

Dien-, Alkin-, Alken- und Alkyl-Komplexe früher Übergangsmetalle: Strukturen und synthetische Anwendungen in Organischer Chemie und Polymerchemie

Von Hajime Yasuda* und Akira Nakamura*

In den letzten Jahren haben sich hochreaktive Alken- und Dien-Komplexe der frühen Übergangsmetalle (Gruppen 3A-5A des Periodensystems) isolieren lassen. Dien-Komplexe dieser Art ($M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta$) bevorzugen neben der (η^4 -s-cis-Dien)metall- eine neuartige gewinkelte η^4 -Metallacyclo-3-penten- oder die nur hier gefundene (η^4 -s-trans-Dien)metall-Struktur. In den Bis(dien)metall-Komplexen von Nb und Ta liegen die η^4 -s-cis-Diene in einer ungewöhnlichen *exo-endo*-Anordnung („*supin-pron*“-Anordnung) vor. Die M-C-Bindungen in den Dienmetall-Komplexen sind im allgemeinen stark polarisiert mit π -Bindungsanteilen. Die Komplexe gehen daher vielseitige regio- und stereoselektive Carbometallierungen mit Substraten ein, die C-C-, C-O- oder C-N-Mehrfachbindungen enthalten. Beispiele für Produkte sind Ketone, Vinylketone, ungesättigte primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole, ferner Diole und ungesättigte Säuren. Mechanistische Untersuchungen über stöchiometrische und katalytische Umsetzungen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen geben unter anderem einige Einblicke in den Ablauf von Polymerisationsreaktionen.

1. Einleitung

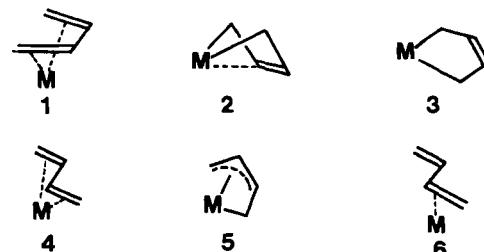
Organometallverbindungen der frühen Übergangsmetalle (Gruppen 3A-5A des Periodensystems) finden gegenwärtig beträchtliche Aufmerksamkeit. Grund dafür sind ihre faszinierenden Strukturmerkmale, die Art der M-C-Bindungen sowie die ungewöhnlich hohe Selektivität bei Carbometallierungen; alles dies wurde bei den herkömmlichen Komplexen der mittleren und späten Übergangsmetalle nicht beobachtet. Der neuerliche Aufschwung der Alkenmetall-Chemie auf diesem Gebiet ist großteils der Isolierung hochreaktiver neuer Spezies mit geeigneten Hilfsliganden, speziell Cyclopentadienyl (Cp) und Pentamethylcyclopentadienyl (Cp*), zu verdanken. Ein Teil dieses Beitrags befaßt sich mit neuen Aspekten der Strukturchemie von Dien-, Alken- und Alkin- sowie Allyl- und Pentadienyl-Komplexen der frühen Übergangsmetalle; ein anderer Teil behandelt ungewöhnliche C-C-Verknüpfungen, die mit diesen Komplexen gelungen sind. Um einen Überblick über das Gesamtgebiet der Organometall-Chemie der frühen Übergangsmetalle zu gewinnen, sollten die folgenden exzellenten Monographien^[1] und Übersichtsbeiträge über Alkylmetall-Verbindungen^[2], Carben-Komplexe^[3] und Metallacylen^[4] zu Rat gezogen werden.

2. Besondere Strukturmerkmale von Dien-, Alken- und Alkin-Komplexen der frühen Übergangsmetalle

2.1. Strukturen von Metallacyclo-3-penten- und η^4 -s-trans-Dienmetall-Komplexen

Konjugierte Diene – typisch ist 1,3-Butadien – können auf mehrere Arten an ein Metall koordinieren. Wie hoch der Anteil der Strukturen vom Typ 1-6 jeweils ist, scheint von den Liganden des Metalls und den Substituenten des

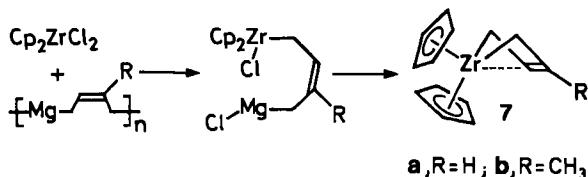
Diens abzuhängen. Die überwiegende Mehrheit der Dien-Komplexe mittlerer und später Übergangsmetalle nimmt die gewöhnliche (η^4 -s-cis-1,3-Dien)-Struktur 1 oder die (1,2- η^2 -s-trans-1,3-Dien)-Struktur 6 ein, wobei das Dien mit Fe, Ru, Rh, Mo, Mn etc. über Alken- π -Orbitale in Wechselwirkung tritt^[5]. Aus Röntgenstruktur- und NMR-Daten geht nun hervor, daß die Dien-Komplexe früher



