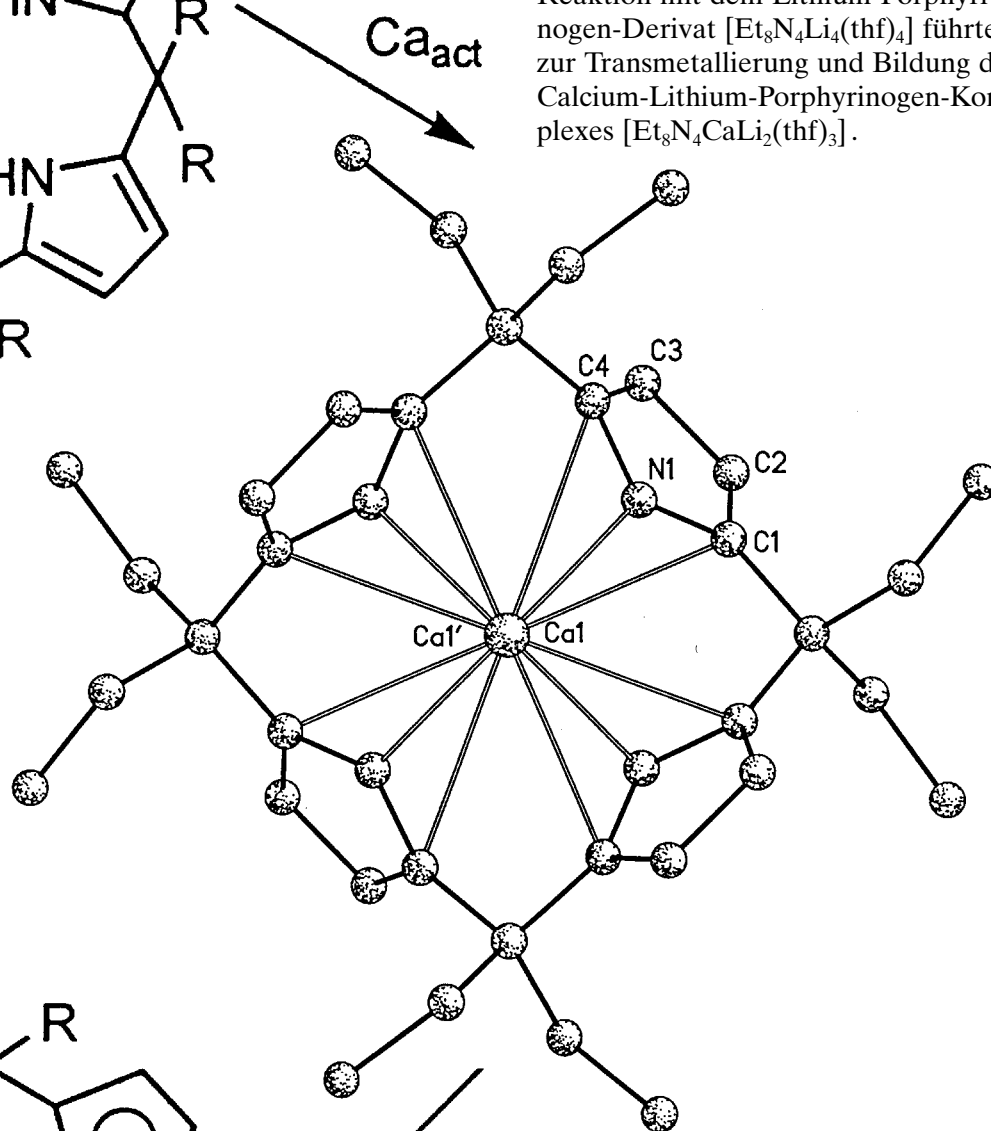
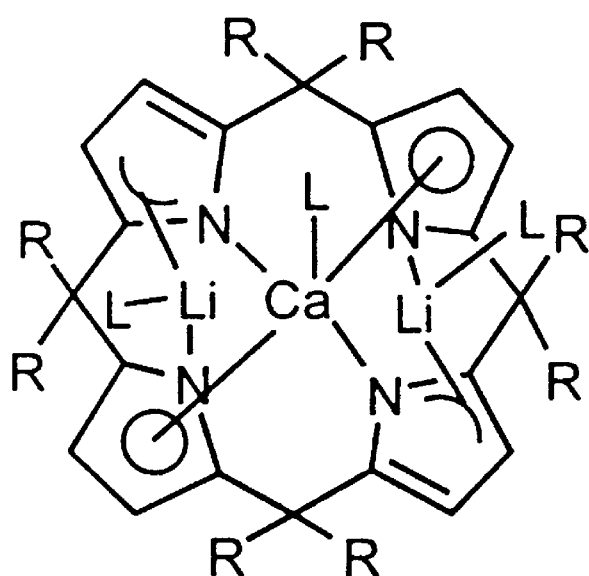


