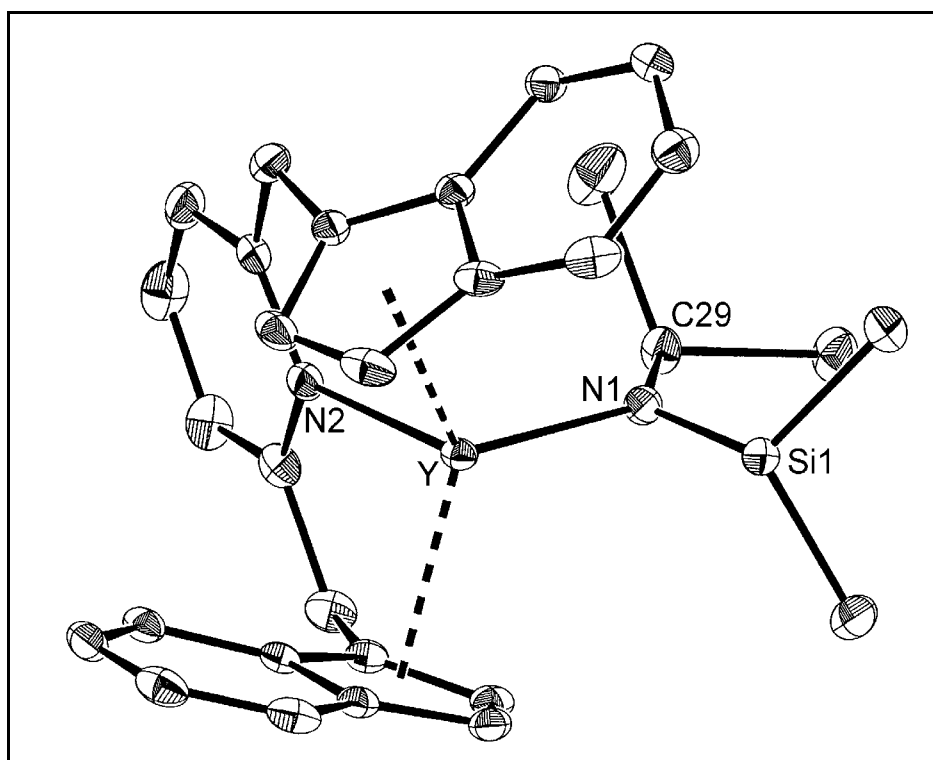


Abb. III-86: $[\{C_5H_3N(CH_2C_9H_6)_2\}Y(bdsa)]$ **19a**, Festkörperstruktur, ORTEP-Plot mit 50 % der thermischen Ellipsoide

IV Experimenteller Teil

IVa Präparative Arbeitstechnik

Sämtliche verwendeten metallorganischen Verbindungen sind hydrolyse- und sauerstoffempfindlich. Alle Arbeiten, außer der säulenchromatographischen Trennung, wurden daher unter striktem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Apparaturen unter Schutzgas (Stickstoff oder Argon) mit einem Siliconöl-Überdruck-Ventil mittels der „SchlenkTechnik“ durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die verwendeten Glasapparaturen und Gefäße über einige Stunden mehrmals mit einer Drehschieberölpumpe RD4 der Firma Vacubrand ($p \leq 1.3 \text{ Pa}$) evakuiert, mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt und jeweils mit Argon oder Stickstoff begast. Als Schutzgas diente nachgereinigter Stickstoff oder technisches Argon der Firma Linde, das mit einer zwischengeschalteten „Oxysorb“-Anlage der Firma Messer, Griesheim eine Nachreinigung erfuhr. Bei Trocknungs- und Destillationsmaßnahmen erforderliches Hochvakuum wurde mit einer Öldiffusionspumpe 40L der Firma Leyboldt ($p \leq 0.01 \text{ Pa}$) erzeugt.

Die Glasschliffe der Versuchsapparaturen wurden anhand des Teflon-Schliffettes „Triboflon“ der Firma Merckel abgedichtet, das in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Der Standardaufbau bei den folgenden Synthesen bestand aus 1 l Dreihalskolben, Rückflußkühler mit Metall-Kühlschlange und 250 ml Tropftrichter.

Lösungsmittel, wie *n*-Pentan, *n*-Hexan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Toluol und Dioxan wurden entsprechend bekannter Vorschriften [145] getrocknet und destilliert. Die Konditionierung von deuterierten Lösungsmitteln erfolgte durch einen Einfrier-Abtau-Kreislauf, der sich mindestens sechsmal wiederholte: Einfrieren bei -196°C und Auftauen unter Stickstoff-Atmosphäre an der Ölpumpen-Vakuumanlage; Aufbewahrung unter aktiviertem Molsieb der Porengröße 4 \AA . Zur Filtration wurden mit dem Heißluftgebläse ausgeheizte und im Ölpumpenvakuum getrocknete D4-Fritten verwendet. Die präparative Trennung organischer Liganden erfolgte mittels Säulenchromatographie über Silicagel 60 (Korngröße $0.040 - 0.063 \text{ mm}$, Merck).

Die benötigten Chemikalien stammen von den Firmen Deutero, Merck-Schuchardt, Aldrich-Fluka, und ABCR.

IVb Gefahrenhinweise und Entsorgung

11 Gefahrenhinweise der gekauften Chemikalien [146]

<i>Lösungsmittel</i>	<i>R-Satz</i>	<i>S-Satz</i>	<i>Gefahrensymbol</i>
Dichlormethan	40	23.2-24/25-36/37	Xn
Diethylether	12-19	9-16-29-33	F ⁺
Ethanol	11	7-16	F
<i>n</i> -Hexan	11-48/20	9-16-24/25-29-51	F, Xn
Methanol	11-23/25	2-7-16-24	F, T
<i>n</i> -Pentan	11	9-16-29-33	F
Petrolether 60/70	11	9-16-29-33	F
Tetrahydrofuran	11-19-36/37	16-29-33	F, Xi
Toluol	47-11-20	53-16-25-29-33	F, Xn

Tabelle IV-1: Lösungsmittel

<i>Chemikalien</i>	<i>R-Satz</i>	<i>S-Satz</i>	<i>Gefahrensymbol</i>
<i>n</i> -BuLi	11-17-34-14	16-26-27-3/7/9	C, F ⁺
in <i>n</i> -Hexan			
CD ₂ Cl ₂	40	23.2-24/25-36/37	Xn
C ₆ D ₆	45-11-E48/23/24/25	53-45	F, T
Dimethylsilyl- chlorid	11-36/37/38	24/25	Xi, F
Inden	10	23-24/25	-
Kieselgel 60	10-entzündlich	-	-
Na/K	14-15-34	5-8-43.6	C, F
Na ₂ SO ₄ - (wasserfrei)	22-24/25	-	
NaOH	35	2-26-37/39	C
<i>p</i> -Toluolsulfon- säure	36/37/38	26-37	Xi

Chemikalien	R-Satz	S-Satz	Gefahrensymbol
1,3-Dichlor-1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan	34-36/38	26-36/37/39-45	C, Xi
ZrCl ₄	22-34	8-26-28.1	C

Tabelle IV-2: Chemikalien

12 Entsorgung

12.1 Lösungsmittel

Lösungsmittel wurden getrennt nach halogenhaltigem, halogenfreiem, wässrig sauerem und schwermetallhaltigem Inhalt, in den dafür gekennzeichneten Sicherheitsbehältern gesammelt und entsorgt.

12.2 Metalle und Metallorganyle

Alkalimetalle und pyrophore Lithiumorganyle wurden unter Schutzgas mit einem hochsiedenden Lösungsmittel überschichtet, unter starkem Rühren portionsweise mit *i*-Propanol versetzt. Nach vollständigem Auflösen des Metalls wurde vorsichtig mit Wasser hydrolysiert. Metallocenreste wurden vorsichtig in kleinen Mengen in verdünntem Medium mit Schwefelsäure gelöst und mit Natriumlauge neutralisiert. Sowohl bei der Entsorgung von Lithiumorganylen, Alkalimetallen wie Metallocenresten wurde die mit *n*-Pentan extrahierte organische Phase im halogenfreien Sicherheitsbehälter entsorgt. Durch Eindampfen der separierten wässrigen Phase wurde die Schwefelsäure vertrieben. Nach Aufnehmen mit verdünnter Salzsäure wurde die Lösung dem schwermetallhaltigem Behälter zugeführt.

12.3 Kieselgel

Von Lösungsmittel befreite Silicagelabfälle wurden in dafür eigens vorgesehenen Sicherheitsbehältern entsorgt.

IVc Analytische Methodik**13 Elementaranalysen**

Die Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg durchgeführt. Die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff wurden nach den üblichen Methoden der quantitativen Verbrennungsanalyse im Mikromaßstab auf einem Gerät des Typs „CHN-O-Rapid“ der Firma Haraeus bestimmt.

14 Schmelzpunktbestimmung

Die Proben wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in konditionierte Schmelzpunktröhrchen gefüllt, in der Wasserstoff-Flamme abgeschmolzen und mit der Schmelzpunktapparatur „Electrothermal Melting Point“ vermessen (unkorrigiert).

15 FT-Infrarot-Spektroskopie

Flüssige und sirupöse Substanzen wurden als Film zwischen Kaliumbromid-Platten, kristalline Substanzen als Kaliumbromid-Pressling vermessen. Die Aufzeichnung der Infrarot-Spektren erfolgte durch den IR-Spektralphotometer „Infrared Fourier Transform Spectrometer 1720“ der Firma Perkin-Elmer.

16 Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Schwerlösliche Proben (ca. 4 mg) wurden mit 0.6 - 0.8 ml deuteriertem Lösungsmittel über einer konditionierten P3-Fritte unter Schutzgas in ausgeheizte und evakuierte NMR-Röhrchen (Durchmesser 5 mm) filtriert. Leichtlösliche Proben-substanzen (ca. 2 mg) wurden mit 0.4 - 0.6 ml deuteriertem Lösungsmittel unter Stickstoff-Atmosphäre in konditionierten Schlenkrohren gelöst und in evakuierte NMR-Röhrchen unter Schutzgas überführt. Unter Stickstoff-Atmosphäre wurden die NMR-Röhrchen luftdicht verschlossen.

Aufzeichnung der ¹H-NMR-Spektren erfolgte an einem 80 MHz-NMR-Spektrometer „WP 80“ der Firma Bruker, bzw. 200 MHz-Multikern-NMR-Spektrometer

„Gemini 200 BB“ der Firma Varian und 360 MHz-Multikern-NMR-Spektrometer „AM360“ der Firma Bruker mittels der Puls-Fourier-Transform Technik. Das 360 MHz-Gerät ist mit einer Temperierungseinheit ausgestattet. Die ^{13}C -, ^1H - ^1H - und ^1H - ^{13}C -NMR-Spektren wurden an dem 200 MHz-Spektrometer aufgenommen.

Als interner Standard diente Tetramethylsilan (TMS) mit einer chemischen Verschiebung von definitionsgemäß $\delta = 0$ ppm. Die Vielzahl von siliciumorganischen Verbindungen wurde nicht primär auf TMS, sondern auf das Lösungsmittelsignal, den Protonen-Peak des restlichen CHDCl_2 ($\delta = 5.32$ ppm) bei den ^1H -NMR-Spektren bzw. die ^{13}C -D-Kopplung von CD_2Cl_2 ($\delta = 53.5$ ppm) bei den ^{13}C -NMR-Spektren referenziert.

17 *Massenspektrometrie*

Die Messungen wurden im Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg, Arbeitskreis Prof. Kaminsky, mit dem Massenspektrometer VG-70-250-VSE durchgeführt. Beschleunigung und Ionisation der Masse- teilchen wurden mit der Elektronenstoßmethode (70 eV, 200 μA) während eines Aufheizprogramms bewirkt.

18 *Röntgenographische Untersuchungen*

Die Kristalle wurden durch Dekantieren vom Lösungsmittel befreit und im Stickstoff- bzw. Argonstrom getrocknet. Nach kristallographischer Güte - der homogenen Beschaffenheit, geometrischer Regelmäßigkeit und Transparenz - wurden unter Zuhilfenahme eines Mikroskops geeignete Kristalle ausgewählt. Ideal beschaffene Einkristalle wurden unter Schutzgas in konditionierten Lindemann-Kapillaren präpariert. Die Qualität der Kristalle wurde mittels Drehkristallaufnahmen überprüft.

Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten aus etwa 20 willkürlich ausgesuchten Reflexen sowie die Aufnahme der Intensitätsdaten wurde mit dem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer, Typ CAD4 der Firma Enraf Nonius, bzw. Typ P2₁ der Firma Syntex durchgeführt. Die Aufnahmen der Kristalle erfolgten bei Raum- [147] bzw. Tieftemperatur [148] nach der $\Theta/2$ Θ -Scan-

technik, einschließlich Lorentz- und Polarisationskorrektur. Organische Liganden wurden mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154.051$ pm), metallorganische Komplexe mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 70.926$ pm) vermessen. Ein etwaiger Intensitätsabfall während der Messung wurde durch periodische Aufnahme von drei Kontrollreflexen überwacht.

Die Umwandlung der gemessenen Daten in das SHELX - Format erfolgte mit dem Programm WADSHL bzw CADSHL [149]. Zur Bestimmung der Raumgruppen diente das Programm XPREP [150], zur Statistik der Reflexintensitäten das Programm RAUM [151]. Das Phasenproblem wurde mit der direkten Methode unter Zuhilfenahme des Programms SHELXS [150] gelöst. Die Verfeinerung der Strukturen und Auswertung der Bindungsabstände und Winkel wurde mit dem Programm SHELXL [152] bzw. PLATON 90 [153] durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoff Atomlagen wurden mit einem Abstand von 96 pm zu den entsprechenden Kohlenstoffatomen fixiert und isotrop verfeinert. Die Molekülzeichnungen erfolgten mit dem Programm XP/XPW [150].

Die jeweiligen vollständigen Messdatensätze wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Wissenschaftlich-Technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter CSD-404391 [$\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2$] **15**, CSD-407679 [$\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_{10})_2\}\text{ZrCl}_2$] **17**, CSD-407676 {Spiro[Bis-2,6-Siladimethyl-1-oxacyclohexan-4,1'[4]-inden]} **10** und CSD-407675 {Spiro[4-Dihydro-1-oxacyclohexan-4,1'-[4]-inden]} **12** hinterlegt. Die Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe unter Angabe der CSD-Hinterlegungsnummer angefordert werden.

IVd Präparativer Teil

19 Darstellung und Analytik der Ausgangsverbindungen

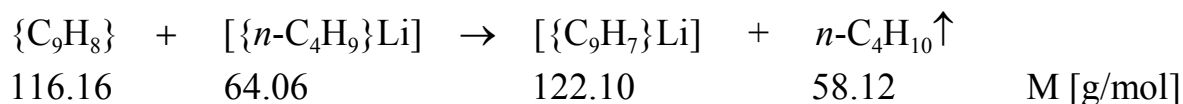
19.1 Inden 1

Handelsübliches Inden hat nur eine Reinheit von ca. 90 %. Das dunkeltrübe Konglomerat von Inden mit Verunreinigungen, wie Indan, Isopropylbenzol, Diethylbenzolen und Benzonitril wurde im 70°C warmen Wasserbad durch Destillation über eine 30-cm Vigreux-Kolonnen gereinigt. Das so gewonnene

farblose Inden, das bei 43°C und 11.97 hPa (184°C / Normaldruck [154]) siedet, kann problemlos im Tiefkühlschrank bei - 18°C gelagert werden.

C_9H_8 116.16 g/mol

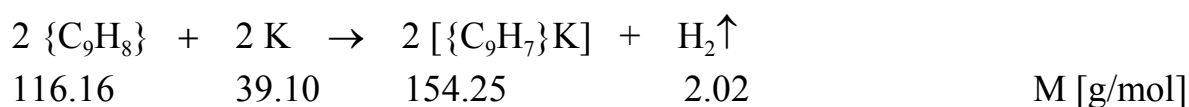
19.2 Indenyllithium 2



Eine Lösung von 38.7 g (333.3 mmol) destillierten Indens (Merck) in ca. 200 ml Tetrahydrofuran wurde innerhalb von ca. 80 Min. mit 250 ml (400 mmol *n*-Butyllithium) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan bei Trockeneis/Ethanol-Kühlung von - 70°C tropfenweise versetzt. Die entstandene rote Lösung wurde weiterhin 1 h bei tiefer Temperatur gerührt und nahm danach allmählich Raumtemperatur an (12 h). Nach Abziehen des Lösungsmittels, ausgiebigem Waschen mit *n*-Hexan (portionsweise mit mehreren 100 ml), Filtration und Trocknen am Ölpumpen-Vakuum wurden 33.4 g (273.5 mmol, 82 %) feinpulvriges, weißes, pyrophores LiC_9H_7 erhalten.

C_9H_7Li 122.10 g/mol

19.3 Indenylkalium 3

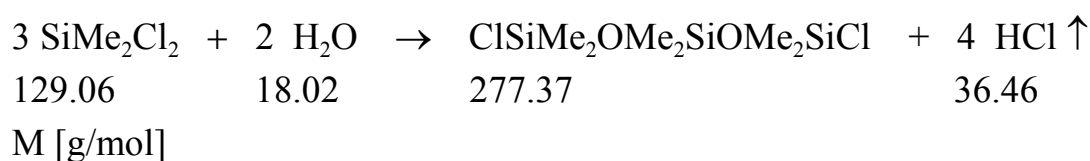


78.3 ml (77.5 g; 667 mmol) destilliertes Inden (Merck) in ca. 70 ml Tetrahydrofuran wurde binnen einer Stunde zu einer im Eisbad gekühlten Mischung von ca. 30 g (767 mmol) blankgeschnittenem, gewürfeltem Kalium in ca. 300 ml Tetrahydrofuran langsam unter kräftigem Rühren zugetropft. Es zeigte sich eine deutliche Gasentwicklung sowie eine Trübung und Blau-, anschließend intensive Dunkelrotfärbung der Reaktionslösung. Nach beendeter Gasentwicklung wurde das Eisbad entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht (12 h) bei Raumtemperatur gerührt und am nächsten Tag über eine D3-Fritte filtriert. Anschließende Trocknung des Filtrats über Ölpumpen- und Hochvakuum ergibt 100.9 g

eines beigen, hell-grünen Pulvers (654 mmol, 98 %).

C_9H_7K 154.25 g/mol

**19.4 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan 4 und
1,5-Dichlor-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan 5**



Nach der durch J. GRÄPER [93] modifizierte Vorschrift von G. GERBER et al. [98] wurden 3.48 mol (449,13 g) Dichlordimethylsilan in ca. 300 ml absolutem Diethylether mit einer Lösung von 1.91 mol (34.41 g) Wasser in 40 ml 1,4-Dioxan unter Rühren innerhalb von 3 Stunden bei Raumtemperatur tropfenweise versetzt. Anschließend wurde weiterhin über Nacht gerührt (12 h). Nach erfolgter Hydrolyse wurde der Diethylether abgezogen und das Rohprodukt über eine 30-cm Vigreux-Kolonnen fraktioniert:

	Edukt	1,3-Dichlordisiloxan	1,5-Dichlortrisiloxan
Siedepunkt [°C]:	68 - 71	39 - 44 (*)	79 - 84 (*)
Siedepunkt [°C]:	70 [13]	40 (**)	81 (**)
Ausbeute [g]:	47.1	84.2	66.3
Ausbeute [%]:	10.5	21.7	25.0
Ausbeute [%] [13]:	12.8	24.6	22.4

(*) $2.91 \cdot 10^3$ Pa

(**) $2.67 \cdot 10^3$ Pa

$C_4H_{12}Cl_2OSi_2$ 203.21 g/mol

$C_6H_{18}Cl_2O_2Si_3$ 277.37 g/mol

IR (Film auf KBr, [cm⁻¹]):

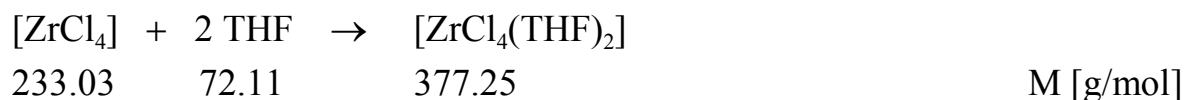
1,3-Dichlordisiloxan: 2970 m, 1403 m, 1263 s, 1077 vs (v_{as}SiOSi), 833 sh, 808 vs, 708 w, 677 m (v_sSiC₂), 581 m (v_sSiOSi), 486 s (v_{as}SiCl), 460 sh (v_sSiCl);

1,5-Dichlortrisiloxan : 2967 m, 2905 w, 1413 m, 1263 vs, 1097 sh (v_{as}SiOSi), 1056vs (v_{as}SiOSi), 831 sh, 805 vs, 709 w, 696 w (v_sSiC₂), 671 m (v_sSiCl); 602 m (v_sSiOSi), 536 m (v_sSiOSi), 473 m (v_{as}SiCl), 412 m (v_sSiCl).

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, 20°C, int. Standard: CDHCl₂, δ [ppm]):

1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan: 0.51 (s, 12H, O{Si(CH₃)₂})₂);
1,5-Dichlor-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan: 0.23 (s, 12H, {O-Si(CH₃)₂-Cl})₂); (s, 6H, O-Si(CH₃)₂-O).

19.5 [Bis(tetrahydrofuran)-tetrachloro-zirconium(IV)] 6

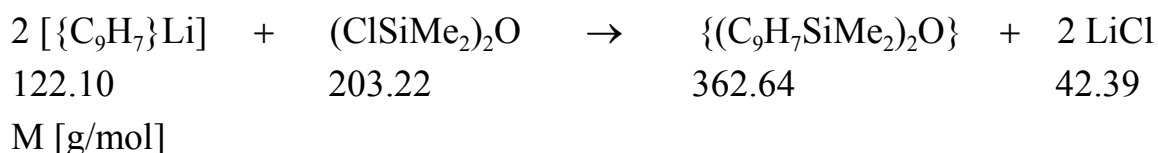


30 g (128.8 mmol) getrocknetes, unter Stickstoff gelagertes Zirconiumtetrachlorid wurde vorgelegt und mit Trockeneis in Ethanol auf - 70°C gekühlt. Unter Rühren wurden ca. 300 ml (267 g, 3.705 mol) so langsam zugetropft, dass die Temperatur nicht über - 70°C stieg. Das überschüssige Tetrahydrofuran diente nach beendeter Reaktion als Lösungsmittel. Nach Entfernen der Kältemischung wurde die entstandene hell-violette Lösung noch 1 Stunde in der Kälte gerührt. Anschließend nahm die violette Lösung unter ständigem Rühren allmählich Raumtemperatur an (15 h). Danach wurde das überzählige Lösungsmittel entfernt. Nach Trocknung im Öpumpen- und Hochvakuum wurden 45.4 g (126.2 mmol, 98 %) eines hellgrauen, pulveriges ZrCl₄(THF)₂ erhalten.

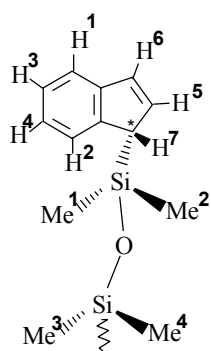
C₄H₈Cl₄OZr 377.25 g/mol

20 Darstellung und Analytik der neuen Liganden

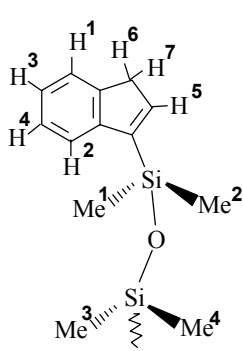
20.1 Siloxan-verbrückte Bis(indenyle)

20.1.1 {1,3-Bis(1-yl-indenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan} 7

Eine dunkelrote Suspension von 12.71 g (104.1 mmol) Lithiumindenyl in ca. 200 ml Tetrahydrofuran wurde tropfenweise innerhalb einer Stunde unter Rühren zu einer farblosen Lösung von 10.58 g (52.06 mmol) 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan in ca. 250 ml Tetrahydrofuran zugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung wechselte anfangs von goldgelb nach karminrot. Nach dreistündigem Rühren bei einer Wasserbadtemperatur von 45°C und weiteren 48 Stunden bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der dunkelrote, sirupartige Rückstand wurde in ca. 300 ml *n*-Hexan gelöst. Nach Filtration (D4-Fritte) und Abziehen des Lösungsmittels wurden 17.77 g (49.0 mmol) des grün-braunen Rohprodukts (7) in einer Ausbeute von 94 % erhalten.



Form A



Form B

Die säulenchromatographische Trennung von 9.23 g (25.5 mmol) des Rohprodukts erfolgte mittels einer 35 cm langen Glas säule mit einem Durchmesser von 5.5 cm, die mit ca. 600 g Kieselgel 60 (Merck) und dem Laufmittelgemisch CHCl_3 / $\text{MeOH} = 100 : 1$ bepackt war. Fraktion I ergab 2.97 g (8.2 mmol, 32.2 % bezogen auf das Rohprodukt) reines Bis(indenyl)tetramethyldisiloxan (7). Mit Fraktion II wurden 4.20 g 7 (11.6 mmol, 45.5 % bezogen auf das Rohprodukt) erhalten, die nur unmerklich verunreinigt waren.

Die nachfolgend aufgelisteten NMR-Daten beziehen sich auf die Fraktion C von 7.

Die nachfolgend aufgelisteten NMR-Daten beziehen sich auf die Fraktion C von 7.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{OSi}_2$ 362.64 g/mol

Elementaranalyse: (ber./gef. [%]): C 72.87/71.56; H 7.23/7.38.

EI-MS (m/z , 20 - 50°C):

362 (M^+ , 0.3 %); 247 (M^+ - C_9H_7 , 100 %); 231 (M^+ - $C_9H_8CH_3$, 12 %); 173 (M^+ - $C_9H_7Me_2SiO$, 5 %); 145 ($C_9H_7SiH_2^+$, 5 %); 132 ($Me_2SiOSiMe_2^+$, 7 %); 115 ($C_9H_7^+$, 12 %); 73 ($OHSi_2^+$ oder $OSiCH_3CH_2^+$, 10 %).

IR (Film auf KBr, $[cm^{-1}]$):

3066 m, 3015 w, 2959 m, 2900 m, 1900 w, 1718 w, 1606 w, 1535 w, 1459 s, 1451s, 1409 m, 1361 m, 1257 vs, 1220 m, 1191 m, 1143 sh, 1069 vs, 1025 vs, 977 m, 935 w, 918 w, 881 m, 863 m, 831 vs, 808 vs, 778 vs, 757 s, 730 m, 715 s, 648 m, 605 m, 566 m, 543 m, 454 s, 421 m.

1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C, int. Standard: $CDHCl_2$, δ [ppm]):

Fraktion A, chirales Isomer (Typ a, nach *Abb. III-8*):

7.57-7.44 (m, 4H; H^2 , H^1 u. H^{12} , H^{11}); 7.34-7.15 (m, 4H; H^4 , H^3 u. H^{14} , H^{13}); 6.98 (ddd, 2H; H^6 , H^6 ; $J_{HH} = 5.31\text{Hz}$, 1.06 Hz u. 0.71 Hz); 6.70-6.63 (pseudo-Quintett, 2H; H^5 , H^5); 3.56 (pseudo-Triplett, 2H; H^7 , H^7 ; $J_{HH} = 1.59$ Hz); -0.05 (d, 6H; Si- CH_3 ; $J_{HH} = 1.77$); 0.00 (d, 6H, Si- CH_3 ; $J_{HH} = 2.30$ Hz).

Fraktion A, prochirales Isomer (Typ b, nach *Abb. III-8*):

6.74 (dd, 2H, H^5 , H^5 ; $J_{HH} = 5.49$ Hz u. 1.87 Hz); 3.41-3.46 (m, 4H; H^6 , H^6 u. H^7 , H^7); 0.15 (d, 12H; Si- CH_3 , $J_{HH} = 2.12$).

Fraktion A, weitere Signale von Diastereomeren, die keinem Typ (a) oder (b) zugeordnet werden können:

7.61-7.57 (m); 7.44-7.41 (m, 4H; H^2 , H^1); 7.35-7.33 (m, 4H; H^4 , H^3); 6.92 (d, H^6 ; $J_{HH} = 0.71$); 6.91 (d, H^6 ; $J_{HH} = 0.71$); 6.70-6.63 (pseudo-Quintett, H^5); 3.68-3.63 u. 3.61-3.58 (pseudo-Triplett, H^7); 0.45 (d, Si- CH_3 ; $J_{HH} = 1.42$ Hz); 0.40 (d, Si- CH_3 ; $J_{HH} = 1.95$ Hz); 0.30 (d, Si- CH_3 ; $J_{HH} = 2.12$ Hz); 0.25 (d, Si- CH_3 ; $J_{HH} = 2.12$ Hz); 0.10 (d, Si- CH_3 ; $J_{HH} = 2.30$ Hz); 0.18-0.16 u. 0.02, -0.02 (Si- CH_3 ; in großen Peaks versteckte Signale);

Fraktion B, chirales Isomer (Typ a, nach *Abb. III-8*):

7.52-7.40 (m, 4H; H^2 , H^1 u. H^{12} , H^{11}); 7.29-7.12 (m, 4H; H^4 , H^3 u. H^{14} , H^{13}); 6.93 (ddd, 2H; H^6 , H^6 ; $J_{HH} = 5.31\text{Hz}$, 1.06 Hz u. 0.71 Hz); 6.67-6.60 (pseudo-Quintett, 2H; H^5 , H^5); 3.52 (pseudo-Triplett, 2H; H^7 , H^7 ; $J_{HH} = 1.77$ Hz); -0.09 (d, 6H; Si- CH_3 ; $J_{HH} = 1.59$); -0.04 (d, 6H, Si- CH_3 ; $J_{HH} = 2.12$ Hz).

Fraktion B, prochirales Isomer (Typ b, nach *Abb. III-8*):

6.70 (dt, 2H, H⁵, H^{5'}; J_{HH} = 5.49 Hz u. 1.64 Hz); 3.43-3.39 (m, 4H; H⁶, H^{6'} u. H⁷, H^{7'}); 0.43 (d, Si-CH₃; J_{HH} = 2.65 Hz), 0.02 (d, Si-CH₃; J_{HH} = 4.07 Hz), 0.11 (dd, Si-CH₃; J_{HH} = 2.30 Hz u. 0.35 Hz);

Fraktion B, weitere Signale von Diastereomeren, die keinem Typ (a) oder (b) zugeordnet werden können:

7.57-7.52 (m; H², H¹); 7.31-7.29; 7.28-7.26 (m; H⁴, H³); 6.99 (dd, H⁶; J_{HH} = 1.77 Hz u. 0.71 Hz); 6.73 (d, H⁵; J_{HH} = 1.77); 3.69-3.64 u. 3.64-3.60 (pseudo-Triplett, H⁷); 0.06 (d, Si-CH₃; J_{HH} = 1.59 Hz); 0.03 (s, Si-CH₃);

Fraktion C, chirales Isomer (Typ a, nach *Abb. III-8*):

7.58-7.46 (m, 4H; H², H¹ u. H², H¹); 7.37-7.15 (m, 4H; H⁴, H³ u. H⁴, H³); 6.99 (dd, dd, 2H; H⁶, H^{6'}; J_{HH} = 5.40 Hz, 1.68 Hz u. 1.77 Hz, 0.71 Hz); 6.72-6.64 (pseudo-Quintett, 2H; H⁵, H^{5'}); 3.57 (pseudo-Triplett, 2H; H⁷, H^{7'}; J_{HH} = 1.77 Hz); 0.02 (d, 6H; Si-CH₃; J_{HH} = 1.33); -0.03 (d, 6H, Si-CH₃; J_{HH} = 1.86 Hz).

Fraktion C, prochirales Isomer (Typ b, nach *Abb. III-8*):

3.51-3.46 (m, 4H; H⁶, H^{6'} u. H⁷, H^{7'}); 3.46-3.42 (m, 4H; H⁶, H^{6'} u. H⁷, H^{7'}); 0.29 (d, Si-CH₃; J_{HH} = 6.72).

Fraktion C, weitere Signale von Diastereomeren, die keinem Typ (a) oder (b) zugeordnet werden können:

7.62-7.58 (m, H², H¹); 6.91 (t, H⁶; J_{HH} = 1.90 Hz); 6.64-6.57 (pseudo-Septett, H⁵); 3.69-3.64 (pseudo-Quartett, H⁷); 0.47 (d, Si-CH₃; J_{HH} = 1.42 Hz); 0.42 (d, Si-CH₃; J_{HH} = 1.68 Hz); 0.21-0.09 (m, Si-CH₃);

¹³C-APT-NMR und ¹³C-¹H-Korrel. (200 MHz, CD₂Cl₂, 20°C, int. Standard: CD₂Cl₂, δ [ppm]):

Fraktion C, chirales Isomer (Typ a, nach *Abb. III-8*):

144.6 u. 144.8 (C_{q1}, C_{q1} u. C_{q2}, C_{q2}); 135.3 (C-H⁵, C'-H^{5'}); 129.8 (C-H⁶, C'-H^{6'}); 125.2 (C-H⁴, C'-H^{4'}); 124.0 (C-H³, C'-H^{3'}); 123.4 (C-H², C'-H^{2'}); 121.2 (C-H¹, C'-H^{1'}); 48.6 (C-H⁷, C'-H^{7'}); -0.89 (C¹_{Methyl}, C³_{Methyl}); -0.95 (C²_{Methyl}, C⁴_{Methyl});

Fraktion C, vermutlich prochirales Isomer (Typ b, nach *Abb. III-8*):

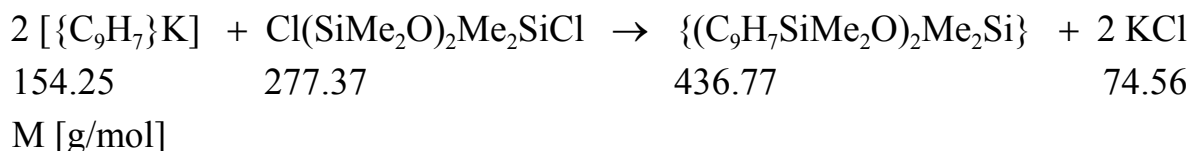
145.3 (C-H⁵, C'-H^{5'}), 126.3, 124.6, 122.5 (erkennbare olefinische und aromatische Signale); 41.0 (C-H⁶, C-H⁷; C'-H^{6'}, C'-H^{7'}); 1.2 (C_{Methyl});

Fraktion C, weitere Signale von Diastereomeren, die keinem Typ (a) oder (b)

zugeordnet werden können:

134.5, 133.8, 132.2, 131.4, 126.5, 126.2, 126.0, 124.8, 123.6, 121.6.

