

Umsetzungen von ω -alkenylsubstituierten Zirconocendichloridkomplexen mit n -Alkylolithiumverbindungen in Gegenwart von Alkenen bzw. Alkinen

Andrea I. Licht, Helmut G. Alt*

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth, Germany

Eingegangen am 8 Mai 2003; eingegangen in revidierter Form am 24 Juli 2003; akzeptiert am 24 Juli 2003

Abstract

The reaction of ω -alkenyl substituted zirconocene dichloride complexes with two equivalents of n -butyllithium is strongly influenced in the presence of alkenes and alkynes. Metallacyclic zirconocene complexes of novel structures are obtained. The additives alkenes and alkynes compete with the ω -alkenyl substituents and the intermediate 1-butene for the formation of a metallacyclic structure. The reaction of ω -alkenyl substituted zirconocene dichloride complexes with two equivalents of ethyllithium and n -hexyllithium gives analogous reactions and metallacycles as with n -butyllithium.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Metallacycles; Zirconocene Complexes; Cyclization; π Donors

1. Einführung

Eine der großen Herausforderungen der modernen Chemie besteht in der Entwicklung von zielgerichteten Synthesen, die sowohl eine gute Chemo-, Regio- als auch eine große Stereoselektivität besitzen [1–17]. Metallorganische Verbindungen, insbesondere aktivierte Übergangsmetallkomplexe haben das Potential geeignete Substratmoleküle zu komplexieren und gleichzeitig zu aktivieren. In diesem Zusammenhang sind Metallocendichloridkomplexe äußerst wertvoll, da sie leicht durch verschiedene Reagenzien aktiviert werden können. Es konnte eine Reihe von interessanten Modellverbindungen hergestellt werden, bei denen die aktivierten Substratmoleküle wie z.B. Ethen oder Ethin in die metallorganische Struktur inkorporiert werden. Als Reagenzien zur Aktivierung eignen sich Natrium [18–21], Magnesium [22–25] sowie metallorganische Reagenzien wie Butadienmagnesium [26,27] und n -Butyl-

lithium [16,19,28–33]. Für einen Überblick zur Synthese, Reaktivität und den Anwendungen von Metallocenen möchten wir auf ein entsprechendes Standardwerk [34] verweisen.

Bei der Untersuchung der Reaktion von ω -alkenylsubstituierten Zirconocendichloridkomplexen mit n -Butyllithium konnten wir zeigen, dass es unter Einbau eines oder zweier ω -Alkenylsubstituenten aufgrund einer [2+2+2] Cycloaddition zur Bildung von Metallacyklen mit Zirconacyclopentanstruktur kommt [32]. Der Zusatz von π -Donatoren ist bei diesen Reaktionen nicht notwendig, um eine metallacyclische Struktur zu bilden; die Alkenylsubstituenten und das intermediär gebildete 1-Buten sind ausreichend.

Es interessierte deshalb, inwieweit zugesetzte π -Donatoren wie Alkene und Alkine die ω -Alkenylsubstituenten aus der Koordinationssphäre des Zentralmetalls verdrängen können, wenn diese der Reaktion von ω -alkenylsubstituierten Zirconocendichloridkomplexen mit n -Butyllithium zugesetzt werden. Daneben untersuchten wir, welchen Einfluss die Kettenlänge des Lithiumalkyls auf den Reaktionsverlauf der Aktivierungsreaktion von ω -alkenylsubstituierten Zirconocendichloridkomplexen hat.

* Corresponding author. Tel.: +49-921-552-555; fax: +49-921-552-157.

E-mail address: helmut.alt@uni-bayreuth.de (H.G. Alt).

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Umsetzung von symmetrischen und unsymmetrischen, ω -alkenylsubstituierten Metallocendichloridkomplexen mit verschiedenen Lithiumalkylen

Die Reaktion von ω -alkenylsubstituierten Zirconocendichloridkomplexen mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium haben wir in einer früheren Untersuchung eingehend beschrieben [33]. Wie im Folgenden gezeigt werden wird, hat die Umsetzung von ω -alkenylsubstituierten Zirconocendichloridkomplexen mit zwei Äquivalenten Ethyl- [35,36] bzw. *n*-Hexyllithium die gleichen Aktivierungsschritte zur Folge wie die Reaktion mit *n*-Butyllithium.

So ergibt die Reaktion von ω -alkenylsubstituierten Metallocendichloridkomplexen mit zwei Äquivalenten Ethyllithium (Abb. 1) einen metastabilen Zirconocendiethylkomplex (A), der unter Ethaneliminierung zu einem (η^2 -Ethen)zirconocenintermediat (B) weiterreagiert, bei dem neben dem η^2 -Ethenliganden auch eine Olefinfunktion des Substituenten an das Zentralmetall koordiniert ist.

Bei der Umsetzung von Bis(ω -alkenylcyclopentadienyl)zirconiumdichloridkomplexen mit Ethyllithium erfolgt bei den Metallocenkomplexen 2–4 mit C_2 – C_4 Spacern eine Etheneliminierung unter Koordination der Doppelbindung des zweiten Alkenylsubstituenten an die freiwerdende Koordinationsstelle (Abb. 2). In einer nachfolgenden [2+2+2] Cycloaddition entstehen symmetrische Metallacyclen mit einer Zirconacyclopentaneinheit, wobei beim Metallocenkomplex mit einem C_4 -Spacer noch zusätzlich eine Isomerisierung der Doppelbindungen erfolgt. Die Reaktionsprodukte 6–8 sind mit denen identisch, die bei der Reaktion mit *n*-Butyllithium gebildet werden [33].

Der Metallacyclus 5 mit einem C_1 -Spacer besitzt auf Grund einer zusätzlichen olefinischen CH-Aktivierungsreaktion mit der intermediär gebildeten Zirconacyclopentanstruktur die gezeigte asymmetrische, doppelt metallacyclische Struktur. Auch in diesem Fall ist eine Analogie mit der *n*-Butyllithium Reaktion zu erkennen,

nur dass in diesem Fall Ethen anstelle von 1-Buten [33] in die metallacyclische Struktur inkorporiert wird.

Bemerkenswert ist die hohe Stereoselektivität dieser und auch der nachfolgend beschriebenen Reaktionen der Zirconocendichloridkomplexen mit *n*-Butyllithium. Es entstehen in keinem Fall Diastereomere in erkennbaren Ausbeuten, obwohl stets ein oder mehrere Kohlenstoffatome mit chiraler Umgebung (in den Abbildungen mit * gekennzeichnet) in den Produkten vorhanden sind. Dieser stereoselektive Verlauf wird durch die NMR-spektroskopischen Untersuchungen belegt. Strukturanaloga Metallocenkomplexe, die aus den jeweiligen Metallocendichloridkomplexen mit Hilfe der Reaktion mit Natrium [21] bzw. Magnesium [25] synthetisiert wurden, zeigen ebenfalls diese hohe Stereoselektivität.

