

Metallabicyclo[3.1.0]hexene und deren Umlagerung zu Vinylmetallacyclobutenen (M = Ti, Zr)

Paul Binger*, Patrik Müller, Franz Langhauser, Frank Sandmeyer, Petra Philipps, Barbara Gabor und Richard Mynott

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr

Eingegangen am 27. Januar 1993

Key Words: Titanocene complexes / Zirconocene complexes / Metallabicyclo[3.1.0]hexenes / 4-Vinyl-1-metallacyclobutenes / Oxidative coupling of alkynes with cyclopropenes

Metallabicyclo[3.1.0]hexenes and Their Rearrangement to Vinylmetallacyclobutenes (M = Ti, Zr)

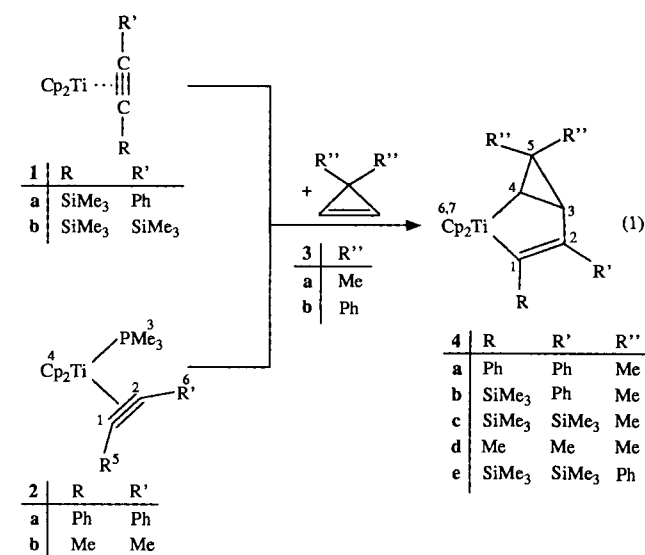
Alkyne-metalloocene complexes, e.g. the alkynytitanocenes **1a**, **b**, the alkyne(trimethylphosphane)titanocenes **2a**, **b** and the alkyne(trimethylphosphane)zirconocenes **5a–d** react readily with 3,3-dimethylcyclopropene (**3a**) and 3,3-diphenylcyclopropene (**3b**) to give the corresponding bis(η^5 -cyclopentadienyl)-metallabicyclo[3.1.0]hexene derivatives **4a–e**, (M = Ti) and **6a–g** (M = Zr) in high yields. In an analogous manner, metallabicyclo[3.1.0]hexene derivatives of Ti or Zr can be prepared from 1,2-diphenylcyclopropene(trimethylphosphane)metalloenes **9** and **10** and 2-butyne to yield **11** and **12** and from benzyne(trimethylphosphane)zirconocene (**7**) and the cyclopropenes **3a** or **3b** to yield **8a** and **8b**. Some of these metallabicyclo[3.1.0]hexene derivatives rearrange quantitatively to the corresponding 4-(dimethylvinyl)-1-metalla-2-cyclobu-

tene derivatives **16** and **17a** and 4-(diphenylvinyl)-1-metalla-2-cyclobutenes **15c** and **17a–c** when they are heated to 60–80°C for several hours. The 4-(diphenylvinyl)-1-titana-2-cyclobutene derivatives **15a–c** can also be obtained by reaction of [(2,2-diphenylvinyl)carbene](trimethylphosphane)titanocen (**13**) with disubstituted alkynes such as tolane, phenyltrimethylsilylacetylene and bis(trimethylsilyl)acetylene. With other alkynes, e.g. 2-butyne, 1-butyne, 1-propyne or acetylene, **13** reacts by polymerization of these alkynes; the corresponding 4-vinyl-1-titanacyclobutene derivatives could not be detected in the reaction mixture. All new metallacycles are fully characterized by spectroscopic methods, extensive ¹H- and ¹³C-NMR studies provide unambiguous proof of their structures.

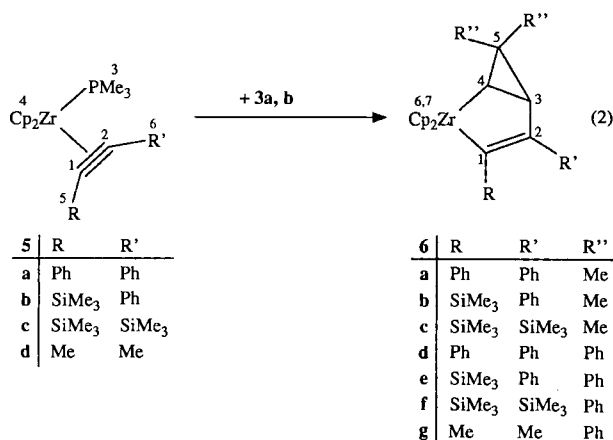
Reduktion von Metalloendichloriden (M = Ti, Zr), kombiniert mit anschließender oxidativer Kupplung zweier ungesättigter Systeme zu Metallacyclen stellt eine neue, variationsreiche Methode zur C–C-Verknüpfung dar^[1]. Auf diese Weise sind z. B. zwei Alkene, zwei Alkine oder ein Alken und ein Alkin inter- oder intramolekular verbunden worden^[1]. Die resultierenden Metallacyclopentan-, -cyclopentadien- oder -cyclopenten-Derivate gestatten eine reiche Folgechemie über die beiden in den Metallacyclen vorhandenen, reaktiven M–C-Bindungen. Erwähnt seien hier Protonolyse, Halogenierung oder Einschubreaktionen von CO, die zu reinen bzw. 1,4-dihalogenierten Kohlenwasserstoffen führen oder Fünfring-Ketone ergeben^[1]; auch Element-Fünfringsysteme sind über Reaktionen mit Elementdihalogeniden leicht zugänglich^[1c,2].

Intermolekulare Kupplung zwischen Alkenen und Alkinen zu Titanacyclopenten-^[3] oder Zirconacyclopenten-Derivaten^[4] sind relativ selten durchgeführt worden. Ein Grund hierfür dürfte in der geringen Chemo- und Regio-selektivität dieser Reaktionen liegen^[4b]. Ausgangsstoffe hierfür sind im allgemeinen Alkin-Komplexe von Titanocen^[3,5] bzw. Zirconocen^[4,6]. Im Folgenden wird über die Codimerisierung von Alkinen mit substituierten Cyclopropenen an Titanocen- und Zirconocen-Derivaten berichtet. Die hierbei entstehenden Metallabicyclo[3.1.0]hexene sind in Lösung relativ instabil; die Komplexe **4e** und **6** lagern sich beim Erwärmen auf 60–80°C in die entsprechenden Vinylme-

tallacyclobutene um, während sich die Cp₂Titan-Komplexe **4a–d** unter den gleichen Bedingungen zersetzen. In einem Übersichtsartikel ist bereits über die Codimerisierung von η^2 -Cyclopropenzirconocen mit Alkinen zu Metallabicyclo[3.1.0]hexenen berichtet worden^[1c], genauere Angaben hierfür sind jedoch bisher nicht veröffentlicht worden. Auch fehlt ein Hinweis auf eine thermische Labilität dieser Bicyclen.

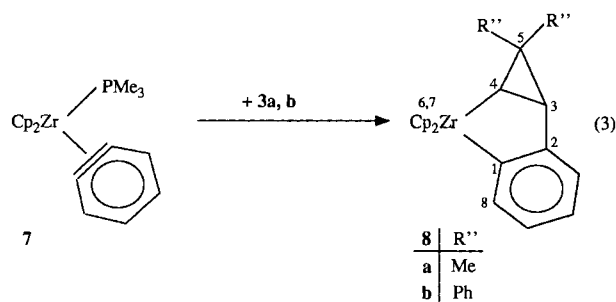


Setzt man die koordinativ ungesättigten Alkintitanocen-Komplexe **1a** und **1b** mit den 3,3-Diorganylcyclopropenen **3a** oder **3b** um, so erhält man bei -30°C bis 20°C in glatter Reaktion die 6,6-Diorganyl-2-titanabicyclo[3.1.0]hex-3-en-Derivate **4b**, **c** und **4e**. Analog können die 2-Titanabicyclo[3.1.0]hex-3-en-Derivate **4a** und **4d** ausgehend von den Alkin(trimethylphosphan)titanocen **2a** bzw. **2b** und **3a** erhalten werden; allerdings tritt mit dem Tolan-Komplex **2a** eine Reaktion erst nach Zugabe einer äquimolaren Menge Triethylboran ein. Die entsprechenden 2-Zirconabicyclo[3.1.0]hex-3-en-Derivate **6a–g** gewinnt man aus den Alkinzirconocen-Komplexen **5a–d** durch Reaktion mit den 3,3-Diorganylcyclopropenen **3a** und **3b** in durchwegs guten Ausbeuten. Im Gegensatz zu der Darstellung des Titan-Komplexes **4a** ist bei dieser Umsetzung die Anwesenheit der Lewis-Säure Triethylboran nicht notwendig. Offenbar kann Trimethylphosphan in den Komplexen **5a–d** durch die eingesetzten Cyclopropene verdrängt werden.

