

Funktionalisierung aromatischer Azoverbindungen durch cobaltkatalysierte, regioselektive Doppeladdition von Tolan: 2,6-Distilbenylazobenzole und 2,3-Dihydrocinnoline**

Günther Halbritter, Falk Knoch, Alexander Wolski und Horst Kisch*

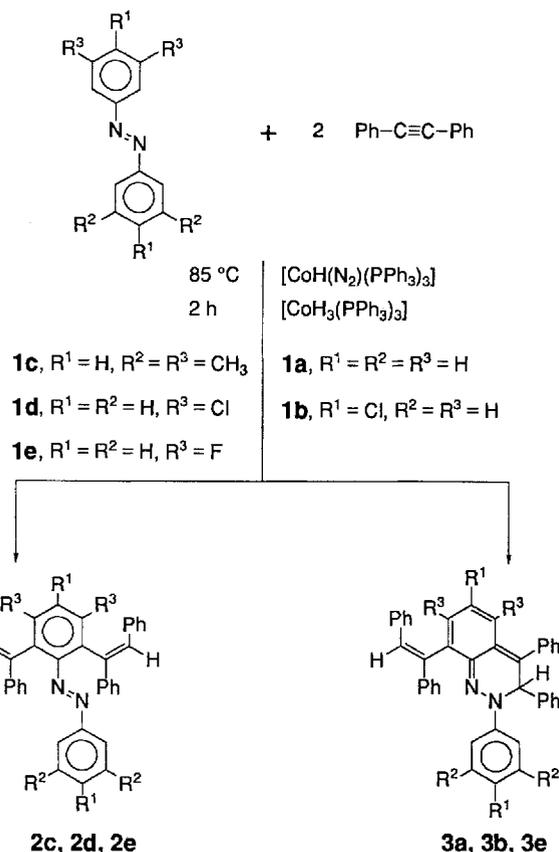
Professor Borislav Bogdanović zum 60. Geburtstag gewidmet

Die leicht zugänglichen aromatischen Azoverbindungen können in der Regel nur für Heterocyclensynthesen verwendet werden, wenn sie durch Übergangsmetallcarbonyle (M = Co, Ru) aktiviert werden. Dann gelingen C-N-Verknüpfungen mit Kohlenmonoxid^[1], Alkinen^[2], Aminen und Alkoholen^[3]. Eine meist unerwünschte Konkurrenzreaktion ist dabei oft die unter N=N-Spaltung ablaufende *ortho*-Semidinumlagerung, wie sie auch in Gegenwart von Eisencarbonylen beobachtet wird^[4]. In Gegenwart von [CoClL₃] (L = PPh₃)^[5] oder [Pd(pap)(CH₃CN)₂]⁺ (pap = *ortho*-(Phenylazo)phenyl)^[6] und Tolan entstehen dagegen in einer stöchiometrischen Reaktion unter Erhaltung der N-N-Bindung N-Arylaminoindole oder 2-Arylcinnoliniumsalze, als Resultat einer 1:1-Addition. Wir haben nun gefunden, daß bei Verwendung von [CoH₃L₃] oder [CoH(N₂)L₃] eine katalytische und regioselektive 2:1-Addition von Tolan zu bisher unbekanntem 2,6-Di(*trans*-stilbenyl)-azobenzolderivaten und 2,3-Dihydrocinnolinen stattfindet.

Trägt man in eine Schmelze von Diphenylacetylen (Tolan) und Azobenzol **1a** oder seinem Derivat **1b** bei 85 °C [CoH(N₂)(PPh₃)₃] oder [CoH₃(PPh₃)₃] ein, so tritt augenblicklich eine lebhafte Gasentwicklung und Rotfärbung auf. Man erhält die Verbindungen **3a** bzw. **3b** als rote Pulver, die durch Säulenchromatographie gereinigt werden (Schema 1).