Im Gegensatz zu den symmetrischen, ω -alkenylsubstituierten Metallocendichloridkomplexen wird bei den unsymmetrischen Metallocendichloridkomplexen in jedem Fall der Alkenligand in die Zirconacyclopentanstruktur eingebaut. Exemplarisch wurden die in Abb. 3 gezeigten Reaktionen mit Ethyl- bzw. *n*-Hexyllithium durchgeführt. In allen drei Fällen ergeben sich Zirconocenkomplexe, bei denen sich das jeweilige Alken in der Zirconacyclopentanstruktur findet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei der Reaktion der symmetrischen und unsymmetrischen ω -alkenylsubstituierten Metallocendichloridkomplexe 1–4, 9 und 10 unabhängig von der Kettenlänge des Lithiumalkyls die analogen Metallocenverbindungen wie bei der *n*-Butyllithiumreaktion gebildet werden.

2.2. Umsetzung der symmetrischen und unsymmetrischen, ω -alkenylsubstituierten Metallocendichloridkomplexe 1, 2, 9 und 19 mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von Alkenen bzw. Alkinen

Das Kapitel 2.1 beschreibt Umsetzungen von ω -alkenylsubstituierten Metallocendichloridkomplexen mit Alkylithium ohne Zusatz von Alkenen oder Alkinen. Dabei wird bei den symmetrischen, bisalkenylsubstituierten Metallocenkomplexen fast in allen Fällen der intermediär entstehende Alkenligand eliminiert (außer C_1 -Spacer) und die metallacyclische Struktur durch eine

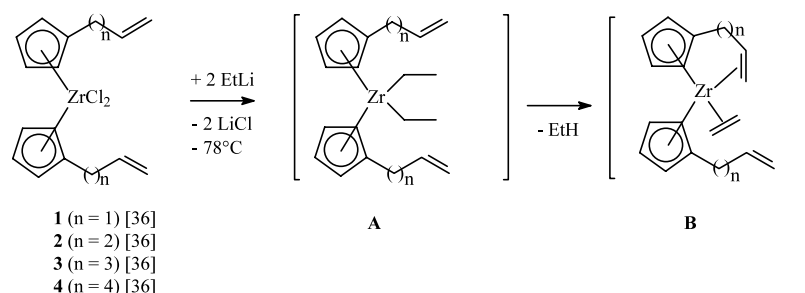


Abb. 1. Reaktionsschema zur Aktivierung der ω -alkenylsubstituierten Metallocendichloridkomplexe 1–4 mit Ethyllithium.

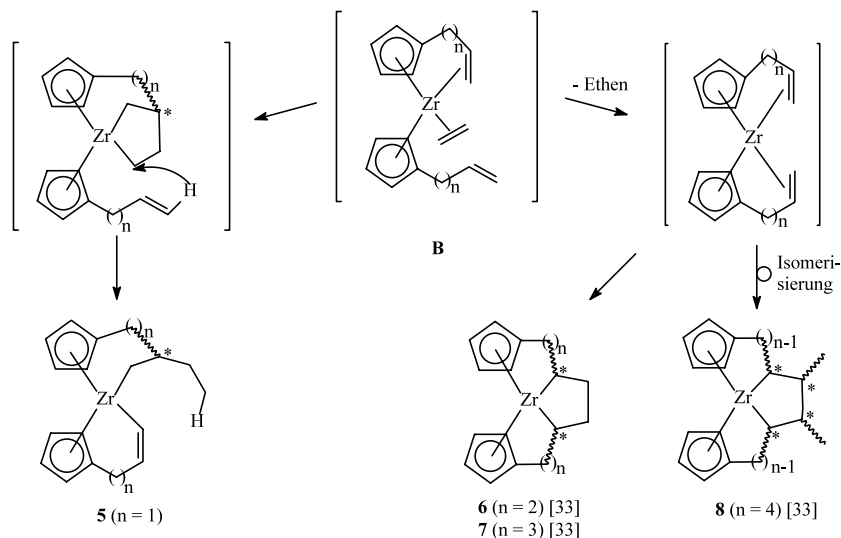


Abb. 2. Vorgeschlagenes Reaktionsschema zur Bildung der Metallacyklen **5–8** (NMR-Daten in Tabelle 1).

Cycloaddition mit den beiden ω -Alkenylsubstituenten gebildet. Im Gegensatz hierzu wird bei den unsymmetrischen, monoalkenylsubstituierten Metallocenkomplexen in allen Fällen der intermediär entstehende Alkenligand in die metallacyclische Struktur eingebaut.

Um zu testen, ob es möglich ist, den Alkenliganden und einen oder sogar beide Alkenylsubstituenten aus der Koordinationssphäre des Zentralmetalls zu verdrängen, wurden die jeweiligen unsymmetrischen und symmetrischen Metallocendichloridkomplexe mit C_3 - bzw. C_4 -Substituenten mit n -Butyllithium in Gegenwart von Alkenen bzw. Alkinen umgesetzt. Als Alkene wurden 1-Hexen bzw. 1-Octen und als Alkine 2-Butin bzw. 4-Octin den Reaktionsmischungen zugegeben.

Bei der Umsetzung der symmetrischen, bisalkenylsubstituierten Metallocenkomplexe **1** und **2** mit zwei Äquivalenten n -Butyllithium kann in keinem Fall ein Einbau des zugesetzten Alkens in die jeweiligen Metal-

locenkomplexe beobachtet werden. Der 1-Butenligand des C_3 Intermediates wird auch nicht substituiert.

Werden den Reaktionsmischungen jedoch Alkine zugesetzt, so erfolgt im Reaktionsverlauf beim C_4 -substituierten Metallocendichloridkomplex **2** eine Verdrängung des zweiten π -koordinierten Butenylsubstituenten und ein Einbau des Alkins in die metallacyclische Struktur via Cycloaddition (Abb. 4).

Unerwartet ist hierbei, dass zwei verschieden verbrückte Isomere gebildet werden. Das Verhältnis der beiden Isomeren α und β ist vom jeweils zugesetzten Alkin abhängig, welches vermutlich die sterische Situation am Zentralmetall beeinflusst (Methyl- bzw. Propylreste an der Dreifachbindung).

