

## ADDITIONEN VON VINYL- UND ALLYL-TITAN-BINDUNGEN AN ETHYLEN

HERBERT LEHMKUHL\*, EDO JANSSEN und RENATE SCHWICKARDI

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr  
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 6. Juli 1983)

### Summary

Reaction of  $Cp_2TiCl$  (1) with the alkylmagnesium halides **2a-2d**, **2g** (alkyl = Me, Et, Pr, iso-Pr, hexyl) and ethylene give bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -1-methylallyl)titanium (3). Mechanistic investigations indicate that hydrogen transfer from ethylene either to the initially formed  $Cp_2$ alkyltitanium or to  $Cp_2$ ethyltitanium, formed by  $\beta$ H-elimination to  $Cp_2$ titaniumhydride and addition to ethylene, leads to liberation of alkane or alkene and ethane and formation of  $Cp_2$ vinyltitanium F as an intermediate. Insertion of ethylene (even below 0°C) into the vinyl-titanium bond of F leads to  $Cp_2$ 3-butenyltitanium, which isomerizes to 3. Reaction of 3 at ca. 80°C with ethylene in toluene occurs in part with hydrogen transfer to give the butene isomers **4**, **5** and F and in part with addition of the allyl-titanium bond to ethylene to give the 2,4-hexadiene isomers **6a-6c** by  $\beta$ H-elimination. The compounds **6a-6c** are also formed in the catalytic codimerization of butadiene with ethylene in the presence of 3. This reaction has a regioselectivity of > 99%.

### Zusammenfassung

Durch Umsetzung von  $Cp_2TiCl$  (1) mit den Alkylmagnesiumhalogeniden **2a-2d**, **2g** (Alkyl = Me, Et, Pr, iso-Pr, Hexyl) und Ethylen wird in 25-60% Ausbeute Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -1-methylallyl)titan (3) erhalten. Aus Untersuchungen zum Mechanismus folgt, dass durch Wasserstoffübertragung von Ethylen entweder auf das primär gebildete  $Cp_2$  Alkyltitan oder auf über  $\beta$ H-Eliminierung und Ethylenaddition an  $Cp_2$ Titanhydrid gebildetes  $Cp_2$ Ethyltitan Alkan bzw. Alken und Ethan sowie eine  $Cp_2$ Vinyltitan-Zwischenstufe F entstehen. Insertion von Ethylen in die Vinyl-Titan-Bindung von F führt bereits unterhalb 0°C zum  $Cp_2$ (3-Butenyl)titan, welches zu 3 isomerisiert. Bei ca. 80°C reagiert 3 in Toluol mit Ethylen teilweise unter Wasserstoffübertragung zu den Butenen **4**, **5** und zu F, teilweise durch Addition der Allyl-Titan-Bindung an Ethylen bei anschließender  $\beta$ H-Eliminierung zu den 2,4-Hexadienen **6a-6c**. Letztere werden auch in einer katalytischen Reaktion

mittels **3** durch Codimerisation von Butadien mit Ethylen mit > 99% Regioselektivität erhalten.