20.1.2 *{1,5-Bis(1-yl-indenyl)-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan}* **8**



9.25 ml (9.42 g, 33.96 mmol) 1,5-Dichlor-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan in ca. 250 ml Tetrahydrofuran wurden bei Raumtemperatur mit einer dunkel-orangefarbenen Suspension von 10.48 g (67.92 mmol) Kaliumindenyl in ca. 200 ml Tetrahydrofuran tropfenweise innerhalb einer Stunde unter Rühren umgesetzt. Die anfangs farblose Reaktionslösung wechselte von goldgelb nach hellem karminrot. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 3 Stunden bei einer Wasserbadtemperatur von 50°C und weiter 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionslösungsmittel abgezogen. Der hellrote, ölige Rückstand wurde in ca. 300 ml *n*-Hexan aufgenommen. Nach Abtrennen des Kaliumchlorids über einer D4-Fritte wurde das Lösungsmittel abgezogen um 14.13 g (32.26 mmol) des karminroten Rohprodukts (**8**) in einer Ausbeute von 95 % zu erhalten. Die säulenchromatographische Trennung von 8.5 g (19.46 mmol) des Rohprodukts wurde mittels einer 35 cm langen Glassäule mit einem Durchmesser von 5.5 cm durchgeführt, die mit ca. 600 g Kieselgel 60 (Merck) und dem Laufmittelgemisch CHCl₃ / MeOH = 100 : 1 bepackt war. Fraktion I ergab 6.14 g (14.05 mmol, 72.2 % bezogen auf das Rohprodukt) reines Bis(indenyl)hexamethyltrisiloxan (**8**).

C₂₄H₃₂O₂Si₃ 436.77 g/mol

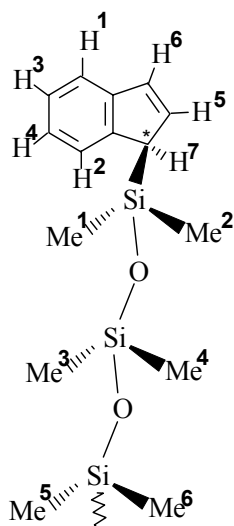
Elementaranalyse: (ber./gef. [%]): C 66.00/65.04; H 7.38/7.33.

EI-MS (*m/z*, 25°C):

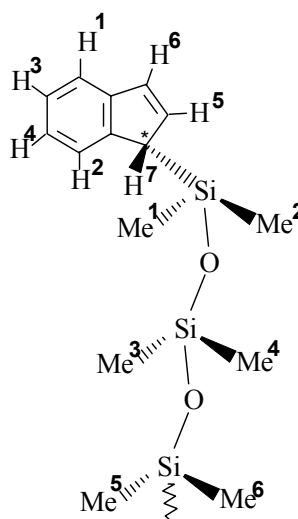
436 (M⁺, 0.15 %); 321 (M⁺ - C₉H₇, 100 %); 305 (M⁺ - C₉H₈CH₃, 15 %); 247 (M⁺ - C₉H₇SiMe₂O, 40 %); 231 (M⁺ - C₉H₇SiMe₂OHCH₃, 12 %); 207 ({SiMe₂O}₂HSiMe₂⁺, 16 %); 191 (C₉H₇SiMe₂OH₂⁺ oder {SiMe₂O}₂SiCH₃⁺, 6 %); 173 (C₉H₇SiMe₂⁺ oder C₉H₇SiCH₂O⁺, 42 %); 145 (C₉H₇SiH₂⁺, 18 %); 133 (HSiMe₂OSiMe₂⁺, 8 %); 115 (C₉H₇⁺, 22 %); 103 (SiMe₂OSiH⁺, 10 %); 73 (CH₂CH₃SiO⁺, 28 %).

IR (Film auf KBr, [cm⁻¹]):

3067 m, 2961 s, 1607 w, 1459 s, 1451 s, 1259 vs, 1220 w, 1051 vs, 1024 vs, 978 m, 916 m, 882 m, 862 m, 829 s, 796 vs, 776 vs, 767 s, 757 s, 730 m, 717 s, 566 w, 543 w, 453 s, 419 s, 412 s, 404 s.



R-Konfiguration



S-Konfiguration

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, 20°C, int. Standard: CDHCl₂, δ [ppm]):

Fraktion A, chirales Isomer (Typ a, nach Abb. III-18):

7.62-7.54 (m, 2H; H², H²); 7.54-7.45 (m, 2H; H¹, H¹); 7.33-7.13 (m, 4H; H³, H⁴ u. H³, H⁴); 6.99 (dd, 2H; H⁶, H⁶; J_{HH} = 5.29 Hz u. 1.06 Hz); 6.72 (dd, 2H; H⁵, H⁵; J_{HH} = 5.29 Hz u. 1.69 Hz); 3.70-3.61 (m, 2H; H⁷, H⁷); 0.03 (d, 12H; Me¹, Me², Me⁵, Me⁶; J_{HH} = 4.66 Hz); 0.26-0.08 (6H; Me³, Me⁴; verdeckt im Multipllett-Bereich mit anderen CH₃-Diastereomeren).

Fraktion A, prochirales Isomer (Typ b, nach Abb. III-18):

Die Signale der aromatischen und olefinischen Wasserstoffatome (prochirales Isomer) fallen mit denen der chiralen Isomeren zusammen; 3.37-3.31 (breites s, 4H; H⁶, H⁷ u. H⁶, H⁷), 0.26-0.08 (18H, Si-CH₃; verdeckt im Multipllett-Bereich mit anderen CH₃-Diastereomeren) .

Fraktion A, weitere Signale von Diastereomeren, meist schwache Satelliten-Signale, die keinem Typ (a) oder (b) eindeutig zugeordnet werden können:

7.69-7.62 (m, H², H¹); 6.95-6.92 (m, 2H; H⁶, H⁶; Typ a); 6.68-6.65 (m, 2H; H⁵, H⁵; Typ a); 6.84-6.81 (m, 2H; H⁶, H⁶ oder H⁵, H⁶ Typ a oder 4H; H⁶, H⁷; H⁶, H⁷, Typ b); 3.44-3.37 (breites s, 4H; H⁶, H⁷; H⁶, H⁷, Typ b); 3.61-3.56 (m, 2H; H⁷, H⁷, Typ a); 0.49 (s, CH₃; Typ b); 0.44 (m, CH₃;

Typ b); -0.03 (d, CH₃; J_{HH} = 6.46 Hz; Typ a);

¹³C-APT-NMR und ¹³C-¹H-Korrel. (200 MHz, CD₂Cl₂, 20°C, int. Standard CD₂Cl₂, δ [ppm]):

Fraktion A, chirales Isomer (Typ a, nach Abb. III-18)::

145.0 u. 144.8 (C_{q1}, C_{q2}; C_{q'1}, C_{q'2}); 135.4 (C-H⁵, C'-H⁵); 130.2 (C-H⁶, C'-H⁶); 125.5 (C-H⁴, C'-H⁴); 124.3 (C-H³, C'-H³); 123.7 (C-H², C'-H²); 121.5 (C-H¹, C'-H¹); 48.8 (C-H⁷, C'-H⁷); 1.5 (C³_{Methyl}, C⁴_{Methyl}); - 0.73 u. - 0.92 (zwei paarweise diastereotope „äußere“ Si-CH₃-Signale: C¹_{Methyl}, C⁶_{Methyl} und C²_{Methyl}, C⁵_{Methyl});

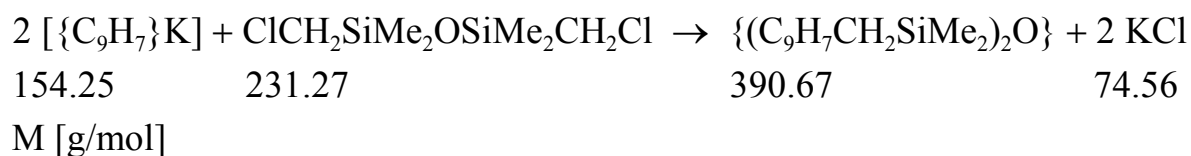
Fraktion A, vermutlich prochirales Isomer (Typ b, nach Abb. III-18):

145.3 (C-H⁵, C'-H⁵), 126.6, 124.9, 122.8, 39.5 (C-H⁶, C-H⁷; C'-H⁶, C'-H⁷);

Fraktion A, weitere Signale von Diastereomeren, meist schwache Satelliten-Signale, die keinem Typ (a) oder (b) zugeordnet werden können:

134.6 (C-H⁵, C'-H⁵), 132.5 (C-H⁵, C'-H⁵), 126.7, 125.1, 124.2.

20.1.3 {1,3-Bis(1-yl-indenyl)-1,3-dimethyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan} 9



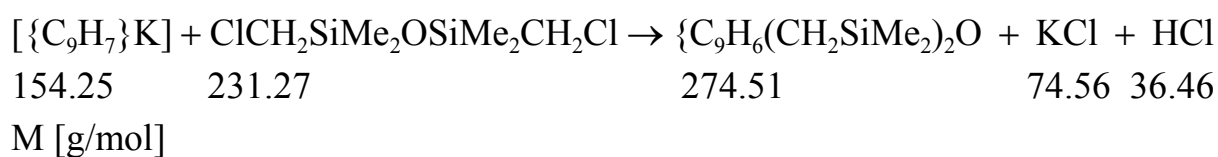
Eine Lösung von 5.19 g (5 ml, 22.44 mmol) 1,3-Bis(chloromethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (ABCR) in ca. 350 ml Tetrahydrofuran wurde bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer dunkel-orange farbigen Suspension von 6.92 g (44.88 mmol) Kaliumindenyl in ca. 250 ml Tetrahydrofuran umgesetzt. Die anfangs goldgelbe Reaktionslösung verfärbte sich dunkelrot. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 3 Stunden bei einer Wasserbadtemperatur von 45°C und weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Reaktionslösungsmittels wurde der zähflüssige dunkelrote Rückstand mit *n*-Hexan aufgenommen und durch Filtration über einer D4-Fritte vom ausgefallenen Kaliumchlorid getrennt. Das *n*-Hexan konnte am späten Abend nicht mehr abgetrennt werden. Nachdem das Produkt 12 Stunden im Lösungsmittel verblieben war, bildeten sich aus der karmin-roten Lösung im Schlenkrohr bei

Raumtemperatur tafelförmige Kristallverbände aus gelben Nadeln. Eine röntgenographische Untersuchung ergab, daß sich nicht das verbrückte Bis(indenyl), sondern eine neue Spiroverbindung, **Spiro[Bis-2,6-Siladimethyl-1-oxacyclohexan-4,1'[4]-inden]** **10** gebildet hatte. Die Ausbeute ergab 4.87 g (17.73 mmol, 79 %) kristallines Spiro[Bis-2,6-Siladimethyl-1-oxacyclohexan-4,1'[4]-inden] **10**.

$C_{15}H_{22}OSi_2$ 274.51 g/mol

Elementaranalyse: (ber./gef. [%]): C 65.63/64.12; H 8.08/8.13.

20.1.4 {Spiro[3,5- (Bis-Siladimethyl)-4-oxacyclohexan-1,1'-inden]} **10**



EI-MS (m/z , 20°C):

274 (M^+ , 100 %); 259 ($M^+ - CH_3$, 30 %); 229 ($M^+ - \{CH_3\}_3$, 10 %); 181 ($\{CH_2SiMe_2\}_2O^+ - CH_3$, 28 %), 153 ($\{CH_2SiMe_2\}_2O^+ - 2 CH_2 - CH_3$, 35 %), 141 ($C_9H_6CH_2CH^+$, 15 %); 133 ($HSiMe_2OSiMe_2^+$, 80 %); 117 ($C_9H_9^+$, 23 %); 87 ($CHSiMe_2O^+$, 8 %); 73 ($OSiCH_3CH_2^+$, 45 %); 59 ($HSiMe_2^+$ oder $OSiCH_3^+$, 20 %); 45 (H_2SiMe^+ , 10 %).

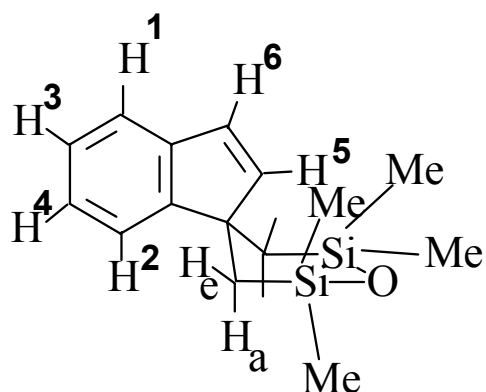
1H -NMR (200 MHz, Toluol- d_8 / TMS, 20°C, δ [ppm]):

Exo-Isomer der Sofa-Form (nach Abb. III-26 und Abb. III-27):

7.13 (d, 2H; H^2, H^1 ; $J_{HH} = 7.96$ Hz); 6.99 (d, 2H; H^3, H^4 ; $J_{HH} = 7.96$ Hz); 6.68 (d, 1H; H^6 ; $J_{HH} = 5.52$ Hz); 6.53 (d, 1H; H^5 ; $J_{HH} = 5.62$ Hz); 1.40-1.10 (m, 4H; $H_a, H'_a; H_e, H'_e$); 0.17 (d, 12H, Si- CH_3 ; $J_{HH} = 9.83$ Hz);

Endo-Isomer der Sofa-Form (nach Abb. III-27):

1.00-0.80 (m, 4H; $H_a, H'_a; H_e, H'_e$); 0.28 (d, 12H, Si- CH_3 ; $J_{HH} = 9.83$ Hz);



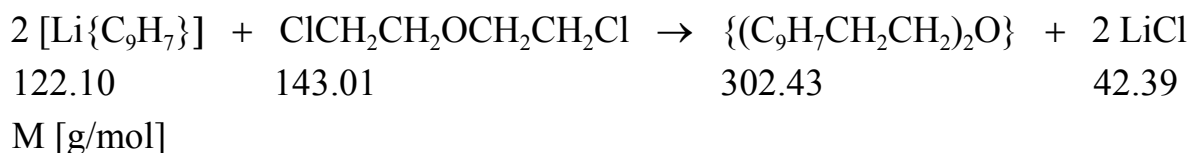
Spiroverbindung 10, schwache Signale, die keinem Isomer eindeutig zugeordnet werden können (vermutlich Isomere der *Twist*-Form):

3.09 (d; $J_{HH} = 16.44$ Hz); 2.41 (d; $J_{HH} = 12.33$ Hz); 1.99 (d; $J_{HH} = 6.09$ Hz); 1.59 (s); 0.38 (s, CH_3); 0.09 (s, CH_3);

Isomerenverhältnis exo : endo = 11 : 2 (bestimmt aus den jeweiligen Integralen).

20.2 Diethylether-verbrücktes Bis(indenyl)

20.2.1 {1,3-Bis(1-yl-indenyl)-3-oxa-pentamethylen} 11



Bis(2-chlorethyl)ether (Merck) in ca. 300 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühren tropfenweise mit einer Suspension aus Lithiumindenyl in ca. 100 ml Tetrahydrofuran **a) bei -78°C** und **b) bei 30 - 50°C** versetzt. Die Farbe der Reaktionslösung wechselte dabei von braun nach gelb. Danach wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, mit *n*-Hexan aufgenommen und das Produkt vom ausgefallenen Lithiumchlorid befreit. Anschließend erfolgte eine säulenchromatographische Aufarbeitung mit (Cyclohexan / Essigester) / Toluol = (8 : 2) : 3 als Elutionsmittel.

a) bei -78°C

Einsatz: 2,5 ml (21.30 mmol) Bis(2-chlorethyl)ether in ca. 300 ml Tetrahydrofuran / 4.56 g (42.60 mmol) Lithiumindenyl in ca. 100 ml Tetrahydrofuran; Ausbeute: Rohprodukt 5.93 g (würde 19.60 mmol, 92 % Produkt entsprechen); Ausbeute nach säulenchromatographischer Trennung: Gesamtmenge Fraktion II 2.18 g mit 1.76 g (5.83 mmol, 27.4 %) Produkt und 0.42 g (2.91 mmol, 13.7 %) Bis(2-chlorethyl)ether; aus dem Integralverhältnis des ¹H-NMR ergibt sich Edukt : Produkt = 1 : 2. Es wurde kein geeignetes Fließmittelgemisch gefunden, um das Edukt vom Produkt abzutrennen. Fraktion IV: reines Nebenprodukt **Spiro[Inden-1,4'-1-oxacyclohexan] 12**, 1.39 g (7.46 mmol, 35.0 %).

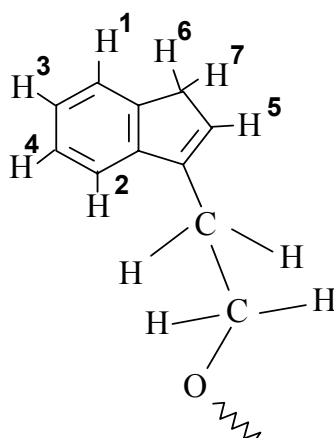
Das Edukt-Produkt-Nebenprodukt-Verhältnis betrug:

Edukt : Produkt : Nebenprodukt = 0.5 : 1 : 1.3 bezogen auf die erhaltenen säulenchromatographischen Fraktionen.

b) bei 30 - 50°C

Einsatz: 2.4 ml (20.87 mmol) Bis(2-chlorethyl)ether in ca. 300 ml Tetrahydrofuran / 5.09 g (41.74 mmol) Lithiumindenyl in ca. 100 ml Tetrahydrofuran; Ausbeute: Rohprodukt 5.94 g (würde 19.65 mmol, 94 % Produkt entsprechen);

Ausbeute nach säulenchromatographischer Trennung: Gesamtmenge Fraktion II 2.35 g mit 1.96 g (6.49 mmol, 31.1 %) Produkt und 0.39 g (2.70 mmol, 12.9 %) Bis(2-chlorethyl)ether; aus dem Integralverhältnis des



¹H-NMR ergibt sich Edukt : Produkt = 1 : 2.4. Es wurde ebenfalls kein geeignetes Fließmittelgemisch gefunden, um das Edukt vom Produkt abzutrennen. Fraktion IV: reines Nebenprodukt **Spiro[Inden-1,4'-1-oxacyclohexan] 12**, 1.37 g (7.35 mmol, 35.2 %). Das Edukt-Produkt-Nebenprodukt-Verhältnis betrug: Edukt : Produkt : Nebenprodukt = 0.42 : 1 : 1.13 bezogen auf die erhaltenen säulenchromatographischen Fraktionen.

Prochirale Form (P)

C₂₂H₂₂O 302.42 g/mol, flüssig, orange-grün

Elementaranalyse: (ber./gef. [%]): C 87.38/85.86; H 7.33/7.38.

EI-MS (*m/z*, 130°C):

302 (M⁺, 25 %); 173 (C₉H₇CH₂CH₂OCH⁺, 45 %); 143 (C₉H₇CH₂CH⁺, 73 %); 128 (C₉H₇CH⁺, 100 %); 115 (C₉H₇⁺, 63 %);

IR (Film auf KBr, [cm⁻¹]):

3066 vs, 3040 vs, 3017 vs, 2858 vs, 2795 s, 2064 m, 1941 m, 1913 m, 1887 m, 1857 m, 1799 m, 1710 s, 1687 s, 1609 vs, 1576 s, 1553 s, 1481 vs, 1459 vs, 1429 vs, 1395 vs, 1363 vs, 1300 vs, 1284 s, 1256 s, 1241 s, 1203 vs, 1168 s, 1152 s, 1109 vs, 1035 vs, 1019 vs, 962 vs, 943 s, 916 vs, 860 m, 837 m, 767 vs, 718 vs, 668 s, 621 w, 837 m, 767 vs, 718 vs, 668 s, 621 w, 603 w, 573 m, 553 m, 508 m, 465 m.

¹H-NMR (360 MHz, CD₂Cl₂, 20°C, int. Standard: CDHCl₂, δ [ppm]):

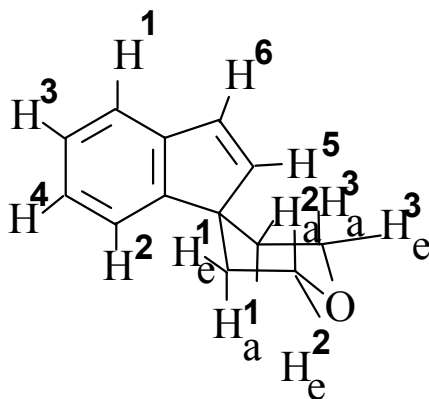
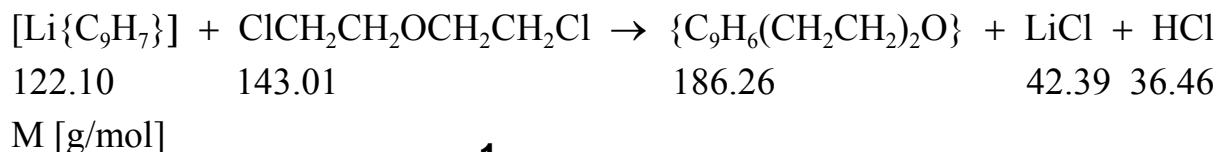
Fraktion A (11) prochirales Isomer (Typ a, nach Abb. III-30):

7.54 (pseudo-td, 2H; H², H^{2'}; J_{HH} = 7.25 Hz); 7.47 (pseud-td, 2H; H¹, H^{1'}; J_{HH} = 7.46 Hz); 7.37 (pseudo-tt, 2H; H⁴, H^{4'}; J_{HH} = 7.46 Hz); 7.28 (pseudo-dt, 2H; H³, H^{3'}; J_{HH} = 7.43 Hz); 6.36 (pseudo-q, 2H; H⁵, H^{5'}; J_{HH} = 1.70 Hz); 3.43-3.34 (m, 4H; H⁶, H⁷, H^{6'}, H^{7'}); 3.88 (-CH₂-O-CH₂-, t, 4H; J_{HH} = 7.03 Hz); 2.95 (Ind-CH₂, Ind'-CH₂, pseudo-dt, 4H; J_{HH} = 7.14 Hz, J_{HH} = 1.54 Hz);

Fraktion A (11) chirales Isomer (Typ b, nach Abb. III-30):

6.94 (dtd, 2H; H⁶, H^{6'}; J_{HH} = 5.74 Hz); 6.61 (dt, 2H; H⁵, H^{5'}; J_{HH} = 5.74 Hz).

20.2.2 {Spiro[Inden-1,4'-1-oxacyclohexan]} 12



Spiro[4-Dihydro-1-oxacyclohexan-4,1'-[4]-inden] entsteht als Nebenprodukt der Verbrückungsreaktion mit Diethyletherdichlorid. Isolierung und Ausbeute siehe 20.2.1.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ 186.26 g/mol, farblose Nadeln

Elementaranalyse: (ber./gef. [%]): C 83.83/82.78; H 7.58/7.71.

EI-MS (m/z , 100°C):

186 (M^+ , 84 %); 155 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_2\text{H}$, 58 %); 141 ($\text{C}_9\text{H}_6\text{CH}_2\text{CH}^+$, 78 %);
128 ($\text{C}_9\text{H}_7\text{CH}^+$, 100 %); 115 (C_9H_7^+ , 34 %);

IR (KBr - Preßling, $[\text{cm}^{-1}]$):

3102 w, 3052 m, 2959 s, 2946 s, 2920 s, 2863 s, 2844 s, 2758 m,
2694 w, 1961 m, 1930 m, 1864 m, 1828 m, 1749 m, 1718 m, 1667 m,
1637 w, 1608 w, 1590 w, 1550 m, 1521 w, 1465 s, 1453 s, 1432 s,
1420 s, 1386 s, 1364 s, 1311 s, 1298 s, 1286 s, 1266 s, 1238 vs, 1197 m,
1156 m, 1138 vs, 1129 vs, 1101 vs, 1071 vs, 1032 vs, 1020 vs, 952 s,
940 vs, 878 m, 856 m, 834 vs, 784 vs, 753 vs, 742 s, 734 s;

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C, int. Standard: CDHCl_2 , δ [ppm]):

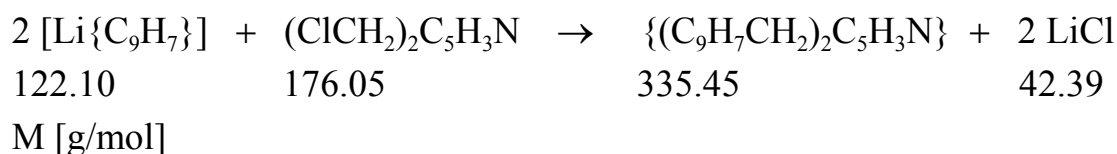
7.44-7.36 (m, pseudo-t, 1H; H^2); 7.36-7.30 (m, pseudo-t, 1H; H^1); 7.26-
7.18 (m, pseudo-t, 2H; H^4 , H^3); 6.99 (d, 1H; H^6 ; $J_{\text{HH}} = 5.76$ Hz); 6.79
(d, 1H; H^5 ; $J_{\text{HH}} = 5.76$ Hz); 4.05 (pseudo-ddd, 2H; H_e^2 , H_e^3 ; $^3J_{\text{HH}} =$
11.70 Hz); 3.76 (pseudo-dt, 2H; H_a^2 , H_a^3 ; $^3J_{\text{HH}} = 11.96$ Hz); 2.19 (pseu-
do-dt, 2H; H_a^1 , H_a^4 ; $^3J_{\text{HH}} = 12.84$ Hz); 1.24 (pseudo-dd, 2H; H_e^1 , H_e^4 ;
 $^3J_{\text{HH}} = 13.62$ Hz).

^{13}C -APT-NMR und ^{13}C - ^1H -Korrel. (200 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C, int. Standard CD_2Cl_2 , δ [ppm]):

152.3 u. 143.1, $\text{C}_{\text{q}1}$, $\text{C}_{\text{q}2}$ (quartäre C-Atome der Benzogruppe); 141.2 C(H^6); 130.0 C(H^5); 127.1 C(H^4); 125.6 C(H^3); 122.0 C(H^2); 121.6 C(H^1); 66.5 C(H_e^2 , H_a^2 , H_e^3 , H_a^3); 51.6 $\text{C}_{\text{q}3}$ (Spirozentrum); 34.4 C(H_e^1 , H_a^1 , H_e^4 , H_a^4).

20.3 Lutidin-verbrücktes Bis(indenyl)

20.3.1 {2,6-Bis(indenyl-1-methylen)pyridin} **13**



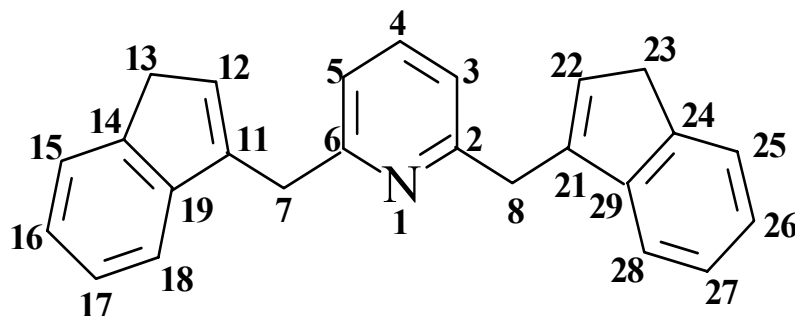
Eine gelb-grüne Lösung von 6.94 g (56.8 mmol) Lithiumindenyl in ca. 250 ml Tetrahydrofuran wurde innerhalb 1 h bei Raumtemperatur zu einer leicht ockerfarbenen Lösung von 5.0 g (28.4 mmol) Lutidindichlorid (Merck) in ca. 200 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Es entstand eine moosgrüne Lösung, die weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach Abziehen des Reaktionslösungsmittels, Aufnehmen mit *n*-Hexan, Filtrieren und abermaligem Abziehen des *n*-Hexans erhielt man 8.86 g (26.4 mmol, 93 %) eines orange-gelben Öls. Die säulenchromatographische Auftrennung des Rohprodukts mittels einer 50 cm langen Säule, \varnothing 7.5 cm, beschickt mit Silicagel 60 (Korngröße 0.040 - 0.063 mm, Merck) und Diethylether : *n*-Hexan = 1:1 als Laufmittelgemisch ergab 4.81 g (14.34 mmol, 50.4 % d. theor. Ausbeute) der orange-grünen Reinfraction nur einer tautomeren Spezies. Die anschließend gewonnene Fraktion von 2.83 g (8.42 mmol, 29.6 % d. theor. Ausbeute) bestand zu ca. 99 % aus demselben Tautomer, das zu nur 1 % von einer weiteren tautomeren Spezies "verunreinigt" war. Gesamtausbeute Reinprodukt **13**: 7.64 g (22.76 mmol, 80.0 %).

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}$ 335, 45 g/mol

Elementaranalyse: (ber./gef. [%]): C 89.51/88.34; H 6.31/6.10; N 4.18/3.79.

IR (Film auf KBr, $[\text{cm}^{-1}]$):

3062 m, 3040 m, 3016 m, 2898 m, 2775 w, 1800 w, 1713 w, 1609 m, 1589 vs, 1575 vs, 1454 vs, 1425 m, 1394 m, 1361 m, 1312 w, 1289 w,



1263 w, 1241 w, 1217 w, 1203 w, 1168 w, 1152 w, 1121 w, 1105 w, 1089 m, 1045 w, 1019 m, 993 m, 974 m, 943 w, 916 m, 861 w, 839 w, 769 vs, 750 m, 719 s, 694 w, 634 w, 569 m, 501 w, 450 m, 421 m, 412 s.

EI-MS (m/z , 25°C):

335 (M^+ , 3 %); 321 ($M^+ - HCH$, 5.4 %); 305 ($C_9H_7CCN^+ \cdot C(CH)CC_9H_7$, 0.8 %); 247 ($C_9H_9CHC_9H_9^+$, 10 %); 173 ($C_9H_{11}CH_2CHNCH^+$, 5 %); 132 ($C_9H_{10}CH_2^+$, 10 %); 116 ($C_9H_8^+$, 100 %); 104 ($MH^+ - 2 C_9H_7$, 10 %); 86 ($CCCN^+ \cdot CCC$, 18 %); 77 ($C_5H_3N^+$, 5 %); 63 ($CCN^+ \cdot CCH$, 14 %); 51 ($CCN^+ \cdot CH$, 28 %); 39 ($CN^+ \cdot CH$, 9 %).

1H -NMR und **COSY 90** (200 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C, int. Standard: $CDHCl_2$, δ [ppm]):

Prochirales Isomer (Typ a, nach *Abb. III-49*):

7.52-7.40 (m, 2H; H^2 , H^2); 7.48 (pseudo-t, 2H; H^{10} , H^{12} ; $J_{HH} = 7.43$ Hz, $J_{HH} = 8.32$ Hz); 7.40-7.27 (m, 2H; H^1 , H^1); 7.27-7.10 (m, 4H; H^4 , H^3 ; H^4 , H^3); 7.05 (d, 1H; H^{11} ; $J_{HH} = 7.61$ Hz); 6.24 (pseudo-t, 2H; H^5 , H^5 ; $J_{HH} = 1.42$ Hz); 4.09 (pseudo-d, 4H; H^6 , H^7 ; H^6 , H^7 , $J_{HH} = 1.59$ Hz); 3.37 (pseudo-d, 4H; H^8 , H^9 ; H^8 , H^9 , $J_{HH} = 1.59$ Hz);

chirales Isomer (Typ b, nach *Abb. III-49*):

7.62 (t, 2H; H^{10} , H^{12} ; $J_{HH} = 7.70$ Hz)*; 6.89 (pseudo-dd, 2H; H^6 , H^6)*; 6.57 (pseudo-td, 2H; H^5 , H^5)*; 6.80 (pseudo-dd, 2H; H^6 , H^6)**; 6.49 (pseudo-dd, 2H; H^5 , H^5)**; 1.32- 1.24 (m, 2H; H^7 , H^7)*;

*) erstes Diastereomer

**) weiteres, zweites Diastereomer

^{13}C -APT-NMR und **^{13}C - 1H -Korrel.** (200 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C, int. Standard CD_2Cl_2 , δ [ppm]):

Prochirales Isomer (Typ a, nach *Abb. III-49*):

159.5, 145.3, 144.8 und 142.6 (C_q^1 , C_q^2 , $C_{q'}^1$, $C_{q'}^2$, C_q^3 , $C_{q'}^3$, C_q^4 , $C_{q'}^4$);

136.9 (2C; C-H¹⁰, C-H¹²); 130.6 (2C; C-H⁵, C-H⁵); 126.2 (2C; C-H⁴, C-H⁴); 124.8 (2C; C-H³, C-H³); 123.9 (2C; C-H², C-H²); 120.7 (1C; C-H¹¹); 119.9 (2C; C-H¹, C-H¹); 38.1 (2C; C-Methylen-H⁶, -H⁷, -H⁶, -H⁷); 37.7 (2C; C-Methylen-H⁸, -H⁹, -H⁸, -H⁹);

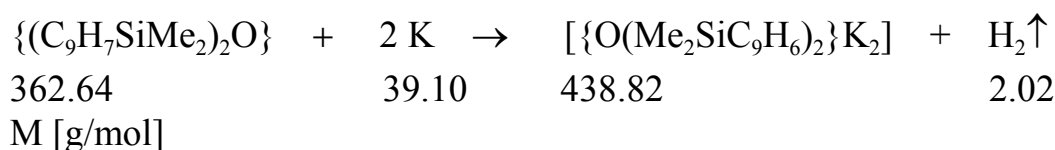
Signale von Diastereomeren:

34.4, 39.3, 40.5, 49.3 (aliphatisch); 120.0, 121.1, 121.9, 122.0, 123.5, 124.5, 128.4, 132.0, 134.5, 135.8, 135.9 (aromatisch, olefinisch); 141.4, 144.0, 148.3, 160.0 (quartär).