Übergangsmetalle der Gruppen 4A ($Ti^{[6]}$, $Zr^{[7-9]}$, $Hf^{[10]}$) und 5A ($Nb^{[11]}$, $Ta^{[12]}$) ebenso wie die der Gruppe 3A ($U^{[13]}$, $Th^{[13,14]}$) die (η^4 -s-cis-Dien)metall- 1, die gewinkelte (σ^2 , π -gebundene) η^4 -Metallacyclo-3-penten-Struktur 2, die planare (σ^2 -gebundene) η^2 -Metallacyclo-3-penten-Struktur 3 oder die neuartige (η^4 -s-trans-Dien)metall-Struktur 4 bevorzugen. Ein eindeutiger Strukturbeweis für den Typ 5 steht noch aus. Nach der Vorhersage von Dewar et al.^[15] ist es unwahrscheinlich, daß sich die η^2 -Struktur 6 von ihrem σ -gebundenen Gegenstück (2-Vinyl-metallacyclopropan) unterscheiden läßt; Hauptgruppenelement-Analoga der letztgenannten Struktur, z. B. 2-Vinylphosphirane, sind bekannt^[16]. Typische Synthesewege zu diesen Dien-Komplexen erfordern die Verwendung von Dienmagnesium-Reagentien^[7] oder von Pentadienyl-Anionen^[17], die chemische oder photochemische Reduktion des entsprechenden Vorläuferkomplexes in Gegenwart des Dien^[8,9], Metallatom-verdampfungstechniken^[18], Umlagerungen von kurzlebigen Divinyl-Komplexen^[19] oder die β -Hydrid-Eliminierung aus Allylmetall-Verbindungen oder Metallacylen^[20]. Als typisches Synthesebeispiel sei ein Weg beschrieben,

[*] Prof. Dr. H. Yasuda, Prof. Dr. A. Nakamura
Department of Macromolecular Science, Faculty of Science
Osaka University, Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

der mit hoher Ausbeute von Dienmagnesium-Addukten^[21] zum Isoprenzirconium-Komplex **7b** führt. Dieser Reaktionstyp ist vielseitig anwendbar.



Die Komplexe 7 bevorzugen kinetisch zwar die η^4 -*s-trans*-Koordination 4, thermodynamisch jedoch die η^4 -Koordination 2. Der η^4 -*s-trans*-Butadien-Komplex von Zirconocen kann sich somit beim Erhitzen in Lösung in den η^4 -Komplex 7a umwandeln, der seinerseits bei Bestrahlung mit UV-Licht wieder das η^4 -*s-trans*-Isomer ergibt^[9b]. Alkyl- oder Arylsubstitution des Butadien-Liganden in Position 2 oder 2 und 3 führt immer zu Zirconacyclo-3-penten-Komplexen wie 7. Die starke sterische Abstoßung zwischen den C₅H₅-Liganden (Cp) und den Substituenten (siehe z. B. R) sollte der kritische Faktor sein, der diesen Koordinationstyp anstelle der η^4 -*s-trans*-Koordination erzwingt. Eine Substitution an C-1 oder C-1 und C-4 bewirkt dagegen durch Konjugation oder Hyperkonjugation die bevorzugte Bildung der η^4 -*s-trans*-Dien-Komplexe^[22].

Diese Situation ändert sich, wenn Zr durch Ti, Ta oder Nb ersetzt wird. Der Anteil der *s-cis*- und *s-trans*-Isomere der Komplexe ist in Tabelle 1 aufgeführt. Typische Beispiele für die Molekülstruktur der *s-cis*- (Typ 1) und *s-trans*-Dien-Komplexe (Typ 4) sind in Abbildung 1^[6a] bzw. Abbildung 2^[7d] gezeigt.

Die η^4 -Metallacyclo-3-penten-Komplexe **2** mit Elementen der Gruppen 3A-5A zeigen im allgemeinen ein

Tabelle 1. Anteil der s-cis-Isomere (Typ 1 + 2) bei

[ML₂(R¹CH=CR²-CR³=CHR⁴)], M = Ti, Zr, Hf, und
 [ML(R¹CH=CR²-CR³=CHR⁴)₂], M = Nb, Ta.

$$Cp = C_5H_5, Cp^* = C_5(CH_3)_5.$$

M	L	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	s-cis [%] [a]
Zr	Cp	H	H	H	H	0-100 [b]
		CH ₃	H	H	CH ₃	36
		CH ₃	H	H	H	39
		Ph	H	H	Ph	2
		H	CH ₃	H	H	100
		H	CH ₃	CH ₃	H	100
		CH ₃	CH ₃	H	H	100
Zr	Cp*	H	H	H	H	0
			CH ₃	H	H	100
Hf	Cp	H	H	H	H	0-100 [b]
		H	CH ₃	H	H	100
Ti	Cp* Cl, Br, I } [c]	H	H	H	H	100
		H	CH ₃	H	H	100
		Ph	H	H	Ph	100
Nb	Cp*	H	H	H	H	100
			CH ₃	H	H	100
Nb	Cp	H	CH ₃	CH ₃	H	100
Ta	Cp	H	H	H	H	100
	Cp*	H	H	H	H	100

[a] Die andere Komponente ist das *s-trans*-Isomer (Typ 4). [b] Der *s-cis*-Anteil variiert je nach Herstellungsmethode und Meßtemperatur. [c] Formeln der Ti-Verbindungen: $[\text{TiCp}^*\text{Cl}(\text{R}'\text{CH}=\text{CR}^2-\text{CR}^3=\text{CHR}^4)]$, Bromo- und Iodo-Analogen.

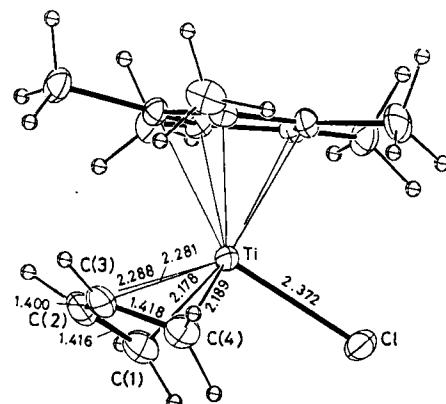


Abb. 1. Struktur eines typischen *s-cis*-Dien-Komplexes vom Typ 1, $[\text{TiCp}^*\text{Cl}(\text{butadien})]$, im Kristall (vgl. 11b).