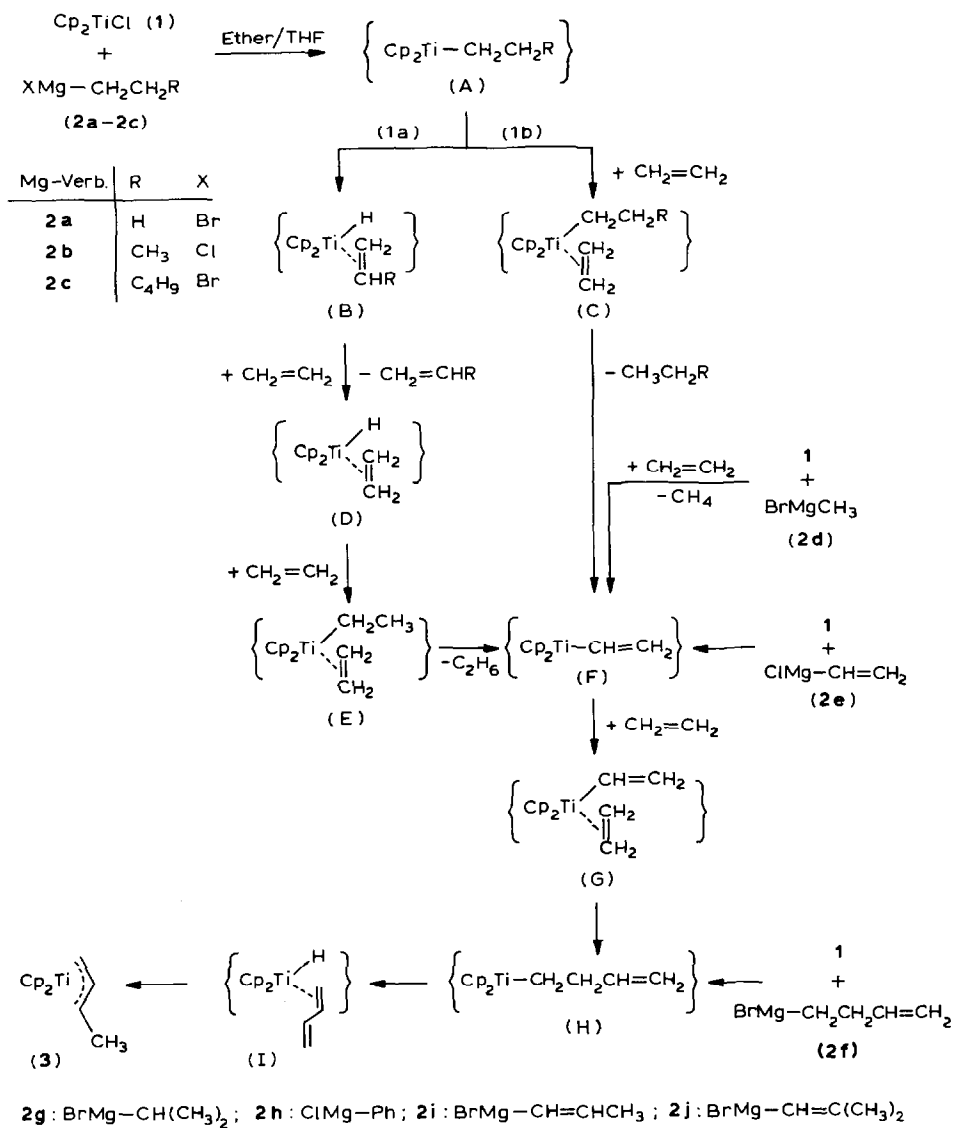
Für Elementarschritte der Oligo- bzw. Polymerisation von Alkenen mit Alkylmetall-Verbindungen werden hauptsächlich drei Mechanismen diskutiert: 1. Durch wiederholte Addition der Alkylübergangsmetall-Bindung an die C=C-Bindung des Alkens erfolgt ein stufenweise verlaufender Aufbau der Alkylkette am Metall [1]. 2. Green et al. [2] diskutieren einen alternativen Mechanismus, bei dem Alkyl- und Alkylden-metallhydrid sowie durch dessen Reaktion mit Alken Hydridometallacyclobutan und 3-Alkenylmetall als Zwischenstufen durchlaufen werden. 3. Schrock et al. [3] formulieren einen dritten Reaktionsweg, bei dem durch oxidative Addition zweier komplexierter Ethylenmoleküle an einem Butylmetall-Komplex ein Butylmetallacyclopentan entsteht.  $\beta$ H-Übertragung vom Butylrest auf den Metallafünfring ergibt dann 1-Buten und Butylmetall.

Wir haben jetzt eine weitere Möglichkeit festgestellt, nach der eine organometallkatalysierte Dimerisation von Alkenen erfolgen kann.

### Bildung von Vinyl-Titan-Bindungen und deren Addition an Ethylen

Bei Untersuchungen [4] über die Wechselwirkung zwischen metallorganisch gebundenem Titan und C=C-Bindungen haben wir versucht, einen  $\eta^2$ -Ethylenkomplex **G** des  $\text{Cp}_2$ Vinyltitans (**F**), s. Schema 1, durch Umsetzung von Vinylmagnesiumchlorid mit Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(III)chlorid (**1**) in Gegenwart überschüssigen Ethylens darzustellen. Stattdessen erhielten wir jedoch in ca. 43% Ausbeute Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -1-methylallyl)titan (**3**). Man kann daraus schliessen, dass die primär gebildete Vinyl-Titan-Bindung sich bereits unter den Reaktionsbedingungen (0°C, THF/Ether-Mischungen) an die C=C-Bindung des Ethylens zum ebenfalls nicht isolierbaren  $\text{Cp}_2$ (3-Butenyl)titan (**H**) addiert. **H**, das auch bei der Umsetzung von **1** mit 3-Butenylmagnesiumbromid (**2f**) als Zwischenstufe durchlaufen werden sollte, isomerisiert rasch zu **3** [5].

Überraschend erhielten wir auch bei der Reaktion der Alkylmagnesiumhalogenide **2a–2c**, von Methylmagnesiumbromid (**2d**) oder Isopropylmagnesiumbromid (**2g**) mit **1** und Ethylen als einziges isolierbares titanorganisches Reaktionsprodukt ebenfalls **3**. Neben **3** entstehen beispielsweise beim Einsatz der n-Hexylmagnesiumverbindung **2c** n-Hexan (35%, bezogen auf eingesetztes **2c**), ein Gemisch der isomeren Hexene (48%, bezogen auf **2c**) sowie Ethan (79%, bezogen auf die gebildeten Hexene). Wir interpretieren die Bildung von **3** folgendermassen: Bei der Reaktion von **2c** mit **1** entsteht primär die koordinativ ungesättigte Hexyltitanverbindung **A**, die dann entweder unter Ti- $\beta$ H-Eliminierung, Verdrängung des Hexens durch Ethylen und Titanhydrid-Addition an Ethylen über **B** und **D** zu **E** oder durch Komplexierung mit Ethylen zu **C** reagiert. **E** bzw. **C** bilden dann unter Wasserstoffübertragung von Ethylen auf den an Ti gebundenen Alkylrest und Abspaltung von Ethan bzw. Hexan die Vinyltitan-Zwischenstufe **F**. Für die Organomagnesiumverbindungen **2a** und **2b**, die  $\beta$ H-Atome im Alkylrest enthalten, kann ein grundsätzlich ähnliches Verhalten erwartet werden. Bei Einsatz von Organomagnesiumhalogeniden ohne  $\beta$ H-Atome im Alkylrest, z.B. bei **2d**, sollte der Reaktionsweg analog Gl. 1b, Schema 1, unter Alkanabspaltung zu **F** führen. Die durch Addition der Vinyl-Titan-Bindung an