21 Darstellung der metallierten Liganden

Die Metallierung der verbrückten organischen Liganden erfolgte mit der gleichen, wie in **19.2** und **19.3** beschriebenen Darstellungstechnik.

21.1 [*1,3-Bis(1-yl-indenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan*]-dikalium] **14**

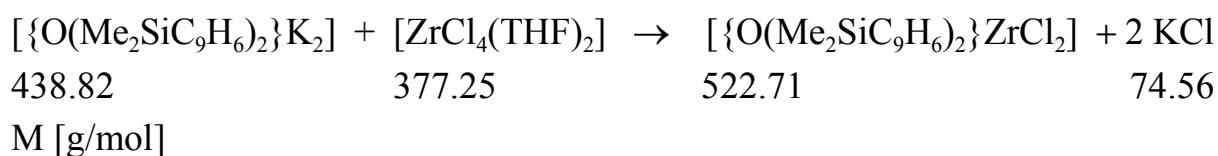


Einsatz: 17.77 g (49.00 mmol) 1,3-Bis(1-yl-indenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan in ca. 100 ml Tetrahydrofuran / 5.00 g (127.9 mmol) Kalium in ca. 200 ml Tetrahydrofuran. Ausbeute:

20.28 g (46.21 mmol, 94.3 %) **14**, eines hellen, grau-grünen Feststoffs.

22 Synthese und Analytik neuer chiraler Zirconocenophane

22.1 *rac*-[*1,3-Bis(η⁵-inden-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan*]-*zirconium(IV)chlorid*] **15**



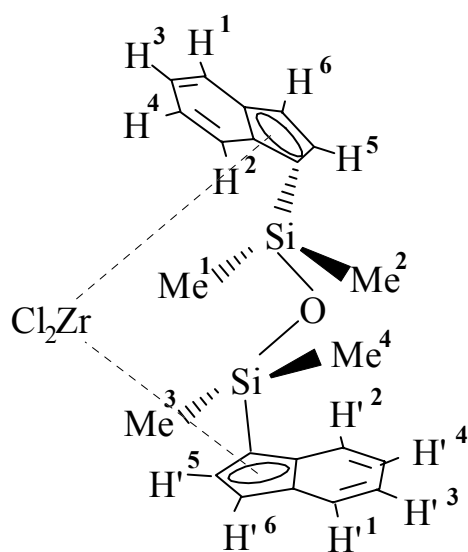
Für die verschiedenen *rac* - (**15**) und *rac* / *meso* - Produkte (**16**) gilt die, wie folgt

beschriebene, gemeinsame Darstellung des Rohprodukts. Die Unterschiedlichkeit der Verbindungen **15** und **16** resultiert aus der abweichenden Aufarbeitung des Rohprodukts.

Für die Darstellung des Rohproduktes wurde eine schwach rosa-farbene Lösung von 2.39 g (6.34 mmol) Tetrachlorobis(tetrahydrofuran)zirconium(IV) **7** in ca. 80 ml Tetrahydrofuran, die auf ca. 50°C erwärmt worden war, tropfenweise unter Rühren mit einer dunkel violett-braune Lösung von 2.78 g (6.34 mmol) des tetramethyldisiloxan-verbrückten Bis(indenylkaliums) **14** versetzt. Die entstandene orange-farbene Suspension wurde weitere 3 Tage bei einer Ölbadtemperatur von 50°C gerührt. Nach Abziehen des Reaktionslösungsmittels wurde der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Die hell-gelbe Suspension wurde über einer D4-Fritte vom angefallenen Kaliumchlorid getrennt. 2.52 g (4.82 mmol, 76 %) feinpulvriges, gelbes Rohprodukt erhielt man durch Abkondensieren des *n*-Hexans und anschließender Trocknung am Ölpumpenvakuum. Das reine Racemat **15** wurde durch Lösen von wenig Rohprodukt in kaum etwas Toluol gewonnen. Aus der gesättigte Toluollösung kristallisierte bei Kühlschranktemperatur von ca. 8°C reines racemisches **15**, das auch röntgenographisch untersucht werden konnte.

$C_{22}H_{24}Cl_2OSi_2Zr$ 522.71 g/mol

EI-MS (m/z , 250 - 300°C):



522 (M^+ , 65 %); 507 ($M^+ - CH_3$, 20 %); 487 ($M^+ - Cl$, 25 %); 485 ($M^+ - HClH$, 25 %); 313 ($O(SiC_9H_6)_2CH^+$, 25 %); 247 ($O(SiMe_2)_2C_9H_7^+$, 23 %); 231 ($MeSiOSiMe_2C_9H_6^+$, 10 %); 172 ($Me_2SiC_9H_6^+$, 100 %); 158 ($HSiMeC_9H_6^+$, 25 %); 115 ($C_9H_7^+$, 17 %); 73 ($OSiCH_3CH_2^+$ oder $OHSi_2^+$, 12 %); 43 ($SiCH_3^+$, 5 %).

IR (KBr-Preßling, $[cm^{-1}]$):

3089 w, 3067 m, 2955 m, 2896 m, 1945 w, 1833 w, 1604 w, 1531 m, 1473 m, 1447 s, 1418 s, 1370 m, 1343 s, 1293 m, 1254 vs, 1212 m,

1163 s, 1149 s, 1127 m, 1056 vs, 1045 vs, 1036 vs, 1010 vs, 973 vs, 965 vs, 876 w, 830 vs, 791 vs, 756 s, 748 vs, 715 vs, 702 vs, 672 s, 452 s.

¹H-NMR, GAUß-FUNKTION (Rechner-verschärft, absolute Feinstruktur), **WINDAISY, COSY 90, LONG-RANGE-COSY** (200 MHz, CD₂Cl₂, 20°C, int. Standard: CDHCl₂, δ [ppm]):

7.86 (vdd, 2H; H¹, H¹, ³J_{H¹H³} = 8.65 Hz, ⁵J_{H¹H²} = 1.00 Hz, ⁴J_{H¹H⁴} = 0.98 Hz, ⁴J_{H¹H⁶} = 0.88 Hz); 7.63 (vtd, 2H; H², H², ³J_{H²H⁴} = 8.55 Hz, ⁴J_{H²H³} = 1.10 Hz, ⁵J_{H²H¹} = 1.00 Hz); 7.37 (vdt, 2H; H³, H³, ³J_{H³H¹} = 8.65 Hz, ³J_{H³H⁴} = 6.72 Hz, ⁴J_{H³H²} = 1.10 Hz, ⁶J_{H³H⁵} = 0.26 Hz); 7.26 (vdt, 2H; H⁴, H⁴, ³J_{H⁴H²} = 8.55 Hz, ³J_{H⁴H³} = 6.72 Hz, ⁴J_{H⁴H¹} = 0.98 Hz, ⁶J_{H⁴H⁵} = 0.26 Hz); 6.69 (vd, 2H; H⁵, H⁵, ³J_{H⁵H⁶} = 3.47 Hz, ⁶J_{H⁵H³} = 0.26 Hz, ⁶J_{H⁵H⁴} = 0.26 Hz); 6.03 (dd, 2H; H⁶, H⁶, ³J_{H⁶H⁵} = 3.47 Hz, ⁴J_{H⁶H¹} = 0.88 Hz); 0.63 (d, 6H; Si-CH₃, ⁴J_{MeMe} = 0.34 Hz, ²J_{HSi} = 7.01 Hz); 0.42 (d, 6H; Si-CH₃, ⁴J_{MeMe} = 0.34 Hz, ²J_{HSi} = 7.01 Hz).

¹H-NMR (360 MHz, CD₂Cl₂, - 88°C, int. Standard: CDHCl₂, δ [ppm]):

7.82(d, b, 2H; H¹, H¹, ³J = 8.34 Hz); 7.57 (d, 2H; H², H², ³J = 8.34 Hz); 7.34 (t, 2H; H³, H³, ³J = 7.51 Hz); 7.25 (t, 2H; H⁴, H⁴, ³J = 7.40 Hz); 6.73 (s, b, 2H; H⁵, H⁵); 5.95 (s, bb, 2H; H⁶, H⁶); 0.56 (s, b, 6H; Si-CH₃); 0.33 (s, b, 6H; Si-CH₃).

¹³C-APT-NMR und ¹³C-¹H-Korrel. (200 MHz, CD₂Cl₂, 20°C, int. Standard CD₂Cl₂, δ [ppm]):

132.7, 130.3 u.107.7 (quartäre C-Atome C_{q1}, C_{q2}, C_{q3}; C_{q'1}, C_{q'2}, C_{q'3}); 131.7 (C-H⁵; C-H⁵); 127.5 (C-H¹; C-H¹); 127.0 (C-H²; C-H²); 126.9 (C-H³; C-H³); 126.1 (C-H⁴; C-H⁴); 112.4 (C-H⁶; C-H⁶); 1.86 (CH₃); 1.80 (CH₃).

Thermoanalyse DSC (- 50°C bis 100°C):

keine Veränderung ⇒ keine Isomeren-Umwandlung.

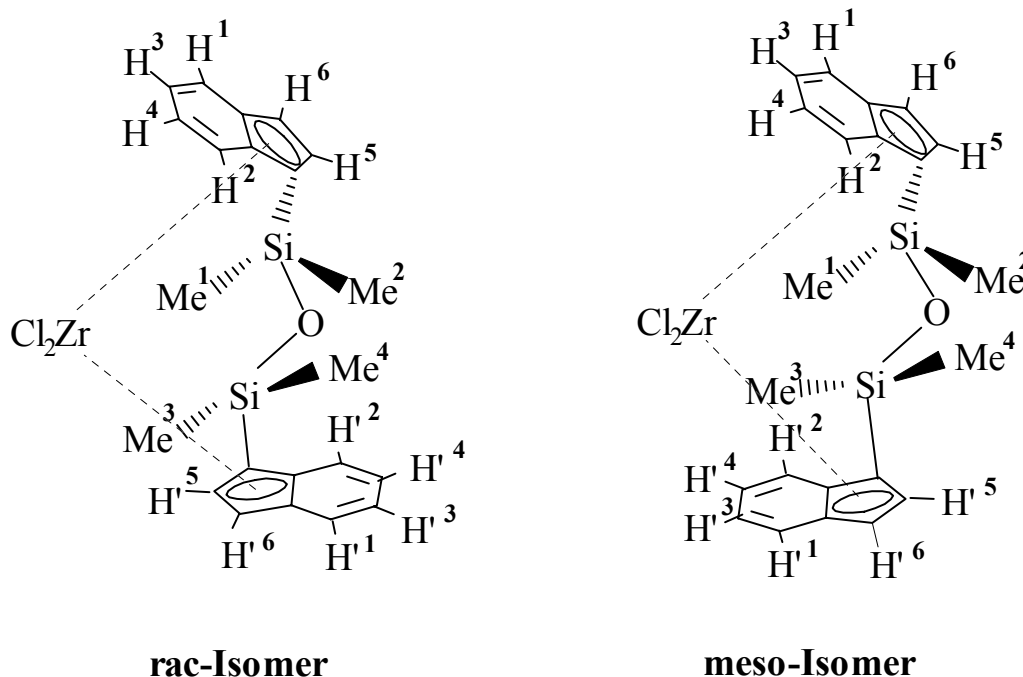
F: 140°C, orange, glasig; 150°C, orange, galertartig (Zersetzungsbeginn); bis 230°C wurde es immer dunkler, dunkelbraun; bei 260°C ist die Substanz zum Teil geschmolzen.

Elementaranalyse: (ber./gef. [%]): C 50.55/50.59; H 4.63/4.71;

22.2 *rac/meso*-[*1,3-Bis*(η^5 -inden-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan]-*-zirconium(IV)chlorid*] **15** (*rac*) / **16** (*meso*)

Eine Isomerenmischung von *rac* : *meso* = 1 : 1 wurde durch Erstellen einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung von einem Teil des Rohprodukts und anschließendem Ausfrieren bei 8°C erhalten. Es wurde ein zitronen-gelbes Pulver **15/16** erhalten, dessen Isomerenverhältnis nach Trocknung mit dem ¹H-NMR in CD₂Cl₂ bestimmt wurde.

Eine Änderung des Isomerenverhältnisses von *rac* / *meso* wurde durch Überschichten der gesättigten Toluol-Lösung mit dem gleichen Volumenanteil *n*-Hexan und nachfolgendem Ausfrieren bei 8°C erreicht. Trocknen des ausgefallenen zitronen-gelben Pulvers und Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums in CD₂Cl₂ ergaben *rac* : *meso* = 4 : 1.



IR (KBr-Pressling, [cm⁻¹] - *rac* : *meso* = 1 : 1):

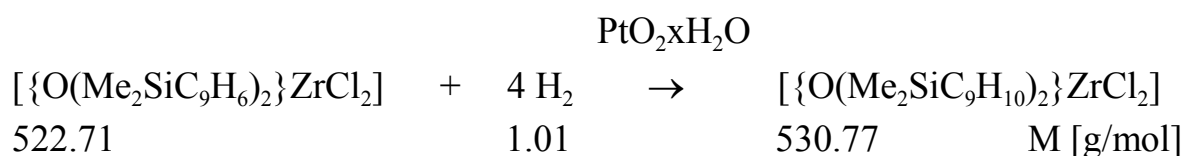
3097 w, 3080 w, 2955 m, 2897 w, 1949 w, 1840 w, 1700 w, 1602 w, 1529 m, 1473 m, 1458 m, 1448 s, 1418 s, 1371 m, 1343 s, 1294 m, 1259 vs, 1214 m, 1200 m, 1161 s, 1153 s, 1124 m, 1056 vs, 1047 vs, 1008 vs, 973 vs, 965 vs, 920 w, 877 w, 827 vs, 793 vs, 760 s, 750 vs, 718 s, 706 vs, 677 s, 636 m, 626 m, 567 m, 553 m, 538 m, 461 m, 454 s,

427 m, 410 m, 404 m.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 / TMS, 20°C , δ [ppm] - *rac* : *meso* = 1 : 1), Signale des *meso*-Isomeren:

7.51 (vdd, 2H; H^2 , H^2); 7.24 (vdt, 2H; H^3 , H^3 , das virtuelle Dublett vom Triplet-Signal liegt verdeckt im Signalbereich des *rac*-Isomeren von H^3 , H^3); 7.17 (vdt, 2H; H^4 , H^4); 7.09 (d, 2H; H^5 , H^5 ; $J_{\text{HH}} = 3.47$); 6.56 (d, 2H; H^6 , H^6 ; $J_{\text{HH}} = 3.47$); 0.59 (s, 6H; Si- CH_3); 0.52 (s, 6H; Si- CH_3); das Signal von H^1 (H^1) - *meso*-**16** - verbirgt sich vermutlich unter dem Signal von H^2 (H^2) - *rac*-**15** - bei 7.63 ppm.

22.3 *rac*-[*1,3-Bis*(η^5 -4,5,6,7-tetrahydro-1-yl-indenyl)-*-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan*]-zirconium(IV)chlorid] **17**



In einem 100 ml Stahlautoklaven wurden 1,50 g (2.87 mmol) *rac*-1,3-Bis(indenyl)-tetramethyldisiloxan-zirconium(IV)chlorid **15** mit 0.0556 g Platindioxid-Hydrat in ca. 65 ml Dichlormethan suspendiert und auf 30°C erwärmt. Es wurden 40 bar Wasserstoff aufgepresst. Den Beginn der Reaktion zeigte ein Absinken und damit Verbrauch des Wasserstoffs um 2 bar.

Die Hydrierung wurde nach 2 Tagen durch Ablassen des Wasserstoffs beendet. Die dunkel-gelbe Reaktionslösung wurde über einer D4-Fritte vom Platindioxid-Hydrat getrennt und der Rückstand mit Tetrahydrofuran aufgenommen. Ausbeute des Rohprodukts betrug 0.929 g **32** (17,51 mmol, 61 %). Aus der gesättigten Tetrahydrofuran-Lösung erhielt man bei 8°C hellgrüne Kristalle **17**. Sie wurden von der Mutterlauge dekantiert und getrocknet. Röntgenographische Untersuchung eines Kristalls ergab eine (R,R)-enantiomere Struktur. In Lösung lag nur die reine racemische Isomerenform vor ($^1\text{H-NMR}$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{OSi}_2\text{Zr}$ 530.77 g/mol

F: $120 - 124^\circ\text{C}$;

Elementaranalyse: (ber./gef. [%]): C 50.55/50.59; H 4.63/4.71;

EI-MS (m/z , 100 - 200°C):

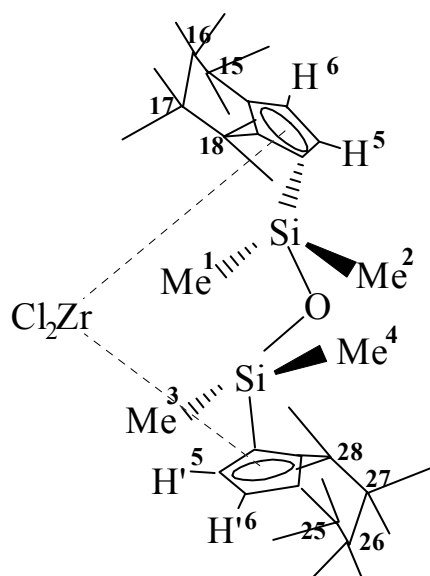
530 (M^+ , 29 %); 515 ($M^+ - CH_3$, 28 %); 492 ($M^+ - HClH_2$, 100 %); 454 ($M^+ - H_2OSiMe_2$, 12 %); 315 ($M^+ - HClC_9H_{10}SiMe_2H_3$, 13 %); 301 ($M^+ - HClC_9H_{10}SiCH_2CH_2O$, 9 %); 241 ($CHCHSiOSiCHCHC_9H_9M^+$, oder $M^+ - HClC_9H_{10}SiMe_2OHSiHMe_2$, 6 %); 227 ($M^+ - ZrCl_2H_{12}C_9H_{10}CH$, 5 %); 176 ($Me_2SiC_9H_{10}^+$, 17 %); 148 ($H_2SiC_9H_{10}^+$, 28 %); 133 ($Me_2SiOHSiMe_2^+$, 21 %); 117 ($C_9H_9^+$, 29 %); 91 ($CH_3SiHOSiH_3^+$, 13 %); 73 ($OHSiH_2^+$ oder $OSiCH_3CH_2^+$ oder $SiHOSi^+$, 27 %); 59 ($OSiCH_3^+$, 51 %); 45 ($HOSi^+$ oder $H_2SiCH_3^+$, 10 %).

IR (KBr-Pressling, $[cm^{-1}]$):

3108 w, 2932 vs, 2921 vs, 2853 w, 1731 m, 1656 w, 1485 m, 1458 s, 1448 s, 1425 s, 1405 s, 1364 m, 1339 m, 1292 s, 1252 vs, 1159 s, 1150 s, 1135 s, 1042 s, 1011 vs, 971 vs, 904 w, 874 m, 829 vs, 808 vs, 798 vs, 780 vs, 704 s, 684 m, 663 m, 635 m, 625 m, 573 s, 500 w, 469 m, 425 s, 411 vs.

1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, int. Standard: $CDHCl_2$, δ [ppm]):

6.51 (d, 2H; H^5 , H'^5 , $^3J_{HH} = 3.12$ Hz); 5.98 (d, 2H; H^6 , H'^6 , $^3J_{HH} = 3.12$ Hz); 2.83-2.98 [m, 4H; 2H (C15); 2H (C25)]; 2.48-2.67 [(m, 4H; 2H (C18); 2H (C28)]; 1.69-1.82 [(m, 4H; 2H (C16); 2H (C26)]; 1.48-1.69 [(m, 4H; 2H (C17); 2H (C27)]; 0.35 (s, 6H; Si- CH_3 ; Me^1 , Me^4); 0.23 (s, 6H; Si- CH_3 ; Me^2 , Me^3).



1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , - 88°C, int. Stan-

dard: $CDHCl_2$, δ [ppm]):

6.47 (d, 2H; H^5 , H'^5); 5.99 (vs, b, 2H; H^6 , H'^6); 2.90-2.75 (vd, b, 2H; C15- H_e , C25- H_e); 2.75-2.60 (m, b, 2H; C18- H_e , C28- H_e); 2.60-2.38 (vt, b, 4H; C16- H_e , C17- H_e , C26- H_e , C27- H_e); 1.80-1.60 (s, b, 4H; C15- H_a , C18- H_a , C25- H_a , C28- H_a); 1.60-1.38 (s, b, 4H; C16- H_a , C17- H_a , C26- H_a , C27- H_a); 0.25 (s, b, 6H; Si- CH_3 ; Me^1 , Me^4); 0.15 (s, b, 6H; Si- CH_3 ; Me^2 , Me^3).

^{13}C -APT-NMR und **^{13}C - 1H -Korrel.** (200 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, int. Standard: CD_2Cl_2 , δ [ppm]):

137.2, 135.4 und 116.3 (quartäre C-Atome C_{q1} , C_{q2} , C_{q3} und $C_{q'1}$, $C_{q'2}$,

C_{q3}); 124.8 (C-H⁵; C-H⁵); 116.7 (C-H⁶; C-H⁶); 27.0 (CH₂-Signale: 2C; C15, C25); 25.5 (CH₂-Signale: 2C; C18, C28); 23.4 (CH₂-Signale: 2C; C16, C26); 22.7 (CH₂-Signale: 2C; C17, C27), 2.16 (2C; Si-CH₃; C-Me¹, C-Me⁴); 1.80 (2C; Si-CH₃; C-Me², C-Me³);

¹³C-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, - 78°C, int. Standard: CD₂Cl₂, δ [ppm]):

135.7, 134.9 und 114.4 (quartäre C-Atome C_{q1}, C_{q2}, C_{q3} und C_{q'1}, C_{q'2}, C_{q'3} mit einem sehr breiten Signal bei 134.9); 124.93 (C-H⁵, CH⁵, sehr breites Signal); 115.4 (C-H⁶, C-H⁶); 25.8 (CH₂-Signale: 2C; C15, C25); 24.1 (CH₂-Signale: 2C; C18, C28); 22.0 (CH₂-Signale: 2C; C16, C26); 21.4 (CH₂-Signale: 2C; C17, C27); 0.79 (2C; Si-CH₃; C-Me¹, C-Me⁴); 0.56 (2C; Si-CH₃; C-Me², C-Me³).

23 *Synthese und Charakterisierung neuer chiraler Lanthanoidocenophane*

23.1 *rac-[(C₉H₆SiMe₂)₂O]Y(bdsa) **18***

Experimentelle Daten zu **18** sind der Dissertation J. EPPINGER [95] und der in Vorbereitung befindlichen Veröffentlichung [137] zu entnehmen.

23.2 *[(CH₂C₉H₆)₂C₅H₃N]Ln(bdsa) **19** mit Ln = Y (**19a**) und Ln = Nd (**19b**)*

Wie für **23.1** gilt für **23.2**, dass experimentelle Daten zu **19** der Dissertation J. EPPINGER [95] und der in Vorbereitung befindlichen Veröffentlichung [137] zu entnehmen sind.

V Zusammenfassung

Erstmalig wurden in dieser Arbeit verschiedene verbrückte Bis(indenyl)-Ligandensysteme Ind-X-Ind (Ind = C₉H₇) systematisch hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für die zur salzmetathetischen Umsetzung alternative „Amidroute“ ausführlich untersucht und umfassend charakterisiert, d. h. mittels IR, MS, ¹H-, ¹³C-, ¹³C-APT-, ¹H-¹H-, ¹³C-¹H-NMR, teils RSA. Da die „Amidroute“ (siehe allgemeines Reaktionsschema, S.143) äußerst reine organische Liganden erfordert, wurden alle erhaltenen Rohprodukte säulenchromatographisch gereinigt und, wenn möglich, in verschiedene Fraktionen getrennt. Eine erstmals näher entwickelte Modellvorstellung bezüglich der zu erwartenden stereochemischen Produktvielfalt führte zur eindeutigen Zuordnung diskreter diastereomerer Produkte, die insbesondere durch eine Vielzahl unterschiedlicher Kernresonanz-Experimente eindeutig beschrieben werden konnten.

In den letztlich zu synthetisierenden Übergangsmetall-Komplexen sollte auch die etwaige Koordination eines elektronenreichen Heteroatoms aus der Brücke X des Liganden an das Metallatom ermöglicht werden, um so dem Präkatalysator der Ziegler-Natta-Polymerisation von Propen oder Ethen eine möglichst hohe Aktivität zu verleihen.

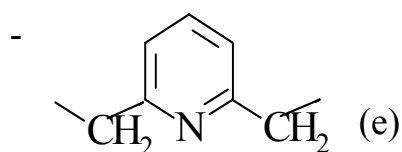
Bevorzugt wurden drei- und fünfgliedrige Brücken X verwendet, die oftmals Sauerstoffatome, gepaart mit Silicium- oder Stickstoffatomen enthielten, wobei im Gegensatz zu einem fünfgliedrigen relativ starren Brückengerüst (e) andere Brückensegmente eine vergleichsweise hohe Beweglichkeit innerhalb des Brückenfragments zuließen (a-d).

X = 3: -Me₂SiOSiMe₂- (a)

X = 5: - Me₂SiOSiMe₂OSiMe₂- (b)

- CH₂Me₂SiOSiMe₂CH₂- (c)

- CH₂CH₂OCH₂CH₂- (d)

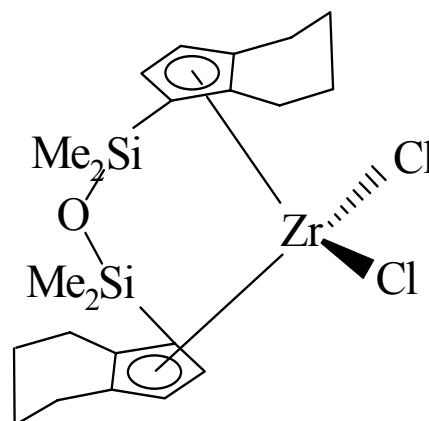
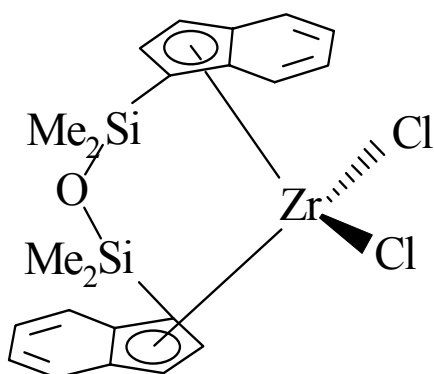


Die hier erhaltenen Ligandenvorstufen Ind-X-Ind vom Typ(a) bis (e) präsentierten sich in allen denkbaren Variationen: als ein nahezu singuläres Diastereo-

mer (e), in Form zweier Diastereomere (a), als vier Diastereomere (b), ausnahmslos als eine Spiroverbindung (c), als Mischung aus erwartetem Produkt und der Spiroverbindung (d).

Erstmals konnten in dieser ausführlichen Charakterisierung die neuen organischen Ligandenvorstufen $\{(C_9H_7SiMe_2)_2O\}$ **7**, $\{(C_9H_7SiMe_2O)_2Me_2Si\}$ **8**, $\{(C_9H_7CH_2CH_2)_2O\}$ **11**, $\{(C_9H_7CH_2)_2C_5H_3N\}$ **13** sowie die neuen Spiroverbindungen $\{C_9H_6(CH_2SiMe_2)_2O\}$ **10** und $\{C_9H_6(CH_2CH_2)_2O\}$ **12** gewonnen werden. Die beiden Spiroverbindungen **10** und **12** waren einer erstmaligen und bislang singulären Röntgenstrukturanalyse durch Erhalt von Kristallen zugänglich.

Weitere Früchte dieser Arbeit sind die ebenfalls erstmalig umfassend charakterisierten (IR, MS, 1H -, ^{13}C -, ^{13}C -APT-, 1H - 1H -, ^{13}C - 1H -, 1H -Tiefemperatur-, ^{13}C -Tiefemperatur-NMR, RSA), durch „klassische“ salzmetathetische Umsetzung gewonnenen Komplexe



$[O(Me_2SiC_9H_7)_2]ZrCl_2$ **15** und $[O(Me_2SiC_9H_{10})_2]ZrCl_2$ **17**,

deren Röntgenstrukturanalyse in beiden Fällen ein Racemat mit C_1 -Symmetrie ergab. Zirconocenophan **15** konnte erstmalig in Lösung NMR-spektroskopisch durch unterschiedliche Löseverfahren auch neben reinem Racemat als Mischung aus racemischer und meso-Form nachgewiesen werden.

Erst arbeitsteilig war es möglich, die in dieser Arbeit dargestellten Synthesen und Charakterisierungen so ausführlich und tiefgehend zu beschreiben: im Arbeitskreis Prof. KAMINSKY, Universität Hamburg, erfolgten die vielversprechenden Polymerisationsversuche mit $[O(Me_2SiC_9H_7)_2]ZrCl_2$ **15** und $[O(Me_2SiC_9H_{10})_2]ZrCl_2$ **17**, im Arbeitskreis Dr. ANWANDER, Technische Uni-

versität München, - durch eine dort entwickelte „erweiterte Amidroute“ - die erfolgreiche Synthese von neuen Lanthanoidocenophanen unter Verwendung der Ligandensysteme $\{(C_9H_7SiMe_2)_2O\}$ **7** und $\{(C_9H_7CH_2)_2C_5H_3N\}$ **13**.

In Lösung zeigen beide Komplexe *rac*-**15** und *rac*-**17** NMR-spektroskopisch das Verhalten einer „pseudo“-C₂-symmetrischen Verbindung. Zum ersten Mal konnte die *konformative Instabilität* des in Lösung fluktuierenden Systems sowohl von *rac*-**15** als auch von *rac*-**17** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Äußerst ungewöhnlich stellt sich diese gefundene Beweglichkeit dar: bei *rac*-**15** und *rac*-**17** sind zwischen -88°C und +25°C (¹H-NMR) davon jeweils nur eine ausgesuchte CH-Gruppe des benzoiden Aromaten, das benachbarte quartäre C-Atome und die anschließende olefinische CH-Gruppe des Cyclopentadienylrings betroffen.

Es könnte ein gewisser Zusammenhang bestehen zwischen der in Lösung der Verbindungen *rac*-**15** und *rac*-**17** auftretenden „inneren“ Molekülbeweglichkeit und den von beiden Verbindungen gewonnenen unerwartet hohen katalytischen Eigenschaften in der Ziegler-Natta-Polymerisation.

Das weltweite Interesse an der Substanzklasse der Tetramethyldisiloxan-verbrückten Bis(indenyl)-Zircon-Systeme zeigt sich in bereits 1996 für den Wirtschaftsbereich der VR China von dortigen Arbeitsgruppen angemeldetem Patentverfahren zur Ziegler-Natta-Katalyse von Polyethen.

Komplexe wie **15** und **17** beantworten allerdings keine Fragen zu Modellvorstellungen der Ziegler-Natta-Polymerisation, sondern werfen eher neue Fragen auf.

Der bislang noch kaum untersuchte Einfluß eines *fluktuierenden* Präkatalysators auf die Qualität der Ziegler-Natta-Katalyse sollte auch an der hier untersuchten Verbindungsklasse noch ausführlicher erforscht werden.

V Abstract

The main subject of this Thesis has been the systematic exploration of bridged bis(indenyl) systems, Ind-X-Ind, containing hetero atoms as components of the respective bridge. A second important subject is the preparation and description of zirconium(IV) complexes with protonated and deprotonated Ind-X-Ind. First, a variety of new ligand precursors of the type „Ind-X-Ind“ has been prepared and examined in detail by IR, MS, ^1H -, ^{13}C -, ^{13}C -APT-, ^1H - ^1H -, ^{13}C - ^1H -NMR techniques, as well as by X-ray structure analysis. All rough products obtained had to be purified by column chromatography - leading actually to different fractions, because the so-called „Amido Route“ requires very pure organic ligands. During these studies, a concept has been designed differentiating clearly, definitely discrete diastereochemical products out of the larger variety of stereochemical dissimilar products. These could be described unambiguously by means of a number of different nuclear magnetic resonance techniques.

The transition metal complexes finally synthesized should reflect experimentally the coordination of an electron-donating hetero atom belonging to the bridging unit. Thus, a tailor-made metallocene of „constrained geometry“ was obtained with highly promising precatalyst activity for Ziegler-Natta-polymerization of propene or ethene.

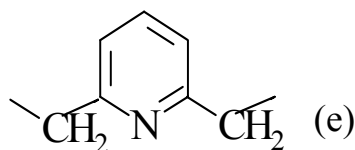
Three- or five-membered bridges have been preferred with oxygen or nitrogen atoms accompanied by silicon atoms. In contrast to relatively rigid bridging units (e), some bridging-segments should, alternatively, allow a comparatively high flexibility within the bridging fragments (a-d).

X = 3: $-\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2-$ (a)

X = 5: $-\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2\text{OSiMe}_2-$ (b)

$-\text{CH}_2\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2\text{CH}_2-$ (c)

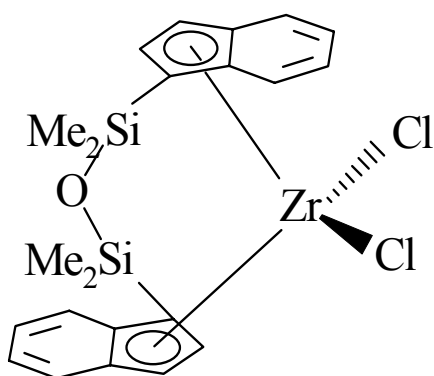
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ (d)



The various ligand precursors Ind-X-Ind studied in this Thesis of the types (a) to (e) turn out to adopt all variations imaginable: an almost singular diastereomer (e), two diastereomers (a), four diastereomers (b), exclusively a spiro compound (c), a mixture of the expected product and a spirane (d).

