

ZUR BILDUNG METALLACYCLISCHER FÜNFRINGVERBINDUNGEN: REGIOSELEKTIVITÄT DER ADDITION VON ALKINEN AN ZIRCONOCENKOMPLEXE

VOLKER SKIBBE und GERHARD ERKER *

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. Juni 1982)

Summary

Metallacycles are formed upon thermolysis of (*s-trans*- η^4 -butadiene)zirconocene and binuclear (η^2 -aldehyde)zirconocene complexes or photolysis of diphenylzirconocene in the presence of *t*-butyl-, trimethylsilyl-, and phenyl-acetylene. From a surprising equally high preference for α -*t*-butyl- and -trimethylsilyl-substituted products as well as the statistically favoured 2,4-disubstituted metallacyclopentadienes formed from *t*-butyl- or trimethylsilyl-acetylene it is suggested, that the position of the substituents in the final product is predominantly determined by the coordination of the alkyne preceding the ring-closure reaction. In contrast to the thermally induced reactions the expected major product (2,5-disubstituted zirconacyclopentadiene) of the kinetically controlled cyclization reaction is formed upon photolysis of diphenylzirconocene in the presence of phenylacetylene.

Zusammenfassung

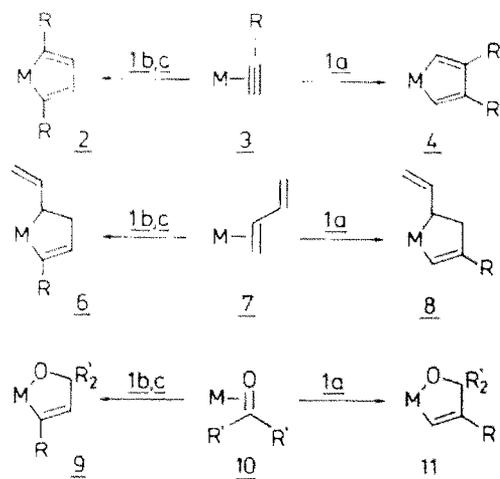
Metallacyclische Verbindungen entstehen bei der Thermolyse von (*s-trans*- η^4 -Butadien)zirconocen, dem zweikernigen (η^2 -Aldehyd)zirconocen-Komplex sowie der Photolyse von Diphenylzirconocen in Gegenwart von *t*-Butyl-, Trimethylsilyl- und Phenylacetylen. Die überraschende gleichermassen hohe Bevorzugung von α -*t*-Butyl- und -Trimethylsilyl-substituierten Produkten sowie des statistisch begünstigten 2,4-disubstituierten Metallacyclopentadiens aus *t*-Butyl- oder Trimethylsilylacetylene deutet an, dass nicht die Ringschlussreaktion sondern die vorgelagerte Koordinierung des Alkins überwiegend die Position der Substituenten im Endprodukt bestimmt. Das erwartete Hauptprodukt (2,5-disubstituiertes Zirconacyclopentadien) der kinetisch kontrollierten Fünfringbildung wird im Gegensatz zu den thermisch induzierten Reaktionen bei der Photolyse von Diphenylzirconocen mit Phenylacetylen gefunden.

Einleitung und Problemstellung

Die Bildung fünfgliedriger Metallacyclen ist ein wichtiger Teilschritt von Übergangsmetall-katalysierten Verknüpfungen ungesättigter organischer Substrate

[1]. Die Bevorzugung bestimmter relativer Anordnungen von Substituenten am Gerüst des Ringsystems ist dabei von entscheidender Bedeutung für eine selektive Produktbildung [1,2]. Zur Entwicklung neuer katalytischer Prozesse zur Umwandlung von Alkenen und Alkinen wäre eine sichere Vorhersage der begünstigt entstehenden Regioisomeren von grosser Bedeutung. In einer theoretischen Analyse eines Beispielsystems ist dazu als ein Kriterium die Abhängigkeit der Aktivierungsbarriere der konzertierten Ringschlussreaktion von Bis(olefin)übergangsmetall-Komplexen zu den Metallacyclopentanen von der Position und den elektronischen Eigenschaften von Substituenten erkannt worden [3]. Es wurde postuliert, dass die C-C-Verknüpfung zwischen Zentren grösster Absolutwerte der Koeffizienten der π^* -Orbitale der beteiligten π -Liganden bevorzugt erfolgt. Bei kinetischer Kontrolle der Fünfringbildung resultiert aus diesem elektronischen Substituenteneffekt die an den Beispielen in Schema 1 gezeigte Regiochemie. Sowohl Vinylgruppen aus konjugierten Dienen [4] als auch das Sauerstoffatom eines η^2 -Keton- oder -Aldehydliganden [5] erscheinen im Fünfring in der α -Stellung zum Metall. Ein Wechsel der bevorzugten Orientierung wird beim Einbau der in der sterischen Beanspruchung vergleichbaren Alkine *t*-Butyl- (**1a**) und Trimethylsilylacetylen (**1b**) vorhergesagt. Während aus der Reaktion mit **1a** bevorzugt die in der β -Position substituierten Fünfringprodukte **4**, **8** und **11** erhalten werden sollten, werden für Reaktionen mit **1b** wie auch mit Phenylacetylen (**1c**) die α -substituierten Komplexe **2**, **6** und **9** erwartet*.

SCHEMA 1



1: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}$

$\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}-$ (a), $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$ (b), C_6H_5- (c)

Gerade dieser vermutete Wechsel der Substituentenorientierung macht es reizvoll,

* Die Bildung des statistisch begünstigten 2,4-disubstituierten Metallacyclopentadiens (**5**) sollte bei wirksamer Kontrolle der Reaktion durch diesen Substituenteneffekt sowohl ausgehend von **1a** als auch von **1b** und **1c** benachteiligt sein.