Die Röntgenstrukturanalyse^[7, 8] von **3b** ergab, daß zwei Alkinmoleküle in die beiden *ortho*-C-H-Bindungen eines Benzolringes eingeschoben wurden und eine der so entstandenen *trans*-Stilbenylgruppen mit der N=N-Bindung zu einem bisher unbekanntem 2,3-Dihydrocinnolinring verknüpft wurde (Abb. 1)^[9]. Das *ortho*-chinoid System ist durch alternierende C-C-Bindungslängen von etwa 135 und 143 pm und kurze C10-N1- und C15-C1-Abstände von ca. 132 bzw. 137 pm charakterisiert. Das Stickstoffatom N2 liegt nur 1.6 pm über der von N1, C2 und C20 gebildeten Ebene. Die dadurch mögliche Konjugation des chinoiden Systems mit dem 4-Chlorphenylsubstituenten kommt in den verkürzten Bindungen N1-N2 (135 pm) und N2-C20 (141 pm) zum Ausdruck. Im allgemeinen bleibt in Dihydrocinnolinen der aromatische Charakter des benzoiden Ringes erhalten. Dementsprechend sind in der Literatur bisher nur 1,2- und die stabileren 1,4-Dihydroformen beschrieben^[10]. Die wenigen Beispiele, in denen ebenfalls ein *ortho*-chinoides System Teil des Cinnolingerüsts ist, 4-Phenyl-4*H*-cyclopentacinnolin^[11], 3(2*H*)-Cinnolinone^[12] und ein Pyrrolo[1,2*b*]cinnolinderivat^[13], sind stets durch ein sp²-hybridisiertes C-Atom in 3-Position ausgezeichnet, wodurch planare und damit durch Konjugation stabilisierte Systeme entstehen können. In **3b** ist dieses Atom dagegen sp³-hybridisiert.

Mit 3,5,3',5'-Tetramethylazobenzol **1c** als Azokomponente tritt eine Orangefärbung auf, und man erhält **2c** als oranges



Schema 1. Synthese der 2,6-Distilbenylazobenzole **2** und 2,3-Dihydrocinnoline **3**.

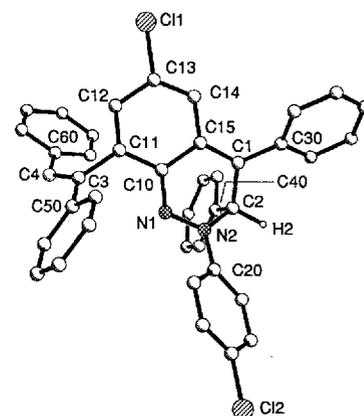


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall: Außer H2 sind die Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: N1-N2 135.1(7), N2-C2 147.0(8), C2-C1 152.8(9), C1-C15 137.5(8), C15-C14 143.3(9), C14-C13 134.9(9), C13-C12 142.2(9), C12-C11 136.2(9), C11-C10 143.8(9), C10-N1 132.4(8), C20-N2 141.2(8); N2-C2-C1 104.3(5), C2-C1-C15 113.9(5), C1-C15-C14 125.1(5), C15-C14-C13 119.2(5), C14-C13-C12 124.7(6), C13-C12-C11 118.7(5), C12-C11-C10 119.9(5), C11-C10-N1 117.0(5), N2-N1-C10 115.7(5), N1-N2-C20 115.7(5), N1-N2-C2 120.0(4), C2-N2-C20 124.3(5), C1-C2-C40 114.5(5), N2-C2-C40 112.4(5).

Pulver, das durch Extraktion mit Ether gereinigt werden kann. Wie aus dessen Röntgenstrukturanalyse^[8, 14] folgt, hat hier ebenfalls eine regioselektive Einschubung zweier Alkine in die *ortho*-C-H-Bindungen eines Benzolringes stattgefunden, allerdings ohne gleichzeitige C-N-Verknüpfung (Abb. 2)^[15]. Auch die so erhaltenen 2,6-Di(*trans*-stilbenyl)azobenzolderivate sind bisher noch nicht beschrieben worden. 3,5-Dichlorazobenzol **1d**

[*] Prof. Dr. H. Kisch, Dr. F. Knoch, Dr. A. Wolski, Dipl.-Chem. G. Halbritter Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/857363

[**] Übergangsmetallkomplexe von Diazenen, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung gefördert. – 31. Mitteilung: D. Garn, F. Knoch, H. Kisch, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 155.