Im Gegensatz zu den symmetrischen, bis(alkenyl)substituierten Metallocenkomplexen wird bei den unsymmetrischen, ω -alkenylsubstituierten Metallocenkomplexen **9** und **19** im Reaktionsverlauf der 1-Butenli-

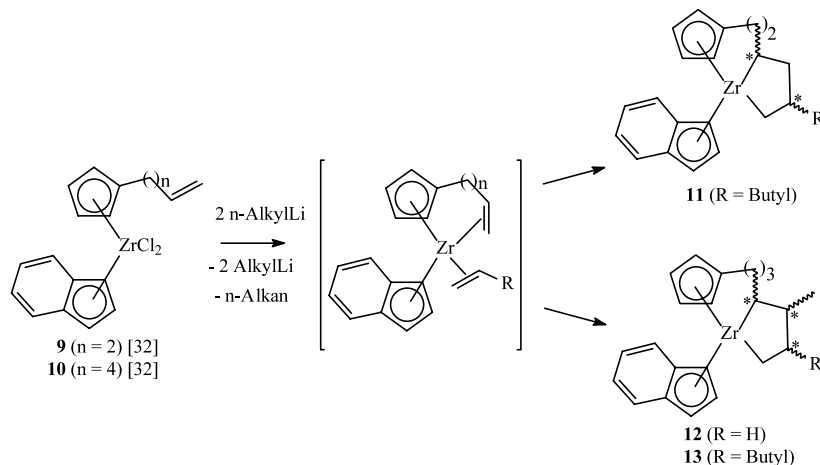


Abb. 3. Bildung der Metallacyklen **11–13** durch Reaktion der Zirconocendichloridkomplexe **9** bzw. **10** mit Ethyl- bzw. n -Hexyllithium (NMR-Daten in Tabelle 1).

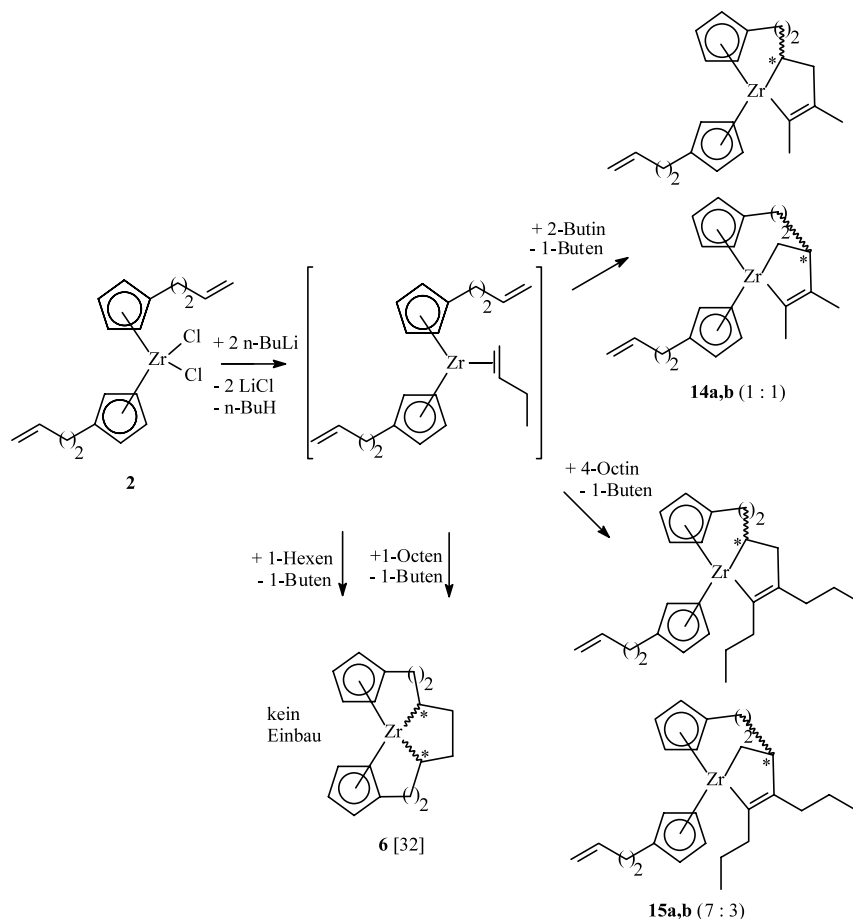


Abb. 4. Darstellung der Metallacyclen **6**, **14a,b** und **15a,b**, die durch Reaktion von Bis(butenylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid (**2**) mit *n*-Butyllithium unter Zusatz von Alkenen bzw. Alkinen erhalten wurden (NMR-Daten in Tabelle 1).

gand nicht nur durch Alkine, sondern auch durch Alkene verdrängt.

Wie in Abb. 5 ersichtlich, erfolgt bei Alkinzugabe die Bildung zweier Verbrückungsisomere, während bei Alkenzugabe nur die für C_4 -typische α -Verzweigung beobachtet wird. Der Grund hierfür ist vermutlich der strukturelle Unterschied zwischen der intermediär auftretenden Zirconacyclopropanstruktur [30] (1-Alkene) und der Zirconacyclopropenstruktur (*n*-Alkine) [37] (Abb. 6).

Ausgehend von (Allylcyclopentadienyl)(indenyl)zirconiumdichlorid (**19**) [32] werden bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium unter Zugabe von *n*-Alkinen ebenfalls Metallacyclen mit Zirconacyclopenteneinheiten erhalten (Abb. 7). Erstaunlich ist die ausschließliche Bildung des β -Verbrückungsisomeren, die vermutlich durch den kurzen C_3 -Spacer erzwungen wird.

Zusätzlich wird in Gegenwart von 2-Butin neben dem Metallacyclus **20b** (etwa 40%) ein weiterer Metallocenkomplex erhalten, der aufgrund NMR-spektroskopischer Untersuchungen als η^2 -Alkinkomplex (**20a**) identifiziert werden kann (Abb. 8). In den bisher untersuchten Systemen sind Verbindungen dieser Art

nur als Zwischenstufen aufgetreten und konnten nach Beendigung der Reaktionen nicht mehr nachgewiesen werden. Das vorliegende System scheint aus sterischer und elektronischer Sicht besonders geeignet zu sein, so dass die Existenz dieser Verbindung bei Raumtemperatur möglich ist. Ein vergleichbarer Zirconocenkomplex mit koordiniertem Bis(trimethylsilyl)ethin wurde durch Reduktion des zugehörigen Metallocendichloridkomplexes mit Magnesium dargestellt [38].

Zusammenfassend lässt sich für die Umsetzungen mit *n*-Butyllithium unter Zusatz von Alkenen bzw. Alkinen sagen, dass je nach Ligandengerüst des jeweiligen, alkenylsubstituierten Metallocenkomplexes 1-Buten oder auch der zweite Alkenylsubstituent aus der Koordinationssphäre des Zentralmetalls durch einen zugesetzten π -Donator verdrängt werden kann. Aber selbst durch einen Überschuss an Alken oder Alkin ist es nicht möglich den ersten Alkenylsubstituenten zu blockieren.