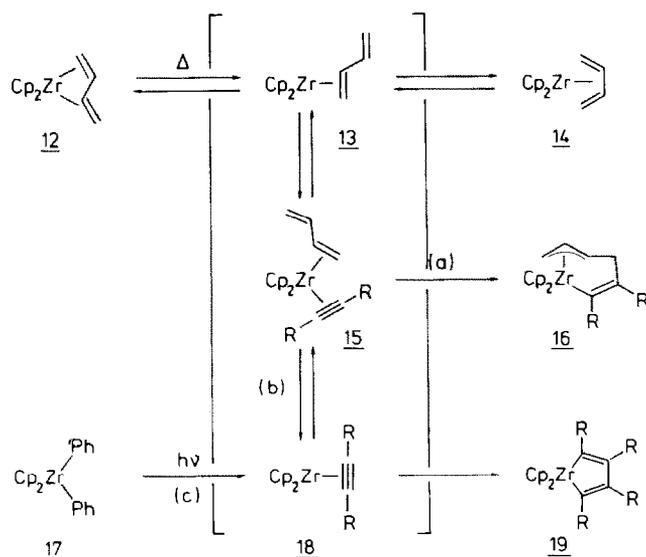
den Ablauf der Reaktion von Komplexen des Typs **3**, **7** und **10** mit den Acetylenen **1a** sowie **1b** und **1c** zu den fünfgliedrigen Metallacyclen experimentell zu überprüfen. Wir berichten hier über die Ergebnisse einer solchen Untersuchung an Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium-Komplexen.

Generierung der Edukte

Den Verbindungen **3** und **7** entsprechende (Alkin)- und (η^2 -Butadien)zirconocen-Komplexe (**18**, **13**) stehen nicht direkt als stabile, isolierbare Ausgangsmaterialien zur Verfügung. Diese koordinativ ungesättigten Substrate können jedoch auf verschiedene Weise als kurzlebige Zwischenprodukte generiert werden. In Anwesenheit einer hinreichenden Konzentration geeigneter Abfangreagenzien (hier: verschieden substituierter Alkine) kann die Chemie dieser reaktiven Intermediate untersucht werden.

Es ist zu vermuten, dass die thermisch induzierte intramolekulare Umlagerung von (*s-trans*- η^4 -Butadien)zirconocen **12** in das (*s-cis*-Butadien)zirconocen-Isomere **14** als ein mehrstufig verlaufender Prozess über (η^2 -Butadien)zirconocen **13** als Intermediärprodukt zu beschreiben ist [6]. Dies wird durch die Beobachtung eines veränderten Reaktionsverlaufs der Thermolyse von **12** in Gegenwart einer Reihe ungesättigter organischer Substrate als Abfangreagenzien bestätigt. Die Isomerisierung zu **14** unterbleibt. Die stattdessen gebildeten Verbindungen lassen sich zwanglos als Folgeprodukte des (η^2 -Butadien)zirconocen-Intermediates **13** verstehen. Reaktion von **13** mit 2-Butin führt beispielsweise zum Alkin(olefin)zirconocen-Komplex **15**, dessen Cyclisierungsprodukt sich in einer raschen Reaktion zum schliesslich beobachteten Allylkomplex **16** stabilisiert [7].

SCHEMA 2



Neben dem Ringschluss (Schema 2, Weg (a)) kann unter den Reaktionsbedingungen offenbar auch Dissoziation erfolgen. Abspaltung des Alkins aus **15** regeneriert lediglich **13**, Freisetzung von Butadien (Weg (b)) liefert dagegen das

koordinativ ungesättigte (Alkin)zirconocen **18**, dessen Bildung durch die Folgereaktion mit dem Acetylen unter Bildung von **19** erkannt wird. Das Verhältnis der Bildung von **19/16** erweist sich bei Raumtemperatur als praktisch unabhängig von der Alkinkonzentration. Bei Verwendung von 2-Butin wird eine geringfügige Bevorzugung des Reaktionsweges (a) beobachtet: (a)/(b) = 60/40 [7].

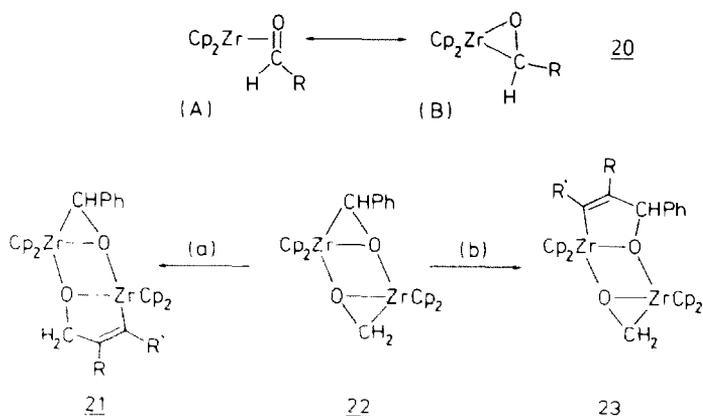
Aus **18** abgeleitete Reaktionsprodukte sind auf einem unabhängigen Weg zugänglich. Die Generierung der monomer nicht beständigen Zirconocen-Einheit [8] durch photochemische reduktive Eliminierung von Biphenyl aus Diphenylzirconocen **17** hat sich als eine sehr effektive Methode zur Synthese von Zirconocenkomplexen erwiesen [6,9]. Durch die Abfangreaktion des photochemisch generierten Zirconocens mit Alkinen sollte so der (Acetylen)zirconium(II)-Komplex **18** prinzipiell erhalten werden können. Die Bildung einer praktisch quantitativen Ausbeute an **19** (R = Ph, CH₃) [10] bei Belichtung von **17** in Gegenwart eines Alkins bestätigt diesen unabhängigen Zugang zu den intermediären (Alkin)zirconocen-Komplexen **18**.

(η^2 -Keton)- und (η^2 -Aldehyd)zirconocen-Komplexe (**20**) sind ebenfalls im allgemeinen monomer nicht beständig. Die nachweisliche Bedeutung einer Resonanzform mit Metallaoxirancharakter (Schema 3, (B)) zur Beschreibung der Eigenschaften von **20** [11] macht die bevorzugte Stabilisierung unter Bildung von zweikernigen Komplexen [12] sowie höheren cyclischen Oligomeren, wie z. B. [Cp₂Zr(η^2 -CH₂O)]₃ [13], im Hinblick auf die Bindungseigenschaften von *d*²-konfigurierten gewinkelten Metallocenverbindungen [14] verständlich.