Näheres dazu  
auf den folgenden  
Seiten



Die Reaktion von *meso*-Octaethylporphyrinogen ( $\text{Et}_8\text{N}_4\text{H}_4$ ) mit elementarem Calcium lieferte einen einzigartigen zweikernigen Komplex (siehe Struktur im Kristall). Die nachfolgende Reaktion mit dem Lithium-Porphyrinogen-Derivat  $[\text{Et}_8\text{N}_4\text{Li}_4(\text{thf})_4]$  führte zur Transmetallierung und Bildung des Calcium-Lithium-Porphyrinogen-Komplexes  $[\text{Et}_8\text{N}_4\text{CaLi}_2(\text{thf})_3]$ .



$[\text{Et}_8\text{N}_4\text{Li}_4(\text{thf})_4]$

Diese Synthesen verdeutlichen die Rolle von Porphyrinogenen als potentielle Rezeptoren für Alkali- und Erdalkalimetallionen sowie die große Bedeutung der Solvation solcher Ionen durch  $\pi$ -Wechselwirkungen mit elektronenreichen aromatischen Einheiten.

## Die $\pi$ -Komplexierung von Calcium im Innern des tetraanionischen *meso*-Octaethylporphyrinogens\*\*

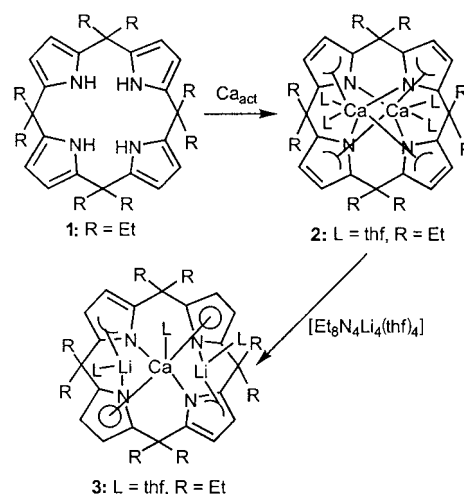
Lucia Bonomo, Olivier Dandin, Euro Solari, Carlo Floriani\* und Rosario Scopelliti

Die  $\pi$ -Solvatation von Alkali- und Erdalkalimetallionen ist ein sehr interessantes Beispiel für Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen in der Chemie und der Biologie.<sup>[1–3]</sup> Dreidimensional geformte Hohlräume für die  $\pi$ -Solvatation von Alkali- oder Erdalkalimetallen sind relativ selten. Einige Beispiele bieten Calix[4]arene,<sup>[4, 5]</sup> bei denen ein Übergangsmetallion den Hohlraum in eine Form zwingt, die den Einschluß von Alkalimetallionen ermöglicht, obwohl die Wechselwirkung zwischen Alkalimetallion und Sauerstoff immer noch deutlich am stärksten ist. Die makrocyclischen Tetraanionen von *meso*-Octaalkylporphyrinogenen sind wegen der Anwesenheit von *meso*-sp<sup>3</sup>-Kohlenstoffatomen besonders geeignet, die anionischen Pyrroleinheiten zu  $\eta^3$ - oder  $\eta^5$ -Bindungspartnern zu machen.<sup>[6]</sup> Ein solcher Bindungsmodus ermöglichte die Entwicklung neuer Aspekte der Organometallchemie unter Verwendung von *meso*-Octaalkylporphyrinogenen als Nebengliganden.<sup>[7]</sup> In einigen dieser Metall-Porphyrinogen-Komplexe stellt das Pyrrolylanion auch  $\eta^1$ -,  $\eta^3$ - oder  $\eta^5$ -Bindungsmöglichkeiten für Lithium- oder Natrium-Gegenkationen außerhalb des Hohlraums zur Verfügung.<sup>[7]</sup>