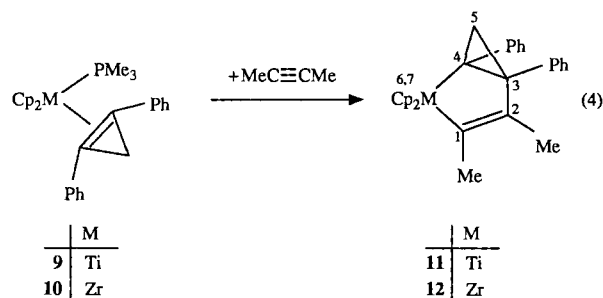


Bemerkenswert ist die Regioselektivität bei der Codimerisierung mit dem unsymmetrisch substituierten Phenyl(trimethylsilyl)acetylen. In den Produkten **4b** ($M = \text{Ti}$), **6b** und **6e** ($M = \text{Zr}$) ist die Trimethylsilyl-Gruppe stets am zum Metall-Atom benachbarten Kohlenstoff-Atom gebunden. Eine analoge Regiochemie wird z. B. bei der Zirconacyclopentadien-Bildung mit Phenyltrimethylsilylacetylen gefunden^[7]. Sterische Gründe scheinen hierfür verantwortlich zu sein.

Weitere 2-Metallabicyclo[3.1.0]hex-3-en-Derivate können durch Reaktion von (Dehydrobenzol)(trimethylphosphan)zirconocen (**7**)^[8] mit den Cyclopropenen **3a** und **3b** oder durch Umsetzung von (1,2-Diphenylcyclopropen)(tri-



methylphosphan)titanocen bzw. -zirconocen (**9** bzw. **10**)^[9] mit z. B. 2-Butin dargestellt werden.



Eine zu Gl. (4) analoge Synthese der Metallabicyclo[3.1.0]hexen-Derivate **4** und **6** ist nicht möglich, da die hierzu benötigten (Cyclopropen)(trimethylphosphan)metallocen-Komplexe von **3a** oder **3b** schlecht oder gar nicht zugänglich sind. Beim Versuch ihrer Darstellung entstehen bevorzugt (Diorganylvinyl)carben-Komplexe oder unter Dimerisierung von **3a**, **b** die entsprechenden Metallacyclopentan-Derivate^[10].

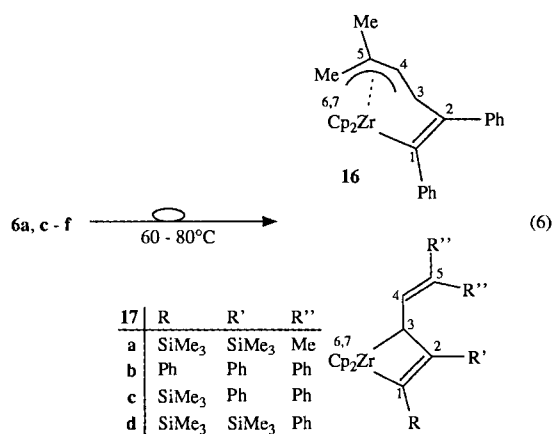
Dagegen sind die benötigten Alkin-Komplexe **1**, **2** und **5** nach bekannten Verfahren gut darstellbar. So gewinnt man die Titan-Komplexe **1a**, **b** durch Reduktion von Dichlortitanocen mit Magnesium in Anwesenheit der betreffenden Alkine^[5]. Die Synthese gelingt auch, wenn man als Reduktionsmittel *n*-Butyllithium^[11] verwendet (siehe Exp. Teil).

Ein erstmals von Alt aus Bis(trimethylphosphan)titanocen und 2-Butin dargestellter 2-Butin-Komplex^[3a] ist nicht, wie beschrieben, Phosphan-frei. Der nach Literaturvorschrift^[3a] in Form gelber Kristalle erhältliche Komplex ist **2b**; er zeigt im 200-MHz-¹H-NMR-Spektrum bei 30°C nur ein Signal für die beiden Methyl-Gruppen von 2-Butin, das breite Signal der Methyl-Protonen des PMe_3 -Liganden bei $\delta = 1.45$ verschwindet fast im Untergrund. Bei -30°C sind jedoch zwei Singulets bei $\delta = 2.27$ und 2.03 für die Methyl-Gruppen von komplexgebundenem 2-Butin ebenso deutlich erkennbar, wie das Dublett bei $\delta = 1.48$ für die Methyl-Protonen des Phosphan-Liganden. Wahrscheinlich tauschen die PMe_3 -Liganden bei Raumtemperatur in Lösung z. B. über Dissoziationsgleichgewichte sehr schnell ihre Plätze aus.

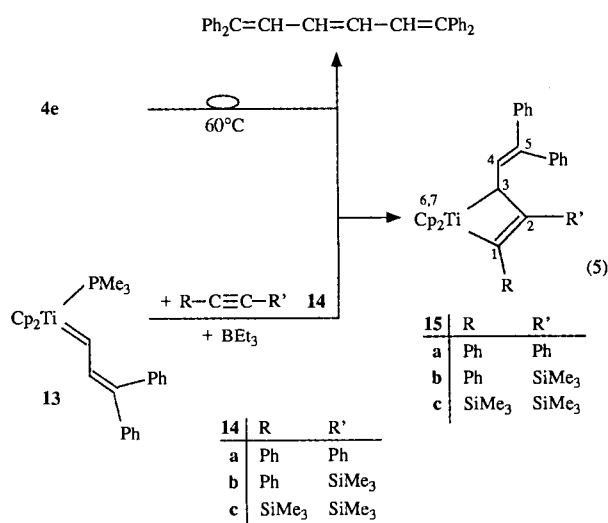
Die (Alkin)(trimethylphosphan)zirconocene **5a–c** werden aus (1-Buten)(trimethylphosphan)zirconocen durch Verdrängung von 1-Buten mit den elektronenarmen Alkinen Tolan, Phenyl(trimethylsilyl)acetylen oder Bis(trimethylsilyl)acetylen synthetisiert^[6b]. Diese Darstellungsmethode versagt jedoch bei Einsatz von Monoalkyl- oder Dialkylacetylenen, da die Reaktion nicht auf der Stufe des Alkin-Komplexes stehen bleibt; es bilden sich direkt die entsprechenden Zirconacyclopentadien-Derivate. Deshalb wurde Komplex **5d** nach der „Buchwald-Methode“^[4a,b,12] über Hydrozirconierung von 2-Butin und anschließende β -H-Übertragung gewonnen.

Die dargestellten 2-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-2-metallabicyclo[3.1.0]hex-3-en-Derivate **4**, **6** und **12** sind rote ($M = \text{Ti}$) bzw. gelbe bis hellorange ($M = \text{Zr}$) mikrokristalline Verbindungen, die in Substanz bei Raumtemperatur und unter Luftausschluss unbegrenzt haltbar sind. Der Titan-Komplex

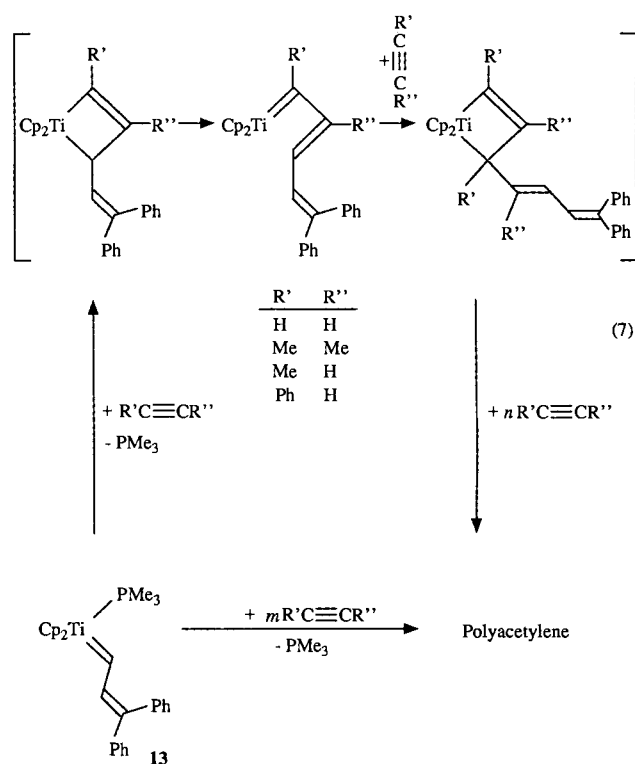
11 fällt in Form leuchtend blauer Plättchen an. In Lösung jedoch sind die aus den Cyclopropenen **3a** und **3b** erhältlichen Metallabicyclo[3.1.0]hexene **4** und **6** nicht beständig. So zersetzen sich die Titan-Komplexe **4a–d** beim Erwärmen auf 60–80°C in THF oder Toluol unkontrolliert in eine Vielzahl unbekannter Produkte. Unter den gleichen Bedingungen lagern sich der Titan-Komplex **4e** und die Zirconium-Verbindungen **6a–g** gezielt um. Hierbei entstehen unter Ringverengung, die mit einer Cyclopropen/Vinylcarben-Umlagerung verbunden ist, die 4-Vinyl-1-metalla-2-cyclobuten-Derivate **15c**, **16** und **17a–d** in hohen Ausbeuten. Laut spektroskopischer Befunde (siehe unten) liegen die meisten Umlagerungsprodukte als echte Metallacyclobuten-Derivate mit zwei M–C-σ-Bindungen vor. Nur bei Komplex **16** ist bei Raumtemperatur eine η^1, η^3 -π-Allyl-Struktur nachweisbar. Bei Komplex **17b** ist die Struktur laut ¹³C-NMR-Spektroskopie temperaturabhängig (siehe unten). Bei +30°C ist **17b** noch als Zirconacyclobuten-Derivat interpretierbar, während bei –30°C starke Hochfeldverschiebungen der Signale für C-3, C-4 und C-5 das Vorliegen einer η^3 -Allyl-Struktur anzeigen. Einige dieser Umlagerungen wurden bisher nur in NMR-Röhrchen durchgeführt. In all diesen Fällen konnte NMR-spektroskopisch eine einheitliche Überführung der Metallabicyclohexen-Derivate in die entsprechenden 4-Vinyl-1-metallacyclobuten-Derivate nachgewiesen werden. Die präparativ verwirklichten Umlagerungen von **6a** in **16** oder von **6c** in **17a** (isolierte Ausb. 68% bzw. 80%) zeigen jedoch, daß diese Reaktionen auch im Grammaßstab durchführbar sind.



und dialkylierte Acetylene, sowie auf Acetylen selbst anwendbar, da **13** als Polymerisationskatalysator für diese Acetylen-Derivate fungiert. Wahrscheinlich sind 4-Vinyl-1-titanacyclobuten-Derivate analog zu **15** mit R, R' = Alkyl, H die ersten Zwischenprodukte dieser Polymerisation, die sich offensichtlich besonders leicht unter Vierringöffnung in die entsprechenden offenkettigen ungesättigten Carben-Titan-Komplexe umlagern. Demnach handelt es sich hierbei um ein weiteres Beispiel für eine metathetische Polymerisation von Alkinen an einem Carbenmetall-Katalysator^[14]. Bekannt ist, daß Titanacyclobutane bzw. aus diesen gebildete Carben-Titan-Komplexe als Katalysatoren für die metathetische Polymerisation von Norbornadien eingesetzt werden können^[15]. Leider sind die mit Alkinen erzielbaren Katalysezyklen nicht sehr hoch. Als Abbruchreaktion kommt unter anderem eine Protonolyse der intermediär entstehenden Titanacyclobuten-Derivate durch das acide H-Atom der Alkine in Frage^[9].