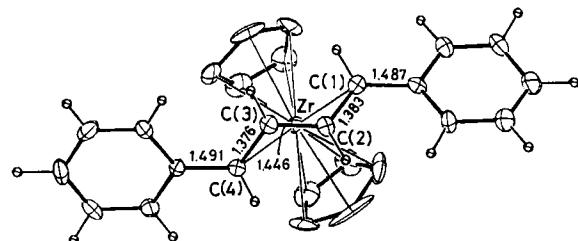
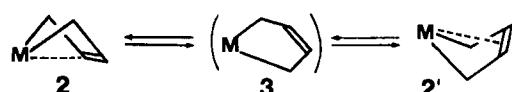


Abb. 2. Struktur eines typischen *s-trans*-Dien-Komplexes vom Typ 4, $[\text{ZrCp}_2(1,4\text{-diphenylbutadien})]$, im Kristall.

fluktuerendes Verhalten, das, wie aus $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bei variabler Temperatur hervorgeht, der schnellen Ringinversion (Umklappmechanismus) über eine kurzlebige, planare Metallacyclo-3-penten-Spezies 3 zugeschrieben werden kann. Ein einfacher Rotationsmechanismus kann aufgrund des Signalmusters ausgeschlossen werden.



Einen deutlicheren direkten Hinweis auf eine Ringinversion lieferte vor kurzem ein Markierungsexperiment mit einem $[\text{CoCp}(1,3\text{-dien})]$ -Komplex, dessen 1,3-Dien-Ligand in Position 1 und 4 deuteriert war^[23]. Die typische Freie Aktivierungsenergie ΔG^\bullet für die Ringinversion von Zirconacyclo-3-pentenen wie 7 liegt im Bereich von 6.5–17 kcal/mol^[9]. Ungewöhnlich ist der hohe Wert von >25 kcal/mol für $[\text{MCl}_2\text{Cp}^*(\text{s-cis-butadien})]$, $\text{M} = \text{Ta, Nb}$; $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ^[24]. Ein solches fluktuerendes Verhalten sollte von dem ausgeprägten σ -Bindungscharakter der M-C-Bindungen an den Enden der C_4 -Kette herrühren. Die ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstante bestätigt eindeutig den verstärkten sp^3 -Charakter von C-1 und C-4^[25]. Der Wert von n für die sp^n -Hybridisierung des Kohlenstoffs liegt bei gewöhnlichen Dien-Komplexen der späten Übergangsmetalle (Fe, Rh etc.) im Bereich von 2.0–2.2, erreicht jedoch 2.7–3.0 bei $[\text{MCP}_2(2,3\text{-dimethylbutadien})]$, $\text{M} = \text{Zr, Hf}$, und $[\text{ZrCp}_2^*(\text{isopren})]$, die selbst bei -90°C noch fluktuierten.

Die fluktuierende Struktur zeigt sich auch in kristallographischen Daten; so spiegelt sie sich im Diederwinkel (θ) wider, dem Winkel zwischen den Ebenen C1-M-C4 und

C1-C2-C3-C4, ferner in der Differenz zwischen den M-C-Bindungslängen (Δd), definiert durch

$$\Delta d = [d(M-C1) + d(M-C4)]/2 - [d(M-C2) + d(M-C3)]/2$$

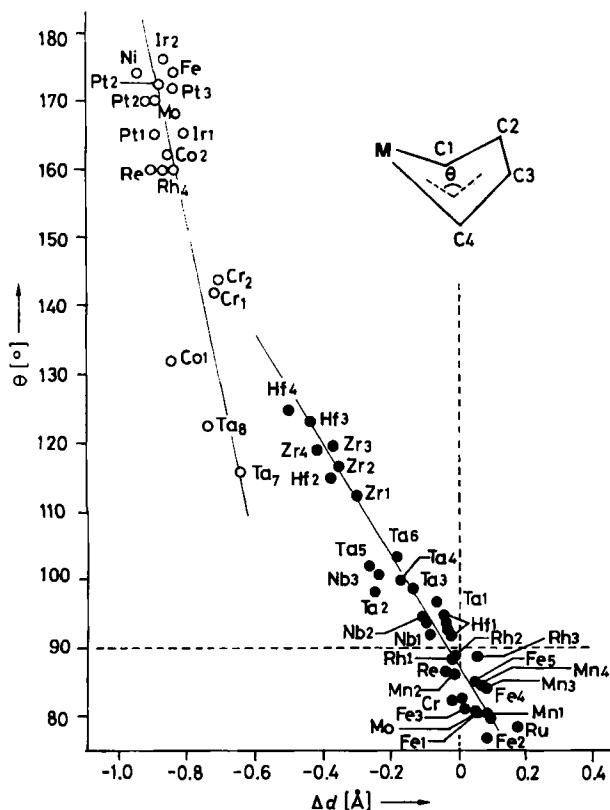
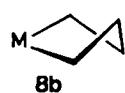
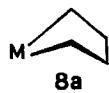


Abb. 3. Diagramm zur Korrelation zwischen Diederwinkel (θ) und Differenz der Metall-Kohlenstoff-Abstände (Δd) bei Dienmetall-Komplexen vom Typ 1 (●) und Metallacyclopentanen vom Typ 8 (○). Die Daten stammen aus der Cambridge Crystallographic Database (Strukturdaten siehe [26]). Die Zahlen neben den Elementsymbolen kennzeichnen die verwendeten Verbindungen.