SCHEMA 1

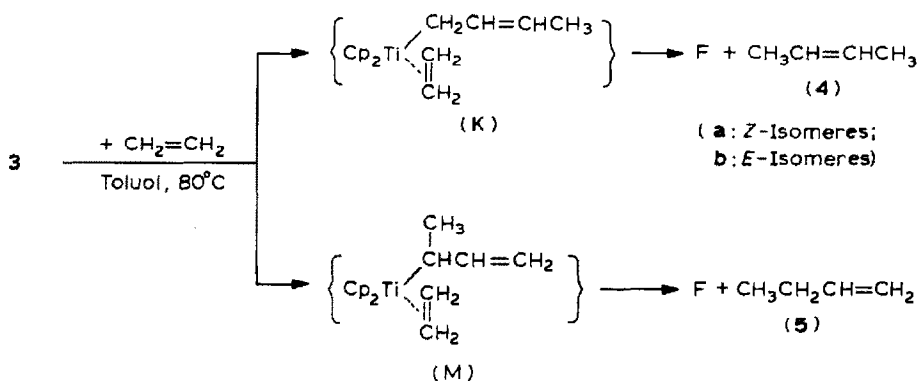
komplexiertes Ethylen in G entstehende (3-Butenyl)titan-Zwischenstufe H isomerisiert über  $\beta$ H-Eliminierung und inverse Titanhydrid-Addition an Butadien über I zu 3 [5].

Auffallend ist, dass die Umsetzungen von 1 mit 2a-2e und Ethylen in reinem Diethylether nicht zu 3 führen. Bei der Reaktion mit beispielsweise 2e wurde 1 zurückerhalten. Es genügt jedoch ein gewisser Zusatz an THF zum Diethylether von etwa 1/5 bis 1/10, um mit 2a-2e in 25-57% Ausb. 3 zu erhalten, s. Tab. 1. Die Ausbeuten lassen sich durch Erhöhung des THF-Anteils allein nicht steigern und sind weitgehend unabhängig von der Art des eingesetzten Alkylmagnesiumha-

logenids. Isopropylmagnesiumbromid (**2g**) verhält sich analog, mit Phenylmagnesiumchlorid (**2h**) oder den 1-Alkenylmagnesiumbromiden **2i** und **2j** konnte kein **3** erhalten werden.

### Reaktionen von Allyl-Titan-Bindungen mit Ethylen

Eine Reaktion der Allyltitanverbindung **3** mit Ethylen haben wir unter den Bedingungen ihrer Bildung aus **1**, **2** und Ethylen nicht beobachtet. Sie lässt sich jedoch ab ca. 50°C in Toluol erreichen und äussert sich durch die Bildung von Buten (48 h, 80°C, 20 bar Ethylen; ca. 4.5 Buten pro Ti) und von 2,4-Hexadien (ca. 1 Hexadien pro Ti). Die isomeren Butene **4a**, **4b** und **5** entstehen wahrscheinlich durch eine Wasserstoffübertragung von Ethylen auf den Methylallyl-Rest in den ( $\eta^1$ -Allyl)titan-Zwischenstufen **K** bzw. **M**, die hier, analog wie bei **C** in Schema 1, zu **4** und **5** sowie **F** führt, s. Schema 2. **F** kann dann mit Ethylen wieder **3** bilden. Zur Bildung von 2,4-Hexadien (**6**) muss Ethylen am unsubstituierten Ende in die