Die 4-Vinyl-1-titanacyclobuten-Derivate **15a–c** sind auch auf einem zweiten Syntheseweg gut zugänglich. Eine [2 + 2]-Cycloaddition von aus **3b** und Bis(trimethylphosphan)titanocen leicht darstellbarem [(Diphenylvinyl)carben]-(trimethylphosphan)titanocen (**13**)^[10] mit den Alkinen Tolan, Phenyl(trimethylsilyl)acetylen und Bis(trimethylsilyl)acetylen ergibt diese neuen ungesättigten Titana-Vierringe mit 74–82% Ausbeute [Gl. (5)]. Analog wurden aus dem „Tebbe-Reagenz“ und Alkinen Titanacyclobuten-Derivate dargestellt^[13]. Dieser Syntheseweg ist aber nicht auf mono-



Die Strukturen der neuen Metallbicyclo[3.1.0]hexene **4**, **6**, **11** und **12**, sowie deren Umlagerungsprodukte **15**–**17** wurden spektroskopisch (MS, ^1H -, ^{13}C -NMR) zweifelsfrei ermittelt. Bei den meisten dieser Komplexe findet man im Massenspektrum unter Standardbedingungen (70 eV) den Molekülpeak, die charakteristische Zerfallsmasse ist immer [Cp_2M^+]. In den ^1H -NMR-Spektren der Metallbicy-

clo[3.1.0]hexene (siehe Tab. 1 und 2) treten erwartungsgemäß zwei Cp-Signale auf, die Signale der Protonen bzw. Substituenten an C-4 und in *endo*-Stellung an C-5 findet man immer bei tieferem Feld als die der H-Atome bzw. Substituenten an C-3 oder in *exo*-Stellung an C-5 [Numerierung der H-Atome siehe Gl. (1) und (2)]. Dies wurde bei Komplex **4c** durch NOE-Differenz-Spektren ge-

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten (in $[\text{D}_8]\text{THF}$; J_{ij} in Hz) der Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-2-titanabicyclo[3.1.0]hexane **4a**–**4e** und **11** ^[a]

		3-H	4-H	6-H	7-H	R	R'	<i>endo</i> -R''	<i>exo</i> -R''	andere
4a	δ	1.36	1.73	5.88 ^[b]	6.38 ^[b]	6.8–	6.38–	1.45	1.32	–
	J	8.3	8.3	(s)	(s)	7.2	7.2	(s)	(s)	–
4b	δ	1.34	1.42	6.23 ^[b]	6.24 ^[b]	–0.35	6.95(<i>o</i>), 7.12(<i>m</i>), 7.02(<i>p</i>)	1.40	0.99	–
	J	8.5	8.5	(s)	(s)	(s)	–	(s)	(s)	–
4c	δ	0.92	1.24	5.83 ^[b]	5.90 ^[b]	0.18 ^[b]	0.09 ^[b]	1.25 ^[c]	1.22 ^[c]	–
	J	8.5	8.5	(s)	(s)	(s)	(s)	(s)	(s)	–
4d	δ	0.65	1.25	5.97 ^[b]	5.97	1.32	1.12	1.06	0.78	–
	J	8.5	8.5	(s)	(s)	(s)	(s)	(s)	(s)	–
4e	δ	1.45	2.60	6.23 ^[b]	5.69 ^[b]	0.16 ^[b]	0.03 ^[b]	7.4	6.9	–
	J	9.5	9.5	(s)	(s)	(s)	(s)	(m)	(m)	–
11	δ	–	–	5.92 ^[b]	6.28 ^[b]	1.33 ^[b]	1.26 ^[b]	2.12 ^[b]	1.88 ^[b]	Ph an C-3 : 6.40 (<i>br.</i> , <i>o</i>), 6.76 (<i>m</i>), 6.60 (<i>p</i>); Ph an C-4 : 6.27, 7.62 (<i>o</i>), 7.34, 6.90 (<i>m</i>) 7.02 (<i>p</i>)
	J	–	–	(s)	(s)	(s)	(s)	2.4	2.4	

^[a] 200 MHz bei 30 °C (Numerierung der H-Atome siehe Gl. (1)). – ^[b] Zuordnung austauschbar. – ^[c] Zuordnung durch NOE bestätigt.

Tab. 2. ^1H -NMR-Daten (in $[\text{D}_8]\text{THF}$; J_{ij} in Hz) der Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-2-zirconabicyclo[3.1.0]hexane **6a**–**g**, **8a**, **b** und **12** ^[a]

		3-H	4-H	6-H	7-H	R	R'	<i>endo</i> -R''	<i>exo</i> -R''	andere
6a	δ	1.21	1.59	5.63 ^[b]	5.94 ^[b]	6.52–	6.55–	1.45	1.24	–
	J	9.1	9.1	(s)	(s)	7.00	7.00	(s)	(s)	–
6b	δ	1.30 ^[d]	1.51 ^[d]	6.14 ^[b]	6.21 ^[b]	0.26	6.9–7.3	1.10	1.09	–
	J	9.4	9.4	(s)	(s)	(s)	–	(s)	(s)	–
6c ^[e]	δ	1.15	1.44	6.11 ^[b]	6.21 ^[b]	0.21 ^[b]	0.28 ^[b]	1.37	1.01	–
	J	9.3	9.3	(s)	(s)	(s)	(s)	(s)	(s)	–
6d	δ	2.89	1.98	5.19 ^[b]	5.98 ^[b]	6.7	– 5.9	6.7	– 5.9	–
	J	10.3	10.3	(s)	(s)	(s)	(m)	(m)	(m)	–
6e	δ	2.20	2.69	5.73 ^[b]	6.28 ^[b]	–0.24	6.9–	6.9	– 7.3	–
	J	10.5	10.5	(s)	(s)	(s)	7.5	(m)	(m)	–
6f	δ	1.57	2.62	5.51 ^[b]	6.08 ^[b]	0.10	0.14	6.9	– 7.3	–
	J	10.6	10.6	(s)	(s)	(s)	(s)	(m)	(m)	–
6g ^[c]	δ	1.45	2.56	5.71 ^[b]	6.09 ^[b]	1.88	1.69	6.9	– 7.3	–
	J	10.3	10.3	(s)	(s)	(s)	(s)	(m)	(m)	–
8a	δ	1.03	1.88	6.15 ^[b]	6.27 ^[b]	6.70	– 6.87	1.38	0.92	–
	J	9.2	9.02	(s)	(s)	(m)	–	(s)	(s)	–
8b	δ	2.33	2.58	5.79 ^[b]	6.18 ^[b]	← 6.7	– 7.3 →	–	–	–
	J	10.3	10.3	(s)	(s)	(m)	(m)	–	–	–
12	δ	–	–	5.99 ^[b]	6.27 ^[b]	1.66	1.40	2.20	1.69	6.44 (<i>o</i>) 7.56 und 6.31 (<i>o</i>) 6.80 (<i>m</i>) 7.31 und 6.88 (<i>m</i>) 6.62 (<i>p</i>) 7.01 (<i>p</i>)
	J	–	–	(s)	(s)	(s)	(s)	2.5	2.5	

^[a] 200 MHz bei 30 °C (Numerierung der H-Atome siehe Gl. (2)). – ^[b] Zuordnung austauschbar. – ^[c] Zuordnung von 3-H, 4-H, CH₃ an C-1 und C-2 aufgrund $^4J_{\text{C,H}}$ -Kopplung zwischen C-2 und 3-H. – ^[d] Zuordnung durch NOE bestätigt. – ^[e] In C_6D_6 .