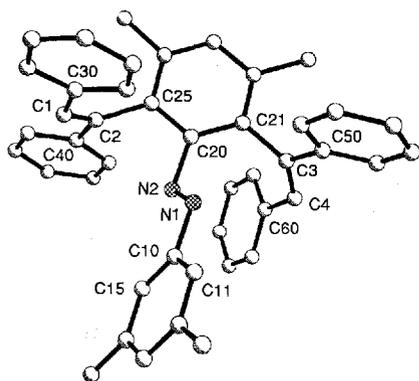


Abb. 2. Struktur von **2c** im Kristall. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: N1-N2 119.5(10), N2-C20 150.6(12), N1-C10 150.0(12), C1-C2 131.1(11), C1-C30 149.1(14), C2-C40 152.5(14), C3-C4 129.1(13), C3-C50 153.4(15), C4-C60 149.4(13), C2-C25 152.9(10), C21-C3 153.3(9), N2-C20-C21 124.4(6), N2-C20-C25 113.0(6), N1-N2-C20 107.9(7), N2-N1-C10 112.5(7), N1-C10-C15 123.7(8), N1-C10-C11 113.0(8), C3-C4-C60 125.8(7), C4-C3-C50 121.4(7), C21-C3-C50 116.7(8), C2-C1-C30 128.9(8), C1-C2-C40 121.2(7), C25-C2-C1 122.8(9).

ergibt ebenfalls nur das Distilbenzylprodukt **2d**, während mit 3,5-Difluorazobenzol **1e** sowohl **2e** als auch **3e** entstehen. Von beiden Verbindungen liegen Einkristallstrukturanalysen vor^[8, 16]. In allen Fällen liegen die Ausbeuten bei 70–80%, die Umsatzzahlen variieren von 3–15 mmol Produkt/mmol Katalysator.

Für die Bildung der Distilbenzylazobenzole **2** nehmen wir folgenden Mechanismus an: Zunächst wird durch Substitution von N₂ bzw. H₂ aus dem Katalysatorvorläufer der Startkomplex [CoH(ArN = NAr)L₃] gebildet; die anschließende Orthometallierung zu einem Dihydridokomplex verläuft vermutlich über einen nucleophilen Angriff des Cobaltzentrums, da die beiden 3,5-Dihalogenazobenzole **1d** und **1e** regioselektiv am substituierten Benzolkern angegriffen werden^[17], wie aus den Strukturen von **2d** und **2e** hervorgeht. Insertion des Alkins in eine Co-H-Bindung^[18] ergibt einen *trans*-Stilbenylliganden, dessen nachfolgende Wanderung an das metallisierte C-Atom zum 2-(*Trans*-stilbenyl)azobenzolkomplex führt. Neuerlicher Angriff des Cobaltzentrums am Stilbenylphenylkern^[19] und Wiederholung obiger Reaktionsschritte ergibt einen 2,6-Di(*trans*-stilbenyl)azobenzolkomplex, welcher durch neu eintretende Azoverbindung in das Produkt **2** und den Startkomplex umgewandelt wird.