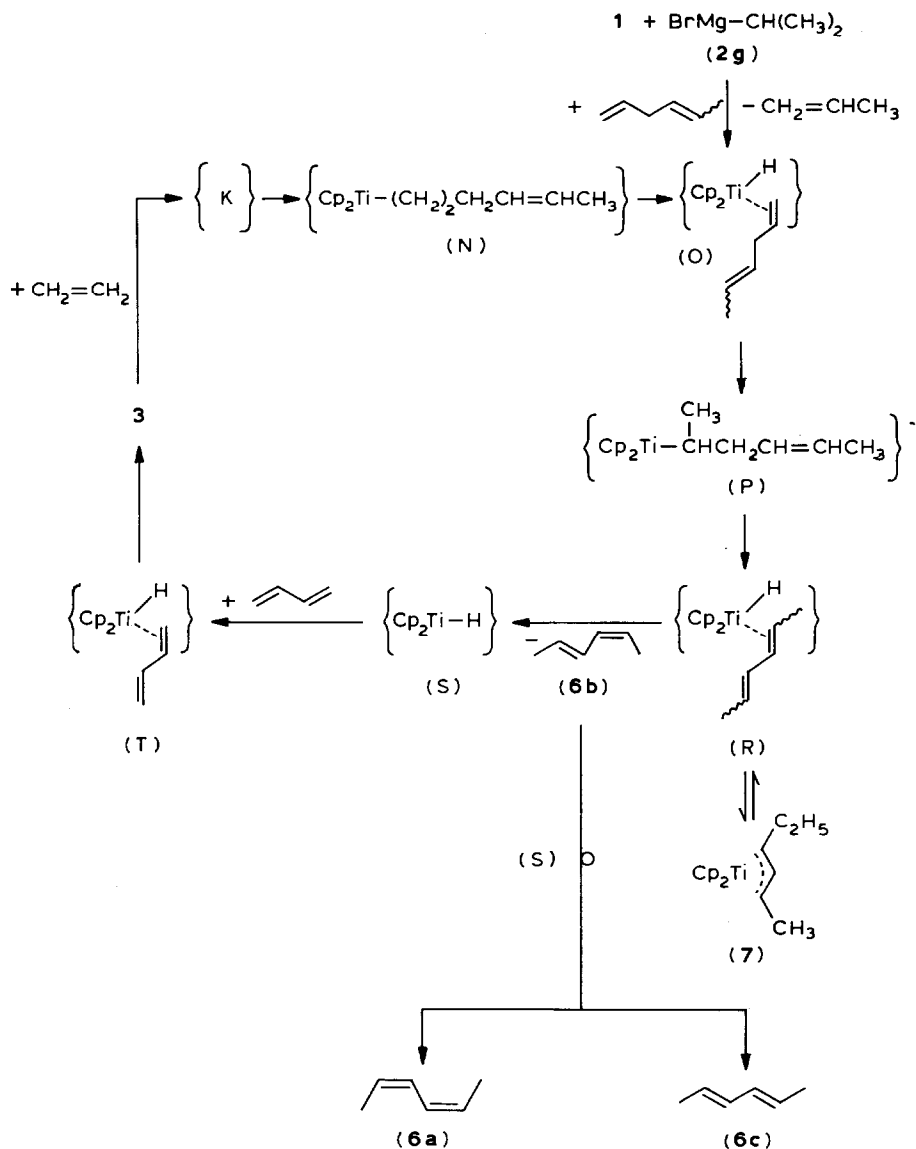
SCHEMA 2

Allyl-Titan-Bindung von **3** oder in die Ti-C-Bindung von **K** insertieren. Dabei entsteht **N** als nicht stabile Zwischenstufe, die über eine Folge von Ti- $\beta$ H-Eliminierungen und inverser Ti-H-Additionen an Hexadien über **O** bis **R** Cp<sub>2</sub>Titanhydrid (**S**) und 2,4-Hexadien (**6**) bildet, s. Schema 3.

Da bekannt ist [6–8], dass in situ aus **1** und **2g** unter Propenabspaltung erzeugtes **S** mit Butadien zu **3** reagiert, sollte über den in Schema 3 gezeigten Cyclus eine katalytische Codimerisation von Butadien und Ethylen zu **6** möglich sein.

### Katalytische Codimerisation von Butadien mit Ethylen zu 2,4-Hexadien (**6**)

Butadien und Ethylen codimerisieren tatsächlich bei Gegenwart von **3** (Molverhältnis 200/200/10) in Toluol oberhalb 50°C zu einem Gemisch der isomeren 2,4-Hexadiene **6a–6c**, s. Tab. 2. Bei 80°C erreicht man innerhalb von 190 h einen Umsatz von 35% und erhält überwiegend (82%) 2(Z), 4(E)-Hexadien (**6b**) neben den 2(Z), 4(Z)- und 2(E), 4(E)-Hexadienen **6a** und **6c**, die zu jeweils 8–9% entstehen, s. Tab. 2. Die bei der Umsetzung von **3** mit Ethylen beobachtete Bildung von Butenen wird offenbar so weitgehend unterdrückt, dass im Reaktionsgas keine



SCHEMA 3

Butene massenspektrometrisch nachweisbar sind. Eine Erhöhung der Katalysatormenge beschleunigt die Reaktion, während ein grösseres Ethylenangebot die Geschwindigkeit vermindert. Bei 100°C lassen sich Umsätze von 37% bereits innerhalb 40 h erzielen, das Verhältnis der isomeren 2,4-Hexadiene ändert sich zugunsten von **6c**. Eine Steigerung der Reaktionstemperatur auf 120 und 140°C verbessert die Umsätze nicht mehr, bewirkt jedoch eine weitere Verschiebung des Produktverhältnisses zugunsten von **6c**. Dieses Verhältnis ist beim Versuch bei 140°C (46 h) weitgehend thermodynamisch gesteuert, denn die katalytische Isomerisierung von 1,4-Hexadien mit **3** als Katalysator ergibt eine sehr ähnliche Verteilung

von **6a/6b/6c** von 6/38/56. Aus der Zwischenstufe P bildet sich über R offenbar bevorzugt **6b**, das dann über Gleichgewichte mit  $\text{Cp}_2$ Titanhydrid-Addition und Ti- $\beta$ H-Eliminierung zu **6c** isomerisiert. Bei 140°C entstehen auch schon  $\text{C}_8$ -Kohlenwasserstoffe, was wir auf eine Weiterreaktion von **7** mit Ethylen zurückführen.