Wir beschreiben hier, wie alle vier anionischen Pyrroleinheiten gemeinsam über  $\pi$ -Bindungen Alkali- oder Erdalkalimetallionen innerhalb des Porphyrinogen-Hohlraums fixieren. Bei der von uns entwickelten Synthesemethode wird für die Metallierung des Porphyrinogens das reine Metall verwendet, um andere Liganden für das Alkali- oder Erdalkalimetallion auszuschließen.<sup>[8]</sup> Calcium haben wir hauptsächlich wegen der Bedeutung der  $\pi$ -Solvatation dieses speziellen Kations in biologischen Systemen ausgewählt<sup>[1]</sup> und weil man nur wenig über Synthesen und Strukturen von Ca-Makrocyclen weiß, die keine Sauerstoff-Donoratome enthalten.<sup>[8, 9]</sup>

Die Reaktion von *meso*-Octaethylporphyrinogen (Et<sub>8</sub>N<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) 1<sup>[10]</sup> mit elementarem Calcium<sup>[11]</sup> in Gegenwart von Naphthalin lieferte den einzigartigen zweikernigen Komplex [Et<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>(thf)<sub>4</sub>] 2 (Schema 1). Die nachfolgende Reaktion mit dem Lithium-Porphyrinogen-Derivat [Et<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Li<sub>4</sub>(thf)<sub>4</sub>]<sup>[6a]</sup> führte zur Transmetallierung und Bildung des Calcium-Lithium-Porphyrinogen-Komplexes [Et<sub>8</sub>N<sub>4</sub>CaLi<sub>2</sub>(thf)<sub>3</sub>] 3.

Die Komplexe 2 (Abbildung 1)<sup>[12]</sup> und 3 (Abbildung 2) haben sehr ähnliche Strukturmerkmale. In beiden Verbindungen liegt das Porphyrinogen-Tetraanion in einer 1,3-*alternate*-Konformation vor (zwei N-Atome „oben“, zwei



Schema 1. Synthese von 2 und 3. Ca<sub>act</sub> bedeutet aktives Calcium.

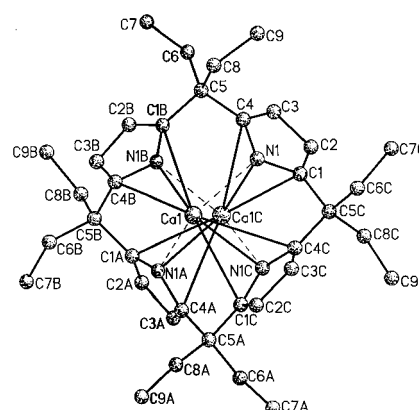
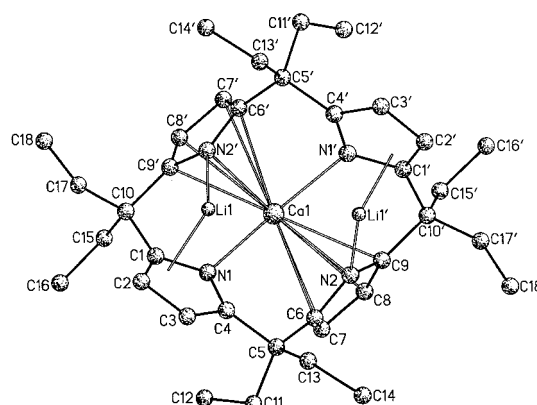


Abbildung 1. XP-Darstellung<sup>[13]</sup> von 2. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ca- $\eta^3$ (Pyr) 2.713(2), Ca- $\eta^1$ (Pyr) 2.634(2), Ca1...Ca1C 3.241(1);  $\eta^3$ (Pyr)-Ca- $\eta^3$ (Pyr) 125.97(7).  $\eta^3$ (Pyr) bezeichnet die Ringmitte, während die Buchstaben A, B, C den folgenden Symmetrieeoperationen entsprechen: A =  $-x + 1, -y + 1/2, z$ ; B =  $-y + 3/4, x - 1/4, -z + 3/4$ ; C =  $y + 1/4, -x + 3/4, -z + 3/4$ . Die gestrichelten Linien zeigen den  $\eta^1$ -Bindungsmodus der beiden Metalle an. Ca1, N1, N1A sind „nach oben“ gerichtet; Ca1C, N1B, N1C „nach unten“. THF-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.