Die 2,3-Dihydrocinnoline **3** entstehen in einer unkatalysierten Folgereaktion aus **2**, wie die Experimente mit 3,5-Difluorazobenzol **1e** zeigen [Gl. (a)]. Belichtet man das nach säulenchromatographischer Aufarbeitung vorliegende Gemisch **2e/3e**^[20] bei –30 °C in CH₂Cl₂, fällt ein orangefarbenes Pulver an, in dessen Beugungsdiagramm nur die Reflexe von **2e** auftauchen^[21]. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung rot und laut UV/Vis-Spektrum liegt wieder das Gemisch vor. UV/Vis-spektroskopisch läßt sich für **3a**, **3b** und **3c** zeigen, daß in diesem photochromen System ein einheitlicher Reaktionsablauf vorliegt, da bei 355, 373 bzw. 346 nm ein isosbestischer Punkt auftritt. Das *ortho*-chinoide System von **3e** liefert eine intensive Bande bei 515 nm ($\epsilon \approx 10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), während **2e** in diesem Bereich (490 nm, $\epsilon \approx 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) nur schwach absorbiert. Das Ausbleiben des Ringschlusses im Falle der 3,5-disubstituierten Azobenzolderivate **1c** und **1d** dürfte auf



matographischer Aufarbeitung vorliegende Gemisch **2e/3e**^[20] bei –30 °C in CH₂Cl₂, fällt ein orangefarbenes Pulver an, in dessen Beugungsdiagramm nur die Reflexe von **2e** auftauchen^[21]. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung rot und laut UV/Vis-Spektrum liegt wieder das Gemisch vor. UV/Vis-spektroskopisch läßt sich für **3a**, **3b** und **3c** zeigen, daß in diesem photochromen System ein einheitlicher Reaktionsablauf vorliegt, da bei 355, 373 bzw. 346 nm ein isosbestischer Punkt auftritt. Das *ortho*-chinoide System von **3e** liefert eine intensive Bande bei 515 nm ($\epsilon \approx 10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), während **2e** in diesem Bereich (490 nm, $\epsilon \approx 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) nur schwach absorbiert. Das Ausbleiben des Ringschlusses im Falle der 3,5-disubstituierten Azobenzolderivate **1c** und **1d** dürfte auf

den größeren Raumbedarf der Substituenten (R³ = Me, Cl) im Vergleich zu denen von **1a** und **1b** (R³ = H) zurückzuführen sein, der die Bildung eines planaren Übergangszustands erschweren sollte. Dem entspricht, daß aus 3,3'-Dimethylazobenzol nur das 2,3-Dihydrocinnolinderivat gebildet wird.

Experimentelles

Alle Operationen wurden unter N₂-Schutzgas mit wasserfreien, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Allgemeine Vorschrift: In eine Schmelze aus zwei Teilen Tolan und einem Teil der jeweiligen Azoverbindung **1** wird bei 85 °C portionsweise die entsprechende Menge Katalysator (für **1a**, **1b** und **1d** jeweils 0.25, für **1e** 0.066 und für **1e** 0.33 Äquivalente) eingetragen und anschließend zwei Stunden bei 85 °C geführt. Bei **1a**, **1b** und **1e** wird in CH₂Cl₂ gelöst, Al₂O₃ zugesetzt und zur Trockene eingengt. Das resultierende Pulver wird an Al₂O₃ (neutral, Aktivität I, Fa. ICN) mit Petrolether/THF 10/1 (v/v) chromatographiert. Bei **1e** wird mit Petrolether ausgerührt und der verbleibende Feststoff in einer Soxhlet-Apparatur mit Ether extrahiert, und bei **1d** wird in CH₂Cl₂ gelöst, über Al₂O₃ abfiltriert und zur Trockene eingengt. Zur Kristallisation löst man in möglichst wenig CH₂Cl₂ und überschichtet mit dem doppelten Volumen Methanol.

Alle Verbindungen ergaben korrekte C,H,N-Analysen und die entsprechenden Molekülionen-Peaks in den MS-Spektren (EI, 70 eV).