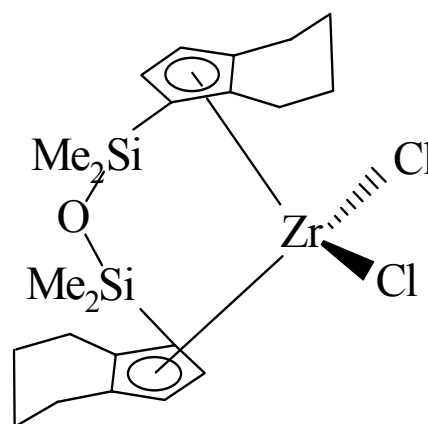
The new organic ligand systems $\{(C_9H_7SiMe_2)_2O\}$ **7**, $\{(C_9H_7SiMe_2O)_2Me_2Si\}$ **8**, $\{(C_9H_7CH_2CH_2)_2O\}$ **11**, $\{(C_9H_7CH_2)_2C_5H_3N\}$ **13** as well as the new spiro compounds $\{C_9H_6(CH_2SiMe_2)_2O\}$ **10** and $\{C_9H_6(CH_2CH_2)_2O\}$ **12** which have been synthesized for the first time were characterized in great detail. In particular, the two spiranes **10** and **12** have been investigated by X-ray analysis as the first examples of this type.

Further results presented in this Thesis are the new metallocenophanes synthesized by the more „classical“ metathetic route:



$\{O(Me_2SiC_9H_6)_2\}ZrCl_2$ **15**

and



$\{O(Me_2SiC_9H_{10})_2\}ZrCl_2$ **17**.

They were completely characterized by IR, MS, 1H -, ^{13}C -, ^{13}C -APT-, 1H - 1H -, ^{13}C - 1H -, 1H -low-temperature-, ^{13}C -low-temperature-NMR, and X-ray structure analysis, respectively.

Both complexes display C_1 -symmetry and turn out to be racemic pairs owing to X-ray structure analysis. Complex **15** according to solution NMR-spectroscopy results either as a mixture of the racemic and meso forms or, after recrystallization, as the pure racemate.

The extended and detailed characterization of the compounds described in this Thesis has only been possible by teamwork: the research group of Prof. KAMINSKY, University of Hamburg, conducted the Ziegler-Natta-polymerizations of great promise with $\{O(Me_2SiC_9H_6)_2\}ZrCl_2$ **15** and $\{O(Me_2SiC_9H_{10})_2\}ZrCl_2$ **17**.

17. The group of Dr. ANWANDER, Technical University of Munich, successfully synthesized new lanthanoidocenophanes by means of the „extended amide route“ developed in their laboratory, utilizing the two ligand precursors $\{(C_9H_7SiMe_2)_2O\}$ **7** and $\{(C_9H_7CH_2)_2C_5H_3N\}$ **13**.

In solution, the two complexes *rac*-**15** and *rac*-**17** display the NMR-spectroscopic behaviour of „pseudo“-C₂-symmetrical metalorganic compound. *Conformative instability* of the fluctuating complexes *rac*-**15** and *rac*-**17** in solution has firmly been proved by variable-temperature NMR-spectroscopy. This intramolecular mobility presents itself extremely unusual: In *rac*-**15** and *rac*-**17** between -88°C and +25°C (¹H-NMR) only a selected number of signals of CH-groups of the benzoid-aromatic system could be detected, the neighboured quaternary C-atoms and the subsequent olefinic CH-groups of the anellated cyclopentadienyl ring.

There could exist a close connection between the „inner“ molecular mobility of the zirconocenophanes *rac*-**15** and *rac*-**17** in solution and its aptitude for unexpectedly high catalytic behaviour in Ziegler-Natta-polymerization.

The worldwide interest in the class of compounds involving tetramethyl-disiloxane-bridged bis(indenyl) ligands coordinated to Zr is demonstrated inter alia by Chinese patent applications referring to Ziegler-Natta-polymerization, in particular with respect to the economic area of the People's Republic of China. The new synthesized complexes *rac*-**15** and *rac*-**17** do not yield exhaustive answers to all questions referring to the mechanism of Ziegler-Natta-polymerization. Instead they seem to raise new questions.

VI Anhang

VIa Spektrenanhang - IR

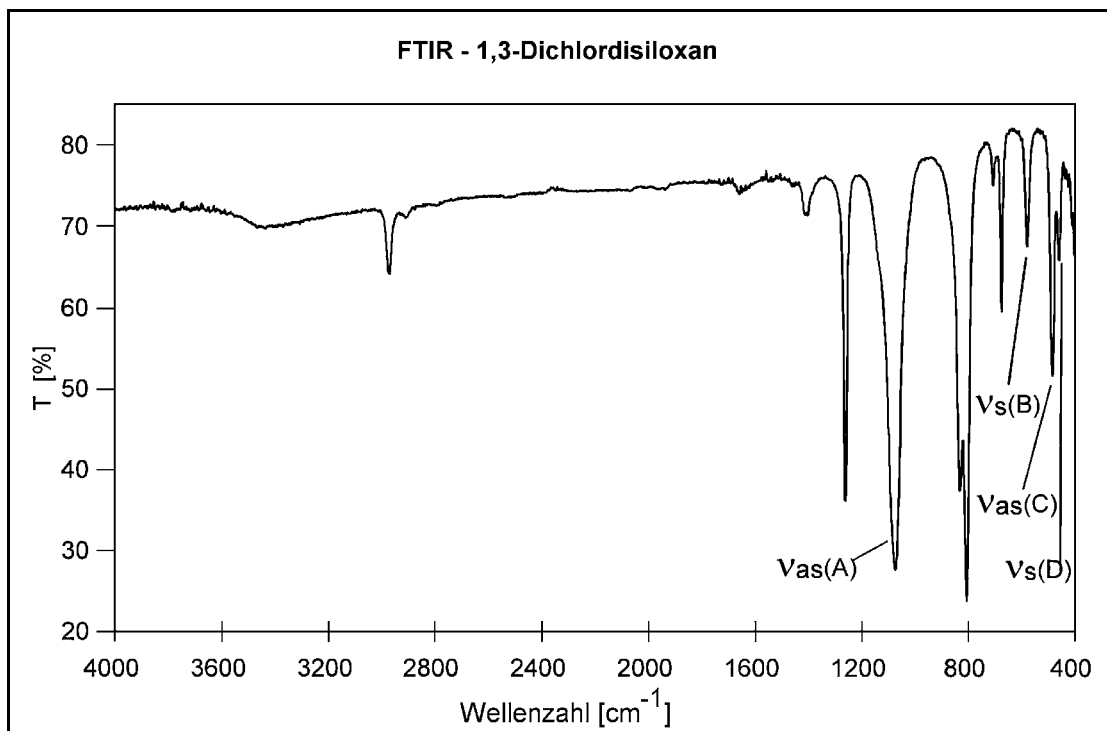


Abb. Sa-1: IR-Spektrum der Verbindung 4, $\text{ClSiMe}_2\text{OMe}_2\text{SiCl}$, als Film

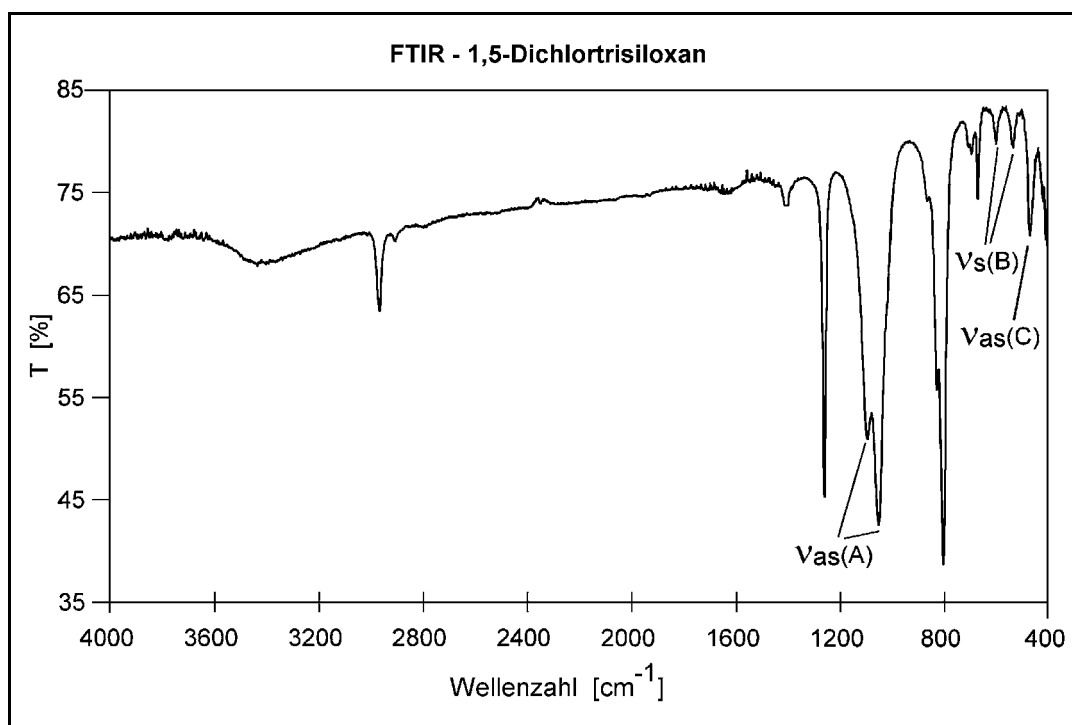


Abb. Sa-2: IR-Spektrum der Verbindung 5, $\text{ClSiMe}_2\text{OMe}_2\text{SiOMe}_2\text{SiCl}$, als Film

Legende zu *Abb. Sa-1*:

- v_{as} (A) : asymmetrische Valenzschwingung der SiO-Gruppe (1077 cm^{-1})
- v_{s} (B) : symmetrische Valenzschwingung der SiO-Gruppe (581 cm^{-1})
- v_{as} (C) : asymmetrische Valenzschwingung der SiCl-Gruppe (486 cm^{-1})
- v_{s} (D) : symmetrische Valenzschwingung der SiCl-Gruppe (460 cm^{-1})

Legende zu *Abb. Sa-2*:

- v_{as} (A) : asymmetrische Valenzschwingung der SiO-Gruppe (1097 cm^{-1}
und 1056 cm^{-1})
- v_{s} (B) : symmetrische Valenzschwingung der SiO-Gruppe (602 cm^{-1}
und 536 cm^{-1})
- v_{as} (C) : asymmetrische Valenzschwingung der SiCl-Gruppe (473 cm^{-1})

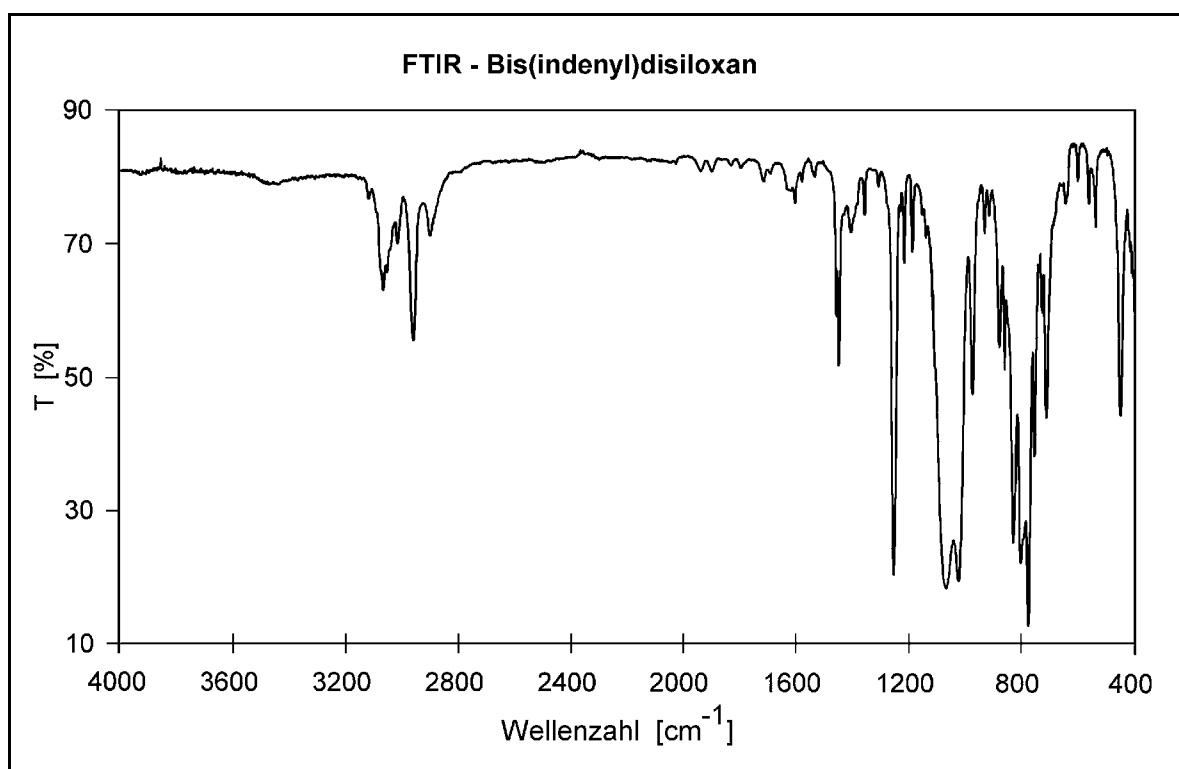


Abb. Sa-3: IR-Spektrum der Verbindung **1**, $(\text{C}_9\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{O}$, als Film

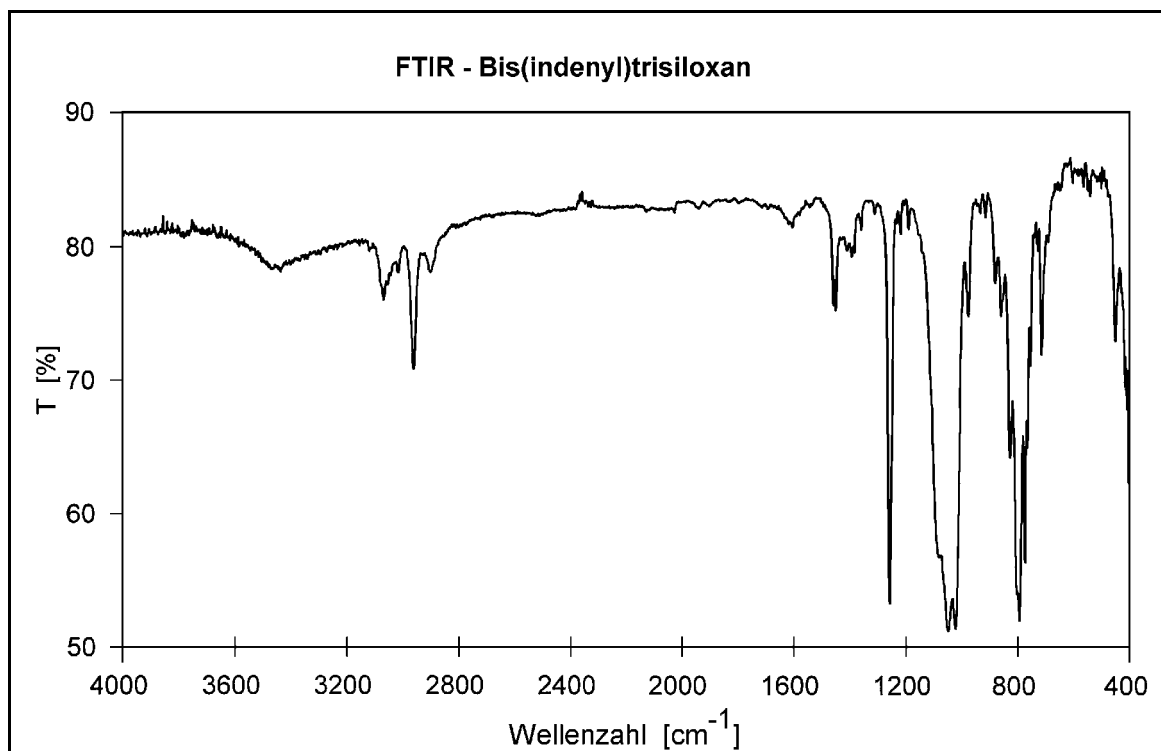


Abb. Sa-4: IR-Spektrum der Verbindung **8**, $(C_9H_7SiMe_2O)_2Me_2Si$ als Film

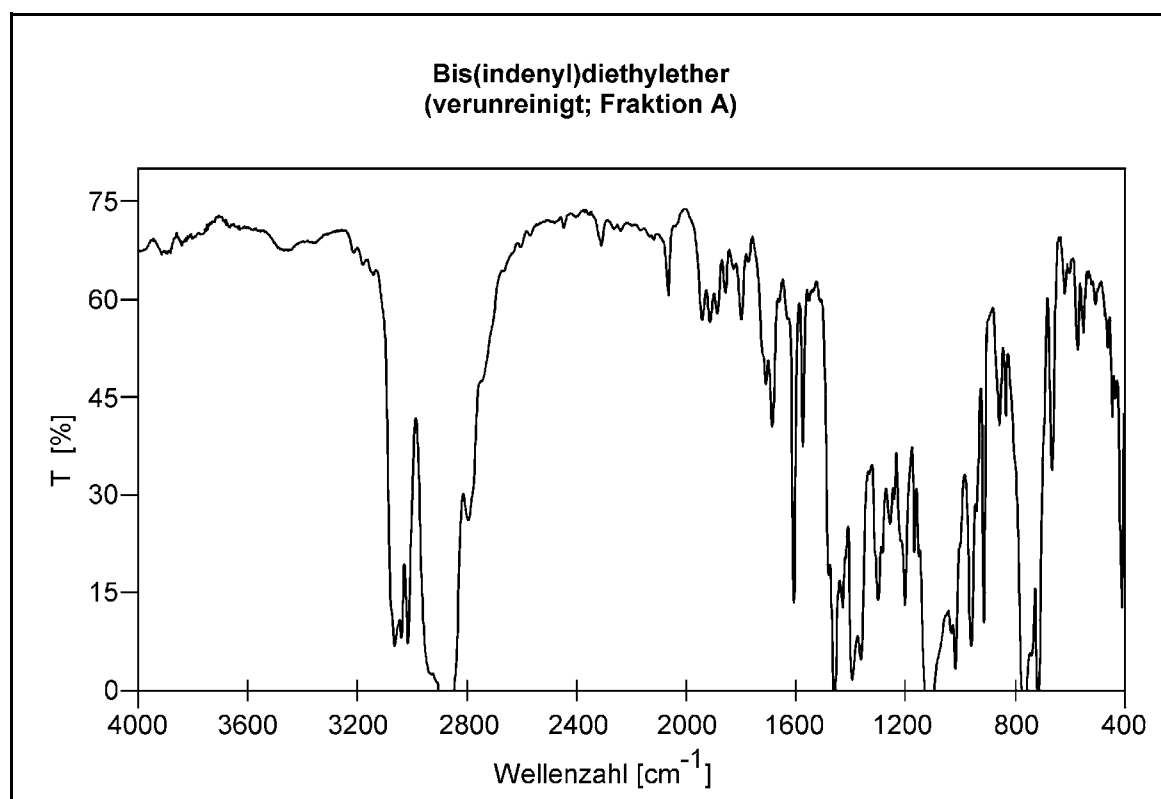


Abb. Sa-5: IR-Spektrum der Verbindung **11**, $(C_9H_7CH_2CH_2)_2O$, als Film
[Fraktion A der Aufarbeitung des Rohprodukts bei der
Bis(indenyl)diethylether-Herstellung]

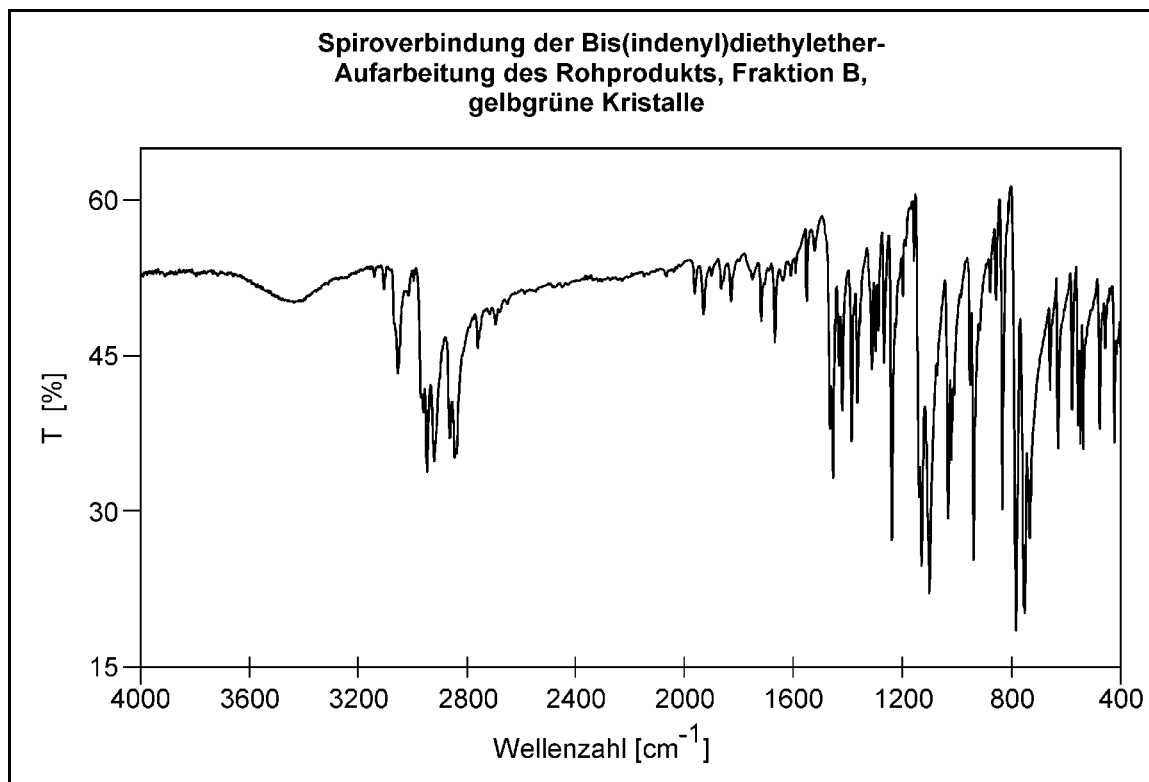


Abb. Sa-6: IR-Spektrum der Verbindung **12**, $\text{C}_9\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, als Film
[Fraktion B der Aufarbeitung des Rohprodukts bei der
Bis(indenyl)diethylether-Herstellung]

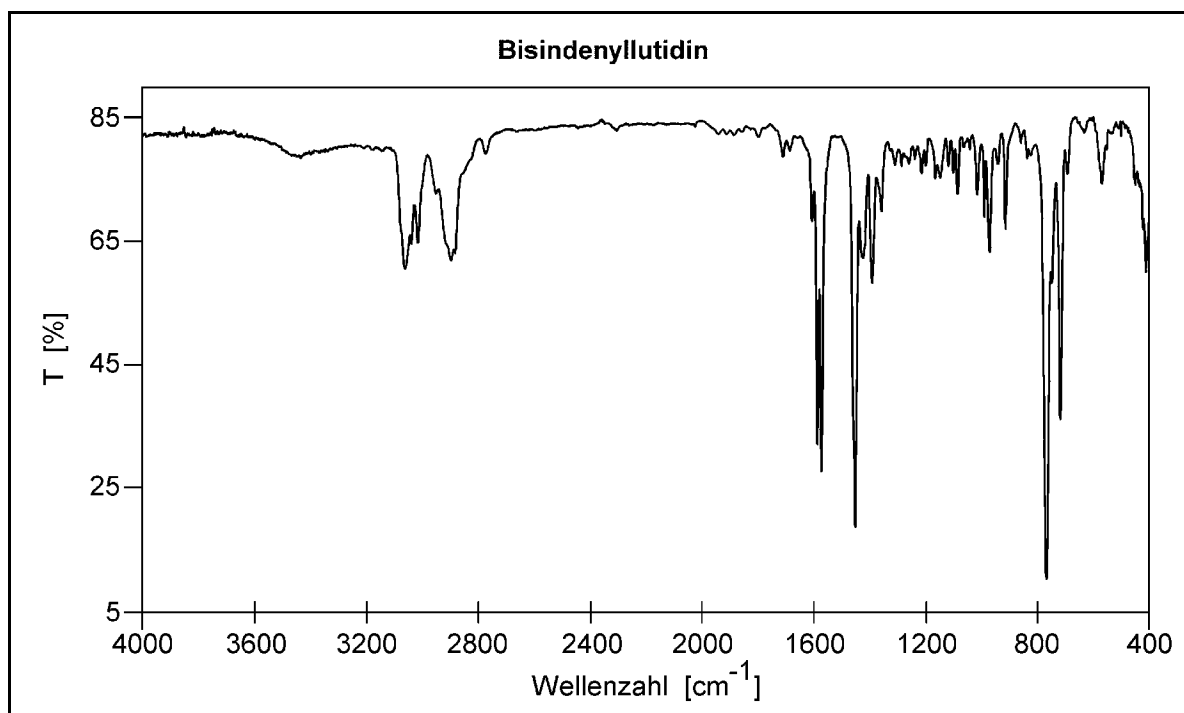


Abb. Sa-7: IR-Spektrum der Verbindung **13**, $(\text{C}_9\text{H}_7\text{CH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$, als Film

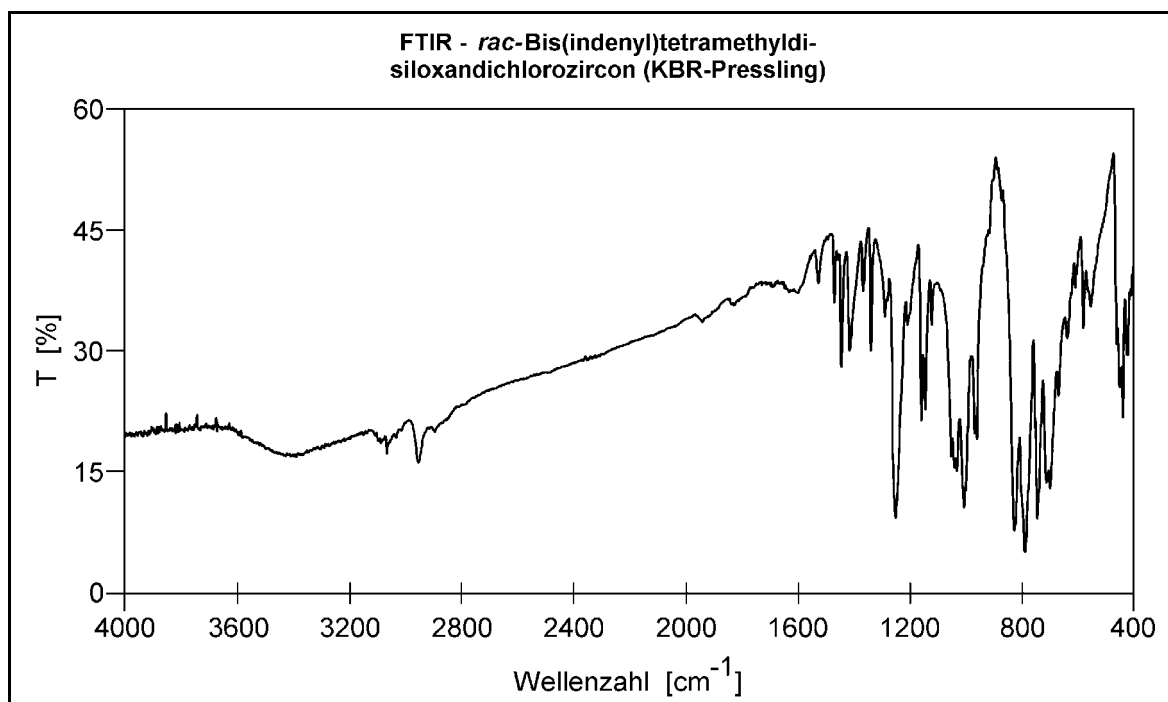


Abb. Sa-8: IR-Spektrum der Verbindung *rac*-**15**, $\{O(Me_2SiC_9H_7)_2\}ZrCl_2$, als KBr-Pressling

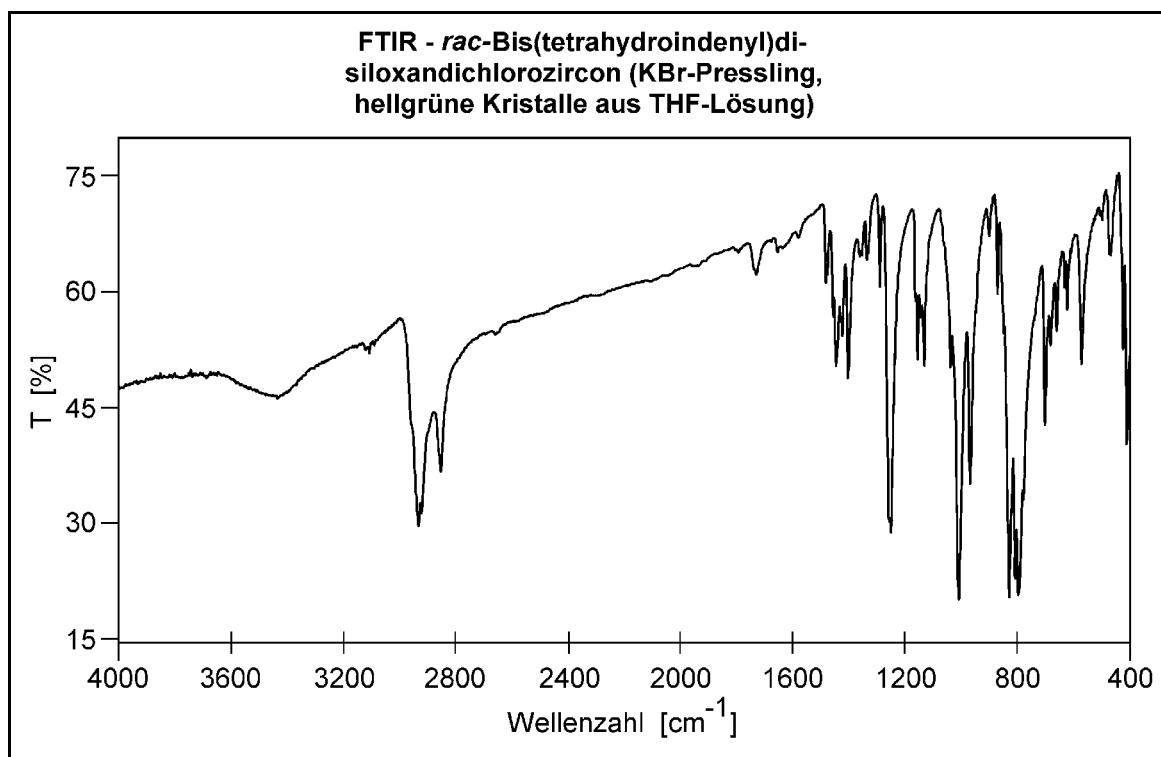
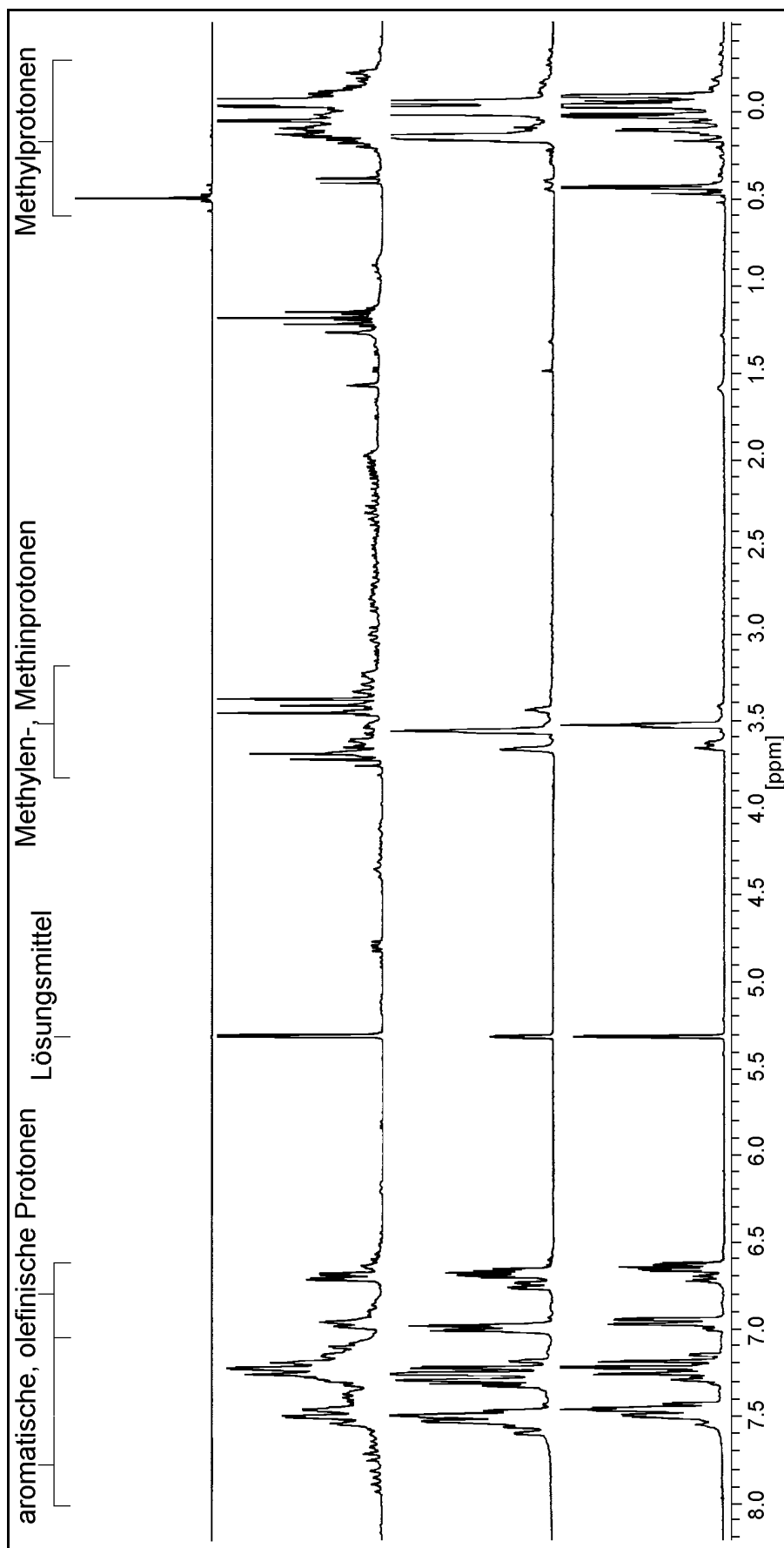
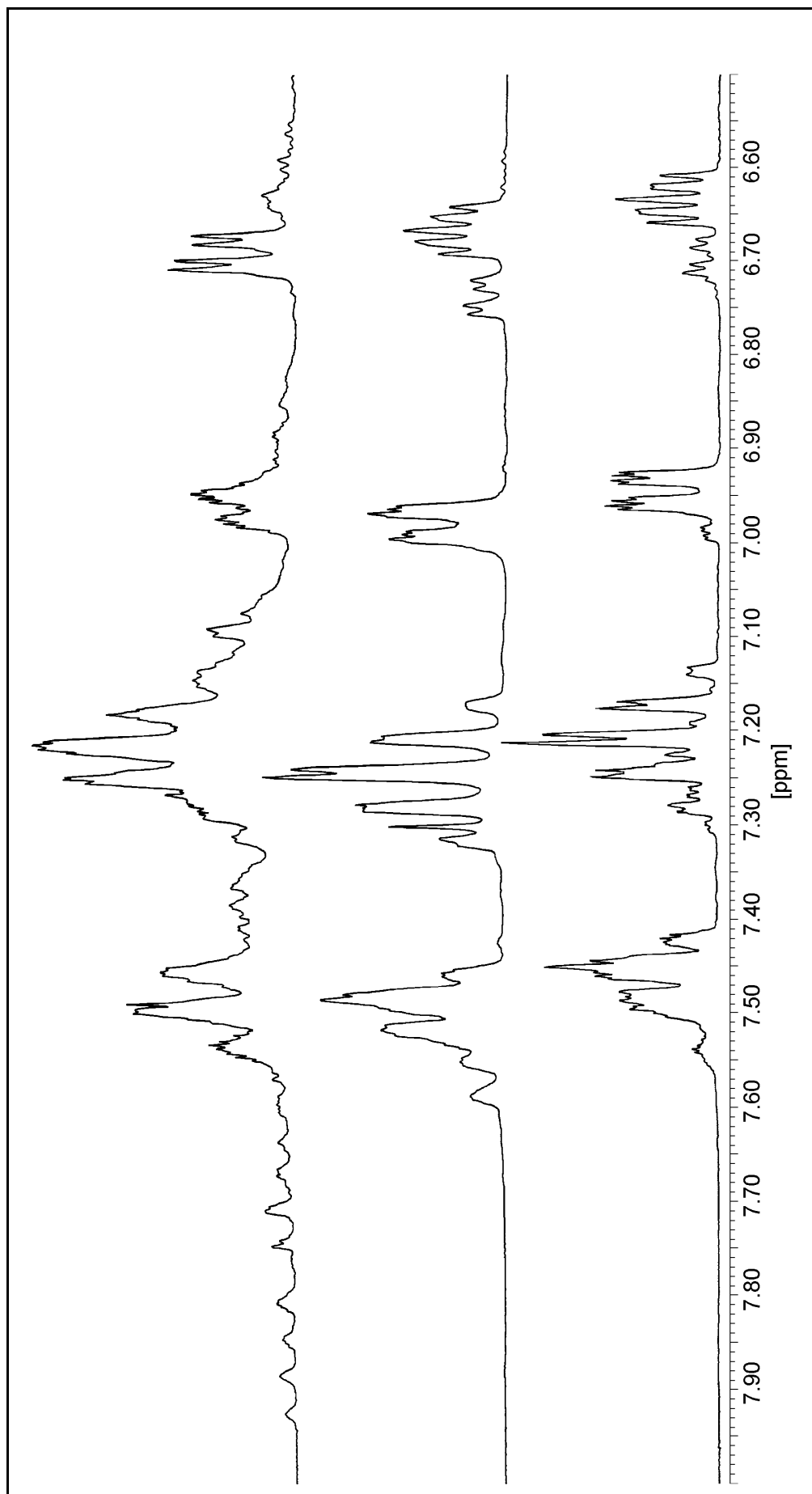


