

- [145] H. H. Hoehn, L. Pratt, K. F. Watterson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1961, 2738.
[146] M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. R. Soc. A* 301 (1967) 433.
[147] R. Burt, M. Cooke, M. Green, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2981.
[148] J. L. Boston, D. W. A. Sharp, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1962, 3488.
[149] P. Dodman, T. A. Hamor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1010.
[150] D. L. Smith, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 1743.
[151] M. I. Bruce, J. R. Knight, *J. Organomet. Chem.* 12 (1968) 411.
[152] J. E. Sheats, G. Hlatky, *J. Organomet. Chem.* 173 (1979) 107.
[153] M. Gerloch, R. Mason, *Proc. R. Soc. A* 279 (1964) 170.
[154] R. S. Dickson, G. Wilkinson, *Chem. Ind. (London)* 1963, 1432.
[155] M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. Chem. Soc.* 1964, 226.
[156] M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. R. Soc. A* 279 (1964) 191.
[157] M. R. Churchill, *J. Organomet. Chem.* 4 (1965) 258.
[158] N. A. Bailey, M. Gerloch, *Nature* 201 (1964) 72.
[159] K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* 140 (1977) 177.
[160] A. Greco, F. Pirinoli, B. Dall'asta, *J. Organomet. Chem.* 60 (1973) 115.
[161] M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. Chem. Soc.* 1963, 365.
[162] B. E. Mann, A. Keasey, A. Sonoda, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 338.
[163] K. K. Joshi, *J. Chem. Soc. A* 1966, 594.
[164] Z. Kanda, Y. Nakamura, S. Kawaguchi, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 910.
[165] U. Giannini, E. Pellino, M. P. Lachi, *J. Organomet. Chem.* 12 (1968) 551.
[166] a) E. Efraty, *J. Organomet. Chem.* 57 (1973) 1; b) E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Angew. Chem.* 93 (1981) 821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 787; c) *ibid.* 93 (1981) 822 bzw. 20 (1981) 788; d) *J. Organomet. Chem.* 218 (1981) 41; e) D. L. Davies, A. F. Dyke, S. A. R. Knox, M. J. Morris, *ibid.* 215 (1981) C30; f) J. C. Jeffery, I. Moore, H. Razay, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1255.
[167] a) H. Dietl, H. Reinheimer, J. Moffat, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2276; b) H. Reinheimer, J. Moffat, P. M. Maitlis, *ibid.* 92 (1970) 2285.
[168] P. M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 93.
[169] J. Levisalles, H. Rudler, D. Villemain, *J. Organomet. Chem.* 146 (1978) 259.
[170] H. Reinheimer, H. Dietl, J. Moffat, D. Wolff, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5321.
[171] J. A. Bertrans, C. L. Aldridge, S. Husebye, H. B. Jonassen, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 790.

ZUSCHRIFTEN

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

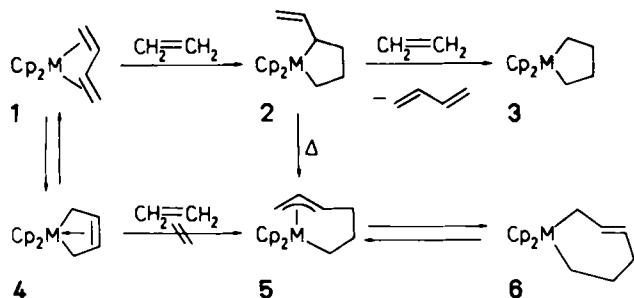
Die Reaktion von (Butadien)zirconocen und -hafnocen mit Ethylen**

Von Gerhard Erker*, Klaus Engel, Ulrich Dorf, Jerry L. Atwood und William E. Hunter

Bei der Verknüpfung olefinischer Substrate an Elementen der linken Hälfte der Übergangsreihen können Reaktionswege über Metallacyclen den üblichen Olefin-Insertionsmechanismen überlegen sein^[1b]. Eine solche Konkurrenzsituation sollte unterschiedliches Verhalten der (*s-trans*-Butadien)- **1** und (*s-cis*-Butadien)metallocene **4** – Isomere mit deutlich verschiedenem σ -Komplexcharakter^[2] – gegenüber Ethylen bewirken.