2.3. Spektroskopische Charakterisierung der Metallacyclen **17a,b** und **18a,b**

Im Folgenden werden beispielhaft die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Isomergemische von **17a,b** und

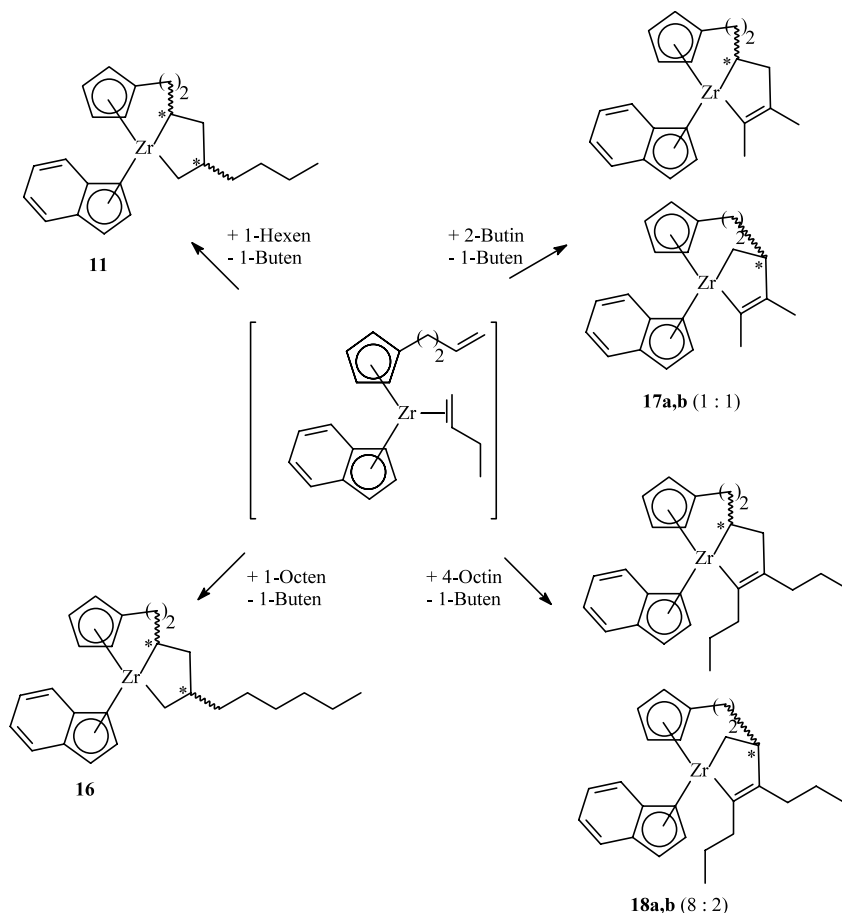


Abb. 5. Darstellung der Metallacyclen **11**, **16**–**18a,b**, die durch Reaktion von (Butenylcyclopentadienyl)(indenyl)zirconiumdichlorid (**9**) mit *n*-Butyllithium unter Zusatz von Alkenen bzw. Alkinen erhalten wurden (NMR-Daten in Tabelle 1).

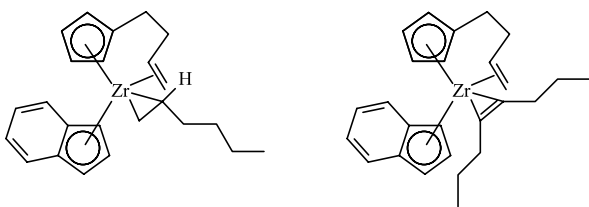


Abb. 6. Struktureller Unterschied zwischen der intermediär gebildeten Zirconacyclopentadienylstruktur [30] (1-Alkene) und der Zirconacyclopentadienylstruktur [37] (*n*-Alkyne).

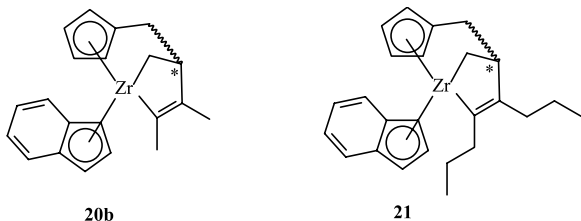


Abb. 7. Die Metallacyclen **20b** und **21**, die durch die Reaktion von (Allylcyclopentadienyl)(indenyl)zirconiumdichlorid (**19**) mit *n*-Butyllithium unter Zusatz von 2-Butin bzw. 4-Octin erhalten wurden (NMR-Daten in Tabelle 1).

18a,b miteinander verglichen. Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonen und Kohlenstoffatome erfolgte zusätzlich durch 2D- ^1H , ^1H -Cosy45 NMR-Experimente und 2D- ^1H , ^{13}C -heteronukleare Verschiebungskorrelationsexperimente.

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, erhält man durch den Zusatz von 2-Butin bzw. 4-Octin bei der Reaktion des Metallocendichloridkomplexes **9** mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium Isomerenmischungen mit unterschiedlichem Anteil an α - und β -verzweigten Metallacyclen **17a** und **17b** (1:1) bzw. **18a** und **18b** (8:2).

In den ^1H -NMR-Teilspektren der aromatischen Bereiche (Abb. 9) und in den ^{13}C -NMR-Spektren (Abb. 10) sind die Protonen und die Kohlenstoffatome so weit wie möglich dem jeweiligen Isomer zugeordnet und mit α und β gekennzeichnet.

3. Experimenteller Teil

3.1. NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der NMR-Spektren standen die Spektrometer Bruker ARX 250 und Bruker DRX 500

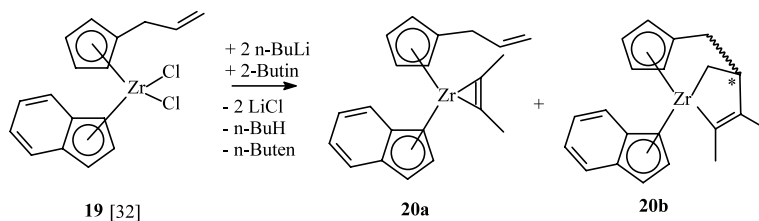


Abb. 8. Reaktionsschema zur Bildung der Metallocenkomplexe **20a** und **20b**, die durch Reaktion von **19** mit *n*-Butyllithium unter Zusatz von 2-Butin erhalten werden.

zur Verfügung. Die metallorganischen Proben wurden unter Argon abgefüllt und bei 25 °C gemessen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich in den ^1H -NMR-Spektren auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels ($\delta = 7.15$ ppm für Benzol) und in den ^{13}C -NMR-Spektren auf das Lösungsmittelsignal ($\delta = 128.0$ ppm für Benzol- d_6). Die NMR-spektroskopischen Daten für die Zirconocenkomplexe **1–4**, **6–10** und **19**

sind in früheren Veröffentlichungen [33,37] unserer Arbeitsgruppe aufgeführt.