Abb. Sa-9: IR-Spektrum der Verbindung *rac*-**17**, $\{O(Me_2SiC_9H_{10})_2\}ZrCl_2$, als KBr-Pressling

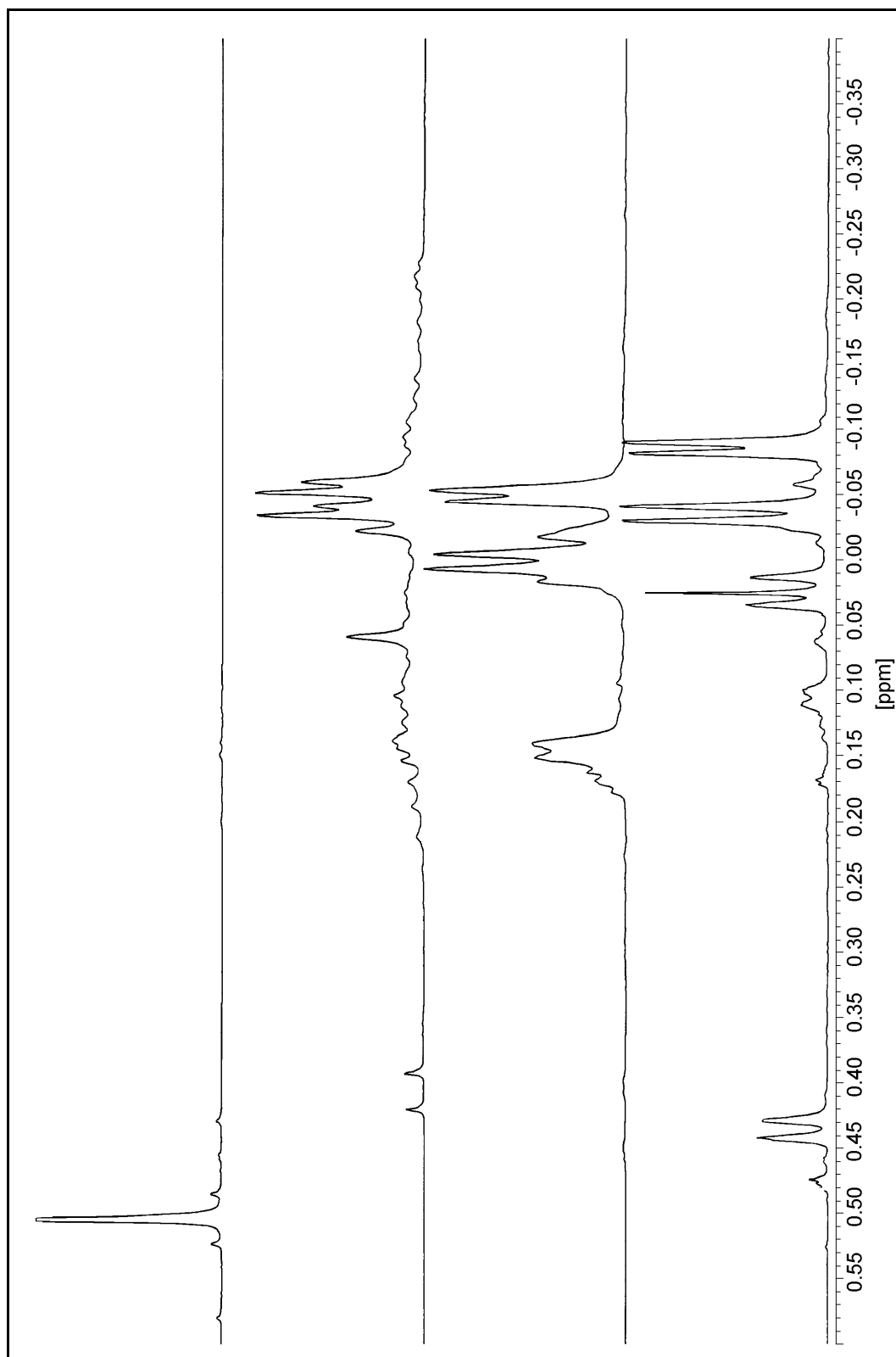
VIb Spektrenanhang - NMR



Sb-1: Übersicht zur säulenchromatographischen Trennung von **1** mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ausgangssubstanz **4**, des Rohprodukts (Mischfraktion) sowie der Fraktion A und Fraktion B (von oben)
[200 MHz, CD_2Cl_2 , 9.00 bis -1.00 ppm]

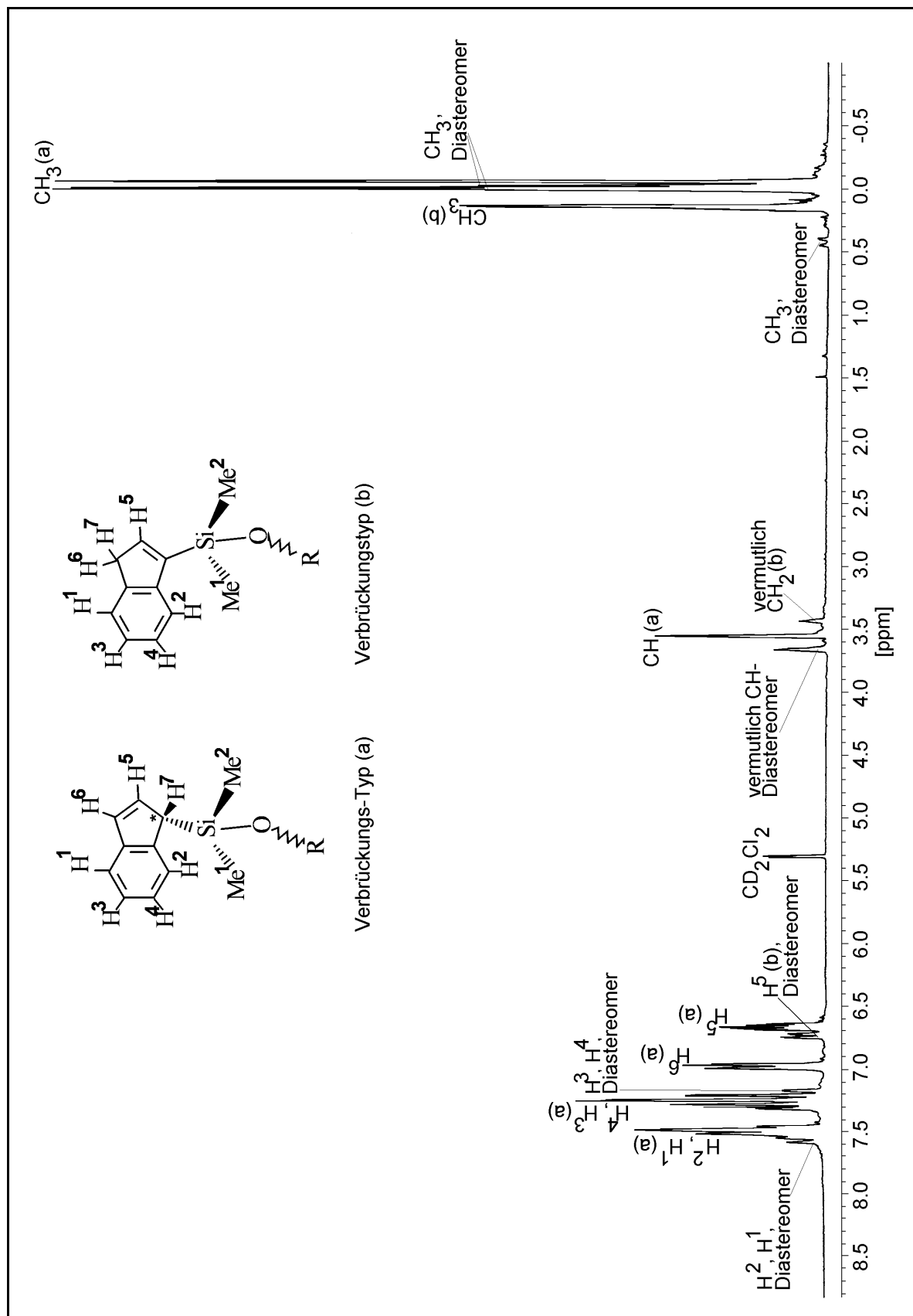


Sb-2: Ausschnitt von Sb-1 mit $^1\text{H-NMR}$ -Signalen der aromatischen und olefinischen Protonen der Mischfraktion des Rohprodukts sowie von Fraktion A und Fraktion B von **1** (von oben) [200 MHz, CD_2Cl_2]

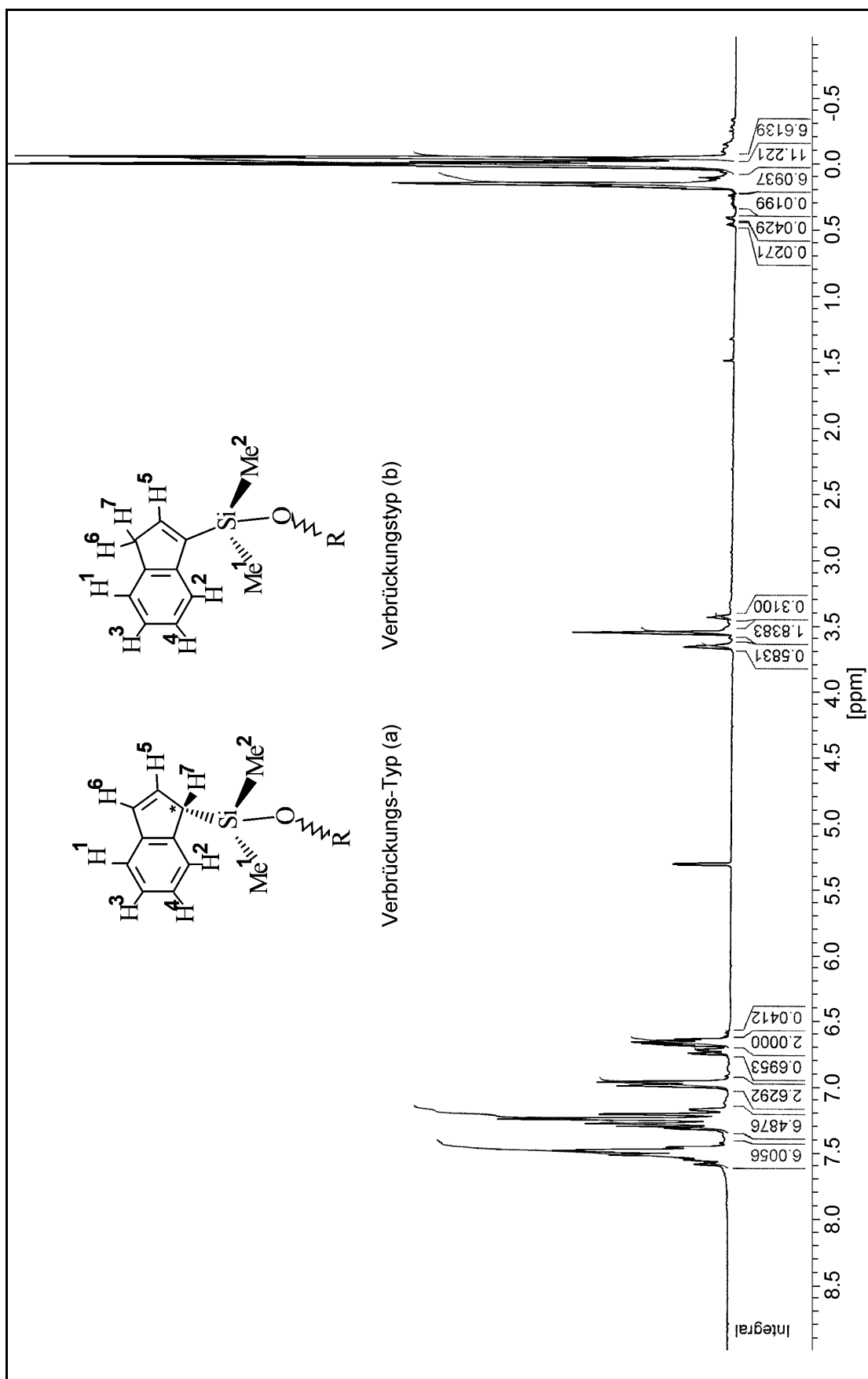


Sb-3: Ausschnitt von Sb-1 mit $^1\text{H-NMR}$ -Signallagen der Methyl-Protonen des Eduktes, der Mischfraktion des Rohprodukts, Fraktion A und Fraktion B von **1** (von oben) [200 MHz, CD_2Cl_2]

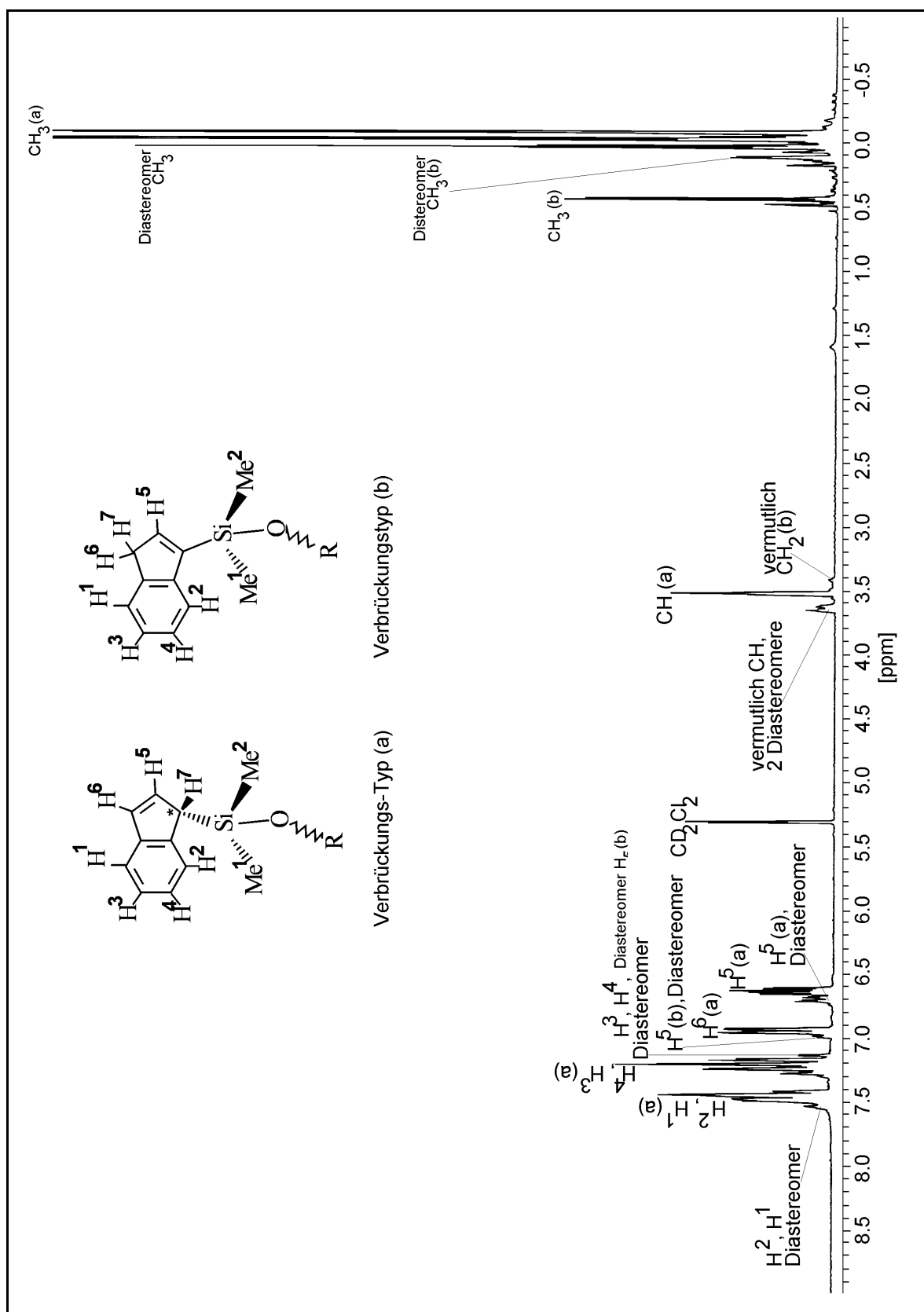
Protonen vom Typ (a) gehören zu Diastereomeren, die nach *Abb. III-8a* verbrückt sind, Protonen vom Typ (b) gehören zu Diastereomeren, die nach *Abb. III-8b* verknüpft sind.



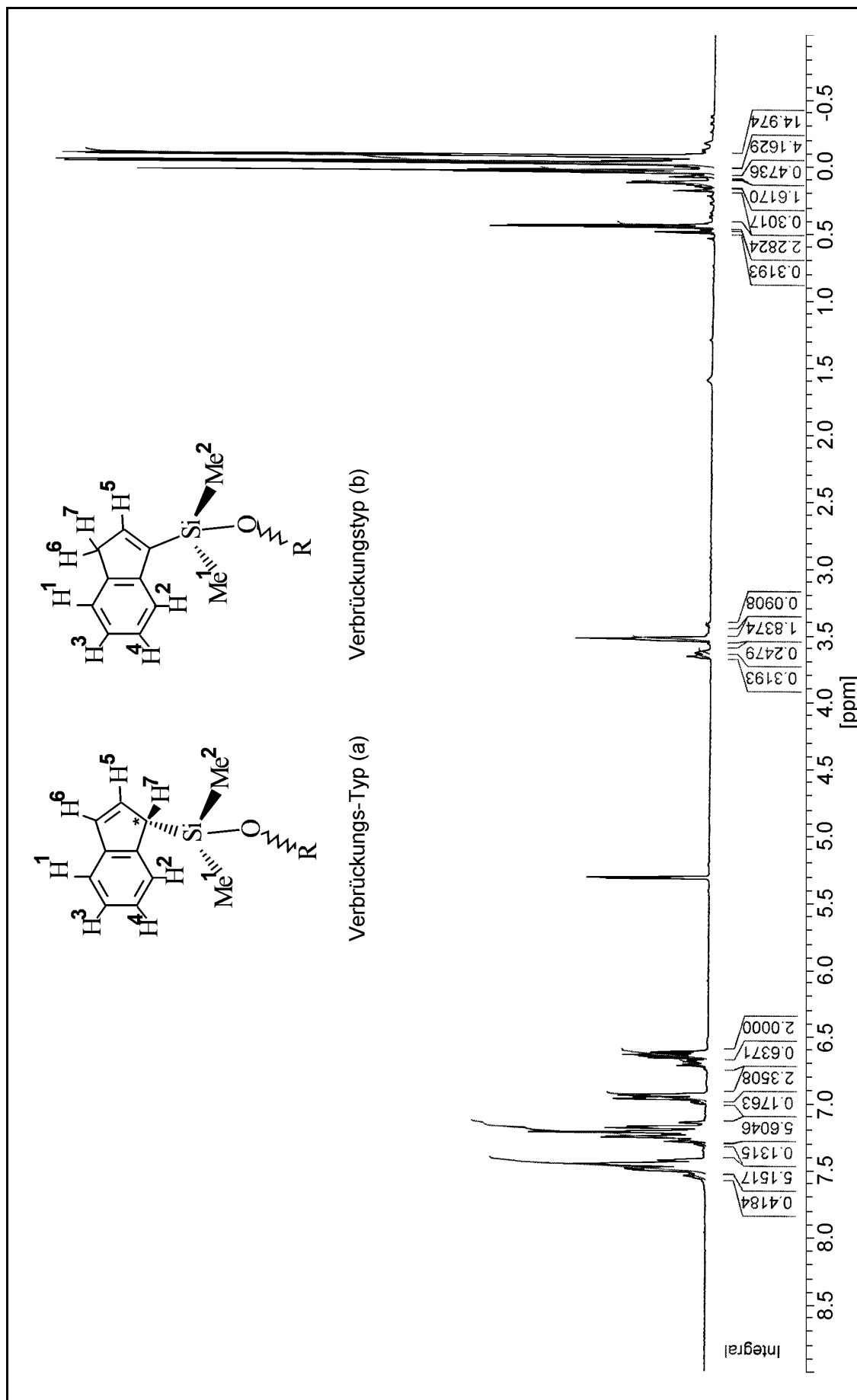
Sb-4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Fraktion A 7, 8.80 bis -1.00 ppm
[200 MHz, CD_2Cl_2]



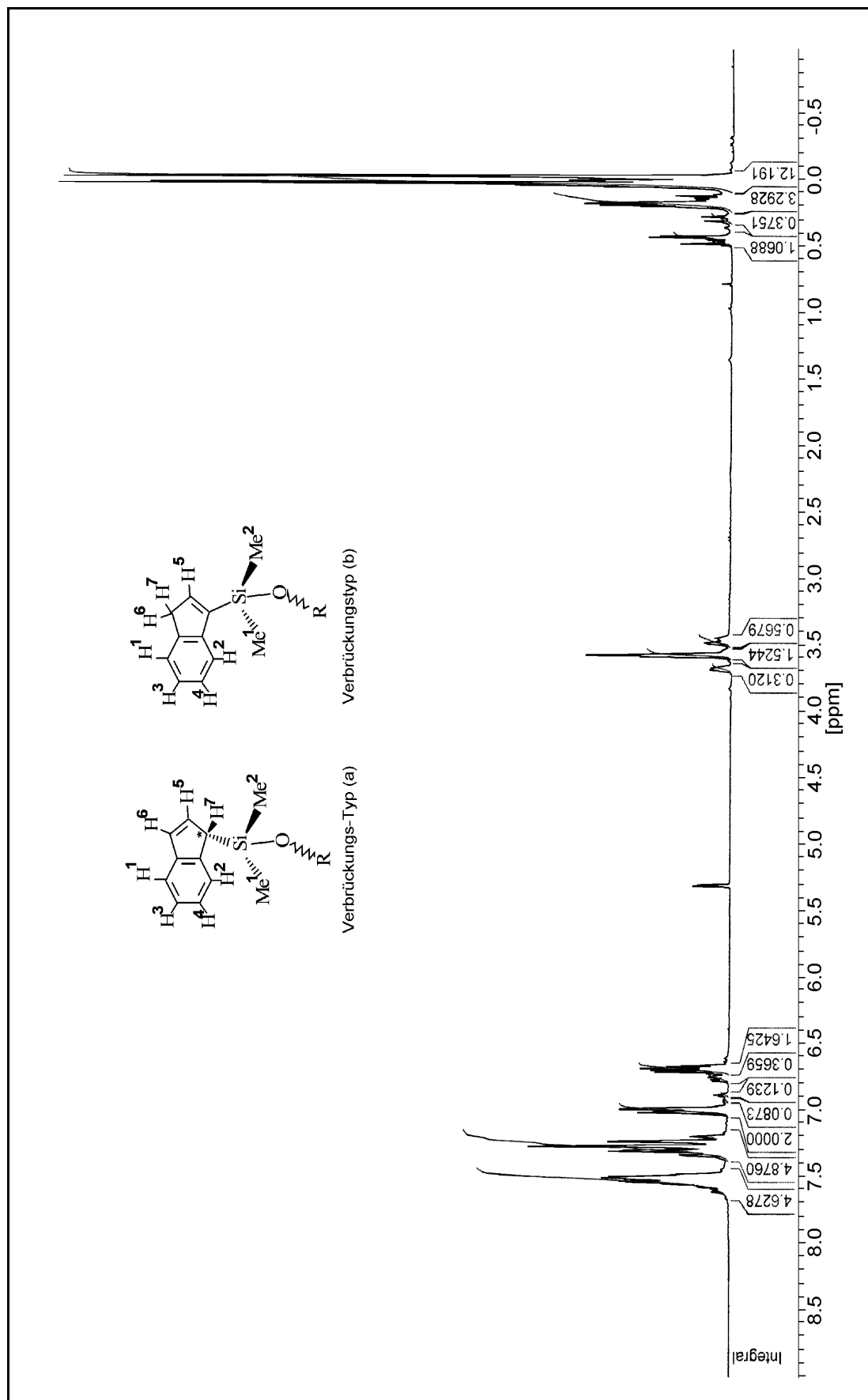
Sb-5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Fraktion A 7, 9.00 bis -1.00 ppm, mit Integration [200 MHz, CD_2Cl_2]



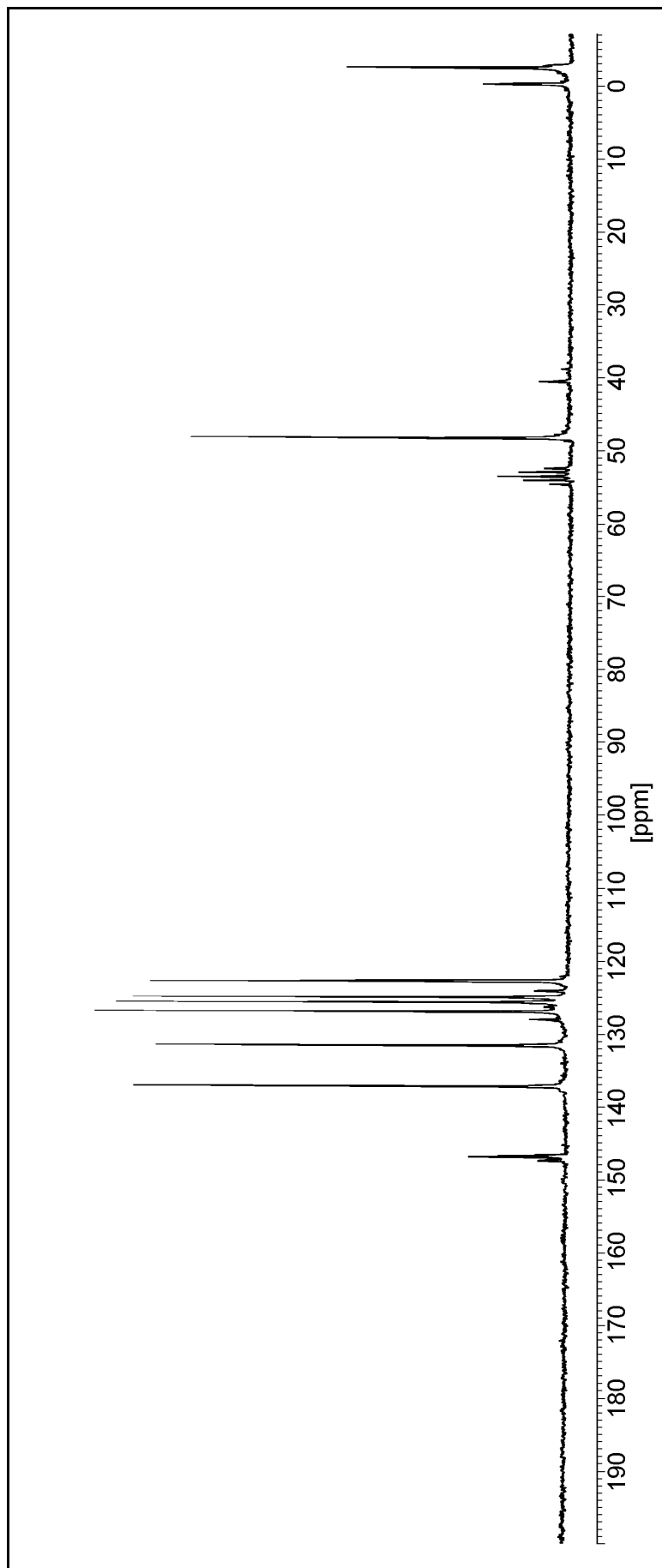
Sb-6: ¹H-NMR-Spektrum von Fraktion B 7, 9.00 bis -1.00 ppm [200 MHz, CD₂Cl₂]