Als Ausgangsmaterial zur Umsetzung mit Acetylenen verwendeten wir den "gemischten" (η^2 -Aldehyd)zirconocen-Komplex (μ - η^1 (O), η^2 -Benzaldehyd) (μ - η^1 (O), η^2 -formaldehyd)(Cp₂Zr)₂ **22** [12]. Durch die Anwesenheit eines Chiralitätszentrums ist bei diesem Substrat die zweikernige Struktur am Auftreten von vier getrennten Cp-Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, δ 5.65, 5.90, 6.00 und 6.08 ppm) sowie unterschiedlicher chemischer Verschiebung der CH₂-Protonen (δ 2.68 und 2.34 ppm) sehr leicht zu erkennen. Diese Sonde erlaubt es, auf einfache Weise festzustellen, ob die Reaktion von **22** mit einem Alkin möglicherweise unter Erhalt einer zweikernigen Struktur verläuft oder ob separate fünfgliedrige Metallacyclen gebildet werden. Die Umsetzung von **22** mit einem Überschuss Tolan (16 h, 145°C) liefert eine organometallische Verbindung als Hauptprodukt (\geq 85%). Das ¹H-NMR-Spektrum dieses Komplexes zeigt ein AB-System (C₆D₆, δ 2.46 und 2.58 ppm) für die diastereotopen Wasserstoffe einer CH₂-Gruppe, ein benzylisches Proton bei δ 3.85 ppm sowie vier Singulets chemisch verschiedener Cp-Liganden (δ 5.20, 5.72, 5.90 und 6.13 ppm). Mit diesen spektroskopischen Daten wäre sowohl die Bildung von **21**, dem Produkt der Verknüpfung des Acetylens mit dem Formaldehyd-Liganden, als auch **23**, entstanden aus der Reaktion mit der (η^2 -Benzaldehyd)zirconocen-Einheit, vereinbar. Die Hydrolyse liefert *E*-2,3-Diphenylpropenol und Benzylalkohol. Damit ist dem Reaktionsprodukt von **22** mit Tolan die Zusammensetzung des zweikernigen Zirconocenkomplexes **21** zuzuschreiben (Schema 3, Weg (a)).

Es stehen uns somit in der Thermolyse der Zirconocenkomplexe **12** und **22** sowie der Photolyse von **17** in Gegenwart von Alkinen drei unabhängige Systeme zur Untersuchung der Regioselektivität der Bildung der metallacyclischen Reaktionsprodukte zur Verfügung, die Äquivalente der drei Verbindungstypen **3**, **7** und **10** (Schema 1) darstellen.

SCHEMA 3



Resultate

Die Reaktion der drei untersuchten Systeme **12**, **17** und **22** mit den Alkinen *t*-Butylacetylen (**1a**), (Trimethylsilyl)acetylen (**1b**) und Phenylacetylen (**1c**) führt jeweils zu komplexen Gemischen organometallischer Produkte. Die Zusammensetzung dieser Mischungen konnte nicht direkt aufgeklärt werden, sie wurde durch die Analyse der organischen Hydrolyseprodukte bestimmt.

Ausgehend vom (*s-trans*- η^4 -Butadien)zirconocen **12** sind nach thermisch induzierter Umsetzung mit **1a–1c** und anschließender Hydrolyse zwei Sätze olefinischer Kohlenwasserstoffe zu erwarten (Schema 4). Die substituierten Hexadiene **24–27** sind die direkt aus **13** abgeleiteten Produkte (Schema 2, Reaktionsweg (a)). Sie entstehen bei der Protolyse von Verbindungen des Typs **16** [7,15]. Da eine *trans*-Konfiguration der aus dem Alkin stammenden Doppelbindung durch die Bildung des Metallacyclus festgelegt ist und bei der Hydrolyse Verlust der Stereochemie der (Allyl)zirconium-Einheit erfolgen kann, können maximal sechs verschiedene Hexadiene erhalten werden. Aus der konkurrierenden Reaktionsfolge über das thermisch generierte (Alkin)zirconocen-Intermediat **18a–18c** (Schema 2, Reaktionsweg (b)) können prinzipiell die substituierten Butadiene **28–30** resultieren.

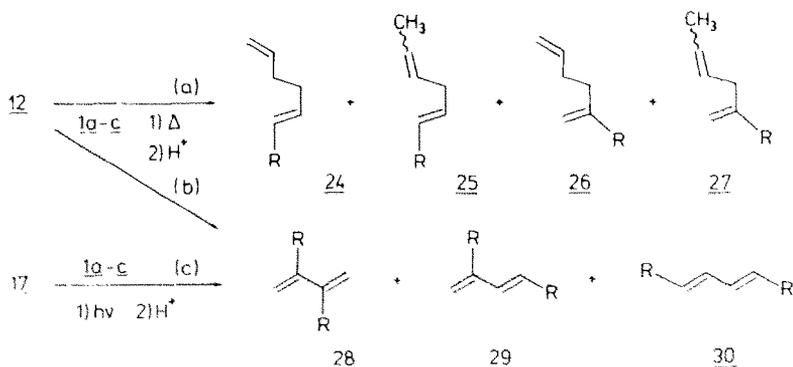
Bei Reaktionen der Acetylene **1a–1c** mit **12** wird stets diese Konkurrenz beobachtet. Reaktionsweg (b) ist bei Umsetzung mit dem *t*-Butylacetylen deutlich begünstigt, bei Verwendung von **1b** und **1c** überwiegt zunehmend die Produktbildung nach (a) unter Verknüpfung mit dem Butadienliganden (Tabelle 1).