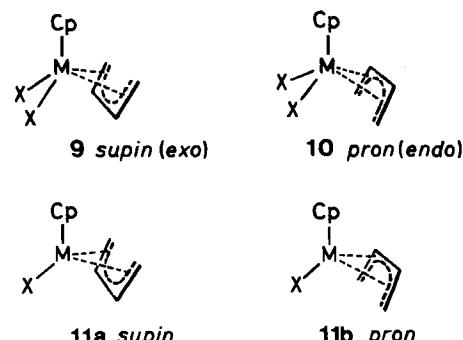
Wie im Korrelationsdiagramm (Abb. 3) gezeigt, fallen die Diederwinkel für *s-cis*-Dien-Komplexe (Typ 1) der späten Übergangsmetalle in den engen Bereich von 75–90°, und Δd liegt zwischen –0.1 und 0.1 Å. Die M-C1- und M-C4-Bindungen sind also nahezu gleich lang wie die M-C2- und M-C3-Bindungen^[12, 26]. Die entsprechenden Diederwinkel für die Komplexe der frühen Übergangsmetalle übersteigen dagegen stets 90°, was mit einer Abnahme von Δd auf –0.5 bis 0.0 Å verbunden ist. Die Diederwinkel vergrößern sich also bei Abnahme von Δd . Der Diederwinkel der Metallacyclopentane (Typ 8), bei welchen keine Wechselwirkung zwischen dem Metallatom und den inneren Kohlenstoffatomen stattfindet, liegt für späte Übergangsmetalle im Bereich von 140–175°, da die vier Kohlenstoffatome, wie in 8b gezeigt, nicht coplanar angeordnet sind (der angegebene Winkel bezieht sich auf die „beste Ebene“)^[26]. Im Fall der Tantala- oder Cobalacyclopentane (Typ 8a) liegt θ jedoch im Bereich von 115–133°; dies ist nahezu der gleiche Bereich wie für $[MCp_2(s-cis\text{-butadien})]$, M = Zr, Hf. Daraus können wir schließen,



dass die Dien-Komplexe von Metallen der Gruppe 4A in Einklang mit ihrem ausgeprägt fluktuierenden Charakter eine relativ schwache Wechselwirkung zwischen dem Metallatom und den inneren Kohlenstoffatomen aufweisen, während die Dien-Komplexe von Metallen der Gruppe 5A wegen der starken π -Wechselwirkung zwischen den inneren Kohlenstoffatomen und dem Metallatom eine starre Struktur haben. Es existiert auch eine annähernd lineare Korrelation zwischen dem Diederwinkel (θ) und der Differenz der C-C-Bindungslängen (Δl), definiert durch

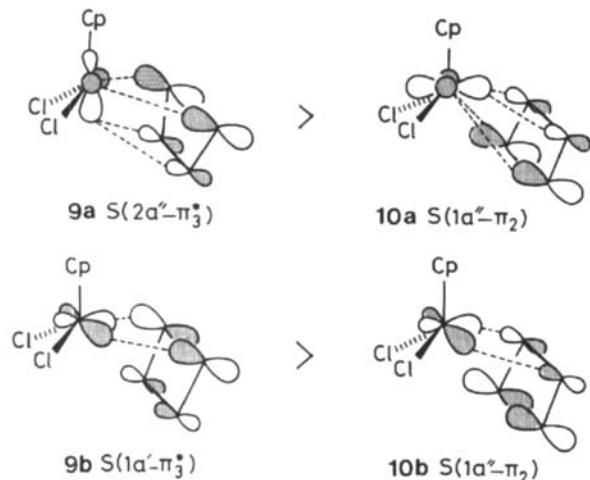
$$\Delta l = [l(C1-C2) + l(C3-C4)]/2 - l(C2-C3)$$

Δl liegt bei den Dien-Komplexen der späten Übergangsmetalle zwischen –0.1 und 0.0 Å, bei denen der frühen Übergangsmetalle im Bereich 0.0–0.2 Å. Der Diederwinkel wächst also mit steigendem Δl ^[12, 26]. Eine recht gute lineare Korrelation beobachtet man auch zwischen den Werten von n für die sp^n -Hybridisierung des Kohlenstoffs und Δd sowie Δl .

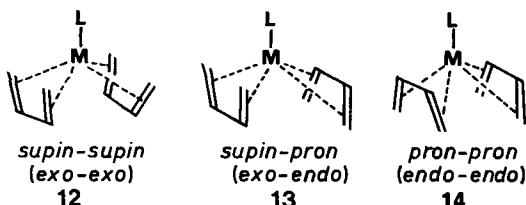


Die Dien-Komplexe von Metallen der Gruppe 5A haben stets die *s-cis*-Dien-Struktur 1. Es sind zwei Orientierungen für $[MCl_2Cp(\text{dien})]$, M = Ta, Nb, möglich: „*supin*“ (Dien in „Rückenlage“) und „*pron*“ (Dien in „Bauchlage“). (Wir verwenden diese Bezeichnungen, da die klassische *exo*- und *endo*-Nomenklatur diesen Konformations- typ nicht hinreichend charakterisiert.) Der Vergleich der Gesamtenergie von $[\text{TaCl}_2\text{Cp}(\text{butadien})]$ für den *supin(exo)*-Typ 9 und den *pron(endo)*-Typ 10 auf der Grundlage einer EHMO-Berechnung zeigte, dass 9 aufgrund der großen Überlappungsintegrale $S(2a''-\pi_3^*)$ von 9a und $S(1a'-\pi_3^*)$ von 9b gegenüber 10 um 15.7 kcal/mol stabilisiert ist^[12]. Der dimere Niob-Komplex $[\text{NbClCp}^*(\text{butadien})]_2$ ^[11], $[\text{TiClCp}^*(\text{dien})]$, Dien = Isopren, 2,3-Dimethylbutadien^[6a], und $[\text{HfClCp}^*(2,3\text{-dimethylbutadien})]^{[6b]}$ wie auch der Molybdän-Komplex $[\text{MoCp}(\text{CO})_2(\text{butadien})]^{[27]}$ bevorzugen ähnlich wie $[\text{TaCl}_2\text{Cp}(\text{butadien})]$ ^[12] die *supin*-Orientierung (9, 11a); dies ist in einigen Fällen auf die sterische Abstoßung zwischen Cp* oder Cp und den Methylgruppen der Dien-Liganden zurückzuführen. $[\text{TiClCp}^*(\text{dien})]$ -Komplexe, Dien = Butadien, 1,4-Diphenylbutadien, weisen dagegen eine ungewöhnliche *pron(endo)*-Orientierung 11b auf (vgl. Abb. 4).