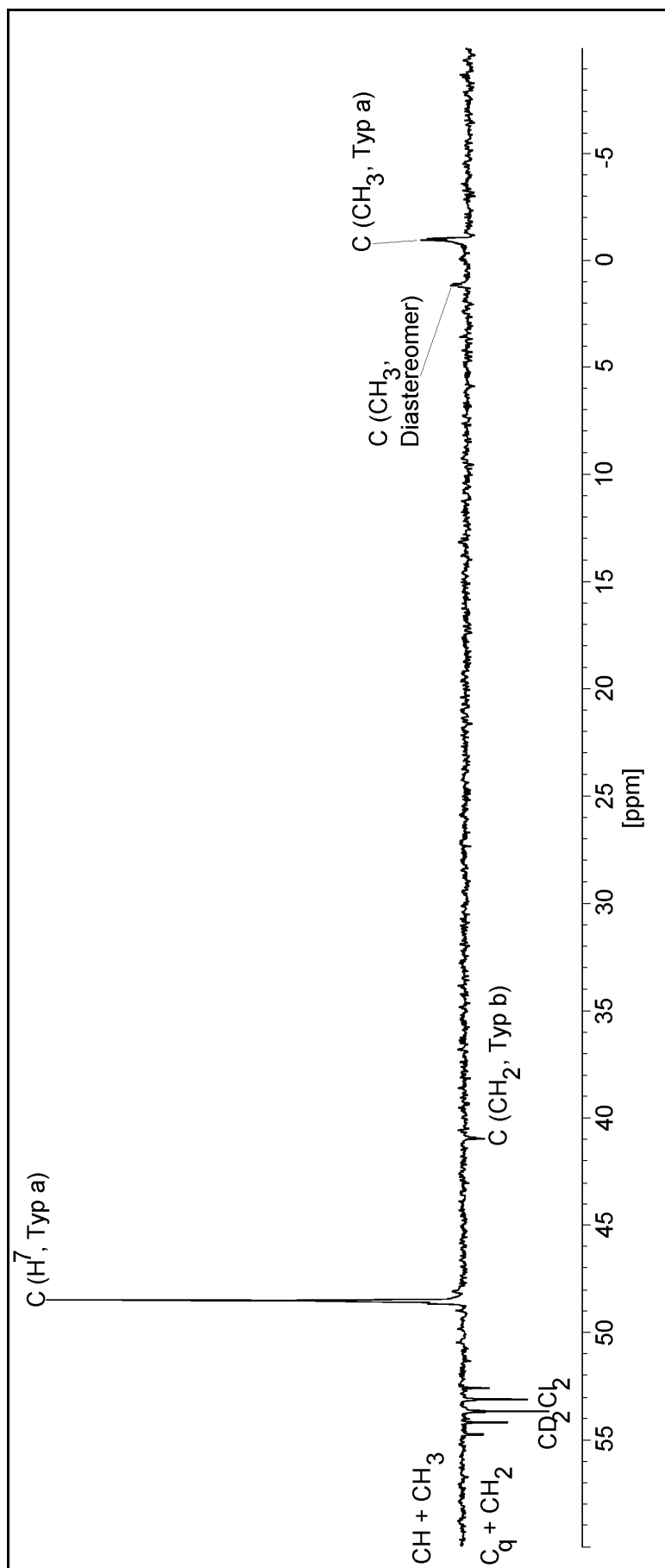
Sb-7: ¹H-NMR-Spektrum von Fraktion B 7, 9.00 bis -1.00 ppm, mit Integration [200 MHz, CD₂Cl₂]



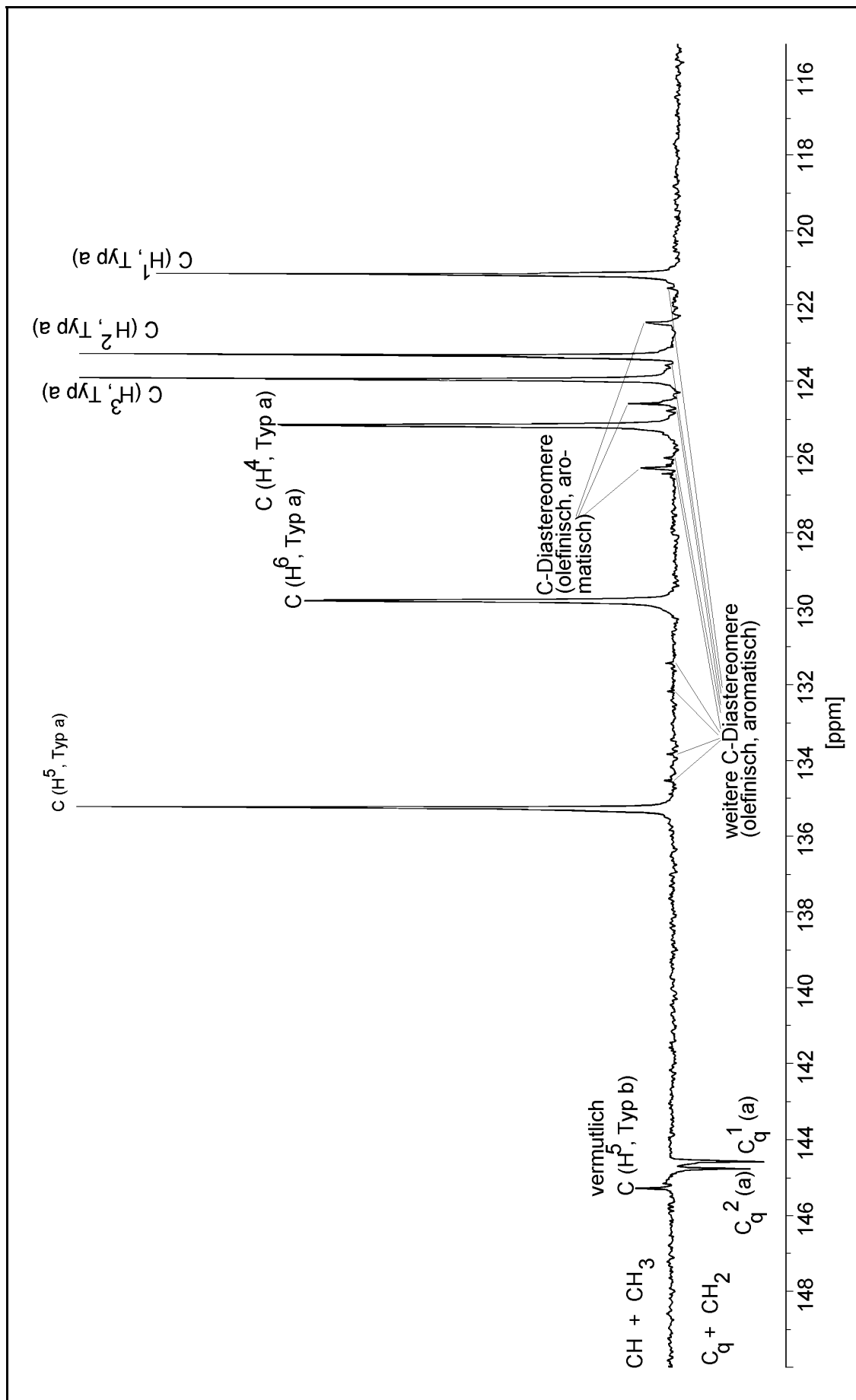
Sb-8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Fraktion C 7, 9.00 bis -1.00 ppm, mit Integration [200 MHz, CD_2Cl_2]



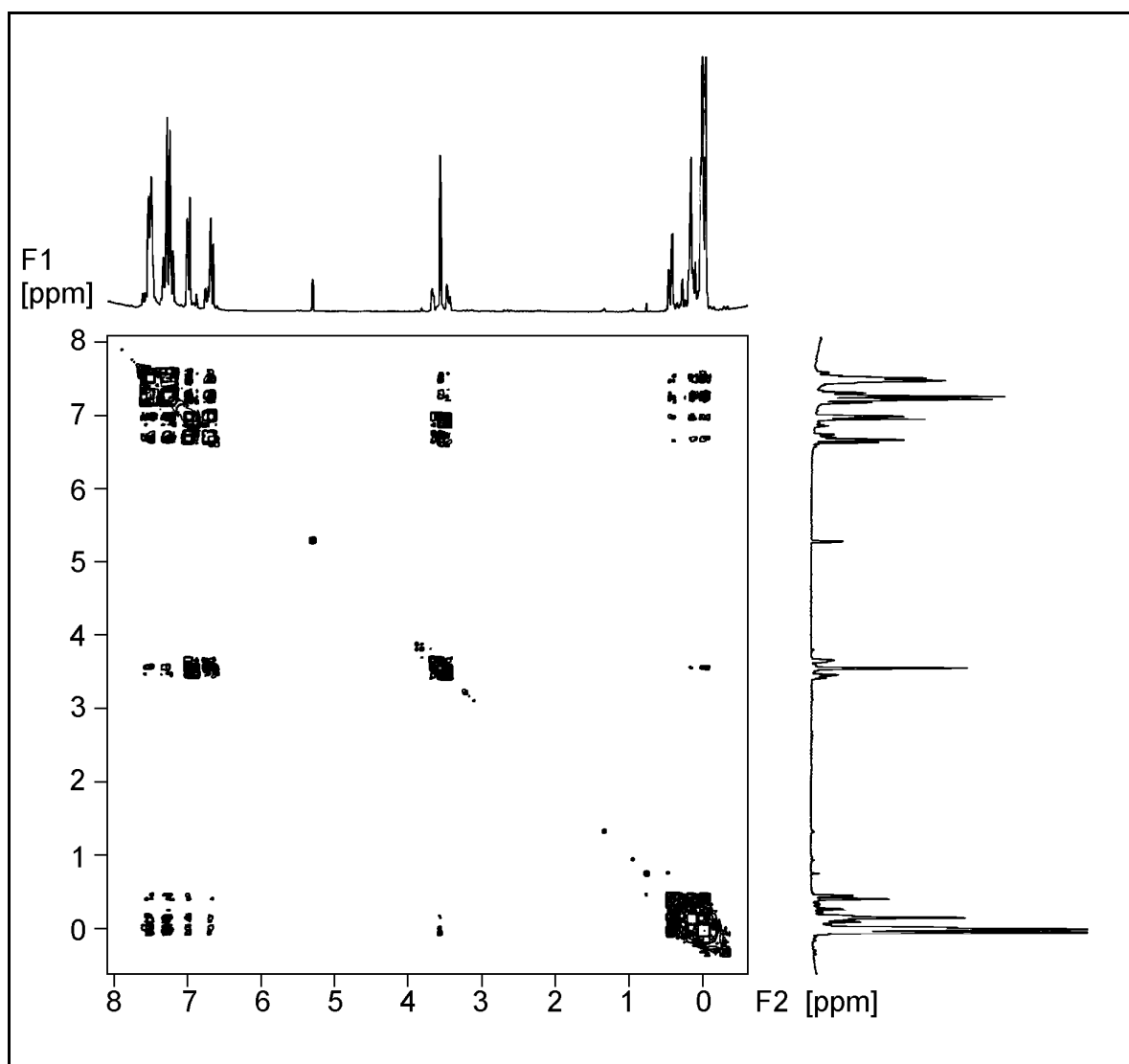
Sb-9: ^{13}C -NMR-Spektrum von Fraktion C τ 200.00 bis -7.00 ppm, [200 MHz, CD_2Cl_2]



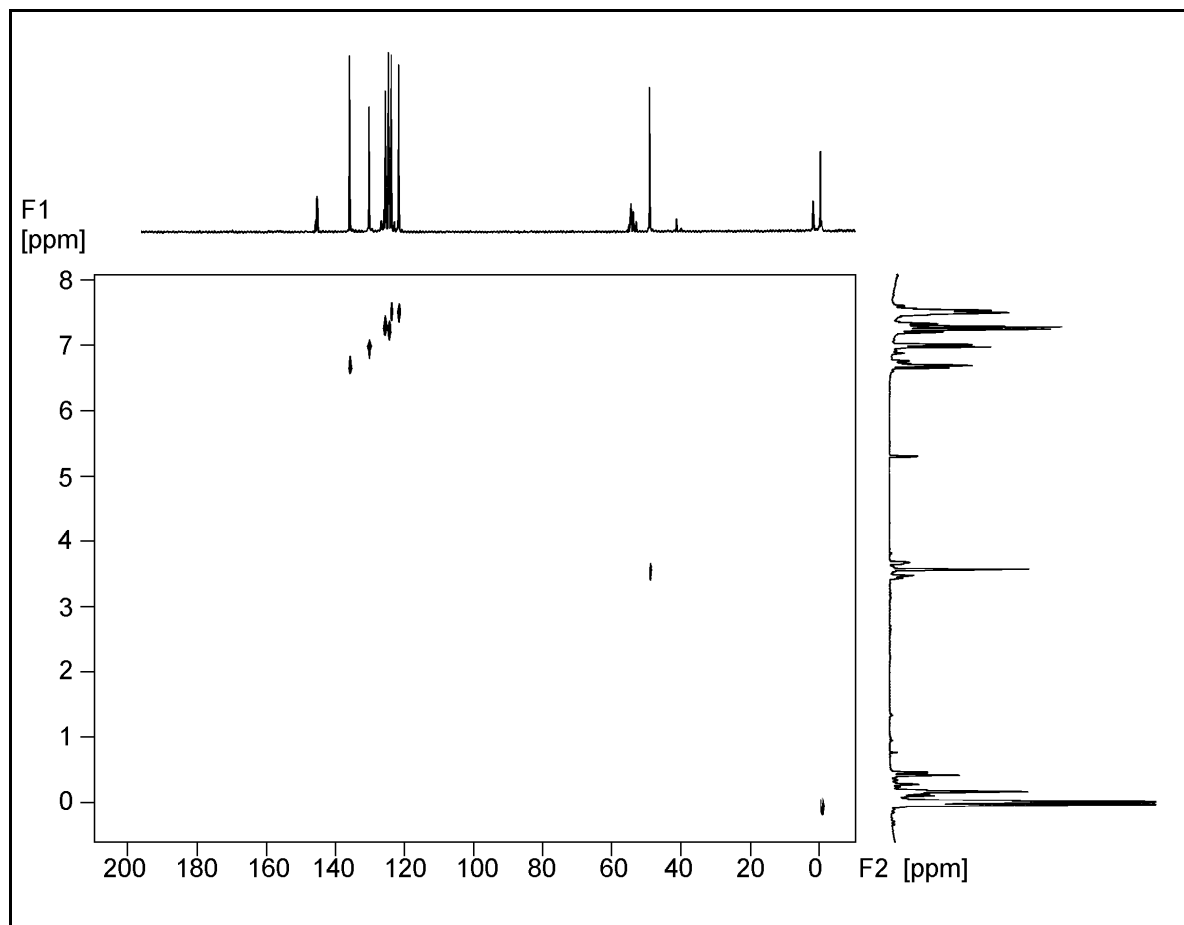
Sb-10: ^{13}C -APT-NMR-Spektrum von Fraktion C 7, 60.00 bis -10.00 ppm, [200 MHz, CD_2Cl_2]



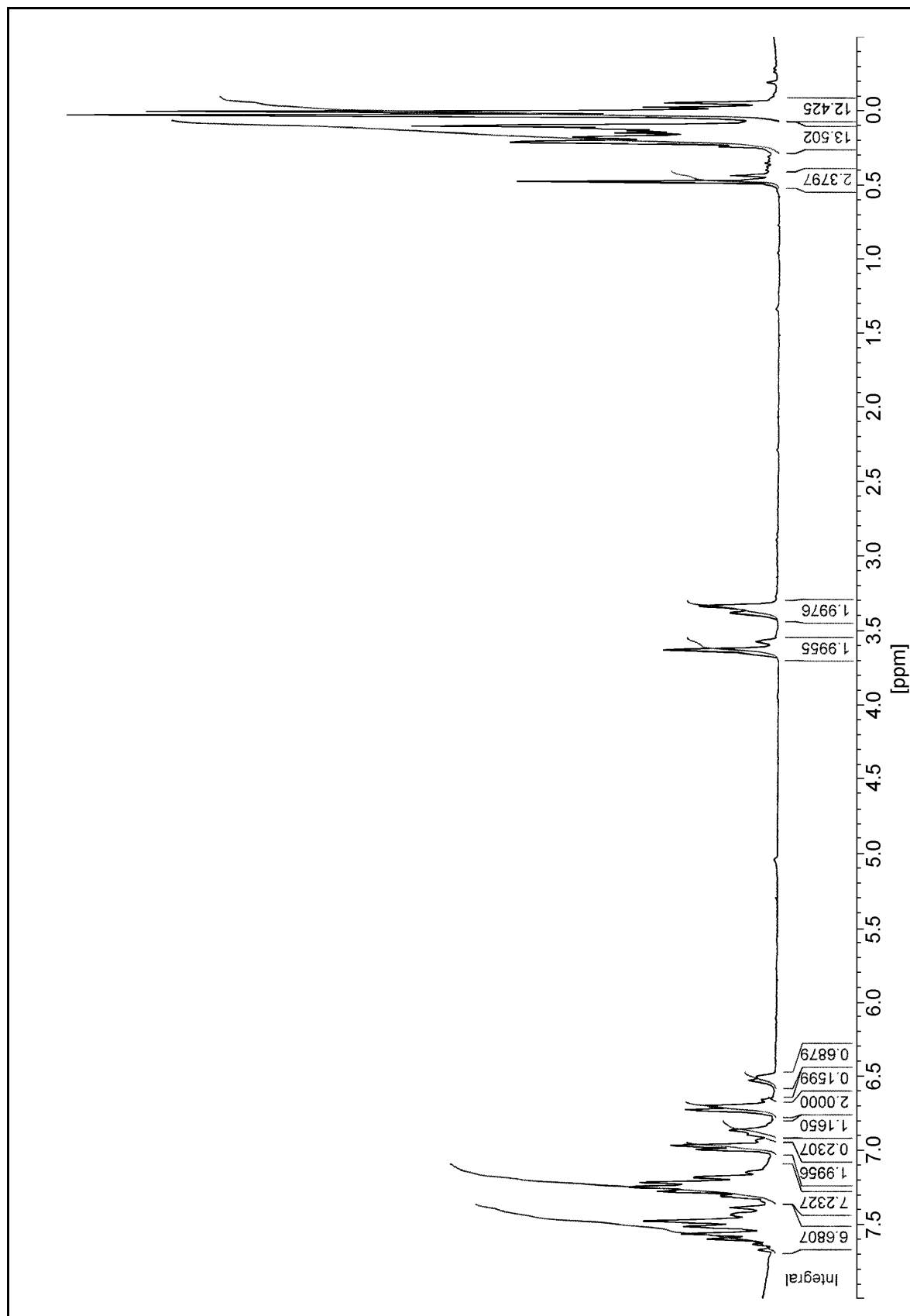
Sb-11: ¹³C-APT-NMR-Spektrum von Fraktion C I, 150.00 bis 115.00 ppm, [200 MHz, CD₂Cl₂]



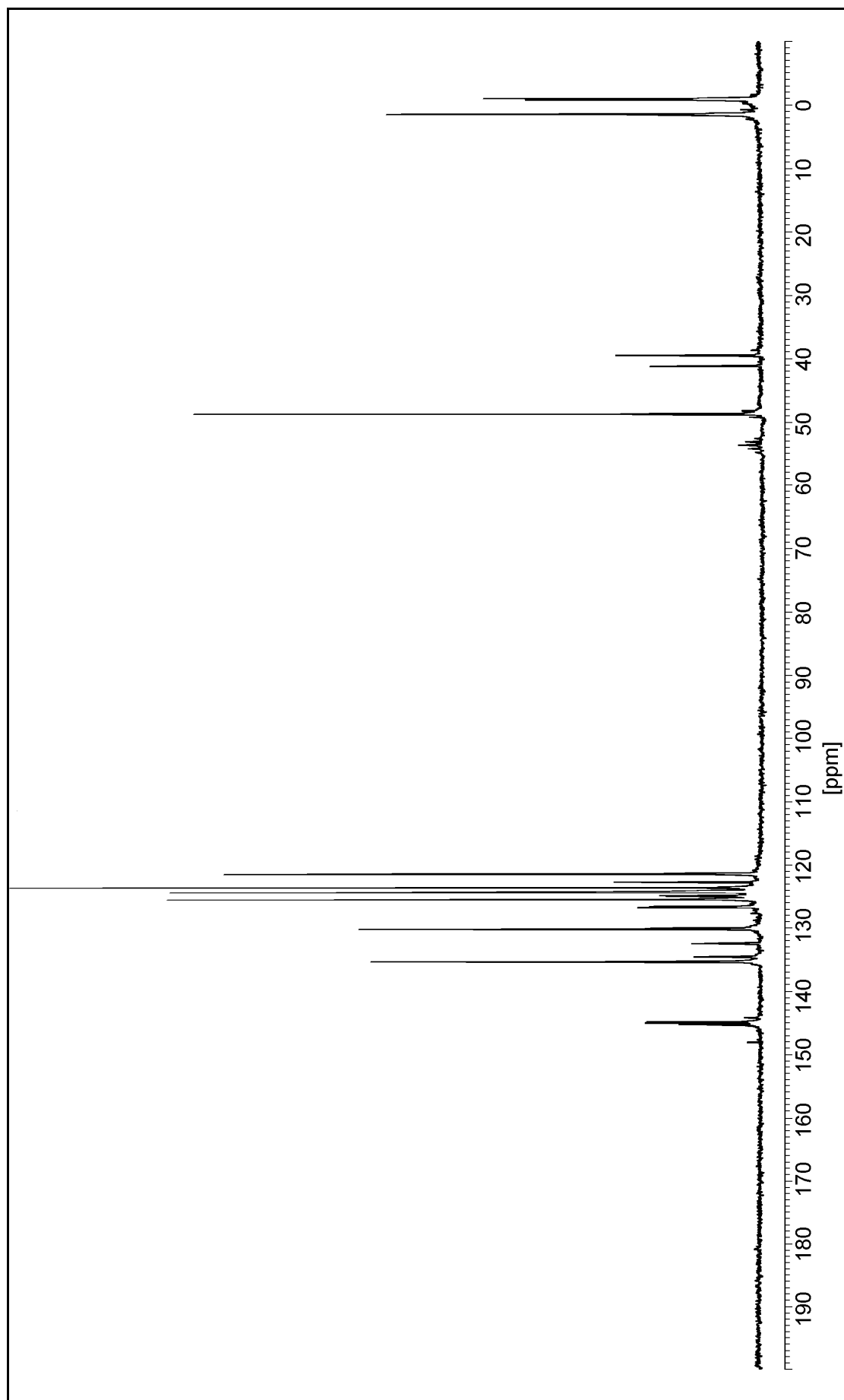
Sb-12: (H,H) -NMR-Korrelation (1H - 1H -COSY) der Fraktion C von 7
[200 MHz, CD_2Cl_2 , 8.00 bis - 0.50 ppm]



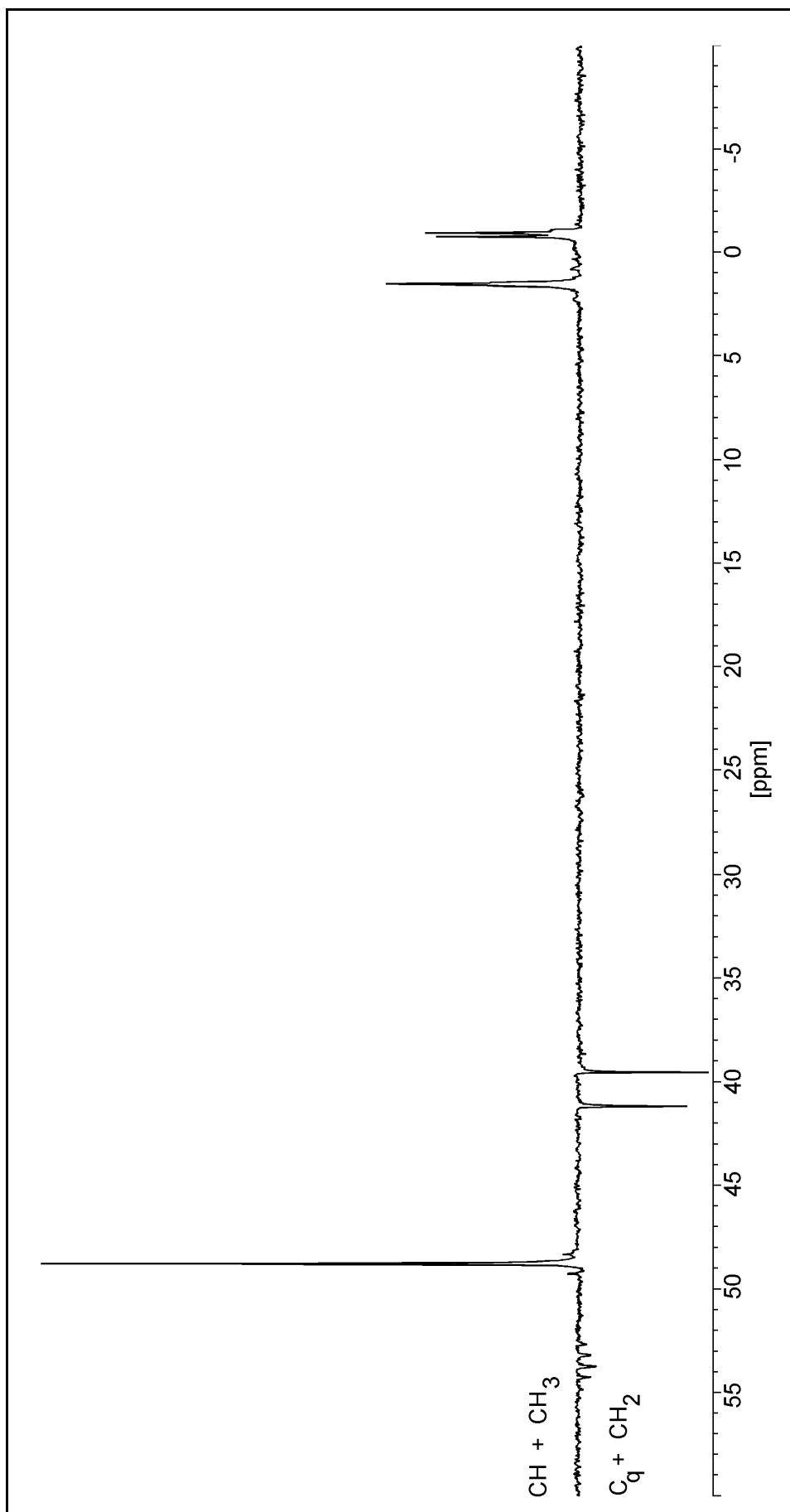
Sb-13: $(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ -NMR-Korrelation (^1H - ^{13}C -COSY) der Fraktion C von **7**
[200 MHz, CD_2Cl_2 , 8.00 bis - 0.50 ppm bzw. 200 bis -10 ppm]



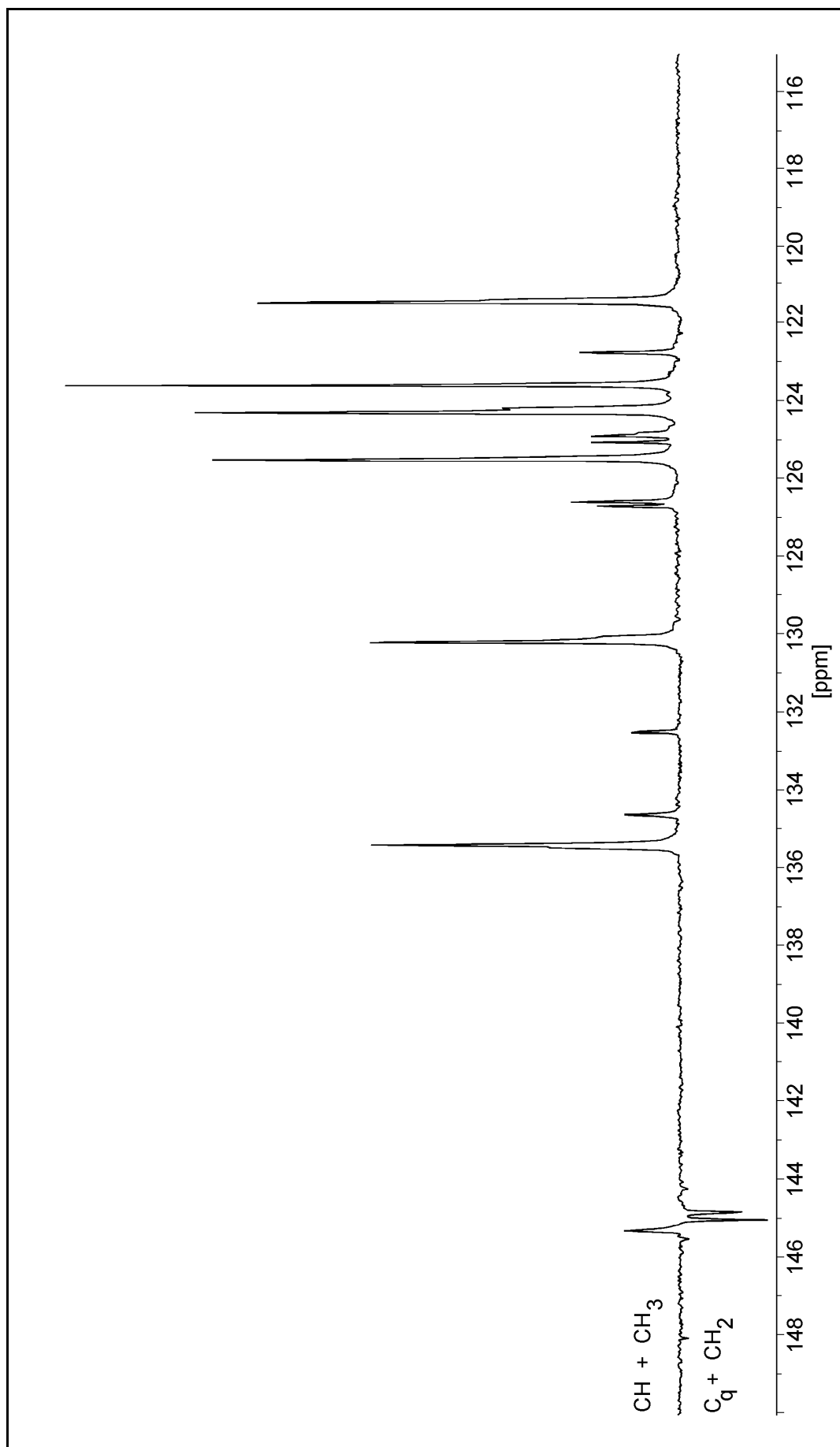
Sb-14: ^1H -NMR-Spektrum von Fraktion A **8**, 8.00 bis -0.50 ppm, mit Integration [200 MHz, CD_2Cl_2]



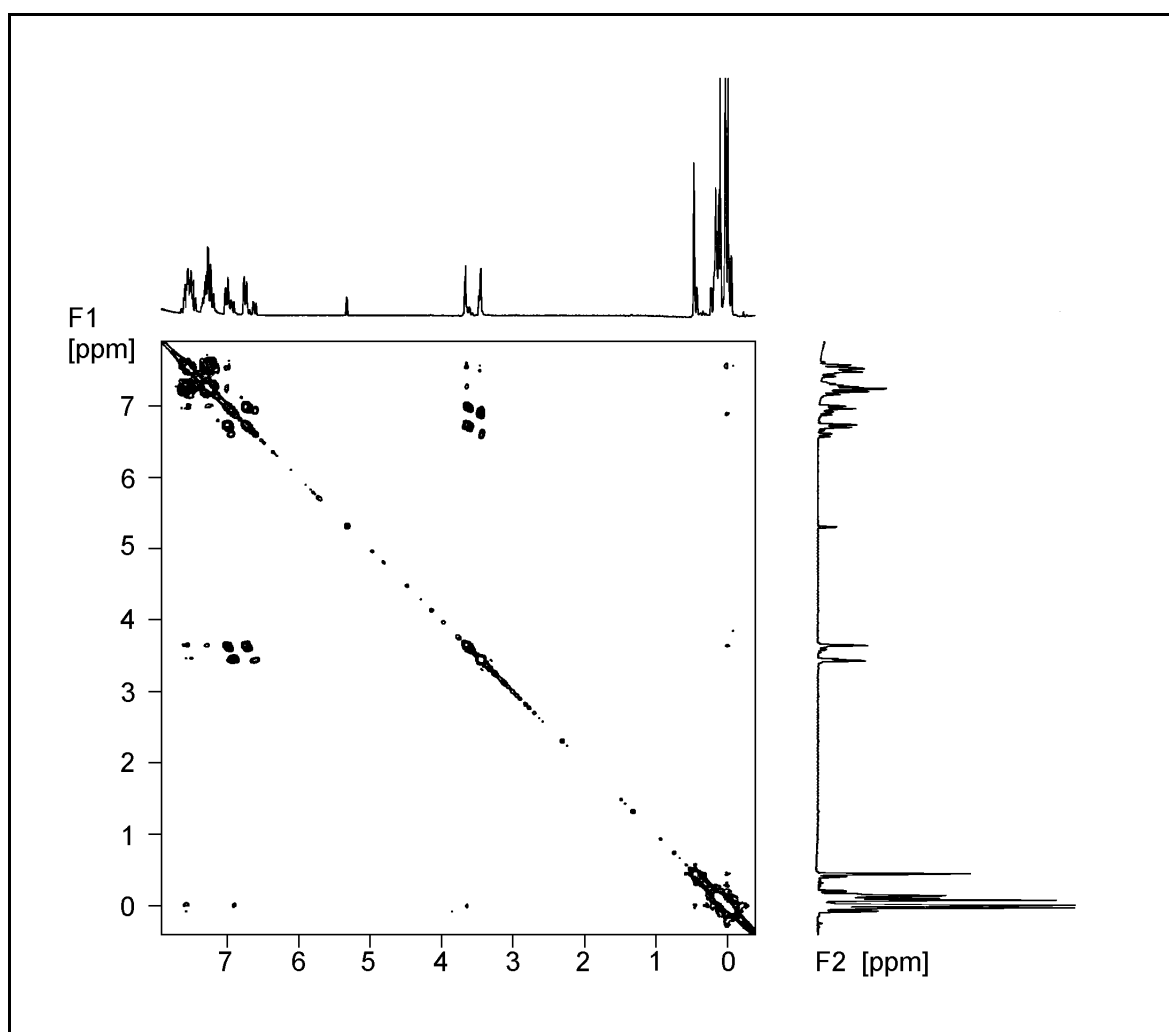
Sb-15: ^{13}C -NMR-Spektrum von Fraktion A **8**, 200.00 bis -10.00 ppm, [200 MHz, CD_2Cl_2]