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten (in $[\text{D}_8]\text{THF}$; $^1J_{\text{C,H}}$ in Hz) der Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-2-titanabicyclo[3.1.0]hexene **4a–4e** und **11**

		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6 ^[c]	C-7 ^[c]	endo-R''	exo-R''	R	R'	andere
4a ^[a]	δ	200.4	138.6	40.6	85.6	47.9	114.1	113.4	20.4	33.3	151.0 ^[d]	142.3 ^[d]	–
	C,H-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	q	q	s(t)	s(t)	–
	J	–	–	157	140	–	173	173	124	125	–	–	–
4b ^[a]	δ	206.1	150.5	41.3	81.2	44.2	114.5	112.5	21.0	32.9	3.2	150.8 ^[d]	–
	C,H-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	q	q	q	s(t)	–
	J	–	–	157	142	–	173	173	125	124	118	–	–
4c ^[b,e]	δ	228.0	154.8	33.0	81.4	43.8	113.5	111.4	20.1	32.8	4.8	1.8	–
	C,H-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	q	q	q	q	–
	J	–	–	151	142	–	174	174	124	124	118	119	–
4d ^[b]	δ	192.3	127.2	38.6	82.5	43.4	113.6	112.2	20.5	33.1	21.5	19.5	–
	C,H-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	q	q	q	q	–
	J	–	–	154	140	–	172	173	125	126	124	124	–
4e ^[f]	δ	228.6	152.9	38.9	74.2	56.6	115.0	112.8	144.8 ^[d]	152.6 ^[d]	4.1	2.0	–
	C,H-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	s	s	q	q	–
	J	–	–	154	143	–	174	174	–	–	117	112	–
11 ^[a]	δ	194.0	130.8	45.5	81.9	42.8	116.2	115.1	–	–	21.1	16.5	143.5 ^[d] , 151.4 ^[d]
	C,H-Mult.	s	s	s	s	dd	d	d	–	–	q	q	s
	J	–	–	–	–	152;162	174	174	–	–	124	125	–

^[a] 75.5 MHz bei 40°C. – ^[b] 50.3 MHz bei –30°C. – ^[c] Zuordnung austauschbar. – ^[d] Nur Signal des *ipso*-C-Atoms angegeben. – ^[e] In C_6D_6 . – ^[f] 75.5 MHz bei –30°C.

Tab. 4. ^{13}C -NMR-Daten (in $[\text{D}_8]\text{THF}$; $^1J_{\text{C,H}}$ in Hz) der Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-2-zirconabicyclo[3.1.0]hexene **6a–6g**, **8a, b** und **12**

		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6 ^[c]	C-7 ^[c]	endo-R''	exo-R''	R	R'
6a ^[a,h]	δ	190.2	141.2	32.8	70.4	45.4	110.9	111.4	20.1	33.1	143.2 ^[d]	151.4 ^[d]
	CH-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	q	q	s	s
	J	–	–	159	136	–	173	172	125	125	–	–
6b ^[a,h]	δ	192.2	152.4	30.4	66.5	42.3	111.3	110.0	20.5	33.0	2.7	152.3 ^[d]
	CH-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	q	q	q	s(t)
	J	–	–	159	142	–	171	171	124	124	118	–
6c ^[b,h,i]	δ	215.1	156.6	22.7	63.5	42.4	110.3	109.0	19.6	33.0	4.2	1.3
	CH-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	d	d	q	q
	J	–	–	161	140	–	171	172	125	125	118	118
6d ^[a,j]	δ	190.7	139.2	39.2	64.9	57.0	111.7	112.2	144.0 ^[d]	151.7 ^[d]	152.0 ^[d]	142.5 ^[d]
	CH-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	s	s	s(t)	s(t)
	J	–	–	158	137	–	172	172	–	–	–	–
6e ^[a,h]	δ	196.5	148.6	30.1	61.8	57.7	111.8	110.6	144.3 ^[d]	153.4 ^[d]	2.7	151.8 ^[d]
	CH-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	s	s	q	s(t)
	J	–	156	139	–	172	172	–	–	118	–	–
6f ^[a,j]	δ	214.4	153.0	29.6	61.1	55.7	111.4	110.0	143.2 ^[d]	151.7 ^[d]	3.6	1.3
	CH-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	s	s	q	q
	J	–	–	158	141	–	172	172	–	–	118	119
6g ^[b,h]	δ	182.4	128.7	33.0	61.9	55.9	111.1	110.4	145.4 ^[d]	153.4 ^[d]	22.3	23.1
	CH-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	s	s	q	q
	J	–	–	155	137	–	172	172	–	–	125	124
12 ^[b,e]	δ	183.2	136.7	40.7	71.2	40.5	113.4	112.2	–	–	21.3	17.7
	CH-Mult.	s	s	s	s	dd	d	d	–	–	q	q
	J	–	–	–	–	153,161	172	172	–	–	123	125
8a ^[b,h]	δ	181.1	144.4	34.5	63.5	38.6	112.2	111.5	21.5	32.9	^[f]	–
	CH-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	q	q	–	–
	J	–	–	157	139	–	172	173	125	125	–	–
8b ^[b,h]	δ	181.5	143.8	37.7	58.9	53.3	112.6	112.3	145.5 ^[d]	153.6 ^[d]	^[g]	–
	CH-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	s	s	–	–
	J	–	–	158	138	–	173	174	–	–	–	–

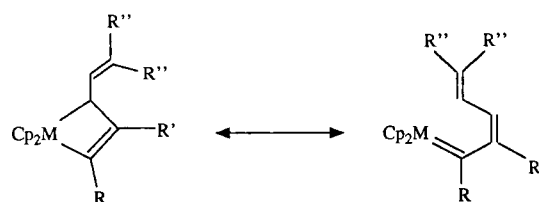
^[a] 75.5 MHz. – ^[b] 50.3 MHz. – ^[c] Zuordnung austauschbar. – ^[d] Nur Signal des *ipso*-C-Atoms angegeben. – ^[e] *ipso*-C an C-3: $\delta = 143.1$ (s). – *ipso*-C an C-4: 150.7 (s). – ^[f] C-8: 137.2 (d, $J_{\text{C,H}} = 154$); weitere Signale: $\delta = 125.7$ ($J_{\text{C,H}} = 149$), 123.9 ($J_{\text{C,H}} = 155$), 130.6 ($J_{\text{C,H}} = 153$). – ^[g] C-8: $\delta = 137.7$ (d, $J_{\text{C,H}} = 155$); weitere Signale: $\delta = 125.8$ ($J_{\text{C,H}} = 158$), 124.5 ($J_{\text{C,H}} = 156$), $\delta = 131.4$ ($J_{\text{C,H}} = 155$). – ^[h] Bei 30°C. – ^[i] In C_6D_6 . – ^[j] Bei –30°C.

sichert und bei Komplex **6f** durch das Auffinden der $^2J_{\text{C,H}}$ -Kopplung zwischen C-2 und 3-H im ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt. Bei den dazugehörigen ^{13}C -NMR-Spektren (siehe Tab. 3 und 4) fallen besonders charakteristische Tieffeldverschiebungen der Signale für die beiden dem Metall-Atom benachbarten Atome C-1 und C-4 auf. Die Signallagen der übrigen C-Atome liegen im Erwartungsbereich, insbesondere findet man, wie gefordert, zwei Signallagen für die Cp-C-Atome und die *exo*- und *endo*-ständigen Substituenten R'' .

Die Strukturzuordnung der Umlagerungsprodukte **15a–c** und **17a–c** als 4-Vinyl-1-metallacyclobuten-Derivate ergibt sich zwingend aus deren ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 5). Besonders indikativ sind die Signallagen der olefinischen C-Atome C-4 und C-5 mit $\delta = 136.8–143.7$ bzw. $115–128$. Die Signale für die allylischen Atome C-3 sind zwar auffallend tieffeldverschoben, dieser Trend ist jedoch bekannt. Das Gleiche gilt für die Signallagen von C-1 und C-2, wobei die Extremlagen bei den Komplexen **15b** und **15c** auf einen partiellen Carben-Charakter für C-1 schließen lassen. In die-

sen Fällen sind die Grenzstrukturen mit einer (Butadienyl-carben)metall-Einheit mit in Betracht zu ziehen (Schema 1).

Schema 1



Eindeutig η^3 -Allyl-Charakter zeigen die Signallagen für C-3 bis C-5 im Komplex **16** an. Eine Tendenz in diese Richtung ist auch bei dem Zirconium-Komplex **17b** festzustellen, dessen temperaturabhängiges ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt, daß bei -80°C die η^3 -Allyl-Bindung von C-3 bis C-5 an das Metall-Atom dominiert [$+30 \rightarrow -80^\circ\text{C}$: $\delta = 85.7 \rightarrow$

Tab. 5. ^{13}C -NMR-Daten ($^1J_{\text{C,H}}$ in Hz) der Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-4-diorganylvinyl-1-metallacyclobutene **15a–c** ($\text{M} = \text{Ti}$)^[a], **16** und **17a–d** ($\text{M} = \text{Zr}$)^[a]