TABELLE 1

KONKURRENZ DER ALTERNATIVWEGE (a)/(b) BEI DER REAKTION DER ZIRCONOCEN-KOMPLEXE **12** UND **22** MIT DEN ALKINEN **1a–1c**

Edukt		R		
		(CH ₃) ₃ C-(1a)	(CH ₃) ₃ Si-(1b)	C ₆ H ₅ -(1c)
12	(a)/(b)	24/76	60/40	75/25
22	(a)/(b)	-/100	-/100	5/95

SCHEMA 4



Die Umsetzung von **12** mit **1a** liefert nach der Hydrolyse nur zwei der sechs möglichen Produkte der Verknüpfung des Butadiens mit dem Alkin; nämlich *trans*-1-t-Butyl-1,5-hexadien (**24a**) und *trans,trans*-1-t-Butyl-1,4-hexadien (*trans*-**25a**). Die Diene **26a** und **27a**, die auf eine β -Orientierung des Alkylsubstituenten bei der Bildung metallorganischer Vorläufer schliessen lassen, werden nicht gefunden. Einen deutlich grösseren Anteil am Produktgemisch machen jedoch die drei aus der Verknüpfung zweier Acetylenmoleküle zu Zirconacyclopentadienen prinzipiell möglichen Alkyl-substituierten Butadiene aus. Das 1,3-Di-t-Butylbutadien **29a** wird als überwiegendes Hauptprodukt gebildet (Tabelle 2).

Ein sehr ähnliches Gemisch organischer Hydrolyseprodukte wird aus der Reaktion von **12** mit **1b** erhalten. Hauptkomponente der Hexadienfraktion ist jetzt das *trans,trans*-1-Trimethylsilyl-1,4-hexadien **25b**. Im Gegensatz zur Reaktion von **1a** tritt hier ausserdem mit dem *trans*-2-Trimethylsilyl-1,4-hexadien (*trans*-**27b**) ein Produkt mit entgegengesetzter Orientierung des Substituenten des Alkins auf. Die Verteilung der Bis(trimethylsilyl)butadien-Isomeren **28b**–**30b** ist hier ähnlich wie die der Dialkylbutadiene aus der Reaktion von **12** mit **1a** (Tabelle 2), als Hauptprodukt

TABELLE 2

RELATIVE ANTEILE VON α - UND β -SUBSTITUIERTEN METALLACYCLEN AUS REAKTIONEN DER EDUKTE **12**, **17** UND **22** MIT DEN ACETYLENEN **1a**–**1c**

a	b	R								
		(CH ₃) ₃ C-(1a)			(CH ₃) ₃ Si-(1b)			C ₆ H ₅ -(1c)		
		12	17	22	12	17	22	12	17	22
α	30	3	23		9 ^c	16 ^c		46 ^c	88 ^c	
	29	85	77		91	84		50	7	
β	28	12 ^c	– ^c		–	–		4	5	
α	24, 25	100			73 ^c			82 ^c		
β	26, 27	– ^c			27			18		
α	31, 33			100			100 ^c			96 ^c
β	32, 34			– ^c			–			4

^a Orientierung der Substituenten im Metallacyclus. ^b Organische Hydrolyseprodukte. ^c Erwartetes Hauptprodukt bei dominierender Kontrolle der Reaktion nach [3].

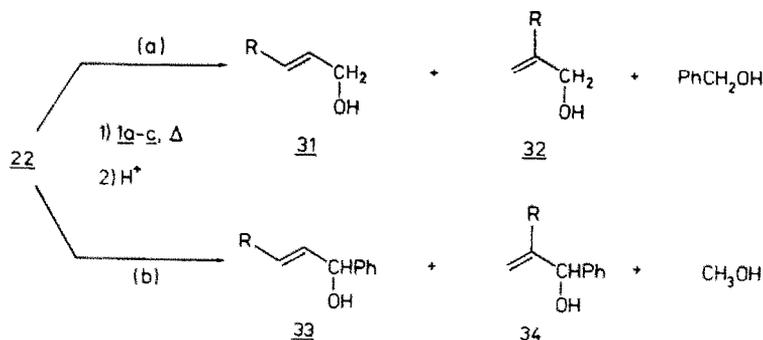
der Fraktion konjugierter Diene wird beim Einsatz von **1b** bevorzugt 1,3-Bis(trimethylsilyl)butadien **29b** gebildet.

Dagegen findet man bei der Umsetzung von **12** mit Phenylacetylen (**1c**) eine deutlich verschiedene Verteilung dieser Isomeren: das 1,4-Diphenylbutadien **30c** tritt nicht wie bei den vorhergehenden Beispielen als eine Nebenkomponente dieser Produktfraktion auf, sondern wird in vergleichbarer Menge wie das sonst bevorzugte 1,3-substituierte Butadien **29** erhalten. Die Verteilung der Hexadien-Isomeren ist bei Einsatz von **1c** ähnlich der aus **1b** erhaltenen (Tabelle 2); ausser den Verbindungen *trans,trans*-1-Phenyl-1,4-hexadien **25c** und *trans*-2-Phenyl-1,4-hexadien (*trans*-**27c**) kann hier zusätzlich die Bildung einer geringen Menge *cis*-2-Phenyl-1,4-hexadien (*cis*-**27c**) erkannt werden.

Aus der Verknüpfungsreaktion zweier Acetylene **1a** bzw. **1b** an photochemisch aus **17** generiertem Zirconocen (Schema 2, 4, Weg (c)) wird nach der Hydrolyse eine im Prinzip sehr ähnliche Produktverteilung konjugierter Diene erhalten wie bei den entsprechenden thermischen Reaktionen (Schema 2, 4, Weg (b)) ausgehend von **12**. Auch hier dominiert die Bildung der 1,3-disubstituierten Butadiene **29a** und **29b**, wengleich in beiden Fällen eine im Vergleich geringfügig höhere Ausbeute des Isomeren **30a** und **30b** erhalten wird. Eine drastische Veränderung des Produktverhältnisses bewirkt dagegen die Verwendung von Phenylacetylen. Während die thermische Reaktion von **12** mit **1c** vergleichbare Konzentrationen von **29c** und **30c** ergibt, wird bei photochemisch initiierte Reaktion die deutlich bevorzugte Bildung von 1,4-Diphenylbutadien **30c** beobachtet (Tabelle 2).