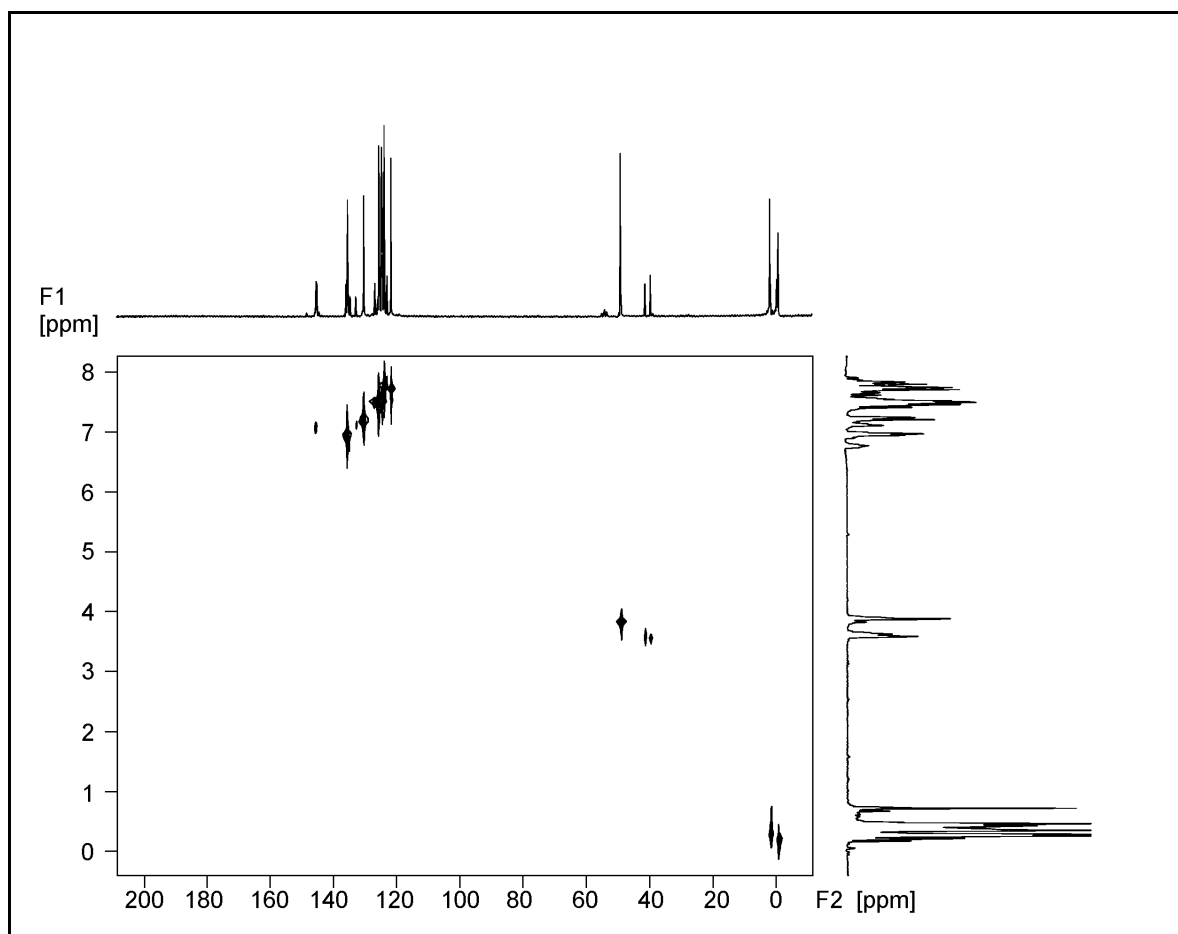
Sb-16: ^{13}C -APT-NMR-Spektrum von Fraktion A **8**, 60.00 bis -10.00 ppm, [200 MHz, CD_2Cl_2]



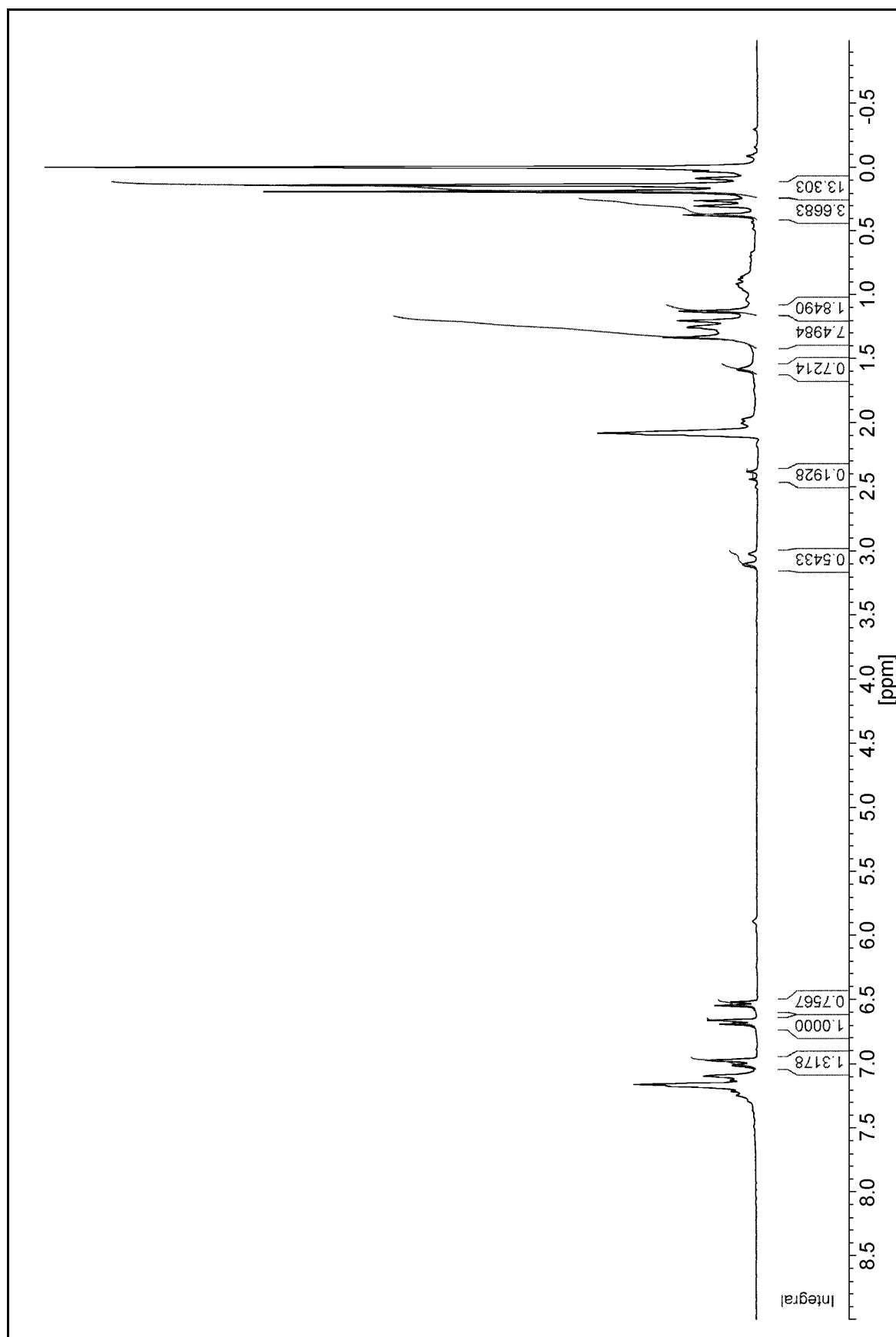
Sb-17: ^{13}C -APT-NMR-Spektrum von Fraktion A 8, 1500.00 bis 115.00 ppm, [200 MHz, CD_2Cl_2]



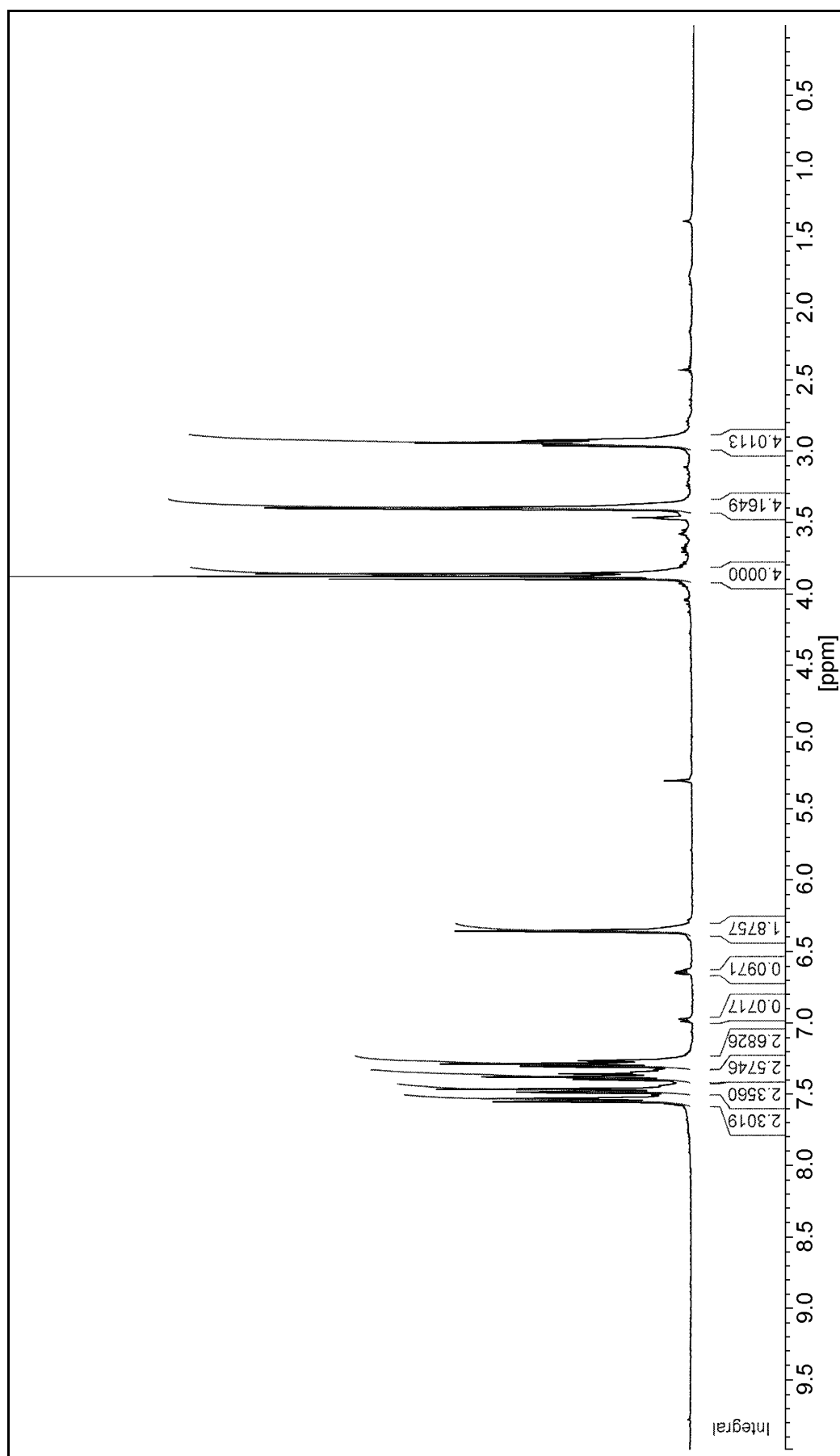
Sb-18: (H,H) -NMR-Korrelation (^1H - ^1H -COSY) der Fraktion A von **8**
[200 MHz, CD_2Cl_2 , 7.80 bis - 0.20 ppm]



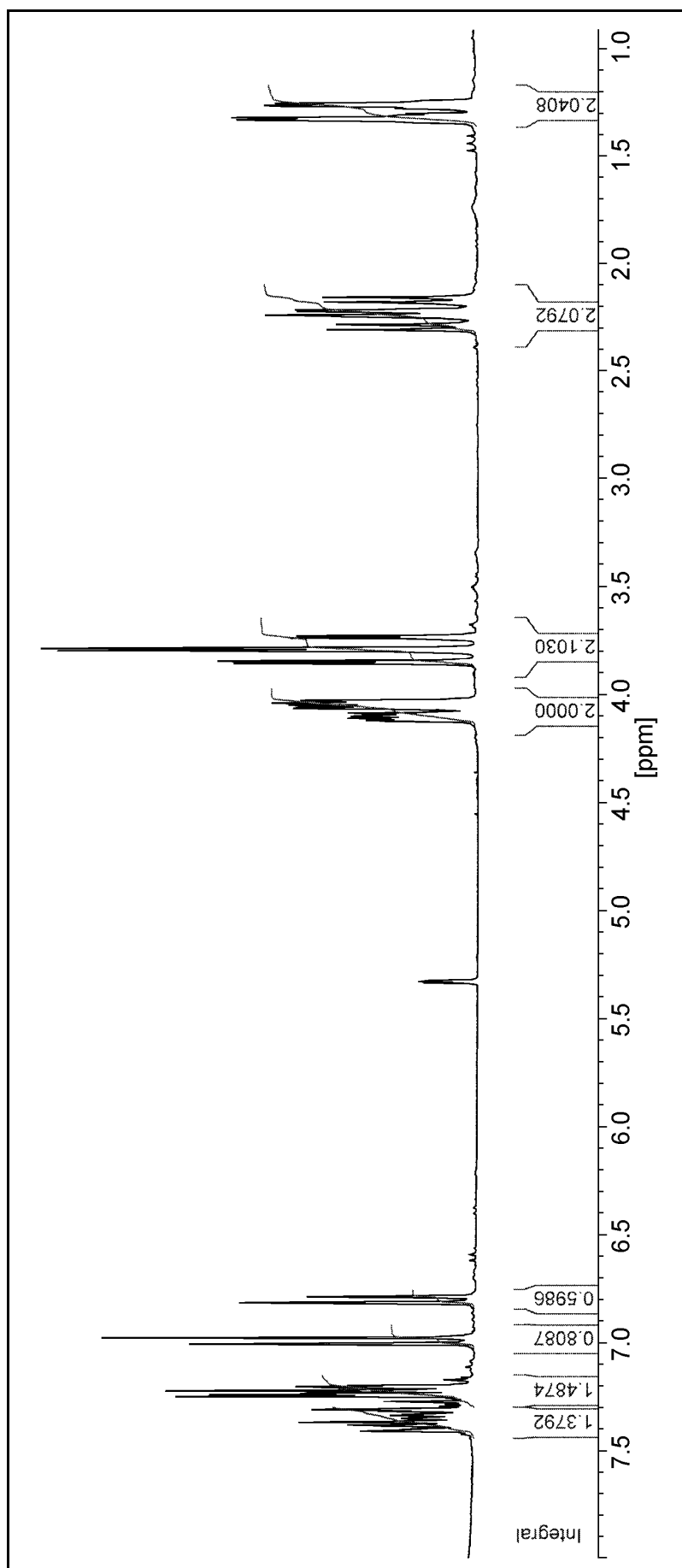
Sb-19: $(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ -NMR-Korrelation (^1H - ^{13}C -COSY) der Fraktion A von **8**
[200 MHz, CD_2Cl_2 , 8.00 bis - 0.30 ppm bzw. 200.00 bis -5.00 ppm]



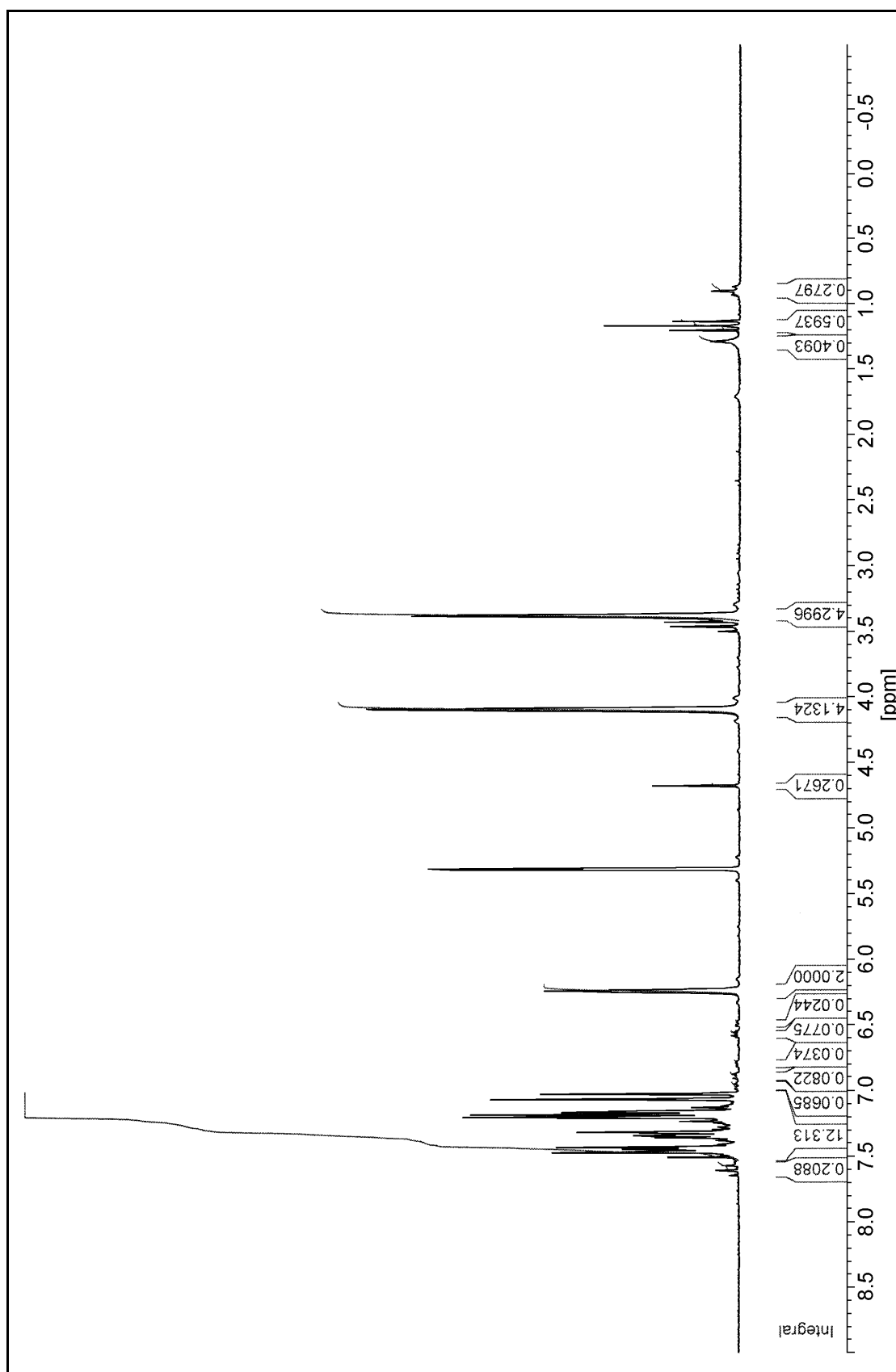
Sb-20: ^1H -NMR-Spektrum von $\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}$ **10**, 9.00 bis -1.00 ppm, mit Integration [200 MHz, Toluol- d_8 , TMS]



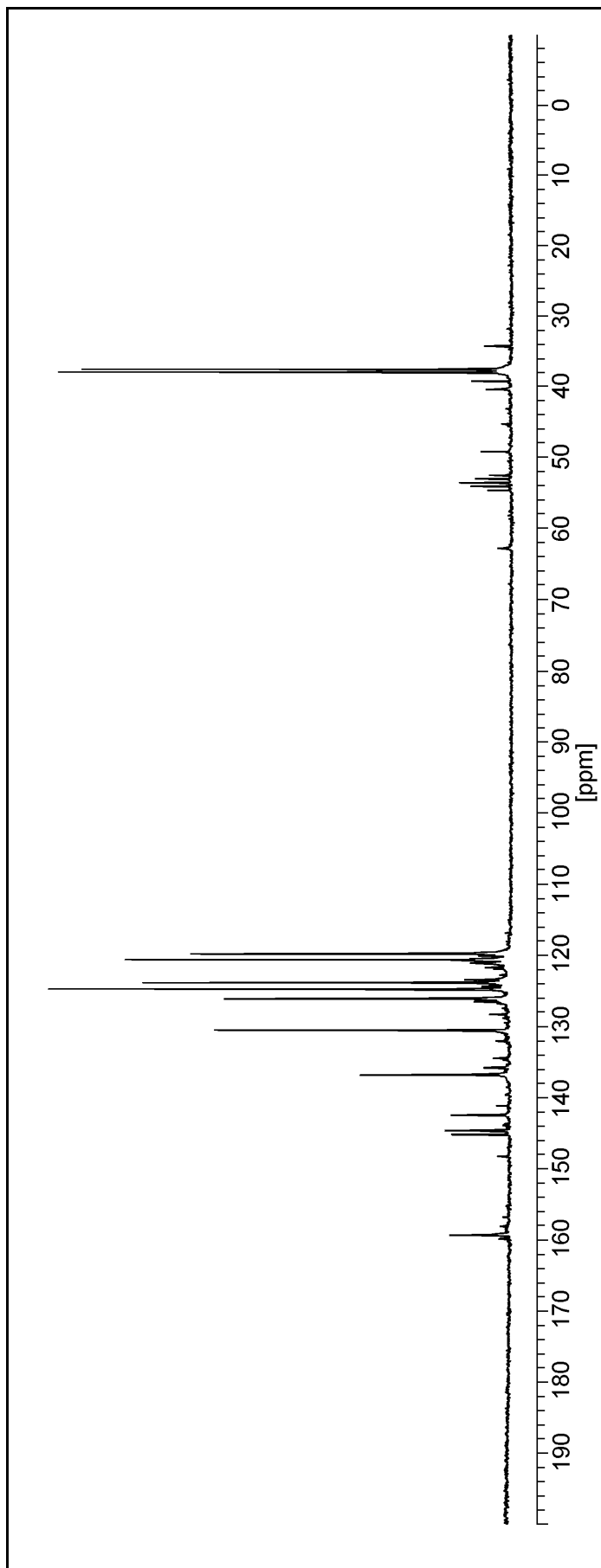
Sb-21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\{(\text{C}_9\text{H}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\}$, Fraktion A **11**, 10.00 bis 0.00 ppm, mit Integration
[360 MHz, CD_2Cl_2]



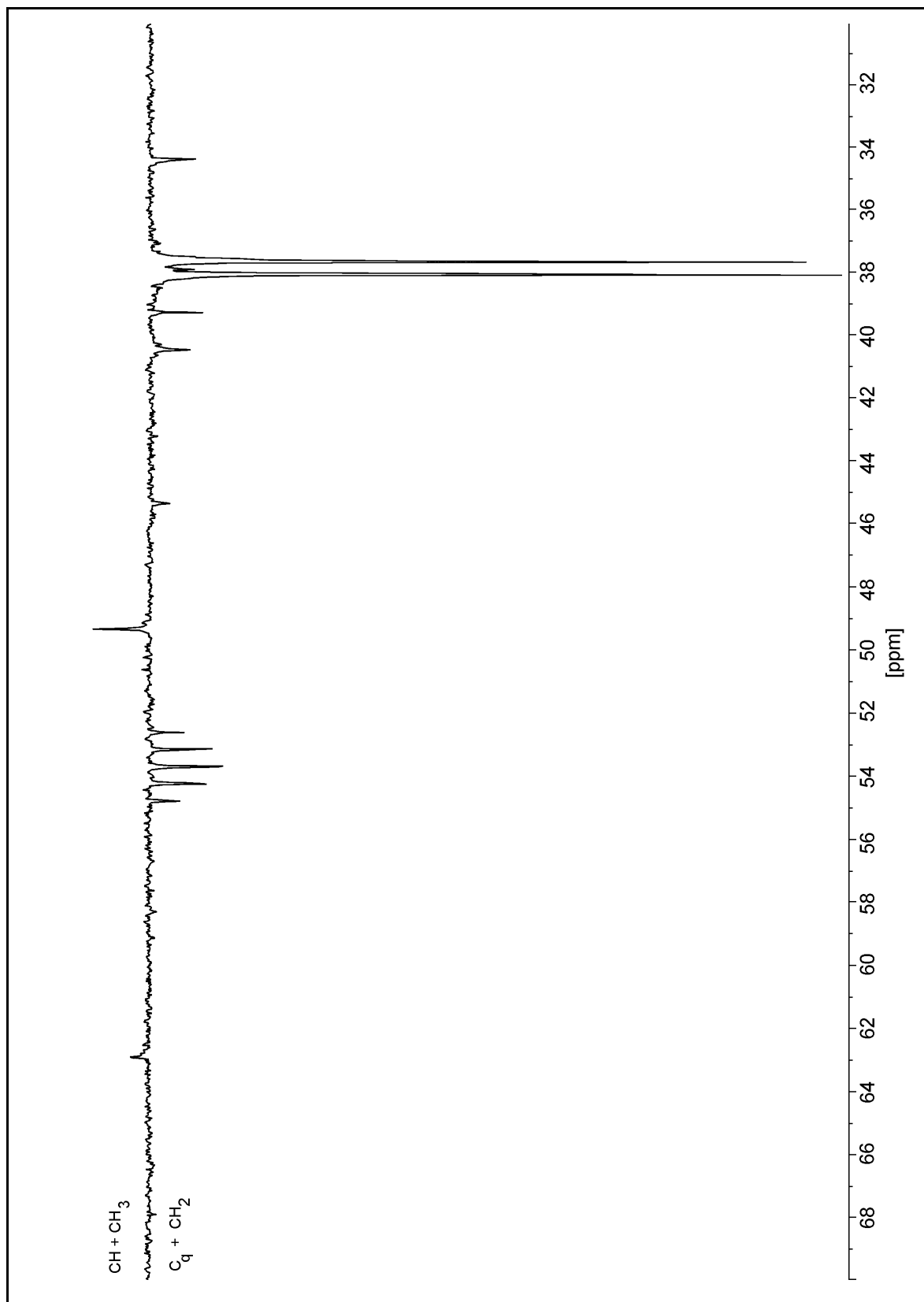
Sb-22: ¹H-NMR-Spektrum von $\{C_9H_6(CH_2CH_2)_2O\}$ **12**, mit Integration (Fraktion B der Bisindenyl-diethylether-Trennung)
[200 MHz, CD₂Cl₂, 8.00 bis 1.00 ppm]



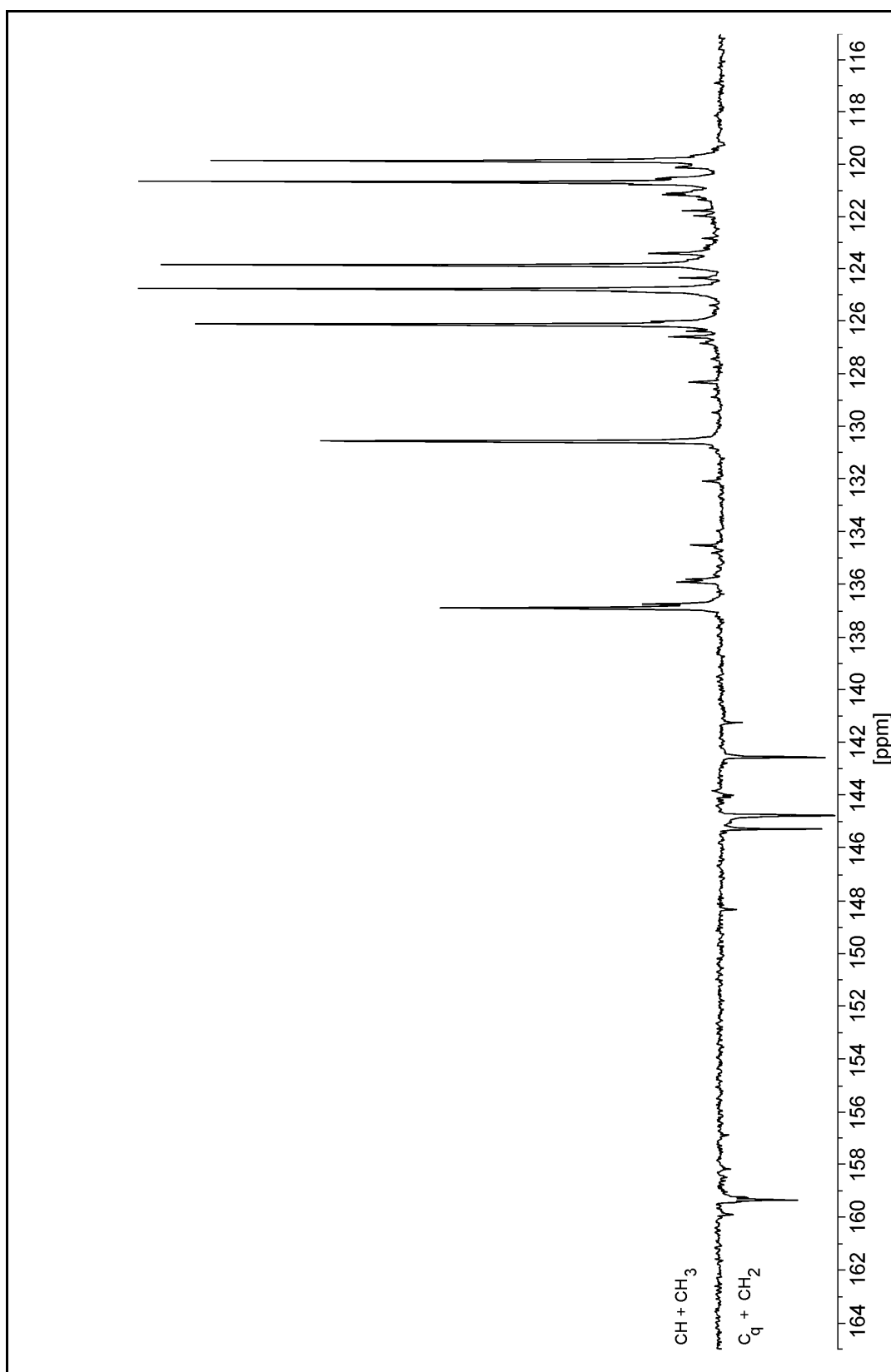
Sb-23: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\{(\text{C}_9\text{H}_7\text{CH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}$ **13**, mit Integration
[200 MHz, CD_2Cl_2 , 9.00 bis -1.00 ppm]



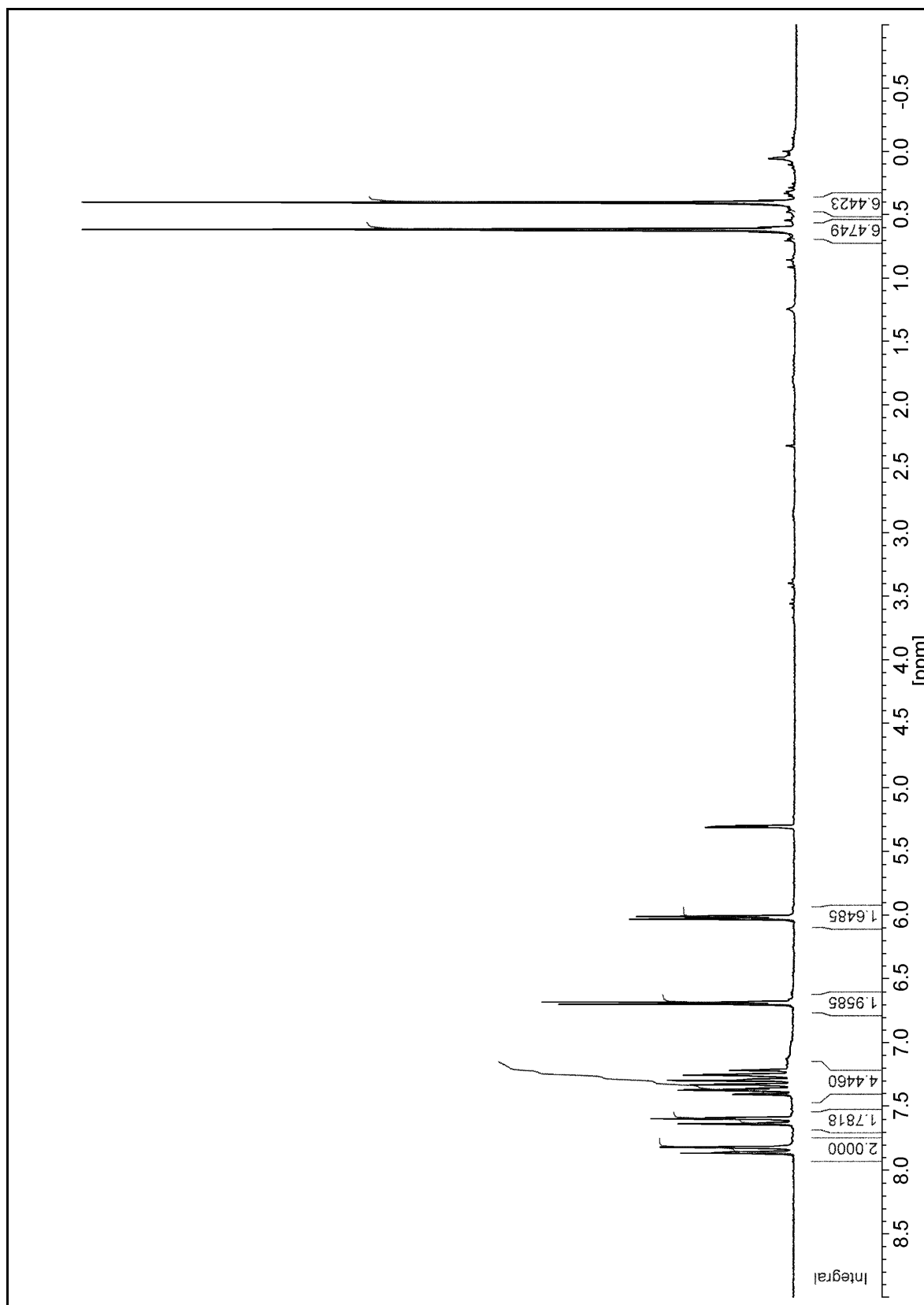
Sb-24: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\{(C_9H_7CH_2)_2C_5H_3N\}$ **13** [200 MHz, CD_2Cl_2 , 200.00 bis -10.00 ppm]