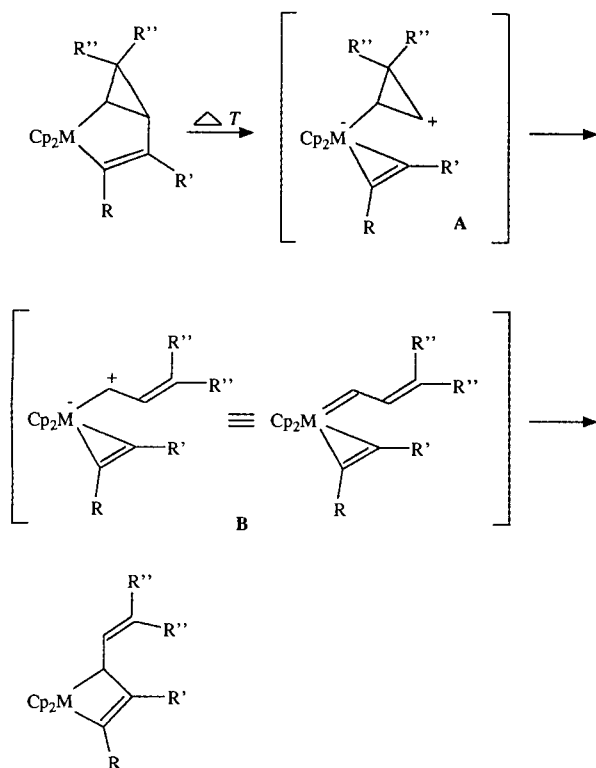
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6 ^[c]	C-7 ^[c]	R	R'	R''	R''
15a	δ	212.6	104.4	86.1	143.7	129.0	114.6	114.6	147.6 ^[d]	138.5 ^[d]	143.3 ^[d]	143.6 ^[d]
		[211.6]	[104.1]	[ca. 83.2]	[ca. 143.4]	[128.2]	[115.0]	[115.0]	[147.6]	[137.7]	[143.2]	[143.3]
	C,H-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	s(t)	s(t)	s	s
	<i>J</i>	–	–	144	147	–	173	173	–	–	–	–
15b	δ	243.1	87.9	107.6	143.3	126.8	111.6	110.5	149.9 ^[d]	1.7	143.1 ^[d]	143.6 ^[d]
		[243.7]	[85.6]	[107.5]	[143.0]	[125.9]	[111.4]	[110.5]	[150.2]	[1.5]	[142.6]	[143.4]
	C,H-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	s(t)	q	s	s
	<i>J</i>	–	–	145	147	–	172	172	–	120	–	–
15c	δ	253.9	107.1	120.2	143.2	126.1	109.6	110.4	3.2	2.6	143.1 ^[d]	143.8 ^[d]
		[253.6]	[105.7]	[120.0]	[143.2]	[125.2]	[109.6]	[110.2]	[2.8]	[2.4]	[142.7]	[143.7]
	C,H-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	q	q	s	s
	<i>J</i>	–	–	144	147	–	171	172	119	119	–	–
16	δ	207.2	147.3	90.4	111.3	92.0	107.6	103.6	23.8	28.0	154.6 ^[d]	141.2 ^[d]
		[205.7]	[147.1]	[91.4]	[111.1]	[ca. 89.3]	[107.5]	[103.4]	[24.0]	[27.7]	[154.2]	[140.8]
	C,H-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	q	q	s(t)	s(t)
	<i>J</i>	–	–	154	141	–	172	172	125	126	–	–
				[154]	[139]							
17a ^[b]	δ	237.4	126.6	102.1	136.8	115.0	109.6	108.2	18.6	25.4	3.5	2.4
	C,H-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	q	q	q	q
	<i>J</i>	–	–	140	149	–	171	171	125	125	119	119
17b	δ	202.7	ca. 136.1	85.7	ca. 121.6	ca. 112.1	108.6	110.6	144.4 ^[d]	146.6 ^[d]	151.7 ^[d]	140.4 ^[d]
		[202.5]	[146.3]	[93.3]	[109.1]	[100.7]	[106.3]	[109.2]	[144.8]	[148.2]	[153.4]	[140.1]
	C,H-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	s(q)	s(dt)	s(t)	s(t)
	<i>J</i>	–	–	151	144	–	173	173	–	–	–	–
				[156]	[142]		[172]	[172]				
17c	δ	215.0	132.6	82.1	140.6	128.0	111.4	111.8	143.6 ^[d]	144.1 ^[d]	2.0	144.3 ^[d]
	C,H-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	s(q)	s(q)	q	s(t)
	<i>J</i>	–	–	138	147	–	172	172	–	–	119	–
17d	δ	240.3	126.8	100.1	141.2	124.7	109.3	110.2	143.4 ^[d]	144.2 ^[d]	3.3	2.4
		[240.2]	[125.3]	[99.9]	[141.0]	[123.7]	[109.4]	[110.1]	[143.0]	[144.1]	[3.1]	[2.1]
	C,H-Mult.	s	s	d	d	s	d	d	s(q)	s(q)	q	q
	<i>J</i>	–	–	141	146	–	171	171	–	–	118	119

^[a] 75.5 MHz in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 30°C ; [] bei -80°C . – ^[b] 50.3 MHz in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 30°C . – ^[c] Zuordnung austauschbar. – ^[d] ipso-C.

109.1 (C-3); 121.6 → 109.1 (C-4); 112.1 → 100.7 (C-5)]. Bei den ¹H-NMR-Spektren dieser Komplexe ist vor allem die Tieffeldlage von 3-H bemerkenswert (siehe Tab. 6).

Die Labilität der hier dargestellten Metallabicyclo[3.1.0]hexene und deren Umlagerung in die entsprechenden

Schema 2. Vorschlag zum Mechanismus der Umlagerung der Metallabicyclo[3.1.0]hexene in die 4-Vinyl-1-metallacyclobutene



Tab. 6. ¹H-NMR-Daten ($J_{i,j}$ in Hz) der Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-4-(diorganylvinyl)-1-metallacyclobutene **15a-c** (M = Ti), **16** und **17a-d** (M = Zr)^[a]

		3-H	4-H	6-H	7-H	R	R'	R''
15a	δ	6.88	5.25	6.00	6.00		7.75	6.60
	J	11.5	11.5	br. s			m	
15b	δ	6.93	5.55	5.63	5.47	s. R''	-0.08	7.55-7.00
	J	10.8	10.8	s	s		s	m
15c	δ	6.34	5.89	5.55	5.24	0.35	0.26	7.45-6.40
	J	10.7	10.7	s	s	s	s	m
16	δ	4.48	3.39	5.68	5.61	7.12	-6.60	1.97 1.73
	J	11.2	11.2	s	s	m		s s
17a	δ	5.45	5.11	5.68	5.66	0.32	0.17	1.81 1.72
	J	9.8	9.8	s	s	s	s	s s
17b	δ	5.28	5.00	5.81	5.68		7.75	6.70
	J	11.5	11.5	s	s		m	
17c	δ	6.55	5.76	6.14	5.91	-0.08		7.60-6.95
	J	10.7	10.7	s	s	s		m
17d	δ	6.55	5.07	5.84	5.57	0.32	0.22	7.56-6.92
	J	10.6	10.6	s	s	s	s	m

[a] 200 MHz in $[D_8]THF$ bei 30°C (Numerierung der H-Atome siehe Gl. (5) und (6)).

4-Vinyl-1-metallacyclopentene wird unter Berücksichtigung der bekannten Instabilität von 1-Metallacyclopentanen, -cyclopenten und -cyclopentadienen^[1] verständlich. Während sich hierbei im allgemeinen unter Bindungsbruch zwischen C-3 und C-4 die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zurückbilden, ist dies im vorliegenden Fall wegen der hohen Ringspannungsenergie des Cyclopropen-Rings (54 kcal/mol) nicht ohne weiteres möglich. Es ist daher anzunehmen, daß im vorliegenden Fall zwar auch die C-3-C-4-Bindung gespalten wird, hierbei jedoch nur das Alkin zurückgebildet wird. Über das zwitterionische Intermediat **A** lagert sich der Cyclopropylmetall-Rest in den Vinylcarben-Komplex **B** um, der dann unter [2 + 2]-Cycloaddition mit den η^2 -gebundenen Alkin das Metallacyclobuten liefert (Schema 2).

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. — MS^[16]: Varian CH-5 bei 70 eV. — ¹H-NMR: Bruker AM 200, WH 400; ¹³C-NMR: Bruker WM 300; die ¹H- und ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen wurden auf die Lösungsmittelsignale bezogen und auf TMS umgerechnet; bei den ¹³C-NMR-Daten beziehen sich die angegebenen Multiplizitäten nur auf direkt gebundene Protonen. — ³¹P-NMR: Bruker WP 80, WM 300; externer Standard H₃PO₄. — Elementaranalysen: Firma Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr. — Chemikalien: Cp₂TiCl₂ (Aldrich), Cp₂ZrCl₂ (Fluka), *n*-Butyllithium als Hexan-Lösung (Metallgesellschaft), 1,2-Bis(trimethylsilyl)acetylen (**14c**) (Aldrich), Tolan (**14a**) (Fluka); nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: Cp₂Ti(PMe₃)₂^[17], (Tolan)(trimethylphosphan)titanocen (**2a**)^[6b], (1,2-Diphenylcyclopropen)(trimethylphosphan)titanocen (**11**) und -zirconocen (**12**)^[9], (1-Buten)(trimethylphosphan)zirconocen^[6b], (Dehydrobenzol)(trimethylphosphan)zirconocen (**7**)^[8], 3,3-Dimethylcyclopropen (**3a**)^[18], 3,3-Diphenylcyclopropen (**3b**)^[18].

$[\eta^2$ -Bis(trimethylsilyl)acetylen]titanocen (**1b**)^[5b]: Zu einer Suspension von 3.73 g (15.0 mmol) Titanocendichlorid in 60 ml THF tropft man innerhalb 1 h bei -78°C 18.8 ml (30.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan. Nach 1 h pipettiert man 5.70 ml (5.11 g, 30.0 mmol) **14c** zu und läßt die Lösung innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur kommen. Man entfernt dann alle flüchtigen Anteile bei 0.5 Torr, extrahiert den Rückstand dreimal mit je 20 ml Pentan, filtriert das Extrakt durch Celite und engt das Filtrat auf ca. 30 ml ein. Bei -78°C fällt **1b** als grünlichgelbe Kristalle aus; man erhält 4.00 g (75%) **1b** mit Zers.-P. 81°C nach Filtration und Trocknen bei 0.5 Torr. — MS: m/z (%) = 348 (2) [M^+], 178 (100) [Cp_2Ti^+], 155 (60), 113 (17). — ¹H- und ¹³C-NMR-Daten stimmen mit Literaturangaben^[5b] überein. — Anmerkung: Analog obiger Vorschrift erhält man aus 2.40 g (9.60 mmol) Titanocendichlorid, 12.5 ml (20.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium in Hexan und 1.90 ml (1.70 g, 9.70 mmol) Phenyl(trimethylsilyl)acetylen 2.74 g (81%) **1a** mit Zers.-P. 102°C als gelbe Kristalle. — ¹H- und ¹³C-NMR-Daten stimmen mit Literaturangaben^[5c] überein.