Im Gegensatz zur Umsetzung mit Tolan (siehe oben) findet bei der Reaktion des zweikernigen (η^2 -Aldehyd)zirconocen-Komplexes **22** mit den Acetylenen **1a** und **1b** ausschliesslich die C-C-Verknüpfung an der (η^2 -Benzaldehyd)zirconocen-Einheit (Schema 3, Weg (b)) statt (Tabelle 1). In beiden Fällen scheint α -Orientierung des Substituenten im metallorganischen Reaktionsprodukt vorzuherrschen. Als organisches Hydrolyseprodukt werden **33a** und **33b** beobachtet (Schema 5). Die isomeren substituierten Allylalkohole **34a** und **34b** werden nicht gefunden (Tabelle 2). Ein entsprechendes Ergebnis liefert die Thermolyse von **22** mit Phenylacetylen, **33c** stellt mit $\geq 95\%$ den Hauptanteil der gefundenen Allylalkohole. In geringer Ausbeute werden hier jedoch die Produkte der Reaktion des Alkins **1c** mit der (η^2 -Formaldehyd)zirconocen-Gruppierung, *trans*-3-Phenylpropenol **31c** und 2-Phenylpropenol **32c**, gefunden (Tabelle 1 und 2).

SCHEMA 5



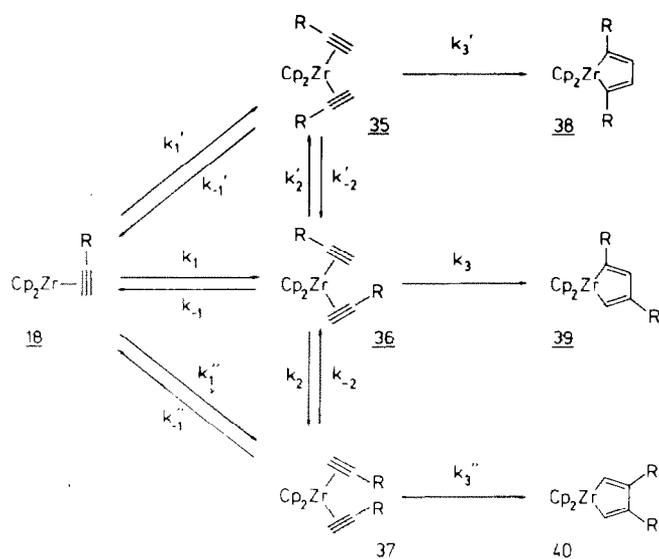
Schlussfolgerungen

Der Voraussage entsprechend werden bei der Reaktion von **12** wie auch von **22** mit den Alkinen **1** ausschliesslich Produkte erhalten, die sich von Metallacyclen mit der Stellung der Vinylgruppe aus dem Butadien bzw. dem Sauerstoff des Aldehydliganden in α -Position zum Zirconiumatom ableiten [3]. Im Gegensatz dazu folgt die beobachtete Orientierung des substituierten Alkins nicht dieser Vorhersage. Unabhängig von ihren elektronischen Eigenschaften bevorzugen die Substituenten der Alkine **1a–1c** bei der Bildung dieser Metallacyclen ebenfalls die dem Metall benachbarte Position. Die erwartete Umkehr der bevorzugten Regioisomeren beim Wechsel von **1b**, **1c** zu **1a** findet bei der Reaktion dieser Zirconocenkomplexe nicht statt.

Es ist zu bezweifeln, dass dieses überraschende Ergebnis durch einen grundsätzlich veränderten Reaktionsmechanismus der Cyclisierungsreaktion hervorgerufen wird. Obwohl aus dem vorliegenden experimentellen Material nicht mit letzter Sicherheit auszuschliessen, ist ein mehrstufiger Verlauf der Cyclisierungsreaktion [11] im Hinblick auf die prinzipiell gleichsinnige Orientierung der in ihrer Fähigkeit zur Stabilisierung von ionischen und radikalischen Zwischenstufen so unterschiedlichen Substituenten wenig wahrscheinlich. Die bevorzugte Nachbarschaft der Substituenten zu der sperrigen Cp_2Zr -Gruppierung [16] deutet andererseits auch nicht auf eine dominierende sterische Kontrolle bei der Bildung der organometallischen Endprodukte. Am Beispiel des kinetischen Schemas der Reaktion von **18** mit **1a–1c** (Schema 6) wird ersichtlich, dass eine rasche Gleichgewichtseinstellung auf der Stufe der Bis(acetylen)zirconocen-Komplexe $35 \rightleftharpoons 36 \rightleftharpoons 37$ eine unabdingbare Voraussetzung für die Wirksamkeit des vermuteten Substituenteneffektes bei der konkurrierenden Bildung der metallacyclischen Regioisomeren **38–40** darstellt. Ist dies nicht der Fall, so konserviert die nachfolgende schnelle Cyclisierungsreaktion lediglich die stereochemischen Eigenschaften dieser Intermediärprodukte, stellt also ein Abbild der möglichen Additionsverbindungen von **1a–1c** an die verwendeten Edukte (hier: **18**, ebenso gilt dies für **13** und **22**) dar. Wir nehmen an, dass eine solche Situation bei den hier untersuchten Zirconocensystemen vorliegt, dass hier die Äquilibrierung auf der Stufe der π -Komplexe zwar nicht vollkommen unterbunden ist, jedoch nicht in hinreichendem Masse mit der günstigen Ringschlussreaktion konkurrieren kann.