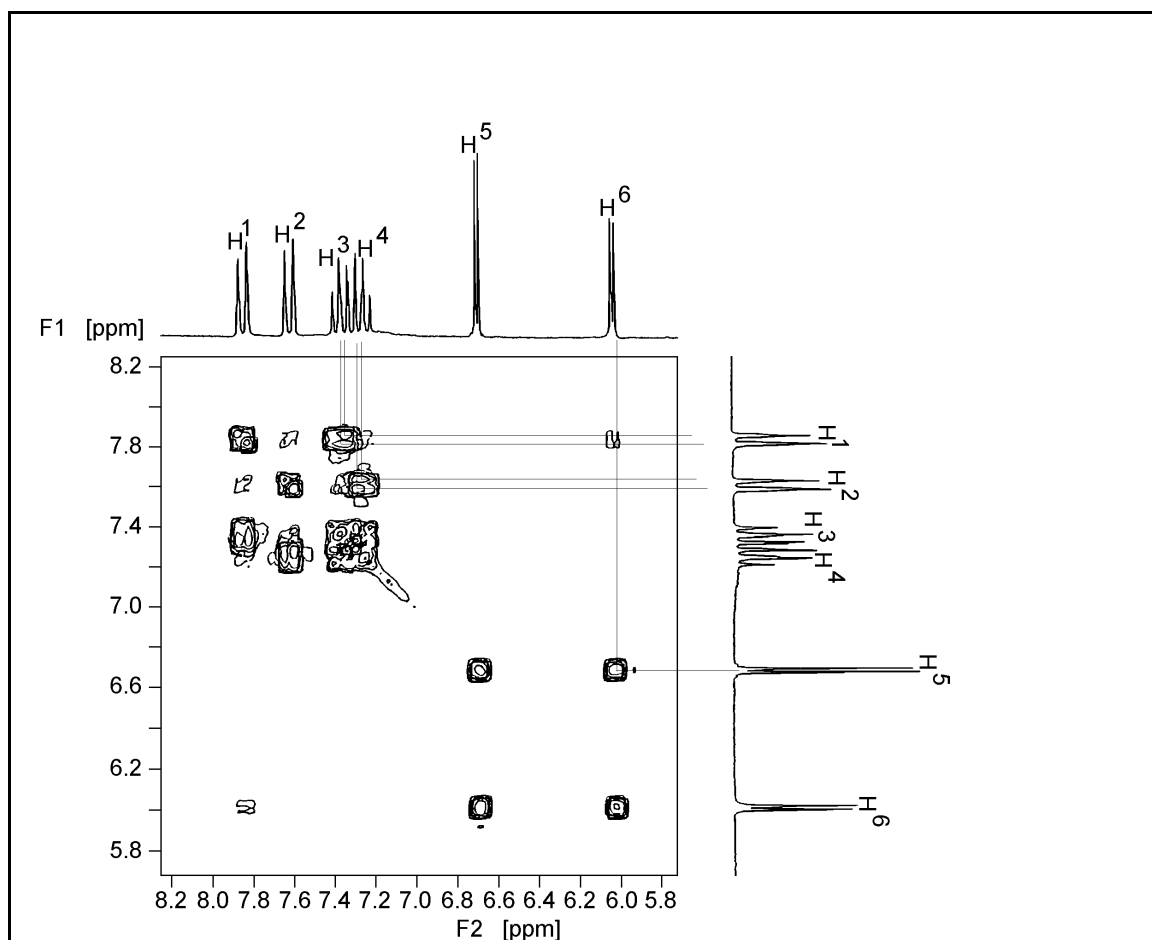
Sb-25: ^{13}C -APT-NMR-Spektrum von $\{(\text{C}_9\text{H}_7\text{CH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}$ **13**, Ausschnitt der aliphatischen Signale [200 MHz, CD_2Cl_2 , 70.00 bis 30.00 ppm]



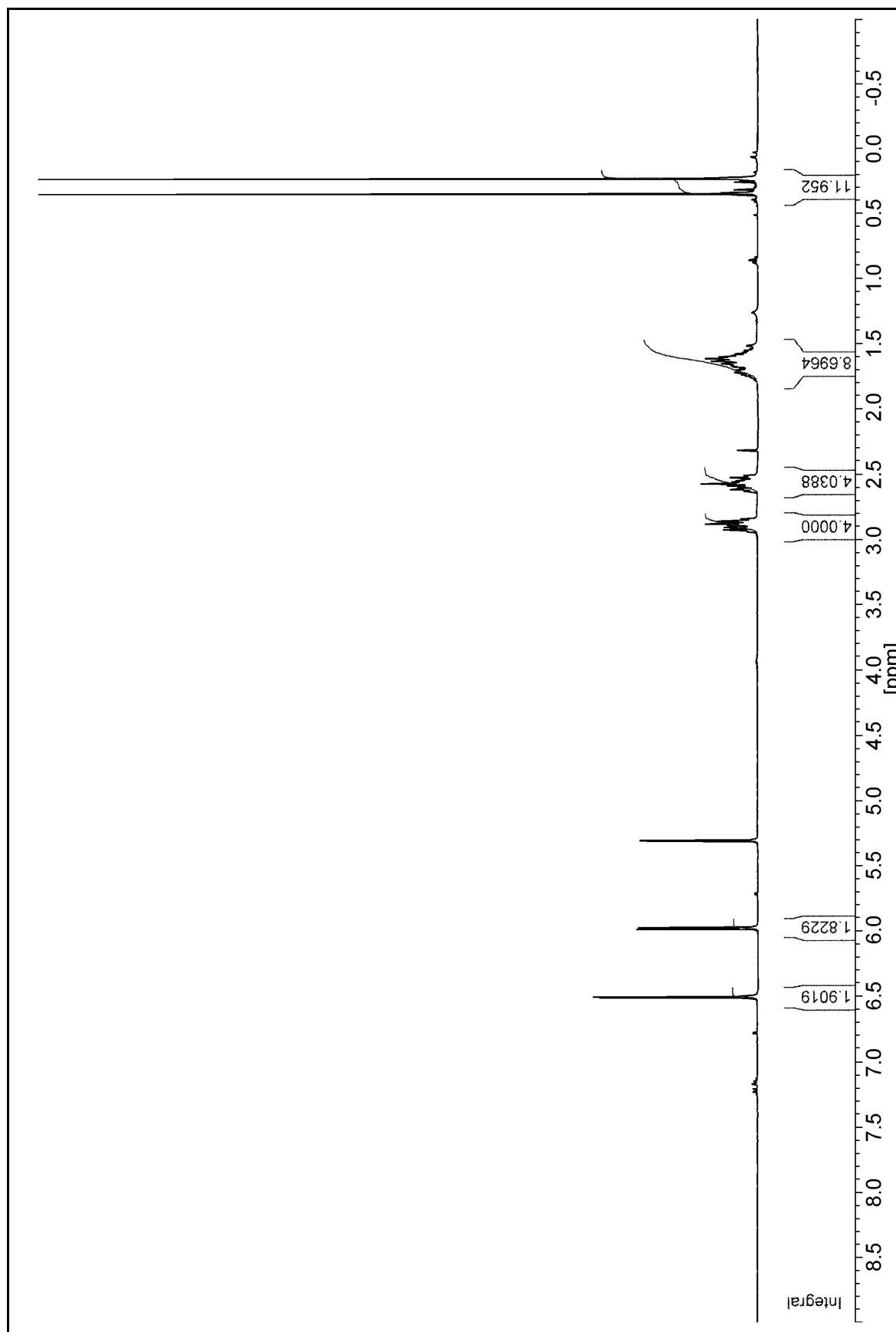
Sb-26: ^{13}C -APT-NMR-Spektrum von $\{(\text{C}_6\text{H}_7\text{CH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}$ **13**, Ausschnitt der aromatischen, olefinischen und quartären Signale [200 MHz, CD_2Cl_2 , 165.00 bis 115.00 ppm]



Sb-27: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{rac-}[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$ **15** mit
Integration [200 MHz, CD_2Cl_2 , 9.00 bis -1.00 ppm]



Sb-28: (H,H) -NMR-Korrelation (^1H - ^1H -COSY 90) von *rac*-
 $[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_6)_2\}\text{ZrCl}_2]$ **15**
 [200 MHz, CD_2Cl_2 , F1 und F2: 8.20 bis 5.80 ppm]
 Legende: für alle H¹ ... H⁶ gilt auch H^{1'} ... H^{6'}!



Sb-29: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{rac-}[\{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiC}_9\text{H}_{10})_2\}\text{ZrCl}_2]$ **17** mit Integration [200 MHz, CD_2Cl_2 , 9.00 bis -1.00 ppm]

VII Literaturverzeichnis

- 1 S. FENICHELL, *plastic - Unser synthetisches Jahrhundert*, 1. Auflage, Rütten & Loening, Berlin **1997** (Originalausgabe: *Plastic. The Making of a Synthetic Century*, HarperBusiness, New York **1996**).
- 2 W. GLENZ (Hrsg.), *Kunststoffe - ein Werkstoff macht Karriere*, C. Hanser Verlag, München **1985**.
- 3 G. SCHNITZLEIN, *Kultur & Technik*, **1981**, Heft 1, 57.
- 4 H. BREUER, *dtv-Atlas zur Chemie*, Deutscher Taschenbuch Verlag, 7. Auflage, München **1997**.
- 5 H.-G. ELIAS, *Polymere*, UTB für Wissenschaft, Hüthig Fachverlage, Heidelberg **1996**.
- 6 dtv-Brockhaus-Lexikon in 20 Bänden, Deutscher Taschenbuch Verlag, München, Oktober **1982**.
- 7 CH. ELSCHENBROICH, A. SALZER, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher, 3. Auflage, Stuttgart **1993**.
- 8 Beispiele für Reviews:
 - a) C. JANIAK in A. Togni, R.L. Haltermann (Hrsg.): „*Metallocenes*“, Wiley **1998**, S. 547;
 - b) W. KAMINSKY, M. ARNDT, *Adv. Polym. Sci.*, **1997**, 127, 143;
 - c) K. SOGA, T. SHIONO, *Progr. Polym. Sci.*, **1997**, 22, 1503;
 - d) M. BOCHMANN, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 255;
 - e) H.-H. BRINTZINGER, D. FISCHER, R. MÜLHAUPT, B. RIEGER, R. WAYMOUTH, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1255;
 - f) T. E. CLAYFIELD, *Kunststoffe*, **1995**, 85, 1038;
 - g) M. AULBACH, F. KÜBER, *Chem. i. u. Zeit*, **1994**, 28, 197.

- 9 K. ZIEGLER, H.G. GELLERT, *Angew. Chem.*, **1952**, 64, 323.
- 10 A. ZLETZ (Standard Oil of Indiana), US Pat. 269225, **1954**,
C. A., **1955**, 49, 2777.
- 11 K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL, H. MARTIN,
Angew. Chem., **1955**, 67, 426.
- 12 K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL, H. MARTIN,
Angew. Chem., **1955**, 67, 541.
- 13 K. ZIEGLER, Belg. Pat. 533 362, **1953**.
- 14 J. P. HOGAN, R.L. BANKS (Phillips Petroleum Co.),
US Pat. 2 825 721, **1954**, *C. A.*, **1958**, 49, 8621.
- 15 A. CLARK, J.P. HOGAN, R.L. BANKS, W.C. LANNING,
Ind. Eng. Chem., **1956**, 48, 1152.
- 16 G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA,
G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 1708.
- 17 G. NATTA, *J. Polym. Sci.*, **1955**, 16, 143.
- 18 G. NATTA, *Makromol. Chem.*, **1955**, 16, 213.
- 19 G. NATTA, *Angew. Chem.*, **1956**, 68, 393.
- 20 G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, R. LANZO, *Chim. Ind.*, **1957**, 39, 1032.
- 21 G. NATTA, P. CORRADINI, G. ALLEGRA, *J. Polym. Sci.*, **1961**, 51, 399.
- 22 K. ZIEGLER, *Angew. Chem.*, **1964**, 76, 545.
- 23 J. J. EISCH, *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60, 1009.
- 24 G. NATTA, *Angew. Chem.*, **1964**, 76, 553.

- 25 P.J.T. TAIT, *Ziegler Natta and Related Catalysts in Developments in Polymerisation*, (R. N. Haward, Ed.), Applied Science Publishers, London **1979**.
- 26 J. BOOR, *Ziegler Natta Catalysts and Polymerisations*, Academic Press, New York **1979**.
- 27 L.L. BÖHM, *Polymer*, **1978**, *19*, 545.
- 28 K. ZIEGLER, *Angew. Chem.*, **1959**, *71*, 623.
- 29 M.N. BERGER, G. BOOCOCK, R. N. HAWARD, *Adv. Cat.*, **1969**, *19*, 211.
- 30 F.S. DYACHKOVSKY, A.K. SHILOVA, A. E. SHILOV, *J. Polym. Sci.*, **1967**, *Part C16*, 2333.
- 31 F. PATAT, H. SINN, *Angew. Chem.*, **1958**, *70*, 496.
- 32 F. PATAT, H. SINN, *Angew. Chem.*, **1963**, *75*, 805.
- 33 G. FINK, R. ROTTLE, *Angew. Makromol. Chem.*, **1981**, *94*, 25.
- 34 G. FINK, R. ROTTLE, C.G. KREITER, *Angew. Makromol. Chem.*, **1981**, *96*, 1.
- 35 P. COSSEE, *Tetrah. Lett.*, **1960**, *17*, 12.
- 36 P. COSSEE, *J. Catal.*, **1964**, *3*, 80.
- 37 E.J. ARLMANN, *J. Catal.*, **1964**, *3*, 89.
- 38 E.J. ARLMANN, P. COSSEE, *J. Catal.*, **1964**, *3*, 99.
- 39 P. COSSEE, *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, **1966**, *85*, 1151.
- 40 P. CORRADINI, V. BUSICO, G. GUERRA, *Comprehensive Polymer Science*, **1989**, *4*, 29.

- 41 H. SINN, W. KAMINSKY, *Adv. Organomet. Chem.*, **1980**, 18, 99.
- 42 C.S. CHRIST, J.R. EYLER, D.E. RICHARDSON,
J. Am. Chem. Soc., **1990**, 112, 596.
- 43 L. RESCONI, U. GIANNINI, E. ALBIZZATI, E. PIEMONTESE,
J. Am. Chem. Soc., **1992**, 114, 1025.
- 44 W. KAMINSKY, H. LÜKER, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*,
1984, 5, 225.
- 45 G. WILKINSON, P.L. PAUSON, J.M. BIRMINGHAM, F.A. COTTON,
J. Am. Chem. Soc., **1953**, 75, 1101.
- 46 D.S. BRESLOW, N.R. NEWBURG, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 5072.
- 47 G. HENRICI-OLIVÉ, S. OLIVÉ, *Angew. Chem.*, **1967**, 79, 764.
- 48 G. HENRICI-OLIVÉ, S. OLIVÉ, *Adv. Polym. Sci.*, **1969**, 6, 421.
- 49 A. ANDRESEN, H.-G. CORDES, J. HERWIG, W. KAMINSKY, A. MERCK,
J. MOTTWEILER, H. PEIN, H. SINN, H.-J. VOLLMER,
Angew. Chem., **1976**, 88, 689.
- 50 H. SINN, W. KAMINSKY, H.-J. VOLLMER, R. WOLDT,
Angew. Chem., **1980**, 92, 396.
- 51 W. KAMINSKY, M. MIRI, H. SINN, R. WOLDT, *Makromol. Chem., Rapid
Commun.*, **1983**, 4, 417.
- 52 H. SINN, J. BLIEMEISTER, D. CLAUSNITZER, L. TIKWE, H. WINTER,
O. ZARNCKE, in W. Kaminsky, H. Sinn (Hrsg.), *Transition Metals and
Organometallics in Olefin Polymerization*, Springer Verlag, **1988**, p. 257.
- 53 J. HERWIG, W. KAMINSKY, *Polym. Bull.*, **1983**, 9, 464.

- 54 M.R. MASON, J.M. SMITH, S.G. BOTT, A.R. BARRON,
J. Am. Chem. Soc., **1993**, *115*, 4971.
- 55 A. MERCK, Dissertation, Universität Hamburg, 1980.
- 56 S. PASYNKIEWICZ, *Polyhedron*, **1990**, *9*, 429.
- 57 H. SINN, M. OTT, I. SCHIMMEL, Bildung, Struktur und Wirkungsweise von Methylaluminoxan, in: W. Kaminsky, H. Sinn, A.M. Schauwienold (Hrsg.), *Schlussbericht zum Verbundprojekt „Katalyse mit Metallocenen“*, Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung u. Technologie, **Mai 1998**, S. 218.
- 58 M.N. BERGER, G. BOOCOCK, R.N. HAWARD, *Adv. Cat.*, **1969**, *19*, 211.
- 59 W. KAMINSKY, R. STEIGER, *Polyhedron*, **1988**, *7*, 2375.
- 60 W.P. LONG, D.S. BRESLOW, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 1953.
- 61 F.S. DYACHKOVSKII, A.K. SHILOVA, A.E. SHILOV,
J. Polym. Sci., **1967**, *Part C16*, 2333.
- 62 R.F. JORDAN, C.S. BAJGUR, R. WILLETT, B. SCOTT,
J. Am. Chem. Soc., **1986**, *108*, 7410.
- 63 P. G. GASSMANN, M.R. CALLSTROM, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 7875.
- 64 C. SISHTA, R.M. HATHORN, T. J. MARKS,
J. Am. Chem. Soc., **1992**, *114*, 1112.
- 65 M. BOCHMANN, A.J. JAGGAR, J.C. NICHOLLS,
Angew. Chem., **1990**, *102*, 830.
- 66 M. BOCHMANN, G. KARGER, A.J. JAGGAR, *J. Chem. Soc.*, **1990**, 1038.
- 67 M. BOCHMANN, A.J. JAGGAR, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *424*, C5.
- 68 M. BOCHMANN, S.J. LANCASTER, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *434*, C1.

- 69 M. BOCHMANN, *Angew. Chem.*, **1992**, *104*, 1206.
- 70 M. BOCHMANN, S.J. LANCASTER, *Organometallics*, **1993**, *12*, 633.
- 71 M. BOCHMANN, S.J. LANCASTER, *Organometallics*, **1993**, *12*, 4718.
- 72 J.J. EISCH, A.M. PIOTROWSKI, S. K. BROWNSTEIN, E.J. GABE, F.L. LEE, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 7219.
- 73 S. K. BROWNSTEIN, E.J. GABE, N.F. HAN, F.L. LEE, Y.L. PAGE, A.M. PIOTROWSKI, J.J. EISCH, *J. Chem. Res.*, **1992**, *S*, 214.
- 74 J.J. EISCH, S.I. POMBRIK, G.-X. ZHENG, *Organometallics*, **1993**, *12*, 3856.
- 75 M.E. THOMPSON, J. E. BERCAW, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *56*, 1.
- 76 G. JESKE, H. LAUKE, H. MAUERMANN, P.N. SWEPTSON, H. SCHUMANN, T. J. MARKS, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 8091.
- 77 P. L. WATSON, G.W. PARSHALL, *Acc. Chem. Res.*, **1985**, *18*, 51.
- 78 P. L. WATSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 337.
- 79 F.R.W.P. WILD, L. ZSOLNAI, G. HUTTNER, H.-H. BRINTZINGER, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *232*, 233.
- 80 J.A. EWEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 6355.
- 81 F.R.W.P. WILD, M. WASIUCIONEK, G. HUTTNER, H.-H. BRINTZINGER, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *288*, 63.
- 82 W. KAMINSKY, K. KÜLPER, H.-H. BRINTZINGER, F.R.W.P. WILD, *Angew. Chem.*, **1985**, *97*, 507.
- 83 W. KAMINSKY, O. RABE, A.-M. SCHAUWIENOLD, G.U. SCHUPFNER, J. HANSS, J. KOPF, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *497*, 181.

- 84 W. SPALECK, F. KÜBER, A. WINTER, J. ROHRMANN, B. BACHMANN, M. ANTBERG, V. DOLLE, E.F. PAULUS, *Organometallics*, **1994**, 13, 954.
- 85 W. SPALECK, M. ANTBERG, M. AULBACH, B. BACHMANN, V. DOLLE, S. HAFTKA, F. KÜBER, J. ROHRMANN, A. WINTER in „Ziegler Catalysts“ G. Fink, R. Mühlhaupt, H.-H. Brintzinger (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin **1995**, S. 83.
- 86 J.A. EWEN, R.L. JONES, A. RAZAVI, J.D. FERRARA, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6255.
- 87 A. RAZAVI, J. D. FERRARA, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 435, 299.
- 88 A. RAZAVI, J. L. ATWOOD, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 459, 117.
- 89 C.J. STEVENS, J. F. TIMMERS, R. D. WILSON, G.F. SCHMIDT, P.N. NICKICS, R.K. ROSEN, G.W. KNIGHT, S. LAI (Dow Chemical), Eur. Pat. Appl. 0 416 815 (31.08.89).
- 90 J.A. EWEN, M.J. ELDER, R.L. JONES, L. HASPESLAGH, J.L. ATWOOD, S.G. BOTT, K. ROBINSON, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1991**, 48/49, 253.
- 91 J.A. EWEN, M.J. ELDER, Eur. Pat. Appl. (Fina Technology), 537 130, (07.10.1991).
- 92 A. HERZOG, W. KAMINSKY, S. LENK, H.W. ROESKY (Hoechst AG), De 195 30 406.3 (18.08.1995).
- 93 J. GRÄPER, Dissertation, Universität Hamburg **1993**.
- 94 Zu Lanthanoidocenen mit Siloxanbrücken: (a) J. GRÄPER, R.D. FISCHER, G. PAOLUCCI, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 471, 87;
zu Lanthanoidocenen mit Lutidinbrücke: (b) G. PAOLUCCI, R. D'IPPOLITO, C. YE, C. QUIAN, J. GRÄPER, R.D. FISCHER, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 471, 97.

- 95 J. EPPINGER, Dissertation, Technische Universität München 1999.
- 96 J. GUAN, Dissertation, Universität Hamburg 1998.
- 97 W. DAMRAU, Dissertation, Universität Hamburg, in Vorbereitung.
- 98 G. GERBER, L. METZINGER, *Makromol. Chem.*, **1960**, 39, 167.
- 99 M.D. CURTIS, J.J. D'ERRICO, D.N. DUFFY, P.S. EPSTEIN, L.G. BELL, *Organometallics*, **1983**, 2, 1803.
- 100 Y. WANG, X. ZHOU, H. WANG, X. YAO, *Huaxue Xuebao*, **1991**, 49, 1107; (*Chem. Abstr.*, **1992**, 116, 129129s).
- 101 R. JIN, B. WANG, X. ZHOU, R. WANG, H. WANG, *Youji Huaxue*, **1993**, 13, 35.
- 102 Y.-X. CHEN, M.D. RAUSCH, J.C.W. CHIEN, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 497, 1.
- 103 X. ZHOU, B. WANG, S. XU, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **1995**, 16, 887.
- 104 S. CIRUELOS, T. CUENEA, P. GOMEZ-SAL, A. MANZANERO, P. ROYO, *Organometallics*, **1995**, 14, 177.
- 105 D.-H. LEE, S.-K. NOH, W.-S. HUH, *International Congress on Metallocene Polymers, Metallocenes '95, Brussels, Belgium, April 26 - 27, 1995*, Schotland Business Research Inc., Skillmann, NJ.08558, **1995**, S. 463.
- 106 J. GRÄPER, G. PAOLUCCI, R.D. FISCHER, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 501, 211
- 107 W. SONG, K. SHACKETT, J.C.W. CHIEN, M.D. RAUSCH, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 501, 375.

- 108 H. NADERER, E. SIEBEL, R.D. FISCHER,
J. Organomet. Chem., **1996**, 518, 181.
- 109 B. WANG, X. ZHOU, S. XU, N. HU,
Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, **1996**, 17, 231.
- 110 B. LIANG, Y. LI, G. XIE, *Macromol. Rapid Commun.*, **1996**, 17, 193.
- 111 B. WANG, L. SU, S. XU, R. FENG, X. ZHOU, D. HE,
Macromol. Chem. Phys., **1997**, 198, 3197.
- 112 C. QIAN, Z. XIE, Y. HUANG, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 323, 285.
- 113 H. SCHUMANN, J. LOEBEL, J. PICKARDT, C. QIAN, Z. XIE,
Organometallics, **1991**, 10, 215.
- 114 H. SCHUMANN, F.H. GORLITZ, F.E. HAHN, J. PICKARDT, C. QIAN, Z. XIE,
Z. anorg. allg. Chem., **1992**, 609, 131.
- 115 R.D. FISCHER, *BMBF-Zwischenbericht Nr. 4*, Forschungsvorhaben
Nr. 03D0023B/9, März **1997**.
- 116 P. FORSTER, M.D. RAUSCH, J.C.W. CHIEN,
J. Organomet. Chem., **1997**, 527, 71.
- 117 a) H. GÜNTHER, *NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart, **1992**;
b) H. FRIEBOLIN, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie - Eine
Einführung*, 2. Auflage, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim 1992.
- 118 H. HESSE, H. MEIER, H. ZEEH, *Spektroskopische Methoden in der
organischen Chemie*, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.
- 119 a) G.U. SCHUPFNER, Dissertation, Universität Hamburg **1995**;
b) E. MARÉCHAL, A. LEPERT, *Bulletin de la Société Chimique de France*,
1967, 8, 2954.

- 120 F. G. RIDDELL, *Heterocyclen. Prinzipien, Methoden und Ergebnisse der Konformationsanalyse*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1982**.
- 121 a) M. KARPLUS, *J. Chem. Phys.*, **1959**, *30*, 11;
b) M. KARPLUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2870.
- 122 I.L. DUBCHAK, T.V. TIMOFEEVA, V.E. SHKLOVER, YU.T. STRUCHKOV, A.A. ZHDANOV, E.A. KASHUTINA, O.I. SHCHEGOLIKHINA, *Zh. Strukt. Khim.*, **1981**, *22*, 74-1.
- 123 G.A. JEFFREY, A. ROBBINS, R.K. McMULLAN, S. TAKAGI, *Acta Crystallogr.*, **1980**, *Sect. B*, *36*, 373.
- 124 Ergänzend zu [94b] weitere Metallocene mit Lutidinbrücke:
(a) G. PAOLUCCI, R.D. FISCHER, F. BENETOLLO, R. SERAGLIA, G. BOMBIERI, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *412*, 327 (M = U⁴⁺);
(b) G. PAOLUCCI, F. OSSOLA, M. BETTINELLI, R. SESSOLI, F. BENETOLLO, G. BOMBIERI, *Organometallics*, **1994**, *13*, 1746 (M = Cr²⁺);
(c) K.-H. THIELE, C. SCHIESSBURG, B. NEIMÜLLER, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1995**, *621*, 1106 (M = Zr⁴⁺);
(d) G. PAOLUCCI, G. POJANA, J. ZANON, V. LUCCHINI, E. AVTOMONOV, *Organometallics*, **1997**, *16*, 5312 (M = Zr⁴⁺).
- 125 J.A. SMITH, J. VON SEYERL, G. HUTTNER, H.H. BRINTZINGER, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *173*, 175.
- 126 F. PIEMONTESE, I. CAMURATI, L. RESCONI, D. BALBONI, A. SIRONI, M. MORET, R. ZEIGLER, N. PICCOLROVAZZI, *Organometallics*, **1995**, *14*, 1256.
- 127 A.L. RHEINGOLD, N.P. ROBINSON, J. WHELAN, B. BOSNICH, *Organometallics*, **1992**, *11*, 1869.
- 128 T.K. HOLLIS, A.L. RHEINGOLD, N.P. ROBINSON, J. WHELAN, B. BOSNICH, *Organometallics*, **1992**, *11*, 2812.

- 129 M.J. BURK, S.L. COLLETTI, R.L. HALTERMANN,
Organometallics, **1991**, *10*, 2998 (die eigentlichen Tieftemperaturspektren sind in der Publikation nicht dokumentiert) .
- 130 Im Sinne der hier zu erwartenden Diastereomere: R, R, R und S, S, R (Reihenfolge: Ring, Ring', Brücke).
- 131 Das ¹H-NMR-Spektrum des homologen Zr-Komplexes zeigt erst bei -40 °C Koaleszenz und noch bei -70 °C keine scharfen Signale [129].
- 132 W.A. HERRMANN, J. ROHRMANN, E. HERDTWECK, W. SPALECK, A. WINTER, *Angew. Chem.*, **1989**, *101*, 1536;
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **1989**, *11*, 28.
- 133 W. KAMINSKY, H. SINN, A.M. SCHAUWIENOLD,
Schlußbericht zum Verbundprojekt „Katalyse mit Metallocenen“,
Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie, Bonn-Berlin, **Mai 1998**.
- 134 A.M. SCHAUWIENOLD, Dissertation, Universität Hamburg **1998**.
- 135 R. ENGEHAUSEN, Dissertation, Universität Hamburg **1994**.
- 136 W. KAMINSKY, R. ENGEHAUSEN, K. ZOUMIS, W. SPALECK, J. ROHRMANN,
Makromol. Chem., **1992**, *193*, 1643.
- 137 R. ANWANDER, R. D. FISCHER, J. EPPINGER, H.G. NADERER,
Eur. J. Inorg. Chem., in Vorbereitung.
- 138 (a) G.M. DIAMOND, S. RODEWALD, R.F. JORDAN,
Organometallics, **1995**, *14*, 5;
(b) G.M. DIAMOND, R.F. JORDAN, J.L. PETERSEN,
Organometallics, **1996**, *15*, 4030;
(c) J.N. CHRISTOPHER, G.M. DIAMOND, R.F. JORDAN, J.L. PETERSEN,
Organometallics, **1996**, *15*, 4038;

- (d) G.M. DIAMOND, R.F. JORDAN, J.L. PETERSEN, *Organometallics*, **1996**, *15*, 4045;
- (e) G.M. DIAMOND, R.F. JORDAN, J.L. PETERSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 8024;
- (f) A. VOGEL, T. PRIERMEIER, W.A. HERRMANN, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *527*, 297.
- 139** H. SCHUMANN, J.A. MEESE-MARKTSCHIEFFEL, L. ESSER, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 865.
- 140** R.D. FISCHER, J. GUAN, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *532*, 147.
- 141** R. ANWANDER, *Rare Earth Metals in Homogeneous Catalysis*, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Eds.: B. Cornils, W.A. Herrmann), VCH Publishers, Weinheim **1996**, 866.
- 142** C. QUIAN, G. ZOU, J. SUN, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1907.
- 143** (a) S. DANISHEFSKY, M.P. DENINNO, *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 15;
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **1987**, *26*, 15;
(b) T. BAUER, J. KOZAK, C. CHAPIUS, J. JURCZAK, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 1178.
- 144** (a) W.J. EVANS, R. DOMINGUEZ, T.P. HANUSA, *Organometallics*, **1986**, *5*, 1291;
(b) W.J. EVANS, T.A. ULIBARRI, J.W. ZILLER, *Organometallics*, **1991**, *10*, 134.
- 145** D.D. PERRIN, W.L.F. ARMAREGO, D.F. PERRIN, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford **1980** (2. Auflage).
- 146** *Gefahrenstoffverordnung mit Chemikaliengesetz, Anhang I-IV, MAK-Werte-Liste (TRGS 900), Technische Regel für Gefahrenstoffe (TRGS)*, Verlagsgesellschaft Weinmann GmbH **1991**.
- 147** Verbindungen **12**, **15** und **17** bei 293 K (RT).

- 148 Verbindung **10** bei 153 K.
- 149 J. KOPF, CADSHL, *unveröffentlichtes Programm*, Universität Hamburg.
- 150 G.M. SHELDRIK, SHELXS-86, *Acta Cryst.*, **1990**, *A46*, 467;
G.M. SHELDRIK, SHELXTL-PLUS, *Release 4.21/V*,
Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, USA, **1990**.
- 151 G. FENDESACK, RAUM, *unveröffentl. Programm*,
Universität Hamburg **1989**.
- 152 G.M. SHELDRIK, SHELXL-93, *A Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen **1993**.
- 153 A.L. SPEK, PLATON 90, An Integrated Tool for the Analysis and Results of a single Crystal Structure Determination, *Acta Cryst.*, **1990**, *A46*, C31.
- 154 $1,013 \cdot 10^5$ Pa.

Publikationsliste

Publikationen

1. H. NADERER, E. SIEBEL, R.D. FISCHER, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 518, 181;
„Isomeric zirconocenophane dichlorides involving two disiloxane-bridged indenyl ligands“.
2. J. EPPINGER, R. ANWANDER, H.G. NADERER, R. D. FISCHER,
Eur. J. Inorg. Chem., in Vorbereitung.

Poster

1. H.G. NADERER, E.T.K. HAUPT, R.D. FISCHER,
Statusseminar „Katalyse“ des BMBF in Berlin, 20. - 21.11.1996;
„Siloxanfunktionalisierte Zirconocenophane“.
2. J. EPPINGER, H.G. NADERER, M. SPIEGLER, R. ANWANDER, R. D. FISCHER,
XVIIIth International Conference on Organometallic Chemistry,
Technische Universität München, 16. - 21.08.1998;
„C₁-Symmetric *ansa*-Lanthanidocene Complexes through Donor-Bridged Bisindenyl Ligands“.
3. J. EPPINGER, H.G. NADERER, M. SPIEGLER, R. ANWANDER, R. D. FISCHER,
International Symposium On Metalorganic Catalysts for Synthesis and
Polymerization, Universität Hamburg, 13. - 17.09.1998;
„C₁-Symmetric *ansa*-Lanthanidocene Complexes through Donor-Bridged Bisindenyl Ligands“.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen, als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Nach meiner besten Kenntnis sind alle in meiner Dissertation vorgestellten Ergebnisse zuvor nicht bekannt gewesen, ausgenommen die Resultate, zu denen entsprechende Literaturzitate angegeben sind.

Diese Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde als dem Fachbereich Chemie der Universität Hamburg vorgelegt worden.

gez. Helmut G. Naderer
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
der Universität Hamburg, Deutschland
31. Januar 2002