3.2. Allgemeine Synthesevorschrift für die Darstellung von Lithiumalkylverbindungen

0.1 g (14.4 mmol) Lithiumpulver wird in 20 ml *n*-Hexan vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe

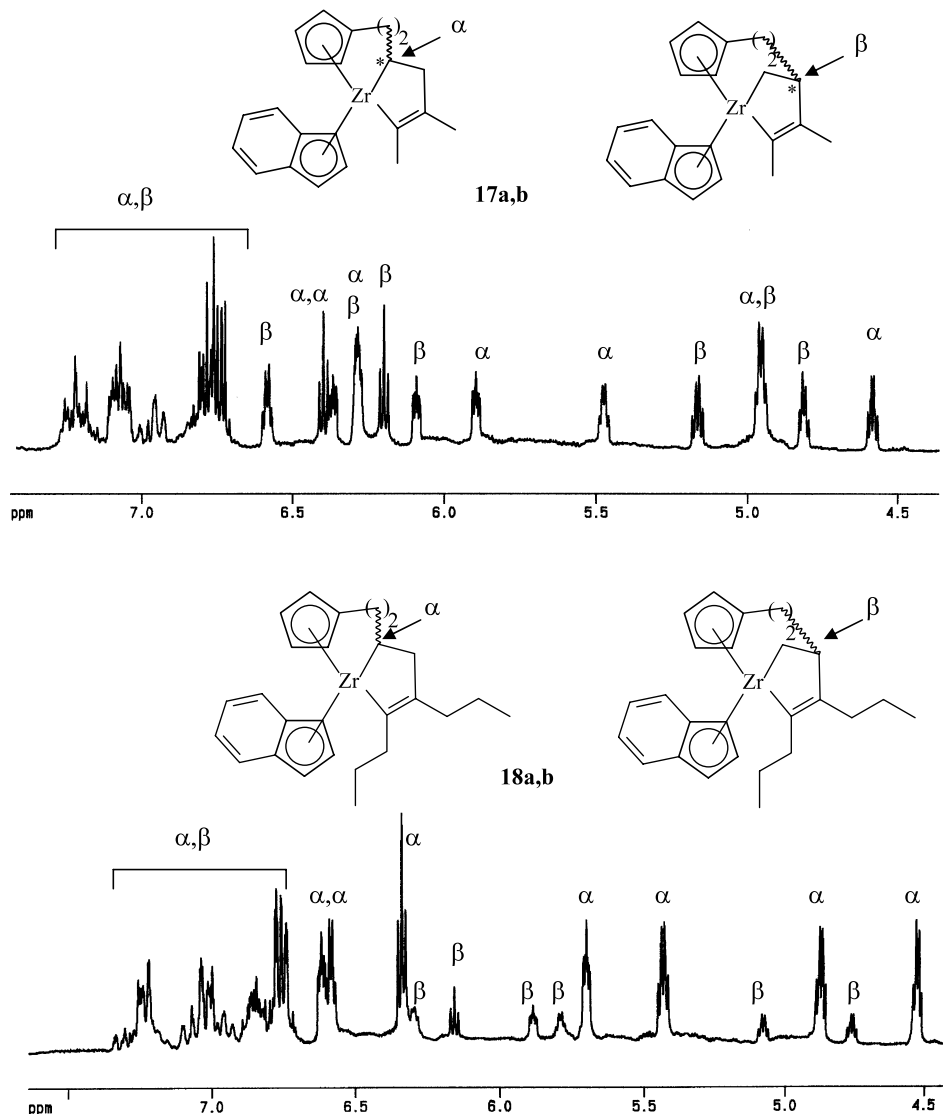


Abb. 9. ^1H -NMR-Teilspektren der aromatischen Bereiche der Metallacyklen **17a,b** und **18a,b** (in C_6D_6 , 25 °C).

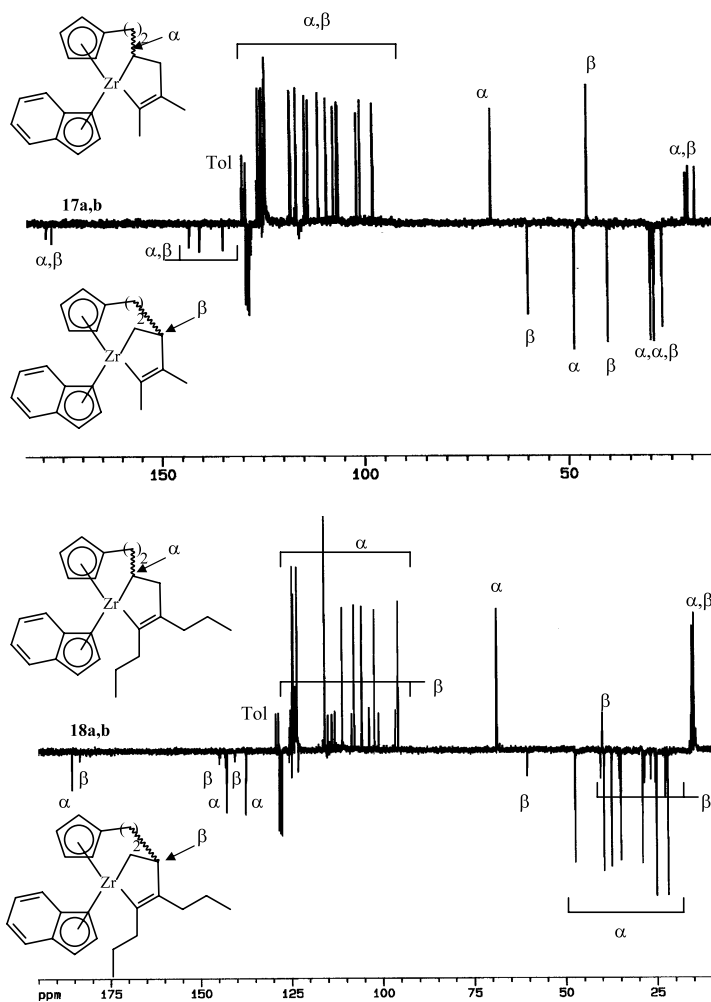


Abb. 10. J -mod. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Metallacyclen **17a,b** und **18a,b** (in C_6D_6 , 25°C); Tol = Toluol.

von 3 mmol des entsprechenden Alkylbromids wird die Reaktionslösung sechs Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Lithiumpulver und gebildetes Lithiumbromid werden durch Filtration der Suspension über Natriumsulfat abgetrennt. Die Lithiumalkyllösung wird sofort für Folgereaktionen verwendet.