Diese Interpretation wird durch die Beobachtung einer deutlichen Abhängigkeit des Isomerenverhältnisses der Verknüpfungsprodukte von zwei Molekülen Phenylacetylen an der Zirconocen-Einheit von den Reaktionsbedingungen gestützt. Während bei der thermisch induzierten Reaktion ausgehend von **12** geringfügig bevorzugt das statistisch begünstigte Produkt **39** erhalten wird, entsteht bei der photochemisch induzierten Umsetzung ausgehend von **17** dominierend **38**. Wir vermuten, dass bei diesem Beispiel die sonst langsame thermische Isomerisierung auf der Stufe der Bis(acetylen)zirconocen-Komplexe durch eine schnelle Photoreaktion (k_{-1} oder $k_2, k_{-2} \gg k_3$, Schema 6) umgangen wird. Die Verschiebung des Produktverhältnisses unter diesen Bedingungen zum vorhergesagten Hauptprodukt kann als Indiz interpretiert werden, dass die aufgestellten Regeln für die Orientierung von Substituenten bei der Cyclisierungsreaktion von Bis(olefin)metall-Komplexen zu Metallacyclopentanen [3] im Prinzip auch bei den hier untersuchten Komplexen eines Metalls der IV. Nebengruppe gültig sind.

SCHEMA 6



Experimentelles

Reaktionen mit organometallischen Verbindungen wurden in einer Argon-Atmosphäre unter Verwendung absolutierter Lösungsmittel durchgeführt. Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Metallkomplexe (*s-trans*- η^4 -Butadien)zirconocen (**12**) [6], Diphenylzirconocen (**17**) [9] und der zweikernige (μ -Aldehyd)zirconocen-Komplex **22** [12] sowie die verwendeten Acetylene [17] wurden nach bekannten Methoden synthetisiert. Die Ausbeute an den organischen Hydrolyseprodukten war bei allen Versuchen > 80%. Die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung dieser Gemische erfolgte durch eine gaschromatographische Analyse (Hewlett-Packard 5750 G Research Chromatograph mit Perkin-Elmer M-2 Calculating Integrator, SE 30, 10% auf Chromosorb P, 2 m, 60 ml He/min). Anschliessend wurden die Bestandteile der Mischung isoliert (Präparative säulenchromatographische Trennungen an aufgeschütteten Kieselgelsäulen, Kieselgel 60, 0.063–0.2 mm; Präparative Gaschromatographie: Varian Aerograph 90 P, SE 30, 15% auf Kieselgur, 2 m, 100 ml He/min) und spektroskopisch identifiziert (Bruker WP-80 FT NMR-Spektrometer; Perkin-Elmer Infrarot-Gitterspektrometer 681; Varian CH-5 MAT Massenspektrometer).

Umsetzung des (*s-trans*- η^4 -Butadien)zirconocens **12** mit *t*-Butylacetylen **1a**

1.2 g (4.4 mmol) **12** in 40 ml Toluol werden mit 0.5 g (6.1 mmol) **1a** versetzt und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillation des Lösungsmittels im Vakuum fügt man 5 ml Ether, 0.5 g Kieselgel und 10 Tropfen gesättigte wässrige Ammoniumchloridlösung zum Rückstand. Nach zehnmütigem Rühren wird über eine kurze Säule (10 cm) mit 150 ml Hexan/Ether (10/1) filtriert. Nach Abdestillation der Lösungsmittel nimmt man den Rückstand in 2 ml Ether auf. Durch präparative Gaschromatographie wurden fünf Reaktionsprodukte isoliert (SE

30, 80°C, Retentionszeiten in min; rel. Anteil): **30a** (7.4; 2%), **29a** (5.7; 65%), **28a** (3.5; 9%), *trans*-**25a** (3.3; 13%), **24a** (2.9; 11%). Die Verbindungen **30a** und **28a** wurden durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert [18].

*1,3-Di-*t*-butylbutadien* **29a**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1.06, 1.09 (s, je 9 H, *t*-Butyl), 4.72, 4.95 (AB, $^2J(\text{HH})$ 1.8 Hz, 2H), 5.89, 6.00 (AB, $^3J(\text{HH})$ 15.5 Hz, 2H). IR (CDCl_3 , komp.): ν 3100, 3035, 2970, 2910, 2880, 1650, 1620, 1480, 1470, 1390, 1368, 1320, 1265, 1205, 1160, 1030, 980 cm^{-1} . MS: $m/e = 166$ (M^+). 57.

*trans-trans-1-*t*-Butyl-1,4-hexadien* **25a**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1.00 (s, 9H, *t*-Butyl), 1.67 (m, 3H, CH_3), 2.70 (m, 2H, CH_2), 5.11–5.65 (m, 4H, olefin.). IR (CDCl_3 , komp.): ν 3030, 2975, 2910, 2875, 1635, 1605, 1480–1430, 1365, 1265, 1205, 1155, 1105, 1085, 1020, 978 cm^{-1} .

*trans-1-*t*-Butyl-1,5-hexadien* **24a**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1.00 (s, 9H, *t*-Butyl), 2.10 (m, 4H, CH_2), 4.85–5.15 und 5.58–6.10 (ABX, 3H, vinyl), 5.28–5.49 (m, 2H, olefin.). IR (CDCl_3 , komp.): ν 3090, 3030, 2975, 2940, 2915, 2875, 1645, 1590, 1450, 1420, 1365, 1265, 1255, 1100, 1015, 995, 980, 850, 810, 795 cm^{-1} .

Reaktion von **12** mit Trimethylsilylacetylen

Sowohl die Umsetzung von **12** mit **1b** wie auch die Aufarbeitung der Produkte erfolgte wie vorstehend beschrieben. Es wurden erhalten (SE 30, 85°C): **30b** (13.1; 3%), **29b** (8.3; 32%), *trans*-**25b** (4.2; 44%), *trans*-**27b** (3.6; 16%). Als ein weiteres Produkt, das auf einem nicht verwandten Reaktionsweg gebildet wird, wurde das substituierte Acetylen **41b** (6.9; 5%) erhalten. Die Menge an **30b** erwies sich als zu gering für eine sichere spektroskopische Identifizierung. Die versuchsweise Zuordnung dieses Nebenproduktes basiert daher lediglich auf einem ähnlichen gaschromatographischen Verhalten wie **30a** und **30c**.