Die maximal erreichbaren Umsätze von 34–37% beruhen nicht auf einer Desaktivierung des Katalysators, sondern offenbar auf Gleichgewichtseinstellungen zwischen **3** und **7** über die Zwischenstufen R–T, da nach Abdestillieren von **6** erhaltener Katalysator erneut mit Butadien und Ethylen **6** bildet. Die Umwandlung von **7** in **3** konnten wir auch direkt nachweisen: Erhitzt man **7** mit Butadien (Toluol; 3,5 h; 100°C), so erhält man **3** und **6a–6c** (84%). Einen weiteren Beweis für den in Schema 3 angenommenen Katalysezyklus erhielten wir dadurch, dass wir **7** durch Umsetzung von **1** mit **2g** und 1,4-Hexadien in 67% Ausbeute isolieren konnten.

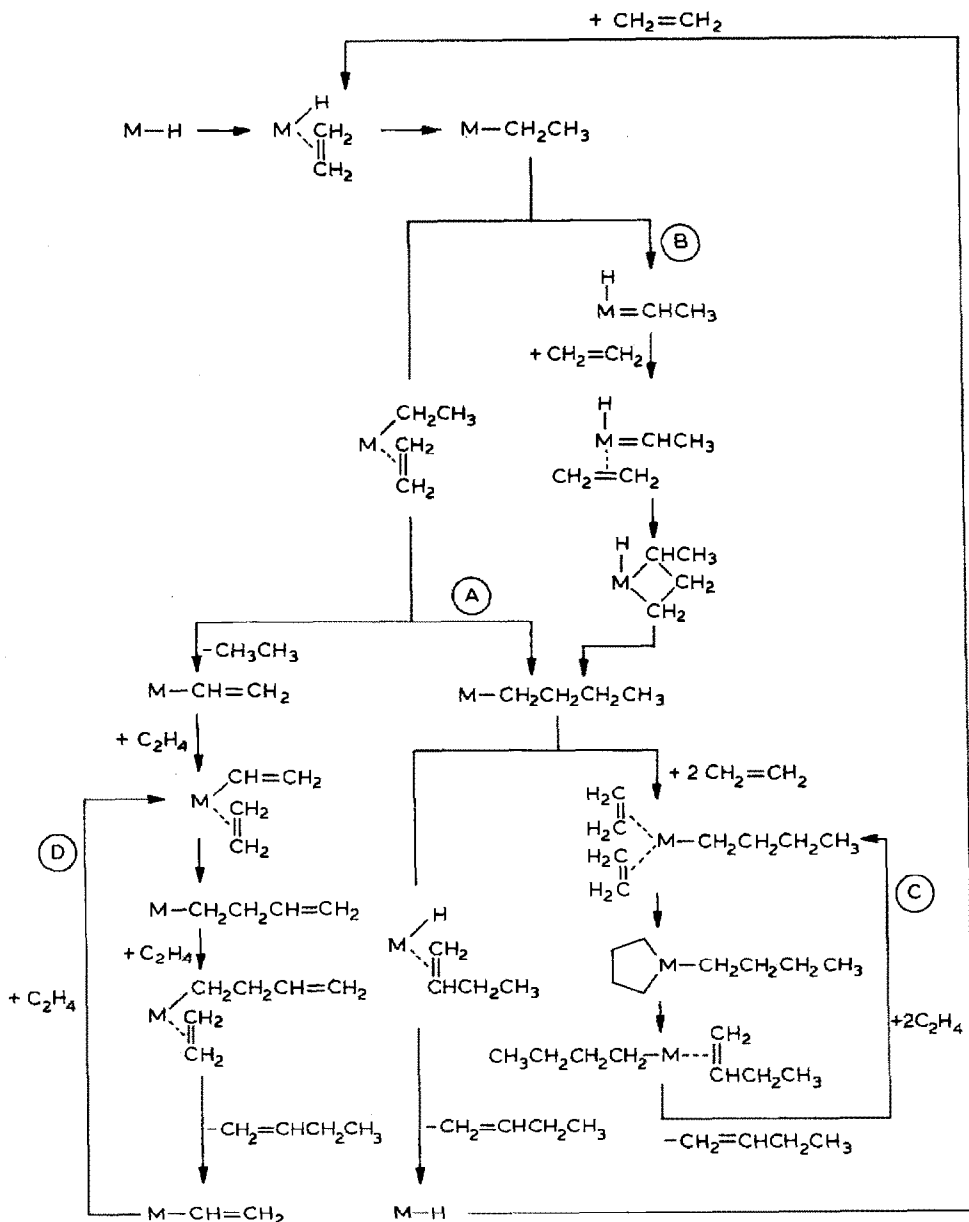
Die 2,4-Hexadiene sind zu maximal ca. 0,3% durch die Z,E-isomeren 3-Methylpentadiene verunreinigt. Deren Bildung kann durch Insertion des Ethylens in die methylsubstituierte Allyl-Titan-Bindung in **3** bzw. in M (Schema 2) erklärt werden. Die katalytische Reaktion verläuft somit mit hoher Regioselektivität (> 99%). Amerik et al. [9] beschreiben eine Codimerisation von Butadien mit Ethylen und einem aus Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV)-dichlorid und **2a** (Molverhältnis 1/2,4) hergestellten Katalysator, der bei 140–160°C in Xylol mit 94% Regioselektivität 3-Methyl-1,3-pentadien bildet. Dies ist insofern überraschend, da nach den Arbeiten von Martin und Jellinek [6,7] aus  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  und **2a** im genannten Molverhältnis in Gegenwart von Butadien über **1** und S ebenfalls **3** entstehen sollte, wenn man von unterschiedlichen Reaktionsmedien absieht. Martin und Jellinek stellen **3** in Ether dar, Amerik et al. [9] bereiteten ihren Katalysator durch Zugabe einer Lösung von **2a** in Dibutylether zu  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  und Butadien in *o*-Xylol und erwähnen nichts über Struktur und Wirkungsweise des katalytischen Systems.