3.3. Synthese der Metallocenkomplexe 5–8 und 11–13

1.2 mmol des entsprechenden Metallocendichloridkomplexes werden in 40 ml Toluol gelöst und auf -78°C gekühlt. Daraufhin werden zwei Äquivalente des entsprechenden Lithiumalkyls (2.4 mmol) in 20 ml *n*-Hexan dazugegeben. Die Reaktionslösung wird innerhalb von sieben Stunden auf Raumtemperatur gebracht und weitere sieben Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird über Natriumsulfat filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Die Produkte fielen als orange bis rote Öle in den folgenden Ausbeuten an: **5**: (32 mg) 80%; **6**: (36 mg) 91%; **7**: (38 mg) 88%; **8**: (39 mg) 85%; **11**: (47 mg) 95%; **12**: (42 mg)

92%; **13**: (49 mg) 93%; Gefunden (berechnet) für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Zr}$, 7: C, 66.30 (67.17); H, 7.57 (7.33)%.

3.4. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Metallocendichloridkomplexe 1–4, 9, 10 und 19 mit Alkenen bzw. Alkinen zu den Metallacyclen 6, 11, 14a,b–18a,b, 20a,b und 21

3.0 mmol des entsprechenden Metallocendichloridkomplexes werden in 30 ml Toluol gelöst, auf -78°C abgekühlt und mit 3.0 mmol eines Alken- oder Alkinderivates umgesetzt. Anschließend werden zwei Äquivalente *n*-Butyllithium (6.0 mmol, 3.75 ml; 1.6 M in *n*-Hexan) zur Reaktionsmischung gegeben. Innerhalb von sieben Stunden wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht und weitere sieben Stunden lang gerührt. Die Lösung wird über Natriumsulfat filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Die Produkte fielen als orange bis rote Öle in folgenden Ausbeuten an: **6**: (93 mg) 94%; **11**: (119 mg) 97%; **14a,b**: (109 mg) 95%; **15a,b**: (123 mg) 93%; **16**: (116 mg) 88%;

Tabelle 1

 ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Metallacyclen **5**, **11**–**18a,b**, **20a,b** und **21**

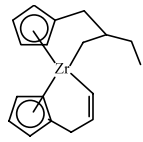
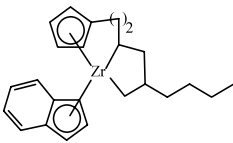
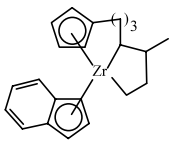
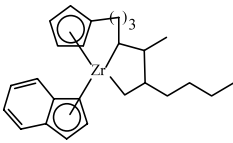
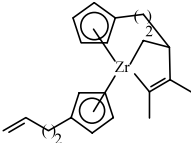
	^1H -NMR ^{a)} [J(H,H) in Hz]	^{13}C -NMR ^{b)}
 5	7.40 (dt, 1H) [2.7, 12.2], 7.36 (dt, 1H) [1.8, 12.2], 6.44 (m, 1H), 6.22 (m, 1H), 5.67 (m, 3H), 5.48 (m, 1H), 4.99 (m, 1H), 4.94 (m, 1H), 3.13 (m, 2H), 3.61 (m, 1H), 2.11 (t, 1H) [11.6], 1.75 (m, 1H), 1.32 (m, 2H), 0.96 (m, 1H), 0.83 (t, 3H) [7.3], -1.44 (t, 1H) [11.6]	(C _q): 142.0, 139.5 (CH): 183.4, 163.3, 116.9, 114.4, 107.8, 106.7, 106.0, 104.2, 103.6, 103.0, 55.7, (CH ₂): 66.0, 37.4, 35.7, 34.6 (CH ₃): 12.5
 11	7.20 (m, 1H), 7.04 (m, 1H), 6.83 (m, 2H), 6.79 (m, 1H), 5.98 (m, 2H), 5.81 (m, 1H), 5.20 (m, 1H), 5.05 (m, 1H), 4.61 (m, 1H), 2.80 (m, 1H), 2.40 (m, 1H), 2.19 (m, 1H), 1.49-0.76 (m, 15H), 0.06 (m, 1H)	(C _q): 144.0, 124.5 (CH): 124.8, 124.7, 123.8, 123.5, 119.4, 115.6, 107.3, 106.7, 105.4, 99.9, 97.5, 68.2, 37.1 (CH ₂): 48.9, 46.3, 44.7, 37.2, 29.8, 27.1, 23.5 (CH ₃): 14.8
 12	7.28 (m, 1H), 7.07 (m, 1H), 7.00 (m, 2H), 6.33 (m, 1H), 6.25 (m, 1H), 5.94 (t, 1H) [3.3], 5.87 (m, 1H), 5.76 (m, 1H), 4.84 (m, 1H), 4.61 (m, 1H), 2.68 (m, 1H), 2.02-0.72 (m, 12H), 0.25 (m, 2H)	(C _q): 144.9, 137.8 (CH): 125.6, 124.7, 124.3, 124.0, 115.4, 113.4, 112.3, 106.4, 105.3, 101.2, 97.7, 67.3, 35.4 (CH ₂): 43.5, 37.0, 32.9, 29.4, 26.5 (CH ₃): 25.1
 13	7.29 (m, 1H), 7.10 (m, 1H), 6.91 (m, 2H), 6.55 (m, 1H), 6.20 (m, 1H), 6.03 (t, 1H) [3.5], 5.90 (m, 1H), 5.82 (m, 1H), 4.83 (m, 1H), 4.62 (m, 1H), 2.65 (m, 1H), 1.88-0.71 (m, 20H), 0.54 (m, 1H), -0.06 (m, 1H)	(C _q): 144.3, 129.7 (CH): 124.9, 124.8, 124.3, 124.0, 116.5, 114.0, 113.1, 107.2, 106.1, 100.9, 98.8, 67.8, 47.8, 44.2 (CH ₂): 51.4, 38.7, 32.5, 29.7, 29.1, 26.8, 23.8 (CH ₃): 19.8, 14.7
 14a,b	6.76 (m), 6.42 (m), 6.08-5.52 (m), 5.48 (m), 5.33 (m), 5.25 (m), 5.18 (m), 5.07(m), 5.04-4.81 (m), 2.81 (m), 2.62-2.06 (m), 1.96-1.79 (m), 1.70 (m), 1.52 (s), 1.51 (s), 1.49 (s), 1.48 (s), 0.98 (m), 0.25 (dd) [3.0, 12.0]	(C _q): 178.3, 177.7, 142.7, 139.0, 137.5, 132.2, 127.1 (CH): 138.2, 138.1, 117.3, 114.2, 113.3, 113.2, 110.3, 110.2, 109.9, 109.2, 108.8, 108.3, 107.6, 107.4, 106.7, 104.1, 103.3, 62.4, 44.3 (CH ₂): 115.2, 54.3, 47.9, 38.0, 35.5, 29.9, 29.6, 29.5, 28.6, 26.6 (CH ₃): 20.5, 20.3, 13.7, 12.3