$(\eta^2$ -2-Butin)(trimethylphosphan)titanocen (**2b**)^[3a]: Zu einer Lösung von 1.85 g (5.50 mmol) Bis(trimethylphosphan)titanocen in 40 ml THF werden bei Raumtemperatur 0.30 g (5.50 mmol) 2-Butin gegeben, und es wird 1 h gerührt. Danach wird THF bei 0.5 Torr entfernt und das zurückgebliebene grünliche Öl in 10 ml Et₂O aufgenommen. Bei -78°C fallen gelbe Kristalle aus, von denen bei dieser Temperatur abfiltriert wird; Ausb. 0.96 g (56%) **2b** vom Zers.-P. 84°C. — ³¹P-NMR (81 MHz, $[D_8]THF$, -30°C): δ = 21.08; (81 MHz, $[D_8]Toluol$, -80°C): δ = 21.18 (s). — ¹H-NMR (200 MHz,

[D₈]THF, 30°C): δ = 5.05 (s, 4-H), 2.15 (s, 5-, 6-H), 1.45 (br., 3H); ([D₈]THF, -30°C): δ = 5.0 (d, J_{P,H} = 1.7 Hz, 4-H), 2.26 (s, 5-H), 2.0 (s, 6-H), 1.44 (d, J_{P,H} = 6.8, 3-H); ([D₈]Toluol, -80°C): δ = 4.94 (s, 4-H), 2.58 (s, 5-H), 2.24 (s, 6-H), 0.82 (br., 3-H). - ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]THF, -30°C): δ = 164.1 (J_{P,C} = 11.5 Hz, C-1), 129.4 (J_{P,C} = 37.2, C-2); 19.1 (J_{P,C} = 14.1, ¹J_{C,H} = 129 Hz, C-3); 102.3 (¹J_{C,H} = 170 Hz, C-4); 20.1 (¹J_{C,H} = 125 Hz, J_{P,C} = 3.3 Hz, C-5), 17.0 (¹J_{C,H} = 125 Hz, C-6); bei -110°C spalten die Signale für PMe₃ in 2 Dubletts [δ = 18.8 (J_{P,C} = 5.7 Hz), 18.4 (J_{P,C} = 19.1 Hz)] im Verhältnis 1:2 auf.

[η²-Bis(trimethylsilyl)acetylen](trimethylphosphan)zirconocen (**5c**): Zu einer Lösung von 2.00 g (5.60 mmol) (η²-1-Buten)(trimethylphosphan)zirconocen in 20 ml Diethylether tropft man bei 0°C 0.95 g (5.60 mmol) **14c**, gelöst in 10 ml Diethylether. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemperatur filtriert man von geringen Mengen unlöslicher Verunreinigungen durch Celite ab und kühlt das Filtrat auf -78°C, wobei **5c** als gelbe Mikrokristalle ausfällt. Man erhält nach Filtration und Trocknen bei 0.5 Torr 2.00 g (76%) **5c** mit Zers.-P. 95°C. - MS: m/z (%) = kein [M⁺], 390 (5) [M⁺ - PMe₃], 220 (100) [Cp₂Zr⁺], 76 (35) [PMe₃⁺]. - ³¹P-NMR (81 MHz, [D₈]THF, 30°C): δ = 2.8. - ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF, 30°C): δ = 1.57 (d, J_{P,H} = 5.7 Hz, 3-H), 5.19 (d, J_{P,H} = 1.7 Hz, 4-H), 0.3 (s, 5-H), 0.11 (s, 6-H). - ¹³C-NMR (50.3 MHz, [D₈]THF, 30°C): δ = 205.1 (J_{P,C} = 4.2 Hz, C-1), 177.3 (J_{P,C} = 11.4 Hz, C-2), 19.3 (J_{P,C} = 15.9, ¹J_{C,H} = 128 Hz, C-3), 103.1 (¹J_{C,H} = 171 Hz, C-4), 3.2 (¹J_{C,H} = 118 Hz, C-5), 2.8 (J_{C,H} = 118 Hz, C-6); Lage für C-5 und C-6 austauschbar. - C₂₁H₃₇PSi₂Zr (467.9); ber. C 53.91, H 7.97; gef. C 53.72, H 8.19.

[η²-Phenyl(trimethylsilyl)acetylen](trimethylphosphan)zirconocen (**5b**): Zu 3.70 g (10.5 mmol) (1-Buten)(trimethylphosphan)zirconocen, gelöst in 30 ml Diethylether, tropft man bei 20°C eine Lösung von 1.84 g (2.10 ml, 10.6 mmol) **14b** in 10 ml Pentan. Man läßt noch 1 h reagieren, filtriert vom Niederschlag ab, wäscht zweimal mit je 5 ml Pentan und trocknet bei 0.5 Torr; Ausb. 3.20 g (63%) **5b** als gelbes Pulver mit Zers.-P. 105°C. - MS: m/z (%) = 470 (2) [M⁺], 394 (5) [M⁺ - PMe₃], 220 (100) [Cp₂Zr⁺], 76 (37) [PMe₃⁺]. - ³¹P-NMR (81 MHz, [D₈]THF, 30°C): δ = -0.02 (s). - ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF, 30°C): δ = 1.26 (d, J_{P,H} = 6.4 Hz, 3-H), 5.43 (d, J_{P,H} = 1.7 Hz, 4-H), 0.03 (s, 5-H), 6.5-7.1 (m, 6-H). - ¹³C-NMR (50.3 MHz, [D₈]THF, 30°C): δ = 177.6 (J_{P,C} = 6.9 Hz, C-1), 182.5 (J_{P,C} = 18.4 Hz, C-2), 17.7 (J_{P,C} = 16.5, ¹J_{C,H} = 129 Hz, C-3), 103.6 (¹J_{C,H} = 170 Hz, C-4), 1.7 (¹J_{C,H} = 118 Hz, C-5), 158.6 (s, i-C-6), 123.5 (¹J_{C,H} = 154, o-C-6), 127.7 (¹J_{C,H} = 154, m-C-6), 122.0 (¹J_{C,H} = 159, p-C-6). - C₂₄H₃₃PSi₂Zr (471.8); ber. C 61.10, H 7.05; gef. C 61.03, H 7.10.

Darstellung der Metallabicyclo[3.1.0]hexane

2,2-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-6,6-dimethyl-3,4-diphenyl-2-titanabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**4a**): Zu einer Suspension von 2.75 g (6.40 mmol) **2a** in 20 ml Diethylether werden bei -78°C 0.50 g (7.30 mmol) **3a** und 0.70 g (7.00 mmol) Triethylboran pipettiert. Beim Auftauen der Suspension beobachtet man ab ca. -25°C eine Farbvertiefung nach Dunkelrot. Nach 4stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird abfiltriert, der Rückstand mit 5 ml Pentan gewaschen und bei 0.5 Torr getrocknet; man erhält 2.35 g (79%) **4a** als rotes Pulver, Zers.-P. 112°C. - MS: m/z (%) = 424 (5) [M⁺], 178 (100) [Cp₂Ti⁺]. - ¹H-NMR und ¹³C-NMR siehe Tab. 1 und 3. - C₂₉H₂₈Ti (424.2); ber. C 82.07, H 6.65; gef. C 82.01, H 6.62.

2,2-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-6,6-dimethyl-4-phenyl-3-trimethylsilyl-2-titanabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**4b**): Einer Suspension von 2.26 g (6.40 mmol) **1a** in 50 ml Pentan werden bei -78°C 0.52 g (7.70 mmol) **3a** zugefügt. Beim Auftauen beobachtet man ab ca. -30°C

ein Aufklaren der Suspension und eine Rotfärbung der Lösung. Nach 2stdg. Rühren bei ca. 20°C filtriert man durch Celite von geringfügigen Verunreinigungen ab, engt das Filtrat auf die Hälfte des Volumens ein und kühlt die verbleibende Lösung auf -20°C. Nach 4 d werden rote Mikrokristalle abfiltriert und bei 0.5 Torr getrocknet; Ausb. 1.57 g (58%) **4b** mit Zers.-P. 123°C. - MS: m/z (%) = 420 (3) [M⁺], 178 (100) [Cp₂Ti⁺]. - ¹H-NMR und ¹³C-NMR siehe Tab. 1 und 3. - C₂₆H₃₀SiTi (418.9); ber. C 74.62, H 7.23; gef. C 74.34, H 7.69.

2,2-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-6,6-dimethyl-3,4-bis(trimethylsilyl)-2-titanabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**4c**): Zu einer Lösung von 1.81 g (5.20 mmol) **1b** in 45 ml Pentan tropft man bei -78°C 0.35 g (5.20 mmol) **3a** und läßt dann auftauen. Ab ca. -20°C färbt sich die Lösung dunkelrot, und es beginnt ein Niederschlag auszufallen. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird vom Niederschlag abfiltriert, dieser mit 5 ml Pentan gewaschen und bei 0.5 Torr getrocknet; man erhält 1.74 g (81%) **4c** als rotes Pulver mit Zers.-P. 127°C. - ¹H-NMR und ¹³C-NMR siehe Tab. 1 und 3. - C₂₃H₃₆Si₂Ti (435.7); ber. C 63.34, H 8.33; gef. C 63.25, H 8.19.

2,2-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-6,6-diphenyl-3,4-bis(trimethylsilyl)-2-titanabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**4e**): Analog der Darstellung von **4c** erhält man aus 1.67 g (4.80 mmol) **1b** und 1.05 g (5.50 mmol) **3b** 1.50 g (58%) **4e** als rotes Pulver mit Zers.-P. 143°C. - ¹H-NMR und ¹³C-NMR siehe Tab. 1 und 3. - C₃₃H₄₀Si₂Ti (540.7); ber. C 73.30, H 7.46; gef. C 73.34, H 7.41.