„unten“). Die beiden Calciumionen befinden sich in **2** auf gegenüberliegenden Positionen der gemittelten  $N_4$ -Ebene ( $\pm 1.621(1)$  Å), während im Komplex **3** das Calciumion bezüglich der gemittelten  $N_4$ -Ebene den beiden Lithiumionen gegenüberliegt; die Abstände von der Ebene betragen:  $Ca1 \cdots N_4 - 1.256(2)$ ,  $Li \cdots N_4 + 1.635(4)$ ,  $Ca2 \cdots N_4 + 1.242(2)$ ,  $Li \cdots N_4 - 1.593(4)$  Å. Im Komplex **2** weist jede anionische Pyrroleinheit bei der Verbrückung der beiden Calciumionen einen  $\eta^3:\eta^1$ -Bindungsmodus auf, wobei jedes Calciumion von einem Paar von *trans*-Pyrroleinheiten  $\eta^3$ -artig ( $Ca-\eta^3(C1,N1,C4)$  2.713(2) Å) und vom anderen Paar  $\eta^1$ -artig gebunden wird ( $Ca-N$  2.634(2) Å). Die beiden Calciumionen zwingen das Porphyrinogen, einen Hohlraum für zweifache Komplexierung zu bilden und die maximale Zahl an Bindungsstellen innerhalb dieses Raums zur Verfügung zu stellen, was im Falle des Komplexes **2** durch vier 2-Azaallylfragmente gewährleistet ist. Außerdem ergibt sich dadurch ein extrem kurzer Abstand zwischen den beiden Calciumionen (3.241(1) Å; zum Vergleich: 3.947 Å im Ca-Kristallgitter).<sup>[14]</sup>

Im Komplex **3**, bei dem geringere sterische Einschränkungen bestehen, wird das Calciumion an die *trans*-Pyrrole  $\eta^5$ -artig gebunden ( $Ca1 \cdots Pyr(\text{Ringmitte})$  im Mittel 2.581(2) Å), so daß ein gewinkelter, Cyclopentadienyl-artiger Strukturtyp resultiert ( $Pyr-Ca1-Pyr$  165.95(7)°).<sup>[15]</sup> An das andere Pyrrolpaar, das wiederum als  $\eta^3$ -Bindungsstelle für die beiden Lithiumionen dient ( $Li-\eta^3(N1,C1,C2)$  2.069(5) Å), ist Calcium  $\eta^1$ -artig gebunden ( $Ca1-N$  im Mittel 2.467(2) Å). In beiden Verbindungen sättigen Ca und Li ihre Koordinationssphären durch THF-Moleküle ab. Die  $\eta^3$ - und  $\eta^5$ -Bindungsmodi der anionischen Pyrroleinheiten wurden auf der Grundlage der Strukturparameter zugeordnet, wobei im Komplex **2** die beiden  $Ca \cdots C$ -Abstände, die größer als 3.0 Å sind, unberücksichtigt blieben. Im übrigen können solche Parameter kaum mit denen schon bekannter Strukturen verglichen werden, da sie bisher einmalig sind. Einzig mit den Cyclopentadienylderivaten könnten eventuell Vergleiche gezogen werden,<sup>[14]</sup> wenngleich das Pyrrolylanion in einer makrocyclischen Struktur nicht dieselbe Funktion wie ein Cyclopentadienyl-Ligand erfüllt. Im letzten Fall ergeben sich signifikant kürzere  $Ca \cdots C$ -Abstände (in diesen Organocalciumverbindungen betragen die durchschnittlichen Metall-Kohlenstoff-Bindungslängen zwischen 2.62(2) und 2.73(3) Å).<sup>[15b, c]</sup>

Die hier vorgestellten neuen Synthesen und Strukturen betonen die Rolle von Porphyrinogenen als potentielle Rezeptoren für Alkali- und Erdalkalimetallionen sowie die große Bedeutung der Solvation solcher Ionen durch  $\pi$ -Wechselwirkungen mit elektronenreichen aromatischen Einheiten.