Tabelle 1 (Continued)

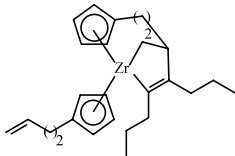
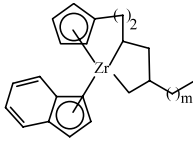
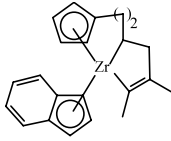
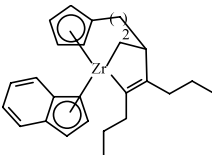
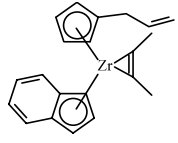
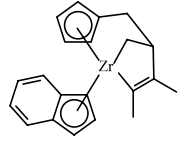
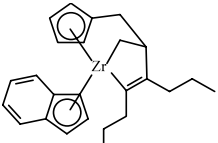
 <p>15a,b</p>	<p>6.76 (m), 6.39 (m), 6.04 (m), 6.00 (m), 5.92 (m), 5.83 (m), 5.68 (m), 5.59 (m), 5.49 (m), 5.41 (m), 5.25-4.82 (m), 2.81 (m), 2.50-1.78 (m), 1.61 (m), 1.34 (m), 1.01-0.82 (m), 0.38 (dd) [3.0, 12.0]</p>	<p>(C_q): 185.4, 184.4, 143.0, 136.1, 125.3 (CH): 138.4, 138.2, 115.6, 114.5, 113.4, 113.3, 112.0, 110.1, 109.2, 109.0, 108.6, 108.4, 107.6, 107.4, 107.3, 107.0, 103.7, 102.1, 62.2, 40.3 (CH₂): 114.8, 114.7, 53.8, 47.2, 40.9, 39.6, 37.8, 36.0, 35.8, 35.6, 33.3, 30.0, 29.9, 28.9, 28.6, 26.9, 25.4, 25.1, 22.8, 21.9 (CH₃): 15.6, 15.3, 14.8</p>
 <p>16 (m = 5)</p>	<p>7.25 (m, 1H), 7.11 (m, 1H), 6.84 (m, 2H), 6.25 (m, 1H), 6.00 (m, 2H), 5.82 (m, 1H), 5.21 (m, 1H), 5.05 (m, 1H), 4.60 (m, 1H), 2.81 (m, 1H), 2.38 (m, 1H), 2.21 (m, 1H), 1.56-0.87 (m, 19H), 0.01 (m, 1H)</p>	<p>(C_q): 144.0, 124.2 (CH): 124.8, 124.7, 124.0, 123.8, 119.4, 115.5, 107.4, 106.7, 105.5, 100.0, 97.5, 68.2, 37.1 (CH₂): 48.9, 46.3, 45.0, 37.3, 32.6, 30.2, 27.5, 27.2, 23.3 (CH₃): 14.6</p>
 <p>17a,b</p>	<p>7.22 (m, 2H), 7.09 (m, 2H), 6.77 (m, 4H), 6.59 (m, 1H), 6.40 (m, 2H), 6.29 (m, 1H), 6.20 (t, 1H) [3.3], 6.09 (m, 1H), 5.90 (m, 1H), 5.48 (m, 1H), 5.16 (m, 1H), 4.96 (m, 2H), 4.82 (m, 1H), 4.59 (m, 1H), 2.71-2.01 (m, 9H), 1.83-1.70 (m, 3H), 1.57 (s, 3H), 1.51 (s, 3H), 1.47 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.09 (dd, 1H) [7.1, 11.9], 0.11 (dd, 1H) [2.9, 11.9]</p>	<p>(C_q): 178.3, 177.5, 142.4, 139.7, 133.9, 127.4 (CH): 125.3, 124.6, 124.5, 124.4, 123.8, 123.7, 123.6, 123.5, 117.5, 117.4, 116.0, 113.8, 113.0, 110.6, 108.6, 106.9, 106.0, 105.6, 101.1, 100.2, 97.2, 97.1, 68.2, 44.7 (CH₂): 59.3, 47.9, 39.8, 29.3, 28.5, 26.5 (CH₃): 20.7, 20.4, 20.0, 18.4</p>
 <p>18a,b</p>	<p>7.22 (m), 7.02 (m), 6.74 (m), 6.62 (m), 6.59 (m), 6.34 (t) [3.3], 6.16 (t) [3.3], 5.89 (m), 5.83 (m), 5.71 (m), 5.44 (m), 5.15 (m), 4.89 (m), 4.81 (m), 4.53 (m), 2.69 (m), 2.48-1.72 (m), 1.35 (m), 1.08-0.77 (m), 0.21 (m)</p>	<p>(C_q): 185.9, 184.5, 144.9, 143.2, 142.7, 137.5, 124.9, 123.1 (CH): 125.2, 124.7, 124.6, 124.4, 123.9, 123.8, 123.5, 123.4, 115.9, 115.0, 113.9, 113.1, 111.0, 108.4, 107.8, 105.7, 103.7, 102.2, 101.0, 96.5, 95.7, 68.7, 39.9 (CH₂): 60.4, 47.4, 40.4, 39.4, 37.4, 35.3, 34.8, 28.9, 28.5, 26.6, 25.3, 25.1, 22.6, 22.0 (CH₃): 15.4, 15.2, 14.7, 14.6</p>

Tabelle 1 (Continued)