Wenn ein Metall-Komplex mehr als einen Dien-Liganden enthält, ergeben sich viele Möglichkeiten für seine Koordinationsgeometrie. So könnten die Komplexe $[\text{LM}(\text{dien})_2]$ quadratisch-pyramidal oder trigonal-bipyramidal



midal aufgebaut sein, wenn vorausgesetzt wird, daß der Dien-Ligand zwei Koordinationsstellen durch seine terminalen Kohlenstoffatome besetzt. Die bis jetzt erwähnten Bis(dien)metall-Komplexe bevorzugen sämtlich die quadratisch-pyramidalen Struktur; die beiden Dien-Liganden orientieren sich parallel zueinander auf *supin-supin(exo-exo)*-Art 12 mit angenäherter C_{2v} -Symmetrie; L besetzt dabei die apicale Position. Die neuartige *supin-pron(exo-endo)*-Orientierung 13 ist erstmals bei $[\text{Ta}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{dien})_2]$, $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; Dien = Butadien, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien^[12], beobachtet worden; in jüngster Zeit fand man sie auch bei den analogen Niob-Komplexen^[13]. Eine ähnliche



supin-supin-Orientierung liegt ebenfalls in einem Komplex mit ungleichen Liganden, $[\text{ZrCp}^*(\eta^4\text{-butadien})(\eta^3\text{-allyl})]$ ^[9b], vor. $[\text{Hf}(\text{dien})_2(\text{dmpe})]$, ein ungewöhnlicher Komplex mit der Formel $[\text{L}_2\text{M}(\text{dien})_2]$, bevorzugt die Oktaedergeometrie^[8]. (DMPE = Ethylenbis(dimethylphosphoran) ist ein zweizähniger Ligand.) Bisher sind weder *pron-pron(endendo)*-Orientierung 14 noch trigonal-bipyramidale Konformation bei Bis(dien)metall-Komplexen bekannt. Wie EHMO-Berechnungen für $[\text{TaCp}(\text{butadien})_2]$ ergaben, ist die *supin-pron*-Konformation um 23.3 bzw. 28.2 kcal/mol stabiler als die *pron-pron*- bzw. die *supin-supin*-Konformation, während die *supin-supin*-Konformation bei $[\text{RhCl}(\text{butadien})_2]$ um 25.8 bzw. 27.2 kcal/mol stabiler als die *pron-pron*- bzw. die *pron-supin*-Konformation ist^[7c]. Die berechnete Überlappungspopulation zeigt, daß für $[\text{TaCp}(\text{butadien})_2]$ die gewinkelte η^4 -Metallacyclo-3-penten-Struktur vom Typ 2 und für $[\text{RhCl}(\text{butadien})_2]$ die übliche η^4 -*s-cis*-Dien-Koordination vom Typ 1 günstiger ist; dies ist mit den kristallographischen Daten in Einklang. Ein ungewöhnlicher gemischter Dien-Komplex, $[\text{TaCp}^*(\text{butadien})(2,3\text{-dimethylbutadien})]$, hat ebenfalls die *pron-supin*-Struktur, wie Abbildung 4 zeigt^[28].

Die *s-trans*-Dien-Koordination an einkernige Spezies (Typ 4) wurde bei Komplexen der frühen Übergangsmetalle

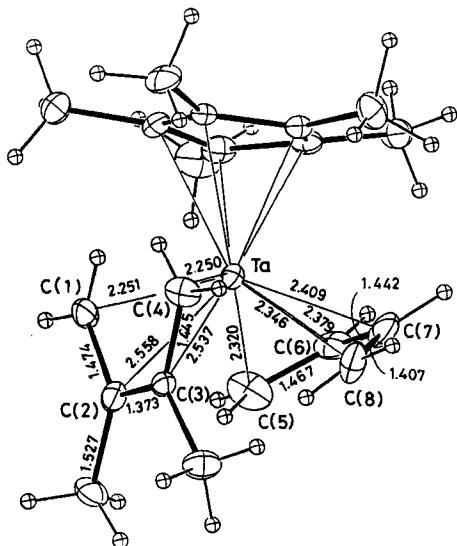
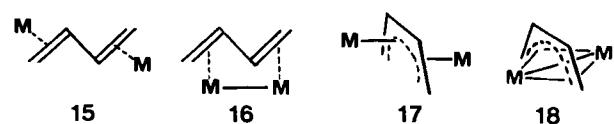


Abb. 4. Struktur eines Bis(dien)-Komplexes vom Typ 13, $[\text{TaCp}^*(\text{butadien})(2,3\text{-dimethylbutadien})]$, im Kristall.

talle erstmals für $[\text{ZrCp}_2(\text{butadien})]$ ^[9b], $[\text{ZrCp}_2(1,4\text{-diphenylbutadien})]$ ^[7d] und $[\text{HfCp}_2(\text{butadien})]$ ^[29] und in jüngerer Zeit für $[\text{MoCp}(\text{NO})(2,4\text{-dimethyl-2,4-hexadien})]$ ^[30] gefunden; eine verbrückende *s-trans*-Koordination in zwei- oder dreikernigen Metall-Komplexen war dagegen schon länger bekannt. $[\text{Mn}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4(\text{butadien})]$ ^[31] und $[(\text{Pt}_2\text{Cl}_6)_2(\text{butadien})]$ ^[29,32] sind typische Beispiele für Komplexe des Typs 15, während $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{butadien})]$ ^[33] und $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{butadien})]$ ^[34] Komplexe des Typs 16 repräsentieren. (Das dritte Os-Atom ist an der Koordination nicht beteiligt.) Das an ZrCp_2 oder $\text{MoCp}(\text{NO})$ koordinierte *s-trans*-Dien-Molekül ist nichtplanar mit Torsionswinkeln von ca. 124–126° angeordnet (vgl. Abb. 2). Infolgedessen sind die Bindungslängen M-C1 bis M-C4 einander sehr ähnlich. Anders als bei $[\text{ZrCp}_2(\text{dien})]$ -Komplexen ist bei $[\text{MoCp}(\text{NO})-$