2,2-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-3,4,6,6-tetramethyl-2-titanabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**4d**): **2b** wird in situ aus 0.96 g (2.90 mmol) Bis(trimethylphosphan)titanocen und 0.16 g (2.90 mmol) 2-Butin in 20 ml THF gewonnen^[3a]. Zu der grüngelben Lösung gibt man bei Raumtemperatur 0.20 g (2.90 mmol) **3a**, wobei sich die Lösung schwach erwärmt; gleichzeitig schlägt die Farbe nach Rot um. Nach 2stdg. Rühren wird THF bei 0.5 Torr entfernt und das zurückbleibende rote Öl in 8 ml Et₂O aufgenommen. Bei -78°C fallen dunkelrote Kristalle aus, von denen nach 24 h abfiltriert wird. Man erhält 0.47 g (54%) **4d** vom Zers.-P. 73°C. - MS: m/z (%) = 300 (25) [M⁺], 176 (100) [Cp₂Ti⁺]. - ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 1 und 3. - C₁₉H₂₄Ti (300.3); ber. C 76.00, H 8.06; gef. C 76.23, H 8.14.

2,2-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-3,4-dimethyl-1,5-diphenyl-2-titanabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**11**): Eine Lösung von 2.10 g (4.70 mmol) **9** in 30 ml THF wird mit 0.51 g (9.40 mmol) 2-Butin versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung blau färbt. Man destilliert alle flüchtigen Bestandteile bei 20°C/0.5 Torr ab, nimmt den Rückstand in einem Gemisch von 5 ml THF/40 ml Diethylether auf und kühlt auf -20°C ab. Nach 5 d werden die ausgefallenen blauen Plättchen abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und bei 0.5 Torr getrocknet; man erhält 1.42 g (71%) **11** mit Zers.-P. 185°C. - MS: m/z (%) = 424 (0.1) [M⁺], 178 (100) [Cp₂Ti⁺]. - ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 1 und 3. - C₂₉H₂₈Ti (424.4); ber. C 82.07, H 6.65; gef. C 82.15, H 6.67.

2,2-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-6,6-dimethyl-3,4-diphenyl-2-zirconabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**6a**): Zu einer Lösung von 0.52 g (1.10 mmol) **5a** in 5 ml THF werden bei 0°C 0.28 ml (0.22 g, 3.30 mmol) **3a** pipettiert. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird THF bei 0.5 Torr entfernt und der Rückstand in 8 ml Pentan aufgenommen. Das hierbei erhaltene gelbe Pulver wird abfiltriert, mit 4 ml -20°C kaltem Pentan gewaschen und bei 0.5 Torr getrocknet; Ausb. 0.35 g (65%) **6a** mit Zers.-P. 125°C. - MS: m/z (%) = 470 (3) [M⁺], 220 (100) [Cp₂Zr⁺]. - ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 2 und 4. - C₂₉H₂₈Zr (467.8); ber. C 74.46, H 6.03, Zr 19.50; gef. C 74.29, H 6.08, Zr 19.59.

2,2-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-6,6-dimethyl-4-phenyl-3-trimethylsilyl-2-zirconabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**6b**): Eine Suspension von 2.00

g (4.20 mmol) **5b** in 25 ml Pentan wird bei 0°C mit 0.35 g (5.10 mmol) **3a** und 0.41 g (4.20 mmol) Triethylboran versetzt. Anschließend rührt man 2 h bei Raumtemperatur, filtriert von wenig Unlöslichem ab, engt die klare, gelbe Lösung bei 0.5 Torr auf 10 ml ein und kühlt diese auf -20°C ab. Nach 2 d wird vom Niederschlag abfiltriert und dieser bei 0.5 Torr getrocknet. Man erhält 0.71 g (37%) **6b** als gelbes Pulver mit Zers.-P. 125°C. — MS: m/z (%) = 462 (18) [M^+], 220 (100) [Cp_2Zr^+]. — 1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 2 und 4. — $C_{26}H_{32}SiZr$ (463.8); ber. C 67.32, H 6.95; gef. C 67.67, H 7.05.

2,2-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-6,6-dimethyl-3,4-trimethylsilyl-2-zirconabicyclo[3.1.0]hex-3-en (6c): Zu einer Suspension von 4.30 g (9.20 mmol) **5c** in 40 ml Diethylether werden bei 0°C 0.86 g (10.0 mmol) **3a** pipettiert. Nach 4stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird die gelbe Lösung 2 d auf -20°C abgekühlt, wobei **6c** in Form gelber Nadeln ausfällt. Abfiltrieren und Trocknen bei 0.5 Torr liefern 3.36 g (79%) **6c** mit Zers.-P. 168°C. — MS: m/z (%) = 458 (15) [M^+], 220 (100) [Cp_2Zr^+]. — 1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 2 und 4. — $C_{23}H_{36}Si_2Zr$ (459.9); ber. C 60.06, H 7.89; gef. C 60.19, H 7.95.

2,2-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-3,4,6,6-tetraphenyl-2-zirconabicyclo[3.1.0]hex-3-en (6d): Eine Suspension von 2.50 g (5.50 mmol) **5a** in 25 ml Diethylether wird bei 0°C mit 1.06 g (5.50 mmol) **3b** und 0.60 g (6.00 mmol) Triethylboran versetzt. Man rührt anschließend 2 h bei Raumtemperatur und filtriert vom ausgefallenen gelben Niederschlag ab, wäscht diesen zweimal mit je 5 ml Pentan und trocknet ihn bei 0.5 Torr; Ausb. 2.83 g (87%) **6d** mit Zers.-P. 96°C. — 1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 2 und 4. — $C_{38}H_{32}Zr$ (591.9); ber. C 79.14, H 5.45; gef. C 79.20, H 5.84.

2,2-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-4,6,6-triphenyl-3-trimethylsilyl-2-zirconabicyclo[3.1.0]hex-3-en (6e): Analog zu **6d** erhält man **6e** aus 1.97 g (4.20 mmol) **6b**, 1.04 g (5.00 mmol) **3b** und 0.41 g (4.20 mmol) Triethylboran. **6e** fällt aus der Reaktionslösung nach 2stdg. Rühren bei 0°C als gelbes Pulver aus; Ausb. 1.42 g (58%) vom Zers.-P. 143°C. — MS: m/z (%) = 586 (12) [M^+], 220 (90) [Cp_2Zr^+]. — 1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 2 und 4. — $C_{36}H_{36}SiZr$ (588.0); ber. C 73.54, H 6.17; gef. C 73.42, H 6.20.

2,2-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-6,6-diphenyl-3,4-bis(trimethylsilyl)-2-zirconabicyclo[3.1.0]hex-3-en (6f): **6f** wird analog zu **6d** und **6e** aus 1.87 g (4.00 mmol) **5c**, 0.92 g (4.80 mmol) **3b** und 0.40 g (4.00 mmol) Triethylboran in 40 ml Diethylether erhalten. 1.94 g (83%) **6f** fallen bei 0°C aus der Reaktionslösung als gelbes Pulver aus; Zers.-P. 126°C. — 1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 2 und 4. — $C_{33}H_{40}Si_2Zr$ (584.1); ber. C 67.86, H 6.90; gef. C 67.75, H 6.78.

2,2-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-3,4-dimethyl-6,6-diphenyl-2-zirconabicyclo[3.1.0]hex-3-en (6g): Zu einer Lösung von 3.35 g (9.60 mmol) **5d** in 40 ml Diethylether werden bei 0°C 1.90 g (10.0 mmol) **3b** getropft, anschließend wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert durch Celite und kühlt die klare Lösung auf -20°C. Nach 4 d sind gelbe Kristalle ausgefallen, die abfiltriert und bei 0.5 Torr getrocknet werden; man erhält 2.87 g (64%) **6g** mit Zers.-P. 136°C. — MS: m/z (%) = 466 (10) [M^+], 220 (100) [Cp_2Zr^+]. — 1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 2 und 4. — $C_{29}H_{28}Zr$ (467.8); ber. C 74.47, H 6.03; gef. C 74.43, H 6.04.

2,2-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-3,4-dimethyl-1,5-diphenyl-2-zirconabicyclo[3.1.0]hex-3-en (12): Eine Suspension von 1.94 g (4.00 mmol) **10** in 20 ml Diethylether wird bei 0°C mit 0.24 g (4.50 mmol) 2-Butin und 0.44 g (4.50 mmol) Triethylboran versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Der orangefarbene Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und bei 0.5 Torr getrocknet; man erhält 1.45 g (78%) **12** als orangefarbenes Pulver mit Zers.-P. 159°C. — MS: m/z (%) = 466 (13) [M^+], 220 (100) [Cp_2Zr^+].

— 1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 2 und 4. — $C_{29}H_{28}Zr$ (467.8); ber. C 74.47, H 6.03; gef. C 73.96, H 5.97.

Zirconium-Komplex 8a: Zu einer Suspension von 1.96 g (5.20 mmol) **7** in 30 ml Diethylether werden bei 0°C 0.35 g (5.20 mmol) **3a** und 0.64 g (6.50 mmol) Triethylboran pipettiert. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile bei 20°C und 0.5 Torr. Der Rückstand wird viermal mit je 10 ml Pentan extrahiert, durch Celite filtriert und das Filtrat bei -20°C aufbewahrt. Nach 2 d filtriert man von den ausgefallenen, gelben Kristallen ab und trocknet diese bei 0.5 Torr; man erhält 1.17 g (62%) **8a** mit Zers.-P. 148°C. — 1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 2 und 4. — $C_{21}H_{22}Zr$ (365.6); ber. C 68.98, H 6.06; gef. C 68.11, H 6.52.