Eingegangen am 24. Februar 1994 [Z 6709]

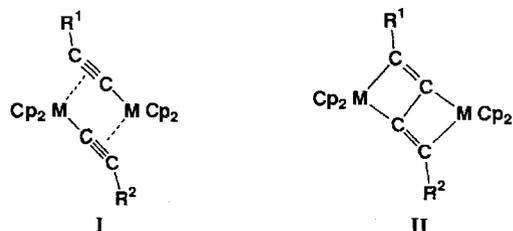
- [1] a) S. Horie, S. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4816; b) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 88; c) T. Ioh, N. Hagihara, S. Murahashi, *ibid.* **1967**, *40*, 661.
- [2] M. J. Bruce, B. L. Goodall, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1651.
- [3] a) A. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 357; b) *ibid.* **1985**, *295*, 199.
- [4] a) M. J. Bruce, B. L. Goodall in *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1975**, S. 259; b) H. Kisch, P. Reißer, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1143.
- [5] H. Gstach, H. Kisch, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 251.
- [6] a) G. Wu, A. L. Rheingold, R. F. Heck, *Organometallics* **1987**, *6*, 2386; b) *ibid.* **1986**, *5*, 1922.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **3b**: 0.7 × 0.3 × 0.2 mm, triklin, $P\bar{1}$, $a = 1030.6(4)$, $b = 1245.8(6)$, $c = 1264.6(5)$ pm, $\alpha = 94.56(3)$, $\beta = 90.62(3)$, $\gamma = 101.42(3)^\circ$, $V = 1.586(1) \text{ nm}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.27 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; $\lambda = 71.073$ pm, ω -Scan, $T = 293$ K, 7608 gemessene Reflexe, 6964 davon unabhängig und 2132 beobachtet, $F > 4\sigma(F)$, SHELXTL-PLUS, Direkte Methoden, Full-Matrix-Least-Squares, 397 verfeinerte Parameter, H-Atome wurden der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und nicht verfeinert, $R = 0.048$, $R_w = 0.040$, Verfeinerung gegen $|F|$, Restelektronendichte 0.18 e Å⁻³.
- [8] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400708 (**3b**), CSD-400709 (**2c**), CSD-400711 (**2e**) und CSD-380041 (**3e**) angefordert werden.
- [9] Das gemessene und das simulierte Pulverbeugungsdiagramm zeigen völlige Übereinstimmung; XPOW, Program for Prediction of Powder Diagrams, SHELXTL-PC 4.1 Siemens X-Ray Analytical Instruments Inc., **1990**, USA.
- [10] G. M. Singerman in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 27 (Hrsg.: A. Weissberger, E. C. Taylor), Wiley, New York, **1973**, S. 300.
- [11] Y. A. Ustynuk, I. V. Barinov, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 551.
- [12] a) M. H. Elngadi, F. A. M. Abdul-Aal, N. M. Taha, Y. M. Yassin, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 389; b) M. G. Hutchings, D. P. Devonald, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3715; c) R. L. Zey, M. L. Gross, G. S. Groenewald, *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27*, 209.
- [13] W. Flitsch, J. Lauterwein, M. Leimkühler, D. Leaver, U. Lewinski, R. Mattes, R. Temme, B. Wibbeling, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 627.
- [14] Röntgenstrukturanalyse von **2c**: 0.6 × 0.5 × 0.5 mm, triklin, $P\bar{1}$, $a = 1224.5(2)$, $b = 1290.2(3)$, $c = 1296.6(2)$ pm, $\alpha = 103.64(2)$, $\beta = 102.82(1)$, $\gamma = 113.38(2)$, $V = 1.708(1) \text{ nm}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.16 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; $\lambda = 71.073$ pm, ω -Scan, $T = 293$ K, 7672 gemessene Reflexe, 7440 davon unabhängig und 2203 beobachtet, $F > 4\sigma(F)$, SHELXTL-PLUS, Direkte Methoden, Full-Matrix-Least-Squares, 415 verfeinerte Parameter, H-Atome wurden der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und nicht verfeinert, $R = 0.063$, $R_w = 0.052$, Verfeinerung gegen $|F|$, Restelektronendichte 0.19 e Å⁻³.
- [15] In diesem Fall zeigt das Pulverbeugungsdiagramm nicht nur die berechneten Reflexe. Vermutlich kristallisiert **2c** in zwei verschiedenen Modifikationen, von denen nur die eine röntgenfähige Kristalle liefert, da sowohl Dünnschichtchromatographie als auch HPLC und UV/Vis-Spektroskopie keine Hinweise auf das Vorliegen von Isomeren erbringen.
- [16] a) Röntgenstrukturanalyse von **2e**: G. Halbritter, F. Knoch, H. Kisch, *Z. Kristallogr.*, im Druck; b) Röntgenstrukturanalyse von **3e**: G. Halbritter, F. Knoch, D. Fenske, H. Kisch, noch unveröffentlicht.