$-\text{dien}]$ die *s-trans*- gegenüber der *s-cis*-Koordination (in Einklang mit Fenske-Hall-MO-Berechnungen) thermodynamisch begünstigt^[30a]. Die HOMO-Energie liegt bei *s-cis*-um ca. 0.9 eV niedriger als bei *s-trans*-Koordination. Die Asymmetrie des *trans*-Dien-Liganden ermöglicht die Stabilisierung der energetisch hochliegenden besetzten Orbitale des $\text{MoCp}(\text{NO})$ -Fragments. Die Entdeckung der *s-trans*-Dien-Koordination an einkernige Komplexe früher Übergangsmetalle ist von besonderer Bedeutung, da sie einen neuen Aspekt zum Mechanismus der durch Titan oder Zirconium katalysierten Oligomerisierung und Polymerisation von Dienen liefert (siehe Abschnitt 5.3 und 6.1).

Als neuer Typ zweikerniger Metallkomplexe, die ein *cis*-koordiniertes Dien enthalten (17), ist vor kurzem $[\text{Rh}_2(\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2)_2(\text{butadien})]$ ^[35] gefunden worden. Die Butadien-Einheit liegt sandwichartig zwischen den beiden Rhodium-Zentren; die Metallatome treten mit dem verdrillten *s-cis*-Butadien (Torsionswinkel 45.0°) in

η^3 -Wechselwirkung. Über die Koordination eines verbrückenden *s-cis*-Diens an M-M-gebundene zweikernige Komplexe (18), z. B. $[\text{Co}_2\text{Cp}_2(\text{CO})(\text{butadien})]^{36}$, ist ebenfalls berichtet worden.

Die Sammlung von Strukturdetails über *s-cis*- und *s-trans*-Dien-Komplexe von ein- und zweikernigen Metall-Spezies ist somit erst in letzter Zeit vervollständigt worden. Diese Informationen sind für die Ergründung des Reaktionsmechanismus der von frühen Übergangsmetallen gesteuerten Oligomerisierung, Polymerisation und Carbometallierung von Dienen unentbehrlich.

2.2. Charakteristische Eigenschaften der M-C-Bindung von Alkenmetall- und Alkinmetall-Komplexen sowie verwandten Komplexen

Während Alken-Komplexe der späten Übergangsmetalle, repräsentiert durch das Zeise-Salz, bereits wohl dokumentiert sind, wurden reaktive Alken-Komplexe der frühen Übergangsmetalle ($M = Ti^{[37,38]}, Ta^{[39]}, Nb^{[40,41]}$) erst in den letzten Jahren zugänglich. Tabelle 2 enthält Strukturdaten von ausgewählten Ethylen-Komplexen zusammen mit den Werten für die chemische Verschiebung im 1H -NMR-Spektrum; α ist der Winkel zwischen den Normalen der H-C-H-Ebenen, wie 19 zeigt. Aus Tabelle 2 geht her-

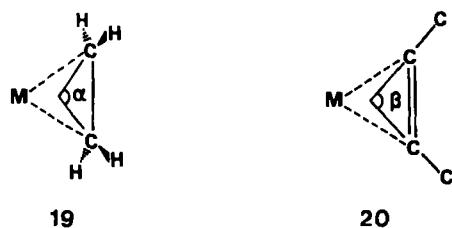


Tabelle 2. CC-Bindungslängen, Winkel α (siehe 19) und $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ -Werte) für Ethylen-Übergangsmetall-Komplexe.

	C-C [Å]	α [°]	δ
CH ₂ =CH ₂	1.337	0	123
[Ni(tmpe) ₂ PPh ₃ (C ₂ H ₄)] [a]	1.320	3.3	—
[IrCl(PPh ₃) ₂ (C ₂ H ₄)]	1.376	24.2	—
[RuCl ₂ (CO)(PMe ₂ Ph) ₂ (C ₂ H ₄)]	1.376	24.2	58.6
[Mo(PMe ₂) ₃ (CO)(C ₂ H ₄)]	1.403	59.07	—
[NbCp ₂ C ₂ H ₄ (C ₂ H ₄)]	1.407	52.5	29.4
[TiCp ₂ ⁺ (C ₂ H ₄)] 43	1.408	70	105.1
[TaCp ⁴ (CHCMe ₃)(PMe ₃)(C ₂ H ₄)]	1.477	68.5	—
Cyclopropan	1.510	—	—3.5

[a] TMPE = Ethylenbis(dimethylphosphan)

vor, daß die elektronenreichen Ethylenmetall-Komplexe relativ große α -Werte und eine signifikante Aufweitung der Ethylen-C-C-Bindung aufweisen; dies bestätigt den verstärkten sp^3 -Charakter der Kohlenstoffatome. Im allgemeinen steigt α mit wachsender C-C-Bindungslänge. Die δ -Werte sind – außer beim Ti-Komplex 43 – mit den Strukturdaten ebenfalls im Einklang. (Bei 43 könnte die Verschiebung zu tieferem Feld durch den Entschirmungseffekt der Cp^* -Ringe erklärt werden.) Die verstärkte sp^3 -Hybridisierung der C-Atome muß von der beträchtlichen Rückbindung durch das Metall herrühren.