Zirconium-Komplex 8b: Einer Lösung von 1.41 g (3.80 mmol) **7** in 20 ml THF werden bei 0°C 0.77 g (4.00 mmol) **3b** und 0.44 g (4.50 mmol) Triethylboran zugegeben. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile bei 20°C und 0.5 Torr. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert, durch Celite filtriert und das klare Filtrat 2 d bei -20°C aufbewahrt. Die erhaltenen gelben Kristalle werden durch Filtration, Waschen mit wenig Pentan und Trocknen bei 0.5 Torr isoliert; Ausb. 1.12 g (61%) **8b** mit Zers.-P. 112°C. — MS: m/z (%) = 488 (18) [M^+], 220 (100) [Cp_2Zr^+]. — 1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 2 und 4. — $C_{31}H_{26}Zr$ (489.7); ber. C 76.34, H 4.96; gef. C 76.22, H 5.10.

1,1-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-4-(2,2-diorganylvinyl)-1-zircona-2-cyclobuten 16 und 17. — *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Eine Lösung von ca. 3 mmol der 2-Zirconabicyclo[3.1.0]hexene-Derivate **6a** bzw. **6c** in 30 ml Toluol werden 10 h (**6a**) bzw. 48 h (**6c**) auf 80°C unter Rühren erhitzt. Danach ist die Umlagerung beendet. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur und 0.5 Torr entfernt und der Rückstand in ca. 15 ml Diethylether aufgenommen. Nach Zugabe von ca. 30 ml Pentan fällt Komplex **16** als rotes Pulver aus; **17c** erhält man als braunes Pulver nach 4stdg. Kühlen bei -78°C.

16: Aus 1.52 g (3.30 mmol) **6a** erhält man 1.05 g (68%) **16** vom Zers.-P. 96°C. — MS: m/z (%) = 466 (15) [M^+], 220 (100) [Cp_2Zr^+]. — 1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 6 und 5. — $C_{28}H_{28}Zr$ (467.7); ber. C 74.46, H 6.03; gef. C 74.38, H 6.31.

17c: Aus 1.37 g (2.98 mmol) **6c** erhält man 1.09 g (80%) **17c** vom Zers.-P. 110°C. — MS: m/z (%) = 458 (6) [M^+], 73 (100) [$SiMe_3^+$]. — 1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 6 und 5. — $C_{23}H_{36}Si_2Zr$ (459.5); ber. C 60.19, H 7.91; gef. C 60.28, H 7.83.

Die Umlagerung der Zirconabicyclo[3.1.0]hexene **6d–f** in die 1,1-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-4-(2,2-diphenylvinyl)-1-zirconacyclobutene **17b–d** wurden in zugeschmolzenen 10-mm-NMR-Röhrchen in [D_8]THF durchgeführt und die Umlagerungsprodukte ohne Isolation 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert (siehe Tab. 6 und 5).

17b: 300 mg (0.51 mmol) **6d** in 3.7 ml [D_8]THF; Umlagerungsdauer: 12 h bei 60°C.

17c: 200 mg (0.34 mmol) **6e** in 3.7 ml [D_8]THF; Umlagerungsdauer: 8 h bei 60°C.

17d: 300 mg (0.51 mmol) **6f** in 3.7 ml [D_8]THF; Umlagerungsdauer: 16 h bei 60°C.

1,1-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-4-(2,2-diphenylvinyl)-1-titana-2-cyclobutene 15a–c

a) Aus **13**. — *1,1-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-2,3-diphenyl-4-(2,2-diphenylvinyl)-1-titana-2-cyclobuten (15a)*: Zu einer Suspension von 2.18 g (4.90 mmol) **13** in 30 ml Diethylether werden nacheinander eine Lösung von 1.43 g (8.00 mmol) **14a** in 10 ml Pentan und 0.50 g (5.00 mmol) Triethylboran gegeben. Nach 16stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird vom Niederschlag abfiltriert, dieser zweimal mit je 4 ml Pentan gewaschen und bei 0.5 Torr getrocknet. Man

erhält 2.21 g (82%) **15a** als ockerfarbenes Pulver; Zers.-P. 126 °C. — MS: m/z (%) = 548 (11) [M⁺], 178 (100) [Cp₂Ti⁺]. — ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 6 und 5. — C₃₉H₃₂Ti (548.6): ber. C 85.39, H 5.88; gef. C 85.04, H 5.80.

1,1-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-2-phenyl-4-(2,2-diphenylvinyl)-3-trimethylsilyl-1-titana-2-cyclobuten (15b): Zu einer Suspension von 1.77 g (4.00 mmol) **13** in 30 ml Diethylether werden 1.05 g (6.00 mmol) **14b** und dann 0.40 g (4.00 mmol) Triethylboran pipettiert. Nach 16stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird die rote Lösung durch Celite filtriert und auf -78 °C gekühlt. Nach 4 d sind 1.74 g (81%) dunkelrote Kristalle von **15b** ausgefallen, die abfiltriert und bei 0.5 Torr getrocknet werden; Zers.-P. 122 °C. — MS: m/z (%) = 544 (3%) [M⁺], 178 (100) [Cp₂Ti⁺]. — ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren siehe Tab. 6 und 5. — C₃₆H₃₆SiTi (544.6): ber. C 79.39, H 6.66; gef. C 79.73, H 6.37.

1,1-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-4-(2,2-diphenylvinyl)-2,3-bis(trimethylsilyl)-1-titana-2-cyclobuten (15c): **15c** wird analog zu **15b** erhalten. Aus 2.15 g (4.80 mmol) **13** und 1.36 g (8.00 mmol) **14c** erhält man nach Zugabe von 0.50 g (5.00 mmol) Triethylboran 1.92 g (74%) **15c** als rote Kristalle vom Zers.-P. 112 °C. — MS: m/z (%) = 540 (2) [M⁺], 178 (100) [Cp₂Ti⁺]. — ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 6 und 5. — C₃₃H₄₀Si₂Ti (540.7): ber. C 73.30, H 7.46; gef. C 73.44, H 7.36.

b) Aus **4e**. — **15c**: Erhitzen von 2.96 g (5.40 mmol) **4e** in 25 ml THF (10 h, 60 °C) führt ebenfalls zu **15c**, das hierbei jedoch nicht frei von Nebenprodukten [1,1,6,6-Tetraphenyl-1,3,5-hexatrien, **14c** (¹H-NMR)] isoliert werden konnte.

[1] Übersichtsartikel: [1^a] E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 65–72. — [1^b] E. Negishi, T. Takahashi, *Synthesis* **1988**, 1–19. — [1^c] S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1047–1058. — [1^d] S. L. Buchwald, R. A. Fisher, *Chem. Scr.* **1989**, *29*, 417–421. — [1^e] E. Negishi, *Chem. Scr.* **1989**, *29*, 457–468.

[2] [2^a] P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310–2312. — [2^b] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979–2981.

[3] [3^a] H. G. Alt, G. S. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 159–169. — [3^b] V. V. Bhide, M. F. Farona, A. Djebli, W. J. Youngs, *Organometallics* **1990**, *9*, 1766–1769. — [3^c] S. A. Cohen, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1985**, *4*, 1004–1014.

[4] [4^a] S. L. Buchwald, R. T. Lum, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7441–7442. — [4^b] S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2544–2546. — [4^c] S. L. Buchwald, R. T. Lum, R. A. Fisher, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9113–9114. — [4^d] H. G. Alt, C. E. Denner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 53–60. — [4^e] R. A. Fisher, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1990**, *9*, 871–873. — [4^f] C. McJade, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 281–315. — [4^g] G. Erker, U. Dorf, A. J. Rheingold, *Organometallics* **1988**, *7*, 138–143.

[5] [5^a] V. B. Shur, V. V. Burlakov, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, 77–83. — [5^b] V. V. Burlakov, U. Rosenthal, P. V. Petrovskij, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Organomet. Chem. USSR* **1988**, *1*, 526–527. — [5^c] V. V. Burlakov, U. Rosenthal, R. Beckhaus, A. V. Polyakov, Yu. T. Struchkov, G. Oehme, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Organomet. Chem. USSR* **1990**, *3*, 237–238. — [5^d] U. Rosenthal, H. Görts, V. V. Burlakov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, C53–57.

[6] [6^a] T. Takahashi, D. R. Swanson, E. Negishi, *Chem. Lett.* **1987**, 623–626. — [6^b] P. Binger, P. Müller, R. Binn, A. Ruffinska, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1035–1042. [7] G. Erker, R. Zwettler, C. Krüger, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Organometallics* **1990**, *9*, 524–530.

[8] S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7411–7413.

[9] P. Binger, P. Müller, A. T. Herrmann, P. Philipps, B. Gabor, F. Langhauser, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2165–2170.

[10] P. Binger, P. Müller, R. Binn, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 647–648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 610–611.

[11] E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829–2832.

[12] S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2870–2874.

[13] [13^a] F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6149–6151. — [13^b] R. J. McKinney, F. H. Tulip, D. L. Thorn, T. S. Coolbough, F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5584–5586.

[14] [14^a] T. Masuda, N. Sasaki, T. Highashimura, *Macromolecules* **1975**, *8*, 717. — [14^b] T. J. Katz, S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 422–424. — [14^c] T. J. Katz, S. M. Hacker, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2182–2183.

[15] L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 733–742.

[16] D. Henneberg, H. Damen, W. Joppek, W. Schmöllner, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.

[17] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Honolt, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 37–45.

[18] P. Binger, *Synthesis* **1974**, 190–192.

[19] G. Erker, R. Zwettler, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 179–188.