- [17] Analoges wurde bei der Orthometallierung mit $[\text{MeMn}(\text{CO})_3]$ beobachtet: M. I. Bruce, B. L. Goodall, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 558.
- [18] Analog wie bei Iridium- und Rhodiumkomplexen sollte auch hier die alternative Einschiebung in eine Co-C-Bindung aus thermodynamischen Gründen benachteiligt sein: a) H. E. Selnau, J. S. Merola, *Organometallics* **1993**, *12*, 3800; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4008; c) W. T. Boese, A. S. Goldman, *Organometallics* **1991**, *10*, 782.
- [19] Dessen im Vergleich zum anderen N-Arylrest niedriger liegendes LUMO könnte die Regioselektivität dieses zweiten nucleophilen Angriffs erklären.
- [20] Das Pulverbeugungsdiagramm zeigt die Reflexe von beiden Verbindungen.
- [21] Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß in Lösung auch Spuren der Isomere mit *cis*-Stilbenylgruppen vorhanden sind.

Synthese und Struktur des kleinsten bekannten cyclischen Cumulens; Umsetzung von 1,3-Diinen mit Zirconocenkomplexen**

Uwe Rosenthal*, Andreas Ohff, Wolfgang Baumann, Rhet Kempe, Annegret Tillack und Vladimir V. Burlakov

Seit einiger Zeit untersuchen wir die von den Metallen M und den Substituenten der Diene abhängige Wechselwirkung disubstituierter Butadiene mit Metallocenen der vierten Nebengruppe, „ Cp_2M^+ “. Dabei zeigte sich, daß für $\text{M} = \text{Ti}$ die zentrale C-C-Einfachbindung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ gespalten wird und sich ein dimerer Komplex bildet, $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ ^[1], in dem verbrückende $\sigma-\pi$ -Acetylidgruppen auftreten (Typ I). Die Spaltungsreaktion erwies sich als substituentenabhängig, denn bei allen anderen untersuchten disubstituierten Butadienen $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}^2$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$, *t*Bu; $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$, *t*Bu) bleibt für $\text{M} = \text{Ti}$ die C_4 -Einheit intakt, und es bilden sich zweikernige Komplexe mit Tetrahydro-*trans-trans*-butadien-Einheiten ($\mu-\eta(1-3),\eta(2-4)$ -*trans,trans*-Butadien oder „Zickzack-Butadiin“) zwischen den Ti-Zentren (Typ II)^[2].



Im Falle $\text{M} = \text{Zr}$ scheint die Spaltung der Diene bevorzugt zu sein. Bei Verwendung des Zirconocen-Generators $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{thf})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ ^[3] werden mit Ausnahme von *t*Bu-C \equiv C-C \equiv C*t*Bu alle genannten Butadiene gespalten.

[*] Prof. Dr. U. Rosenthal, Dipl.-Chem. A. Ohff, Dr. W. Baumann, Dr. R. Kempe, Dr. A. Tillack, Dr. V. V. Burlakov^[1]
Max-Planck-Gesellschaft
Arbeitsgruppe „Komplekxkatalyse“ an der Universität Rostock
Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock
Telefax: Int. +381/4669369

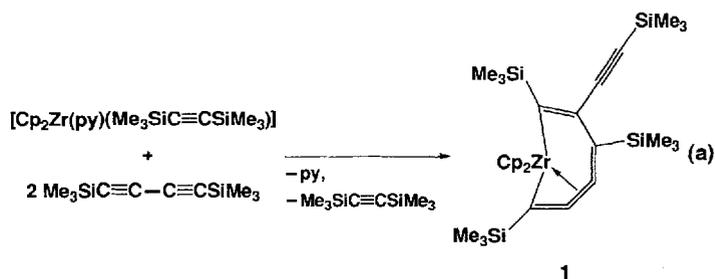
[†] Ständige Adresse: Institut für elementorganische Verbindungen der Russischen Akademie der Wissenschaften, Moskau (Rußland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. G. Oehme wird für die Aufnahme der Arbeitsgruppe im Institut für Organische Katalyseforschung gedankt.