Wir fanden nun, daß im Gleichgewichtsgemisch **1a** \rightleftharpoons **4a** unter milden Bedingungen ausschließlich (*s-trans*- η^4 -Buta-

dien)zirconocen **1a** mit Ethylen reagiert; es entstehen das Zirconacyclopantan **3a**^[5] und (1–3 : 6- η -Hexenylen)zirconocen **5a** (Fig. 1) in einem von der Reaktionstemperatur abhängigen Verhältnis.



a, M = Zr; **b**, M = Hf; Cp = η^5 -C₅H₅

(*s-cis*-Butadien)hafnocen **4b** setzt sich bis 120 °C nicht mit Ethylen um. Dagegen reagiert **1b** mit Ethylen schon bei –10 °C im Molverhältnis 1:1 zum cyclischen σ -Allylkomplex **2b**^[6]. Bei Raumtemperatur wird mit weiterem Ethylen **3b**^[5b] gebildet und Butadien freigesetzt. Bei 25 °C lagert sich **2b** in Abwesenheit von Ethylen rasch zum isomeren π -Allylkomplex **5b** um.

Die dynamischen NMR-Spektren der π -Allylkomplexe **5** legen ein Gleichgewicht mit den σ -Allylverbindungen **6** nahe. Für die Automerisierung von **5** über **6** wird eine Gibbs-Aktivierungsbarriere von $\Delta G_{50^\circ\text{C}}^+(5b) = 17.6$ kcal mol^{−1} [$\Delta G_{114^\circ\text{C}}^+(5a) = 21.0$ kcal mol^{−1}] aus der Koaleszenz der Cp-Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

Der Befund, daß **5** nicht durch direkte Ethylen-Einschiebung aus **4** zugänglich ist, sondern nur ausgehend von **1** via **2**, weist darauf hin, daß auch bei der Verknüpfung von Ethylen mit Butadien ein Weg über einen Metalla-cyclus dem „klassischen“ Insertionsmechanismus^[8] überlegen sein kann.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, K. Engel, U. Dorf
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Prof. Dr. J. L. Atwood, Dr. W. E. Hunter
Department of Chemistry, University of Alabama
University, AL 35486 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

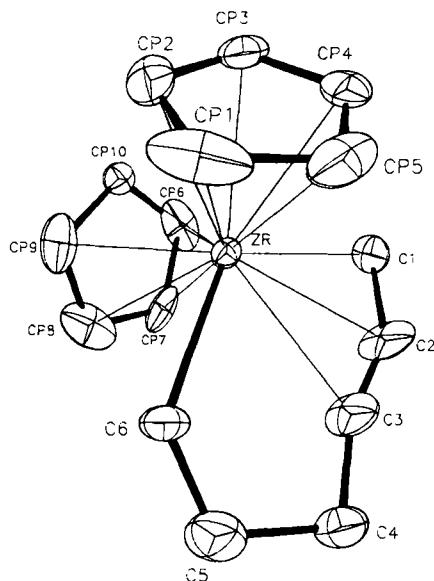


Fig. 1. Struktur von **5a** im Kristall. Wichtigste Bindungslängen: Zr—C1 246(1), Zr—C2 248(1), Zr—C3 264(1), Zr—C6 241(1), Zr—C_{Cp} (Mittelwert) 251(3) pm.

Eingegangen am 19. Juli,
in veränderter Fassung am 14. September 1982 [Z 97]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1974–1983

- [1] b) S. J. McLain, C. D. Wood, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4558; S. J. McLain, J. Sancho, R. R. Schrock, *ibid.* **102** (1980) 5610.
- [2] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6344.
- [3] a) J. X. McDermott, M. E. Wilson, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 6529; b) U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Angew. Chem.* **94** (1982) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) Nr. 12.
- [6] Zur Regioselektivität der Fünfringbildung siehe: A. Stockis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2952.
- [8] A. C. L. Su, *Adv. Organomet. Chem.* **17** (1979) 269.

Katalysatordesaktivierung am Beispiel der Zirconocen- und Hafnocen-induzierten Ethylen-Dimerisierung**

Von Ulrich Dorf, Klaus Engel und Gerhard Erker*

Kenntnis von den Faktoren zu erhalten, die zum Abbruch katalytischer Reaktionsschleifen führen, ist wegen des geringen Anteils des aktiven Katalysators im allgemeinen sehr schwierig. Mit der durch Zirconocen und Hafnocen induzierten Ethylen-Dimerisierung haben wir ein System gefunden, das es wegen ähnlicher Geschwindigkeit von Kettenfortpflanzung und -abbruch ermöglicht, den Weg des stöchiometrischen Verbrauchs des Katalysators zu verfolgen.