1,3-Bis(trimethylsilyl)butadien **29b**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 0.09, 0.17 (s, je 9H, Trimethylsilyl), 5.49, 5.78 (AB, $^2J(\text{HH})$ 3.3 Hz, 2H), 5.89, 6.62 (AB, $^3J(\text{HH})$ 19.3 Hz, 2H). IR (CDCl_3 , komp.): ν 3070, 2970, 2905, 1940, 1680, 1592, 1570, 1410, 1315, 1265, 1255, 1192, 1160, 995, 970, 880–830 cm^{-1} . MS: $m/e = 198$ (M^+), 183, 110, 73.

trans,trans-1-Trimethylsilyl-1,4-hexadien **25b**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 0.06 (s, 9H, Trimethylsilyl), 1.70 (m, 3H, CH_3), 2.80 (m, 2H, CH_2), 5.47 (m, 2H), 5.66, 6.03 (m, 2H). IR (CDCl_3 , komp.) ν 3030, 2965, 2925, 2900, 2860, 1620, 1455, 1440, 1430, 1380, 1315, 1265, 1255, 1205, 1020, 995, 975, 950, 870–835 cm^{-1} . MS: m/e 154 (M^+), 73.

trans-2-Trimethylsilyl-1,4-hexadien **27b**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 0.10 (s, 9H, Trimethylsilyl), 1.69 (m, 3H, CH_3), 2.83 (m, 2H, CH_2), 5.30–5.62 (m, 4H). IR (CDCl_3 , komp.): ν 3060, 3025, 2970, 2920, 2900, 1620, 1605, 1455, 1440, 1430, 1410, 1265, 1255, 1100, 1068, 1018, 978, 950, 845 cm^{-1} . MS: $m/e = 154$ (M^+), 73.

2,4-Bis(trimethylsilyl)-1-buten-3-in **41b**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 0.17, 0.20 (s, je 9H, Trimethylsilyl), 5.72, 6.13 (AB, $^2J(\text{HH})$ 3.6 Hz, 2H). IR (CDCl_3 , komp.): ν 3080, 2970, 2905, 2860, 2125, 1608, 1570, 1450, 1410, 1265, 1255, 1105, 1015, 975, 850 cm^{-1} .

Reaktion von **12** mit Phenylacetylen

Die Umsetzung von **12** mit **1c** wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Es wurden folgende Produkte erhalten (SE 30, 200°C): **30c** (12.4; 11%), **29c** (6.2; 12%), **28c** (3.6; 1%), *trans*-**25c** (1.4; 62%), **27c** (1.0; 14%). Die Zuordnung von **30c** und **28c**

erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material [19]. Das analytische Gaschromatogramm (SE 30, 130°C) zeigt, dass **27c** aus zwei Verbindungen im Verhältnis 10/3 besteht. Wir vermuten, dass neben dem identifizierten *trans*-**27c** das spektroskopisch sehr ähnliche *cis*-**27c** als Nebenprodukt gebildet wird.

1,3-Diphenyl-butadien 29c: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 5.24, 5.41 (AB, $^2J(\text{HH})$ 2.1 Hz, 2H), 6.00, 6.10 (AB, $^3J(\text{HH})$ 16.6 Hz, 2H), 7.10–7.50 (m, 10H, Ph).

trans,trans-1-Phenyl-1,4-hexadien 25c: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1.69 (m, 3H, CH_3), 2.88 (m, 2H, CH_2), 5.51 (m, 2H), 6.17, 6.39 (m, 2H), 7.10–7.45 (m, 5H, Ph). IR (CDCl_3 , komp.): ν 3090, 3070, 3035, 2975, 2940, 2920, 2890, 1655, 1600, 1580, 1500, 1455, 1442, 1430, 1260, 1075, 1030, 970 cm^{-1} . MS: $m/e = 158$ (M^+), 143, 77.

trans-2-Phenyl-1,4-hexadien 27c: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1.67 (m, 3H, CH_3), 3.17 (m, 2H, CH_2), 5.07, 5.35 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.53 (m, 2H), 7.17–7.53 (m, 5H, Ph). IR (CDCl_3 , komp.): ν 3100, 3070, 3040, 2980, 2930, 2900, 1630, 1615, 1605, 1580, 1500, 1450, 1445, 1435, 1030, 975, 945 cm^{-1} .

Photolyse von Diphenylzirconocen (**17**) in Gegenwart der Alkine **1a–1c**

Eine Lösung von 0.10 g (0.27 mmol) **17** in 0.6 ml Benzol- d_6 wird mit zwei Moläquivalenten des Alkins **1a**, **1b** oder **1c** versetzt und in einem NMR-Röhrchen bei 10°C bis zum Erreichen eines etwa 30%igen Umsatzes belichtet (HPK 125, Pyrex-Filter, Kontrolle des Umsatzes durch $^1\text{H NMR}$). Man hydrolysiert anschließend (NH_4Cl -Lösung) und filtriert durch eine kleine Kieselgelsäule (3 × 0.4 cm) mit 3 ml Hexan/Ether (10/1). Das Gemisch substituierter Butadiene wurde gaschromatographisch analysiert, die Identifizierung der Verbindungen **28–30** erfolgte gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischem Material (siehe oben) (Retentionszeiten (min), SE 30, 90°C: **28a**, 3.5; **29a**, 5.7; **30a**, 7.4; **29b**, 8.3; **30b**, 13.1; SE 30, 200°C: **28c**, 3.6; **29c**, 6.2; **30c**, 12.4).