Dabei entsteht für $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$ der kürzlich auch auf anderem Wege erhaltene Komplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ ^[4]. Aus den unsymmetrisch substituierten Butadienen ($\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$, *t*Bu) wurden erstmalig Komplexe mit verschiedenen $\sigma-\pi$ -Acetylidbrücken zwischen zwei Zr-Zentren, $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CR}^1)(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CR}^2)\text{ZrCp}_2]$, hergestellt^[5]. Bei der Umsetzung mit Di-*tert*-butyl-1,3-butadiin fallen schlecht zu trennende Produktgemische an, die kein Spaltungsprodukt enthalten.

Setzt man den Alkinzirconocen-Komplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ ^[6] (py = Pyridin) als Zirconocen-Generator ein, so entstehen in überraschenden Reaktionen neuartige Zirconocenkomplexe. Diese Umsetzungen machen deutlich, daß in Reaktionen von Komplexen des Typs $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{L})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ ($\text{L} = \text{thf}$, py) mit Diinen die Bedeutung der Liganden L für den Reaktionsablauf nicht trivial ist.

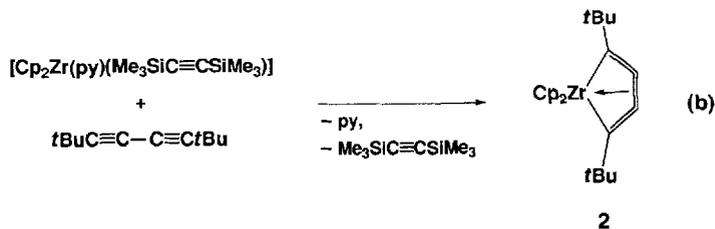
Mit $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ bildet sich der Zweikernkomplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ nur als Nebenprodukt, und es kommt hauptsächlich zu einer ungewöhnlichen Kupplung von zwei Diinmolekülen unter Bildung des Zirconocenkomplexes **1** [Gl. (a)]. Dieser wurde kürzlich auch bei der Umsetzung



des gleichen Butadiins mit Di-*n*-butylzirconocen (Vorstufe des Cp_2Zr -Generators: $[\text{Cp}_2\text{Zr}(n\text{-buten})]$ ^[8]) erhalten^[9]. Er kristallisiert in Form gelber Prismen, die unter Argon im Bereich von 187–188 °C schmelzen^[7].

1 enthält als 2,4,7-Tris(trimethylsilyl)-3-(trimethylsilylethinyl)zirconacyclohepta-2,4,5,6-tetraen das bisher kleinste cyclische Cumulen (siebengliedrig)^[10]. Vordem hatte man lediglich das organische Cumulen Cyclonona-1,2,3-trien^[11] isoliert und in situ ein Cyclohexa-1,2,3-trien nachgewiesen^[12].

Bei der Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ mit *t*Bu-C \equiv C-C \equiv C*t*Bu bildet sich entgegen der Erwartung (Spaltungs- oder Kupplungsprodukt) der Komplex **2**, in dem ein Zirconocen nur durch ein Diin komplexiert ist [Gl. (b)].



2 kristallisiert in Form hellgrüner Nadeln, die beim Erhitzen im Bereich von 190–192 °C unter Zersetzung schmelzen. Sie sind empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Im IR-Spektrum zeigt **2** im Bereich der Streckschwingungen koordinierter ($1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) oder freier C-C-Dreifachbindungen ($2050\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$) keine Absorptionen.