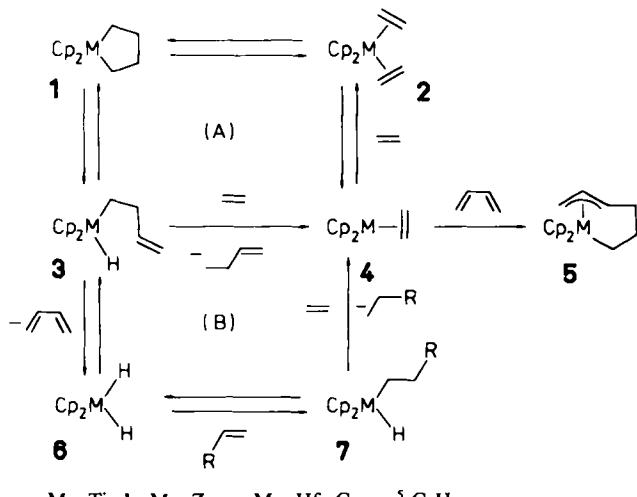
Erwärmst man das Zirconacyclopantan **1b** in einer Ethylen-gesättigten Toluollösung auf 60 °C, so wird das Olefin langsam verbraucht (≈ 1 Äquiv./Zr in 3 h). Als organische Produkte entstehen zu Beginn 1-Buten und Ethan, später wird zunehmend *n*-Butan gebildet. Nach 24 h bei 60 °C resultiert ein Gemisch von *n*-Butan (0.94 Äquiv./Zr), 1-Buten (0.06 Äquiv./Zr) und Ethan (0.06 Äquiv./Zr).

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, U. Dorf, K. Engel
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

ten (0.66) und Ethan (0.06). In dieser Zeitspanne kommt die Metall-induzierte Ethylen-Umwandlung zum Erliegen. Der Metallacyclus **1b** ist quantitativ in das katalytisch inaktive (1-3 : 6- η -Hexenylen)zirconocen **5b**^[3] umgewandelt worden. Ein ähnliches Gemisch wird durch Umsetzung des oligomeren Hydrids $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2)_x$ mit Ethylen erhalten.

5b, das als Produkt der Verknüpfung von Ethylen mit Butadien an der Zirconocen-Einheit aufgefaßt werden kann, entsteht unter milden Bedingungen aus (*s-trans*- η^4 -Butadien)zirconocen und Ethylen^[3], aber auch aus dem Zirconacyclopantan **1b** oder $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2)_x$ und Butadien in guten Ausbeuten.



a, M = Ti; b, M = Zr; c, M = Hf; Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$,

Die durch Metallacyclopante **1** induzierte Dimerisierung von Ethylen zu 1-Buten läßt sich durch β -Hydrid-Eliminierung zu **3** gefolgt von reduktiver Eliminierung zu **4** erklären. **4** kann mit weiterem Ethylen über **2** das Edukt **1** zurückbilden (Katalysekreislauf (A)).

n-Alkane werden vermutlich durch eine konkurrierende Reaktionssequenz beginnend mit einer Butadien-liefernden weiteren β -Hydrid-Eliminierung aus **3** zu **6** gebildet^[7]. Nach Hydrierung eines in der Lösung anwesenden Alkens durch den Hydridkomplex **6** wird **4** über **7** erzeugt. Nach unseren Beobachtungen ist es naheliegend anzunehmen, daß der (Olefins)metallocen-Komplex **4** sehr effektiv durch das im Reaktionsszyklus (B) entstandene Butadien unter Bildung des katalytisch inaktiven **5** abgefangen wird.

Ein entsprechender Reaktionsverlauf wird beim deutlich weniger reaktiven Hafnocensystem beobachtet. Mit Butadien reagiert **1c** bei 90 °C zu **5c**^[3] und Ethylen. Bei 110 °C kann eine langsame, durch **1c** induzierte Ethylen-Dimerisierung festgestellt werden. Dabei wird in nennenswertem Maße **5c** gebildet. Auch bei diesem System verbraucht sich demnach der aktive Katalysator durch eine Absangreaktion mit einem Produkt, das direkt im Reaktionsszyklus entsteht^[11].

Eingegangen am 19. Juli,
in veränderter Fassung am 14. September 1982 [Z 98]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1984–1991

- [3] G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **94** (1982) 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) Nr. 12.
- [7] J. D. Fellmann, R. R. Schrock, G. A. Rupprecht, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5752; J. M. Mayer, J. E. Bercaw, *ibid.* **104** (1982) 2157.
- [11] Im Gegensatz zu **1b** und **1c** reagiert das Titanacyclopantan **1a** nicht mit Butadien zu **5a**. Mit Ethylen wird zwar eine langsame, thermisch induzierte Reaktion beobachtet, konkurrierend findet jedoch ein rascher un-