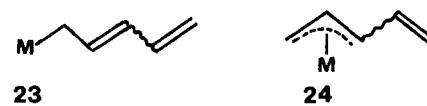
Alkinmetall-Komplexe zeigen im Hinblick auf die Metall-Kohlenstoff-Bindung einen ähnlichen Trend. Für die elektronenreichen Metall-Komplexe resultiert gewöhnlich eine beträchtliche Verlängerung der Acetylen-C-C-Bindungen; der „Bißwinkel“ β (Winkel zwischen den beiden C-C-Bindungen von 20) wird jedoch durch das Metallatom und die Liganden kaum beeinflußt^[26, 42].

Wenden wir uns nun den Allylmetall-Komplexen zu! Bei Allylmetall-Komplexen sind primär zwei Grenzstrukturen, 21 und 22, möglich (zur Klassifikation der Allylmetall-Komplexe siehe auch [43a]). Die Art der M-C-Bindung variiert in Abhängigkeit von der Wertigkeit des Metallatoms und der Haptizität des Liganden. Formal existieren die Zr^{IV} -Komplexe $[ZrCp_2(CH_2CH=CHCH_3)_2]$ und $[ZrCp_2Cl(CH_2CH=CHCH_3)]$ bei niedrigen Temperaturen in einer σ -2-Butenylmetall-Form 21 [43b,c]. Niederwertige Al-



ylmetall-Spezies, z. B. $[\text{TiCp}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3)]$, liegen jedoch in einer η^3 -syn-Form 22 vor^[44]. Die Abstände zwischen Metallatom und endständigen η^3 -Allylkohlenstoffatomen sind bei den Verbindungen der frühen Übergangsmetalle und einigen Nickelverbindungen^[45] im allgemeinen fast gleich lang oder ein wenig kürzer als die zwischen dem Metallatom und dem zentralen Kohlenstoffatom, während dies bei den Verbindungen der elektrophilen späten Übergangsmetalle umgekehrt ist^[26].

Wenn die Konjugation weiter auf Pentadienyl-Systeme ausgedehnt wird, sollte eine σ -, η^3 - und η^5 -artige Bindung an das Metallatom möglich sein. Welche Struktur bevorzugt wird, hängt von der Wertigkeit des Metallatoms und den π -Acceptor-Eigenschaften der Liganden ab. So liegt der Ligand in $[\text{ZrCp}_2(2,4\text{-pentadienyl})_2]$ und seinen alkylsubstituierten Derivaten immer zickzackartig in (*E*)-23-Anordnung^[17] mit terminaler σ -Bindung vor, während er in $[\text{M}(2,3\text{-pentadienyl})_2]$, $\text{M} = \text{V}$, Cr , Fe , Ti , und $[\text{M}(\text{PR}_3)_2(2,4\text{-pentadienyl})]$, $\text{M} = \text{Zr}$, Nb , die U-förmige 25 oder S-förmige Struktur 26 mit η^5 -Bindung bevorzugt, weil diese Koordinationstypen die nackten oder koordina-



tiv stark ungesättigten Metall-Spezies wirksam stabilisieren^[46]. Man beachte, daß $[\text{Ti}(\eta^5\text{-pentadienyl})_2]$ -Derivate isolierbar sind, während $[\text{Ti}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})]$ thermisch instabil ist. Übergangsmetall-Komplexe des Typs 24, die *syn*- oder *anti*- η^3 -Pentadienyl-Liganden enthalten, sind $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ ^[47], $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_7)_1]$ ^[48], $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{C}_5\text{H}_7)_1]$ ^[49] und $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_7)_1]$ ^[50]. Der η^3 -Mangan-Komplex wird durch Erhitzen in Lösung in das η^5 -koordinierte Isomer überführt, während beim

Cobalt-Komplex die thermodynamische Stabilität umgekehrt ist. Für Cp -Liganden ist der entsprechende Wechsel der Haptizität noch kaum belegt, außer für $[(\eta^3\text{-Cp})(\eta^5\text{-Cp})\text{W}(\text{CO})_2]^{[51a]}$, $[\text{MCp}_4]^{[51b]}$, $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$, und einige Indenyl-Komplexe^[51c,d].

3. Selektive Carbometallierung organischer Substrate mit C-O- und C-N-Mehrfachbindungen mit Organometallverbindungen der frühen Übergangsmetalle

3.1. Regio- und stereoselektive Addition

von Dien-Komplexen

an Carbonylverbindungen, Nitrile und Oxirane

Die Carbometallierung mit Organometallverbindungen von Metallen der Gruppen 3A–5A ist eines der wichtigen Themen in der modernen organischen Synthese. Die Metall-Kohlenstoff-Bindung ist bei diesen Verbindungen im allgemeinen $\text{M}^{\oplus}\text{-C}^{\ominus}$ -artig polarisiert, so daß der Kohlenstoff elektrophil angegriffen werden kann. Dienzirconium-Komplexe, besonders ein Komplex mit einem unsymmetrischen Dien, z. B. Isopren, können als gutes Demonstrationsmodell für die ungewöhnlichen chemischen Eigenschaften von Komplexen früher Übergangsmetalle dienen, weil diese Komplexe in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen bereitwillig isomerisieren (siehe 1–6) und mit zahlreichen ungesättigten organischen und anorganischen Verbindungen vielfältige Produkte liefern. Als typische Beispiele solcher Reaktionen sind die Carbometallierung von sauerstoffhaltigen Verbindungen mit $[\text{ZrCp}_2(\text{isopren})] 7\text{b}$ und verwandte Reaktionen in Schema 1 dargestellt^[7a]. Das auffälligste Merkmal ist die außergewöhnlich