### Ein weiterer Reaktionsweg bei der organometall-katalysierten Alkendidimerisation

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit muss für die organometallkatalysierte Dimerisation von Ethylen zu Buten oder allgemein von 1-Alkenen zu deren Dimeren neben den drei anfangs erwähnten [1–3] ein weiterer alternativer Mechanismus in Betracht gezogen werden. Prototyp des Reaktionsweges A, s. Schema 4, ist die durch Trialkylaluminium-Verbindungen katalysierte Dimerisation von 1-Alkenen nach Ziegler [10]. Die Reaktionswege B und C entsprechen den von Green [2] bzw. Schrock [3] vorgeschlagenen Mechanismen. Bei A,B und C entsteht das dimere Alken letztlich durch  $\beta$ H-Eliminierung aus einem an Metall gebundenen Alkylrest. Der Reaktionsweg D leitet sich aus dieser Arbeit ab. Danach kann Buten aus Ethylen über Reaktionscyclen mit Ethyleninsertion in die Vinyl-Metall-Bindung und Wasserstoffübertragung vom Ethylen auf den an Metall gebundenen 3-Butenylrest entstehen.

### Experimentelles

Die Versuche mit Organomagnesium- und Organotitan-Verbindungen wurden unter Argon und in getrockneten Apparaturen ausgeführt. Toluol, Tetrahydrofuran (THF), Ether und Pentan wurden nach Vortrocknen über  $\text{CaCl}_2$  und anschliessend Natrium in Destillationsapparaturen mit Kreislauf des Lösungsmittels über einer Kalium-Natrium-Legierung getrocknet und vor Gebrauch über Lithium-tetrahy-



SCHEMA 4

dridoaluminat destilliert. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr.

Umsetzungen von Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(III)chlorid (I) mit den Organomagnesiumverbindungen 2a-2g und Ethylen

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Suspension von 13.0 mmol Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(III)chlorid in 70 ml Ether lässt man 13 ml 1 M etherischer Lösung von

TABELLE 1

REAKTIONSBEDINGUNGEN UND AUSBEUTEN AN 3 BEI DER UMSETZUNG VON 1 MIT VERSCHIEDENEN ORGANOMAGNESIUMHALOGENIDEN UND ETHYLEN

Mg.-Verb.	Temp. (°C)	THF/Ether Gemisch	Ausb. an 3 (%)
2a	0	Ether <sup>a</sup>	0
2a	0	1/91 <sup>a,b</sup>	0
2a	0	1/7 <sup>a</sup>	25
2a	0	THF <sup>a</sup>	23
2a	20	1/2 <sup>c</sup>	28
2b	0	1/3 <sup>a</sup>	25
2c	0; 36 <sup>d</sup>	1/5 <sup>a</sup>	40
2d	0	1/7 <sup>a</sup>	5
2d	0; 36 <sup>e</sup>	1/4 <sup>e</sup>	57
2e	0	1/8 <sup>a</sup>	43
2g	0	1/3 <sup>a</sup>	25

<sup>a</sup> Lösungsmittel bei 0°C mit Ethylen gesättigt. <sup>b</sup> Ti/THF = 1/1. <sup>c</sup> 80 bar Ethylen. <sup>d</sup> Nach Zugabe von 2 (3 h) bei 0°C, 1 h bei 36°C unter Etherrückfluss gehalten. <sup>e</sup> Nach Reaktion mit Ethylen (40 bar) und Entspannen 1 h bei 36°C gehalten.

Isopropylmagnesiumchlorid bei 20°C tropfen und hält anschliessend 1 h bei Siedetemp. des Ethers. Das durch Reduktion erhaltene Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-titanchlorid (1) wird nicht isoliert, sondern unter den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen mit den Organomagnesiumhalogeniden 2a–2g und Ethylen umgesetzt. Anschliessend zieht man i. Vak. die flüchtigen Bestandteile ab, rührt den Rückstand mit Pentan aus, filtriert, engt die violette Pentanlösung i. Vak. auf ca. 100 ml ein. Bei –80°C fällt 3 als violetter Feststoff aus, der bei dieser Temp. von der Mutterlauge getrennt und bei 20°C/0.001 Torr getrocknet wird.

#### Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -1-methylallyl)titan (3)

Massenspektrum (70 eV; 90°C):  $m/e = 233$  (8%,  $M^+$ ), 178 (100,  $Cp_2Ti$ ), 113 ( $CpTi$ ). Das Massenspektrum ist identisch mit dem eines aus 1 und 2-Butenylmagnesiumchlorid [11] oder aus 1 und 3-Butenylmagnesiumbromid [5] (2f) hergestellten Produktes.