Reaktion von **22** mit *t*-Butylacetylen (**1a**)

0.9 g (1.6 mmol) **22** werden in 30 ml Toluol gelöst, mit 1 Moläquivalent **1a** versetzt und in einer abgeschmolzenen Pyrexampulle für 16 h bei 120°C thermolysiert. Anschliessend wird hydrolysiert. Nach Chromatographie an Kieselgel (Säule: 70 × 1.5 cm) mit 400 ml Hexan/Ether (2/1) isoliert man neben Benzylalkohol sowie einem nicht näher identifizierten Thermolyseprodukt (ca. 20%) von **22** als einziges organisches Reaktionsprodukt das *trans*-1-Phenyl-3-*t*-butylpropenol **33a**. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1.02 (s, 9H, CH_3), 1.85 (d, 1H, $^3J(\text{HH})$ 2.7 Hz, OH), 5.15 (dd, 1H, benzyl.), 5.59, 5.81 (AB, 2H, $^3J(\text{HH})$ 15.3 Hz), 7.34 (br.s, 5H, Ph). IR (Film): ν 3380, 3060, 3030, 2970, 2905, 2870, 1620, 1600, 1500, 1455, 1265, 1095, 1030, 1010, 980, 860, 800, 760, 700 cm^{-1} . MS: $m/e = 190$ (M^+), 173, 133, 77.

Reaktion von **22** mit Trimethylsilylacetylen (**1b**)

Die Umsetzung von **22** mit **1b** wird analog zur Reaktion mit **1a** durchgeführt. Nach Hydrolyse und chromatographischer Trennung erhält man *trans*-1-Phenyl-3-trimethylsilylpropenol **33b**. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 0.10 (s, 9H, CH_3), 2.01 (d, 1H, $^3J(\text{HH})$ 3.6 Hz, OH), 5.20 (m, 1H, benzyl.); 6.02, 6.23 (AB, 2H, $^3J(\text{HH})$ 18.8 Hz), 7.37 (br.s, 5H, Ph). IR (CDCl_3 , komp.): ν 3610, 3450, 3075, 3040, 2965, 2900, 1620, 1605, 1500, 1460, 1265, 1255, 1210, 1180, 1070, 995, 870, 845 cm^{-1} . MS: $m/e = 206$ (M^+), 191, 189, 73.

Reaktion von **22** mit Phenylacetylen (**1c**)

Die Umsetzung von **22** mit **1c** erfolgt wie vorstehend beschrieben. Die chromatographische Trennung an Kieselgel liefert neben Benzylalkohol drei Reaktionsprodukte: *trans*-1,3-Diphenylpropenol **33c** (ca. 85%), ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) 2.20 (s, 1H, OH), 5.36 (d, 1H, ³J(HH) 6.6 Hz, benzyl.), 6.38, 6.68 (AB, 2H, ³J(HH) 15.9 Hz), 7.15–7.52 (m, 10H, Ph), IR (Film): ν 3560, 3390, 3065, 3035, 2970, 1605, 1580, 1498, 1450, 1070, 1020, 970, 750 cm⁻¹, MS: *m/e* = 210 (*M*⁺); 2-Phenylpropenol **32c** (ca. 3%), ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) 1.85 (s, 1H, OH), 4.53 (m, 2H, CH₂), 5.34, 5.47 (m, 2H, =CH₂), 7.19–7.51 (m, 5H, Ph), IR (Film): ν 3350, 3060, 2970, 1500, 1455, 1265, 1085, 1025, 900, 800, 700 cm⁻¹; *trans*-3-Phenylpropenol **31c** (ca. 1%), ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) 1.80 (s, 1H, OH), 4.32 (d, 2H, CH₂), 6.37, 6.63 (AB, 2H, ³J(HH) 16.5 Hz), 7.22–7.60 (m, 5H, Ph), IR (Film): ν 3060, 3030, 2970, 2920, 1600, 1497, 1450, 1415, 1265, 1100, 1020, 865, 860, 750 cm⁻¹.

Literatur

- 1 J.X. McDermott, M.E. Wilson und G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6529; R.H. Grubbs, A. Miyashita, M. Liu und P. Burk, *ibid.*, 100 (1978) 2418; R.H. Grubbs und A. Miyashita, *ibid.*, 100 (1978) 1300; K.P.C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.*, 10 (1977) 1; H. Bönemann, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 517; J.D. Fellmann, R.R. Schrock und G.A. Rupprecht, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5752.
- 2 S.J. McLain, J. Sancho und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4558; 102 (1980) 5610.
- 3 A. Stockis und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2952.
- 4 F.-W. Grevels, U. Feldhoff, J. Leitich und C. Krüger, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) 79.
- 5 M. Green, B. Lewis, J.J. Daly und F. Sanz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1118; M.M. Hunt, R.D.W. Kemmitt, D.R. Russell und P.A. Tucker, *ibid.*, (1979) 287; siehe auch: J. Browning, M. Green und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., A* (1971) 453.
- 6 G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich und C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6344.
- 7 K. Engel und G. Erker, unveröffentlicht.
- 8 G.P. Pez und J.N. Armor, *Adv. Organomet. Chem.*, 19 (1981) 1.
- 9 G. Erker, *J. Organometal. Chem.*, 134 (1977) 189.
- 10 H. Alt und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5936; J.L. Atwood, W.E. Hunter, H. Alt und M.D. Rausch, *ibid.*, 98 (1976) 2454.
- 11 F. Rosenfeldt und G. Erker, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 1637, 22 (1981) 1379; *J. Organometal. Chem.*, 224 (1982) 29, *Tetrahedron*, 38 (1982) 1285.
- 12 K. Kropp, Dissertation, Bochum 1981; K. Kropp und G. Erker, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2437.
- 13 K. Kropp, U. Skibbe, G. Erker und C. Krüger, Manuskript in Vorbereitung.
- 14 J.L. Petersen und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6416, 6422; J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1729.
- 15 H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Nagasuna, K. Mashima und A. Nakamura, *Chem. Lett.*, (1981) 719.
- 16 J. Jefferey, M.F. Lappert, N. Tuyet Luong-Thi, J.L. Atwood und E.W. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 1081; F.R. Jordan, E. Tsang und J.R. Norton, *J. Organometal. Chem.*, 149 (1978) C53.
- 17 W.H. Puterbaugh und M.S. Newman, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1611; Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, Band 5/2a (1970) 391.
- 18 G. Zweifel und R.L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6678; H.J. Backer, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas* 58 (1939) 647.
- 19 K. Alder und J. Haydn, *Liebigs Ann.*, 570 (1950) 201.