### Experimentelles

**2:** Eine Lösung von **1** (7.03 g, 13.0 mmol) in THF (150 mL) wurde mit einer Suspension von aktivem Calcium<sup>[11]</sup> (27.7 mmol) in THF (300 mL) versetzt. Es bildete sich sofort eine weiße Suspension, die nach 2 h Rühren bis zur Trockene eingengt wurde. Der erhaltene Feststoff (73 %) wurde aus THF/*n*-Hexan umkristallisiert. Die für die Röntgenkristallstrukturanalyse<sup>[12]</sup> verwendeten Kristalle enthielten ein zusätzliches THF-Molekül pro Formeleinheit (**2**·thf). <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 200 MHz, 298 K):  $\delta$  = 6.19 (s, 8H; C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N), 3.45 (m, 8H; thf), 2.23 (m, 8H; CH<sub>2</sub>), 1.99 (m, 8H; CH<sub>2</sub>),

1.23 (m, 8H; thf), 0.92 (t,  $J$  = 7.32 Hz, 24H; CH<sub>3</sub>); Elementaranalyse: ber. für **2** (C<sub>52</sub>H<sub>80</sub>Ca<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>): C 68.98, H 8.91, N 6.19; gef.: C 68.44, H 8.82, N 6.11.

**3:** Eine Lösung von [Et<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Li<sub>4</sub>(thf)<sub>4</sub>]<sup>[6a]</sup> (3.22 g, 3.8 mmol) und **2** (3.44 g, 3.8 mmol) in THF (300 mL) wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde danach bis zur Trockene eingengt und der farblose Feststoff (85 %) aus THF/*n*-Hexan umkristallisiert. Die Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse enthielten nur drei THF-Moleküle pro Formeleinheit. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 200 MHz, 298 K):  $\delta$  = 6.26 (s, 8H; C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N), 3.44 (br.s, 8H; thf), 2.13 (q,  $J$  = 7.32 Hz, 8H; CH<sub>2</sub>), 2.04 (q,  $J$  = 7.32 Hz, 8H; CH<sub>2</sub>), 1.31 (br.s, 8H; thf), 1.05 (t,  $J$  = 7.32 Hz, 12H; CH<sub>3</sub>), 0.98 (t,  $J$  = 7.32 Hz, 12H; CH<sub>3</sub>); Elementaranalyse: ber. für **3**·thf (C<sub>52</sub>H<sub>80</sub>CaN<sub>4</sub>·Li<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): C 71.04, H 9.17, N 6.90; gef.: C 71.07, H 9.01, N 6.90.

Eingegangen am 29. Oktober 1998 [Z12587]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 914–915