 <p style="text-align: center;">20a</p>	7.15 (m), 6.71 (m), 6.51 (m), 6.34 (m), 6.18 (s), 6.17 (s), 6.10 (m), 5.92 (m), 5.69 (m), 5.38 (m), 4.98 (m), 4.92 (m), 4.68 (m), 4.48 (m), 2.96 (m), 2.69 (m), 2.31 (m), 1.74 (s), 2.69 (m), 2.31 (m), 1.74 (s), 1.65 (s), 1.56 (s), 1.54 (s), 0.88 (m), 0.18 (m)	(C _q): 184.8, 136.8 (CH): 137.9, 124.8, 123.1, 118.2, 112.3, 108.2, 97.8 (CH ₂): 115.5, 34.0 (CH ₃): 15.5
 <p style="text-align: center;">20b</p>	7.21 (m, 1H), 7.13 (m, 1H), 6.74 (m, 2H), 6.34 (t, 1H) [3.3], 6.29 (m, 1H), 6.17 (m, 1H), 6.12 (m, 1H), 5.35 (m, 1H), 4.99 (m, 1H), 4.69 (m, 1H), 2.92 (m, 1H), 2.67 (m, 1H), 2.37-2.06 (m, 4H), 1.54- 1.21 (m, 3H), 0.95 (m, 8H), 0.31 (m, 1H), 0.17 (dd, 1H) [5.3, 12.0]	(C _q): 177.3, 144.5 (CH): 125.7, 124.2, 123.6, 122.9, 117.4, 116.4, 113.0, 105.7, 104.8, 98.8, 97.8, 43.7 (CH ₂): 57.0, 34.4 (CH ₃): 20.6, 18.8
 <p style="text-align: center;">21</p>	7.21 (m, 1H), 7.13 (m, 1H), 6.74 (m, 2H), 6.34 (t, 1H) [3.3], 6.29 (m, 1H), 6.17 (m, 1H), 6.12 (m, 1H), 5.35 (m, 1H), 4.99 (m, 1H), 4.69 (m, 1H), 2.92 (m, 1H), 2.67 (m, 1H), 2.37-2.06 (m, 4H), 1.54- 1.21 (m, 3H), 0.95 (m, 8H), 0.31 (m, 1H), 0.17 (dd, 1H) [5.3, 12.0]	(C _q): 183.9, 147.6, 124.7 (CH): 125.2, 124.3, 123.6, 123.3, 117.0, 115.4, 112.0, 104.8, 104.7, 99.1, 97.2, 38.6 (CH ₂): 57.0, 40.2, 35.6, 34.3, 25.0, 22.8 (CH ₃): 15.5, 14.5

a) 25°C, in Benzol-d₆ δ [ppm] rel. Benzol (7.15).

b) 25°C, in Benzol-d₆ δ [ppm] rel. Benzol-d₆ (128.0).

17a,b: (106 mg) 93%; **18a,b:** (127 mg) 97%; **20a,b:** (98 mg) 89%; **21:** (108 mg) 85%.

3.5. NMR-spektroskopische Charakterisierung der Metallocenkomplexe **5**, **11–18**, **20a,b** und **21**

NMR-Daten in [Tabelle 1](#).

Anerkennung

Wir danken Conoco Phillips (Bartlesville, OK, USA) für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] R.F. Heck, Acc. Chem. Res. 12 (1979) 146.
- [2] T.J. Katz, Ad. Organomet. Chem. 16 (1977) 283.
- [3] R.R. Schrock, J. Organomet. Chem. 300 (1986) 249.
- [4] J.E. Bäckvall, B. Akermarck, S.O. Ljunggren, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 2411.
- [5] J.E. Bäckvall, Acc. Chem. Res. 16 (1983) 335.
- [6] B.S. Bosnich, Chem. Ber. 20 (1984) 808.
- [7] H. Brunner, J. Organomet. Chem. 300 (1986) 39.
- [8] A. Behr, Angew. Chem. 100 (1988) 681.
- [9] R.G. Bergman, Science 223 (1984) 1037.
- [10] P.L. Watson, G.W. Parshall, Acc. Chem. Res. 18 (1985) 51.
- [11] C.A. Tolman, J. Chem. Ed. 63 (1986) 199.
- [12] G.A. Molander, P.J. Nichols, J. Org. Chem. 61 (1996) 6040.
- [13] W.A. Herrmann, B. Cornils, Double-Bond Isomerization of Olefins in Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds, vol. Ed. B, 2, VCH, Weinheim, 1996, p. 980.
- [14] C.A. Willoughby, S.L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 7562.
- [15] Y. Gao, F. Sato, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 6 (1995) 659.
- [16] E. Negishi, S.J. Holmes, J.M. Tour, J.A. Miller, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 2568.
- [17] D.F. Taber, J.P. Louey, Tetrahedron 51 (1995) 4495.
- [18] G. Fochi, G. Guidi, C. Floriani, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984) 1253.
- [19] J.S. Han, U. Thewalt, H.G. Alt, J. Organomet. Chem. 456 (1993) 89.
- [20] E.H. Licht, H.G. Alt, W. Milius, S. Abu-Orabi, J. Organomet. Chem. 560 (1998) 69.
- [21] T.H. Warren, G. Erker, R. Fröhlich, B. Wibbeling, Organometallics 19 (2000) 127.
- [22] D.J. Sikora, K.J. Moriarty, M.D. Rausch, Inorg. Synth. 28 (1990) 249.
- [23] M.D. Rausch, K.J. Moriarty, J.L. Atwood, W.E. Hunter, E. Samuel, J. Organomet. Chem. 327 (1987) 39.

- [24] L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Honold, *J. Organomet. Chem.* 310 (1986) 27.
- [25] M. Horacek, P. Stepnicka, R. Gyepes, I. Cisarova, I. Tislerova, J. Zemanek, J. Kubista, K. Mach, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 2397.
- [26] G. Erker, T. Mühlenbernd, *J. Organomet. Chem.* 319 (1987) 201.
- [27] K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 201.
- [28] D.R. Swanson, C.J. Rousset, E. Negishi, T. Takahashi, T. Seki, M. Saburi, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.* 54 (1989) 3521.
- [29] T. Takahashi, T. Seki, Y. Nitto, M. Saburi, C.J. Rousset, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 6266.
- [30] E. Negishi, S.J. Holmes, J.M. Tour, J.A. Miller, F.E. Cederbaum, D.R. Swanson, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3336.
- [31] E.H. Licht, H.G. Alt, M.M. Karim, *J. Organomet. Chem.* 599 (2000) 261.
- [32] H. Hopf, S. Sankararaman, I. Dix, P.G. Jones, H.G. Alt, A.I. Licht, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 123.
- [33] A.I. Licht, H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 648 (2002) 134.
- [34] A. Togni, R.L. Halterman, *Metalloenes: Synthesis reactivity applications*, VCH, Weinheim, 1998.
- [35] H. Gilman, E.A. Zoellner, W.M. Selby, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 1252.
- [36] B. Peifer, Dissertation, Universität Bayreuth 1995.
- [37] S.L. Buchwald, B.T. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2544.
- [38] S. Mansel, D. Thomas, C. Lefeber, D. Heller, R. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal, *Organometallics* 16 (1997) 2886.