Gef.: C, 72.06; H, 7.34; Ti, 20.45.  $C_{14}H_{17}Ti$  (233.2) ber.: C, 72.11; H, 7.35; Ti, 20.54%.

Die aus den verschiedenen Versuchen der Tab. 1 erhaltenen Produkte wurden anhand der Ti-Werte, ihrer Massenspektren (MS) und der durch Reaktion mit Chlorwasserstoff erhaltenen Butenmengen kontrolliert.

**Reaktion von 3 mit Chlorwasserstoff in Ether.** Zu 163.2 mg (0.70 mmol) 3 in 2 ml Ether wurden bei –78°C 0.72 ml 1 M etherischer Lösung von HCl und 46.2 mg n-Hexan als interner GC-Standard gegeben. Nach Erwärmen auf 20°C wurden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. in eine auf –78°C gekühlte Vorlage destilliert. Das Destillat enthielt lt. GC 0.18 mmol 1-Buten und 0.41 mmol 2-Buten (84%). GC-Bedingungen (GC1): 135 m Squalan (Glas,  $\varnothing$  0.25 mm); 10–100°C, temperaturprogrammiert: 3°C/min; 1.8 bar  $H_2$ ; FID.

**Reaktion von 3 mit Ethylen.** 1.87 g (7.99 mmol) 3 in 50 ml Toluol wurden im 200 ml-Autoklaven mit 20 bar Ethylen 48 h bei 80°C gehalten. Nach Abkühlen auf 20°C



wurde das Reaktionsgas in einem Gasometer aufgefangen und massenspektrometrisch analysiert. Es enthielt neben Ethylen 13.8 mmol Ethan und 5.7 mmol Butene. Von der Reaktionslösung wurden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. in eine auf  $-80^{\circ}\text{C}$  gekühlte Vorlage destilliert. Das Destillat (42.10 g) enthielt 3.1 mmol 1-Buten (**5**), 8.1 mmol 2(*Z*)-Buten (**4a**), 18.9 mmol 2(*E*)-Buten (**4b**), 0.3 mmol 2(*Z*), 4(*Z*)-Hexadien (**6a**), 2.3 mmol 2(*Z*), 4(*E*)-Hexadien (**6b**) und 2.6 mmol 2(*E*), 4(*E*)-Hexadien (**6c**). GC-Bedingungen (GC2): 119 m Squalan (Glas,  $\varnothing$  0.25 mm); 20–100°C, temperaturprogrammiert: 3°C/min; 1.6 bar H<sub>2</sub>; FID. Durch Ausrühren des Destillationsrückstandes mit Pentan und Kühlen des Pentanextraktes auf  $-78^{\circ}\text{C}$  wurden 1.0 g (4.27 mmol, 53%) **3** zurückerhalten; identifiziert durch Ti-Bestimmung, MS und Butenbildung (73%) bei der HCl-Reaktion in Ether.

*Darstellung von Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -1-ethyl-3-methylallyl)titan (**7**)*

Zu einer Suspension von 4.06 g (16.31 mmol) Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> in 50 ml Ether liess man bei 20°C 14.7 ml 1.1 *M* etherischer Lösung von 16.3 mmol **2g** tropfen und hielt anschliessend 1 h bei 36°C. Nach Abkühlen auf 20°C und Zugabe von 3.8 ml (32.6 mmol) 1,4-Hexadien liess man weitere 14.7 ml etherischer Lösung von **2g** zutropfen und hielt 1 h bei 36°C. Man beobachtet einen Farbumschlag nach Dunkelblau. Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile i. Vak. bei 20°C wurde der Rückstand 2 h mit 100 ml Pentan ausgerührt und filtriert. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  fiel aus dem Filtrat **7** als dunkelblauer Feststoff aus, der von der Mutterlauge getrennt und bei 20°C/0.0001 Torr getrocknet wurde; Ausb.: 2.84 g (10.9 mmol, 67%).

MS (70 eV; 30°C): *m/e* = 261 (6%, M<sup>+</sup>), 178 (100, Cp<sub>2</sub>Ti), 113 (48, CpTi).

Gef.: C, 72.70; H, 8.19; Ti, 19.10. C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>Ti (261.2) ber.: C, 73.56; H, 8.10; Ti, 18.34%.

*Reaktion von 7 mit Chlorwasserstoff in Ether.* Zu 390 mg (1.49 mmol) **7** in 2 ml Ether wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  0.42 ml 3.55 *M* etherischer Lösung von Chlorwasserstoff getropft. Nach Erwärmen auf 20°C destillierte man die flüchtigen Bestandteile in eine auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlte Vorlage. 1.64 g Destillat enthielten 0.76 mmol 3(*E*)-Hexen und 0.73 mmol 2(*E*)-Hexen (100%). GC-Bedingungen (GC3): 134 m Squalan (Glas;  $\varnothing$  0.25 mm); 10–100°C, temperaturprogrammiert: 4°C/min; 1.75 bar H<sub>2</sub>; FID.