**Stichwörter:** Alkalimetalle • Calcium • Porphyrinogene • Solvation

- [1] D. A. Dougherty, *Science* **1996**, 271, 163–168.
- [2] M. O. Senge, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2051–2053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1923–1925, zit. Lit.
- [3] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501–1523.
- [4] F. Inokuchi, Y. Miyahara, T. Inazu, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1459–1462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1364–1366.
- [5] A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Chem. Commun.* **1997**, 183–184, zit. Lit.
- [6] a) D. Jacoby, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3595–3602; b) D. Jacoby, S. Isoz, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2793–2804; c) S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1200–1202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1092–1094; d) D. Jacoby, S. Isoz, E. Solari, C. Floriani, K. Schenk, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1995**, 14, 4816–4824; e) G. Solari, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1997**, 16, 508–510; f) D. Jacoby, S. Isoz, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2805–2816.
- [7] C. Floriani, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 1–8, zit. Lit.
- [8] Übersicht über Hetero-s-Block-Metallchemie: R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 339–346.
- [9] D. E. Fenton in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, Großbritannien, **1987**, Kap. 33.
- [10] a) A. Baeyer, *Chem. Ber.* **1886**, 19, 2184; b) P. Rothmund, C. L. Gage, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3340–3342.
- [11] Das hier verwendete aktive Calcium wurde hergestellt nach: T. C. Wu, H. Xiong, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5045.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **2**·thf: C<sub>56</sub>H<sub>88</sub>Ca<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>,  $M_r$  = 977.46, tetragonal, Raumgruppe  $I4_1/a$ ,  $a$  = 14.4379(14),  $c$  = 30.636(3) Å,  $V$  = 6386.2(11) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.017 g cm<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 2128, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å),  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 2.20 cm<sup>-1</sup>; Kristallabmessungen 0.38 × 0.33 × 0.23 mm. Für 2283 auf einem KUMA-CCD-Diffraktometer bei 143 K gemessene Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ) ergibt sich ein ungewichteter  $R$ -Wert von 0.0643 ( $wR_2$  = 0.2125 für 2618 unabhängige Reflexe). Kristallstrukturanalyse von **3**: C<sub>48</sub>H<sub>72</sub>CaLi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>,  $M_r$  = 807.06, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a$  = 16.4093(13),  $b$  = 15.0183(12),  $c$  = 18.9238(13) Å,  $\beta$  = 90.728(6)°,  $V$  = 4663.2(6) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.150 g cm<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 1752, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å),  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 1.77 cm<sup>-1</sup>; Kristallabmessungen 0.41 × 0.30 × 0.25 mm. Für 7828 auf einem KUMA-CCD-Diffraktometer bei  $T$  = 143 K gemessene Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ) ergibt sich ein ungewichteter  $R$ -Wert von 0.0656 ( $wR_2$  = 0.1761 für 10621 unabhängige Reflexe). Beide Strukturen wurden nach der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Methode gegen  $F^2$  verfeinert, wobei alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-

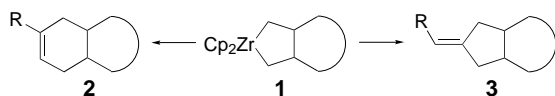
112148 und CCDC-112149 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [13] Interactive Molecular Graphics, release 5.1, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 1998.  
 [14] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford, Großbritannien, 1984, S. 1285.  
 [15] a) *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 1* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Elsevier, Oxford, Großbritannien, 1995, Kap. 3; b) *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 1* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Elsevier, Oxford, Großbritannien, 1995, S. 113; c) R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* 1990, 9, 1128–1134.

## Inter- und intramolekulare Carbometallierung nichtaktivierter Alkine durch Zirconacyclopentane in Gegenwart von Kupferchlorid\*\*

Yuanhong Liu, Baojian Shen, Martin Kotora und Tamotsu Takahashi\*

Die Addition von Alkinen an Metall-Kohlenstoff-Bindungen ist eine attraktive Methode zum Aufbau komplexer Moleküle.<sup>[1,2]</sup> Dieser Ansatz wurde erfolgreich auf die Bildung von Alkenen definierter Konfiguration angewendet. Alkylzirconocen-Derivate sind in der organischen Synthese nützlich, da sie sich leicht durch Hydrozirconierung von Alkenen,<sup>[3]</sup> Alkylierung von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  oder Olefinkupplung an Zirconocenen herstellen lassen ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ).<sup>[4]</sup> Die Carbometallierung nichtaktivierter Alkine mit Alkylzirconocenen wäre ein nützlicher Syntheseweg, doch wurden unseres Wissens bisher keine solchen Reaktionen beschrieben. Wir möchten hier diese Lücke schließen und stellen ein neues Verfahren zur direkten Umwandlung von Zirconacyclopentanen in fünf- und sechsgliedrige Carbocyclen durch inter- und intramolekulare Carbometallierung nichtaktivierter Alkine vor (Schema 1).



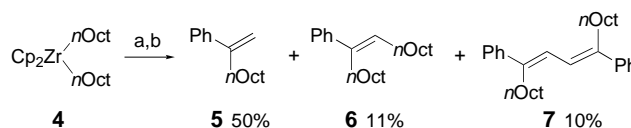
Schema 1. Umwandlung von Zirconacyclen **1** in Fünf- und Sechsring-Carbocyclen.

[\*] Prof. Dr. T. Takahashi, Y. Liu, Dr. B. Shen, Dr. M. Kotora  
 Catalysis Research Center and Pharmaceutical Sciences  
 Hokkaido University  
 Kita-ku, Sapporo 060 (Japan)  
 Fax: (+81)11-706-3274  
 E-mail: tamotsu@cat.hokudai.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch Fördermittel (Förder-Nr. 09440212) des japanischen Ministeriums für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

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

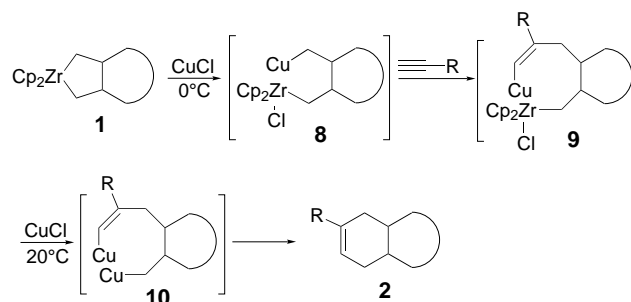
Zunächst untersuchten wir die Carbometallierung<sup>[5]</sup> nicht-aktivierter terminaler Alkine mit Alkyl- und Dialkylzirconocenen in Gegenwart von  $\text{CuCl}$ , da dieser Reaktionstyp bisher noch nicht beschrieben worden ist. Die Reaktion von Alkylzirconocenen wie  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(n\text{Bu})\text{Cl}]$  und  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(n\text{Oct})\text{Cl}]$ , die durch Hydrozirconierung von Alkenen erhalten wurden, mit Alkinen ergab geringe Ausbeuten ( $< 25\%$ ) der carbometallierten Produkte. Eine nähere Untersuchung brachte jedoch interessante Reaktivitätsmuster von Dialkylzirconocenen zum Vorschein. So ergab die Reaktion von Dialkylzirconocenen wie  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(n\text{Bu})_2]$  und  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(n\text{Oct})_2]$  **4** mit Phenylacetylen in Gegenwart von  $\text{CuCl}$  nach der Hydrolyse ein Gemisch aus drei Produkten, **5–7**, wenn **4** als Substrat verwendet wurde (Schema 2). Obwohl ein Produktgemisch



Schema 2. Reaktion von **4** mit Phenylacetylen. a)  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  (2 Äquiv.),  $\text{CuCl}$  (2 Äquiv.),  $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ , 3 h; b)  $\text{H}^+$ .

entstanden war, zeigte dieses Ergebnis eindeutig, daß eine Carbometallierung nichtaktivierter Alkine durch Dialkylzirconocen stattgefunden hatte. Besonders attraktiv erschien die Bildung von **6**, der zufolge die Carbometallierung eines Alkins mit anschließender Kupplung von Alkyl- und Alkenylmetallkomplexen möglich ist.<sup>[6,7]</sup>

Dieses Ergebnis ermutigte uns, die Reaktion von Zirconacyclopentanen mit nichtaktivierten terminalen Alkinen in Gegenwart von  $\text{CuCl}$  zu überprüfen, da zu erwarten ist, daß bei der zweiten C-C-Verknüpfung nach der Transmetallierung cyclische Produkte entstehen, wie in Schema 3 gezeigt ist.<sup>[6,7]</sup> Im ersten Schritt wird das Zirconacyclopentan **1** mit  $\text{CuCl}$



Schema 3. Bildung anellierter Cyclohexene durch die Reaktion des Zirconacyclen **1** mit Alkinen in Gegenwart von  $\text{CuCl}$ .

transmetalliert, wodurch die Monokupferverbindung **8** gebildet wird (die selektive Transmetallierung nur einer Zr-C-Bindung findet bei  $0^\circ\text{C}$  statt)<sup>[8,9]</sup>, und dann erfolgt die *syn*-Addition<sup>[1]</sup> der Cu-C-Bindung an das Alkin unter Bildung der Zwischenstufe **9**. Die zweite Zr-C-Bindung wird in **9** bei  $20^\circ\text{C}$  transmetalliert, und man erhält die Zwischenstufe **10**. Diese enthält Alkenylkupfer- und Alkylkupfereinheiten und wird reduktiv unter Ringschluß zu **2** gekuppelt, wobei sich Kupfer aus dem Reaktionsgemisch abscheidet.