*Reaktion von 7 mit Butadien.* 1.13 g (4.33 mmol) **7** und 0.4 ml (4.3 mmol) Butadien in 25 ml Toluol wurden im 100 ml-Autoklaven 3.5 h bei 100°C gehalten. Nach Abkühlen wurden von der Reaktionslösung die flüchtigen Bestandteile i. Vak. in eine auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlte Vorlage destilliert. 20.07 g Destillat enthielten: 0.19 mmol 1,3-Hexadien, 0.24 mmol **6a**, 1.47 mmol **6b** und 1.73 mmol **6c** (84%). Der Rückstand wurde in Pentan gelöst und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gehalten. Nach Abtrennen von der Mutterlauge erhielt man 860 mg violetten titanorganischen Feststoff, dessen Massenspektrum mit dem von **3** identisch ist.

*Katalytische Isomerisierung von 1,4-Hexadien*

78 mg (0.34 mmol) **3** und 1.37 g (16.7 mmol) 1,4-Hexadien in 10 ml Toluol wurden 3.5 h bei 100°C gehalten. Nach Abkühlen wurden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. destilliert. Man erhielt 9.59 g Destillat mit 0.67 mmol 1,3-Hexadien, 0.83 mmol **6a**, 5.48 mmol **6b** und 8.19 mmol **6c** (zusammen 15.16 mmol, 91%). GC-Bedingungen (GC4): 135 m Squalan (Glas,  $\varnothing$  0.25 mm), 27–100°C, temperaturprogrammiert: 3°C/min; 1.8 bar H<sub>2</sub>; FID.

TABELLE 2

KATALYTISCHE MISCHDIMERISATION VON BUTADIEN UND ETHYLEN <sup>a</sup> IN TOLUOL

Reaktions- temp. (°C)	Reaktions- zeit (h)	Hexadien (6)				
		Menge <sup>b</sup>	Ausb. <sup>c</sup> (%)	proz. Verteilung <sup>d</sup>		
				a	b	c
50	42	1.3	0.5	7	93	0
80	46	28.9	14	8	87	5
80 <sup>e</sup>	46	46.6	23	6	80	14
80 <sup>f</sup>	46	6.9	3	7	86	7
80	190	70.1	34	8	83	9
100	40	76.9	37	9	70	21
120	46	68.3	33	9	55	36
140	46	77.6 <sup>g</sup>	37	7	39	54

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 50 ml Toluol; je ca. 200 mmol Butadien und Ethylen; ca. 10 mmol 3. <sup>b</sup> Neben 6 entstehen ca. 0.3% 3-Methyl-1,3-pentadien. <sup>c</sup> Bezogen auf eingesetztes Butadien. <sup>d</sup> Gaschromatographisch bestimmt; GC-Bedingungen: 81 m Squalan (Glas,  $\varnothing$  0.25 mm); 40–100°C (temperaturprogrammiert: 4°C/min); 1.05 bar H<sub>2</sub>; FID. <sup>e</sup> Katalysatormenge verdoppelt: 19 mmol 3. <sup>f</sup> Ethylenmenge verdreifacht: 625 mmol Ethylen. <sup>g</sup> Ausserdem entstehen ca. 10 mmol C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoff.

*Katalytische Codimerisation von Butadien und Ethylen mit 3*

Allgemeine Vorschrift: 2.40 g (10.4 mmol) 3, 208 mmol Butadien und 210 mmol Ethylen in 50 ml Toluol wurden die in Tab. 2 angegebenen Zeiten bei den entsprechenden Temp. gehalten. Nach Abkühlen wurden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. abdestilliert und in den Destillaten die Hexadiene durch Vergleich mit den Retentionszeiten authentischer Proben gaschromatographisch bestimmt. GC-Bedingungen (GC5): 87 m Squalan (Glas,  $\varnothing$  0.25 mm); 40–100°C, temperaturprogrammiert: 3°C/min; 1.05 bar H<sub>2</sub>; FID.

**Literatur**

- (a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin, *Angew. Chem.*, 67 (1955) 426; (b) K. Ziegler, *Suomen Kem.*, A30 (1957) 109; (c) G. Henrici-Olivé und S. Olivé, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 764; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 764; (d) G. Henrici-Olivé und S. Olivé, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 121; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 105; (e) D. Schnell und G. Fink, *Angew. Makromol. Chem.*, 39 (1974) 131; (f) G. Fink und R. Rottler, *Angew. Makromol. Chem.*, 94 (1981) 25; (g) G. Fink und D. Schnell, *Angew. Makromol. Chem.*, 105 (1982) 15, 31, 39.
- K.J. Ivin, J.J. Rooney, C.D. Stewart, M.L.H. Green und R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 604.
- (a) J.D. Fellmann, G.A. Rupprecht und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5099; (b) U. Dorf, K. Engel und G. Erker, *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1984.
- (a) H. Lehmkuhl, Y.-L. Tsien, E. Janssen und R. Mynott, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2426; (b) H. Lehmkuhl und Y.-L. Tsien, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2437.
- H. Lehmkuhl und S. Fustero, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) 1361.
- H.A. Martin und F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.*, 6 (1966) 293.
- H.A. Martin und F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) 149.
- R.B. Helmholtz, F. Jellinek, H.A. Martin und A. Vos, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 86 (1967) 1263.
- A.B. Amerik, V.M. Vdovin und V.A. Poletaev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1977) 167; engl. 144.
- K. Ziegler, H.-G. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp, J. Schneider, M. Söll und W.-R. Kroll, *Liebigs Ann. Chem.*, 629 (1960) 121.
- H.A. Martin und F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 115.