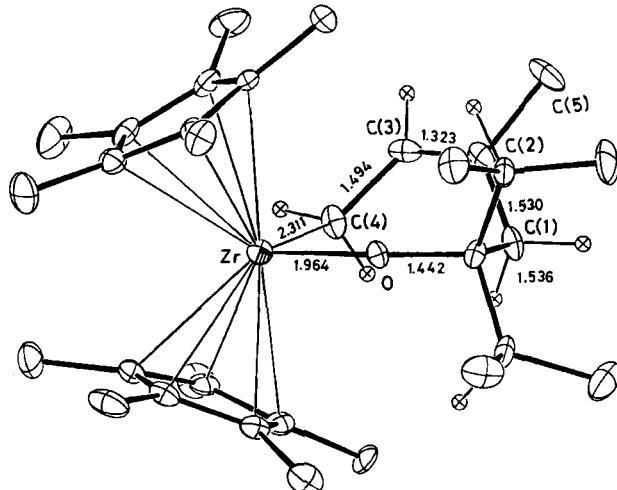
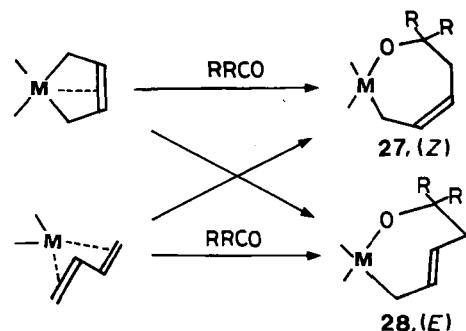
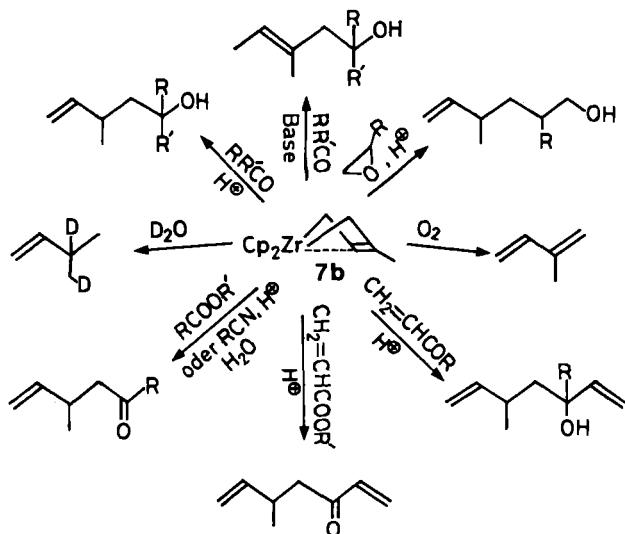


Abb. 5. Struktur eines (Z)-konfigurierten Komplexes vom Typ 27, $[\text{Cp}_2\text{ZrOC}(\text{iPr})_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2]$, im Kristall. Der Komplex ist durch Keton-Insertion entstanden.



Schema 1. Nucleophile Addition von $[\text{ZrCp}_2(\text{isopren})] 7\text{b}$ an sauerstoff- oder stickstoffhaltige ungesättigte Verbindungen.

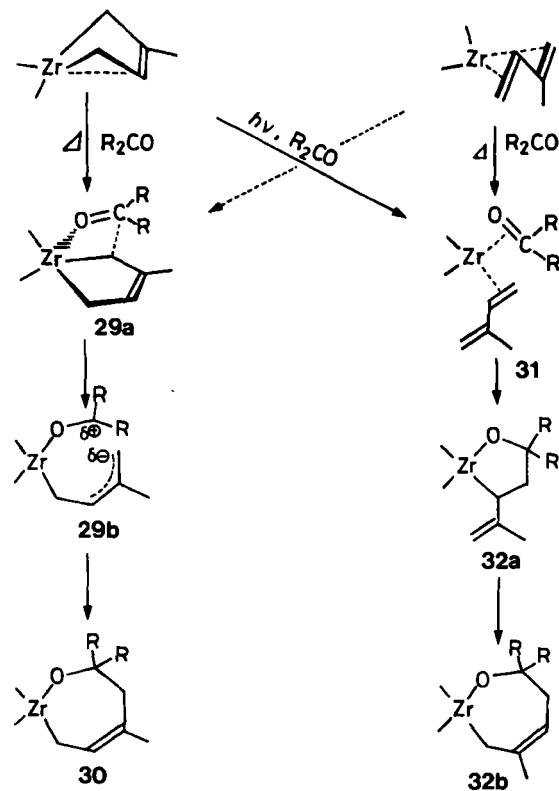
hohe Regioselektivität (> 95%) bei den Umsetzungen mit gesättigten und ungesättigten Aldehyden, Ketonen und Nitrilen. Die Ausbeuten übersteigen bei allen Reaktionen 90%. Die Reaktion verläuft irreversibel an der sterisch stärker gehinderten Position 1 des Isoprens anstelle der sterisch begünstigten Position 4. Die anschließende Säure-

spaltung des Produkts der Aldehyd- oder Keton-Insertion ergibt selektiv 3-Methyl-4-penten-1-ol-Derivate (> 90%), während basenkatalysierte Spaltung mit sekundären Aminen (z. B. Pyrrolidin, Piperidin) zu 3-Methyl-3-penten-1-ol-Derivaten führt^[52a]. Ester und Nitrile reagieren gleichfalls an C-1 des Isoprens und liefern bei Hydrolyse des Addukts acylierte Verbindungen^[52b]. Der Verlauf dieser Reaktion unterscheidet sich merklich von dem der gut dokumentierten Grignard-Reaktion oder der Reaktion von $[\text{ZrCp}_2(\text{2-butienyl})_2]$ mit Estern, die durch doppelte Allylierung zu tertiären Alkoholen führt. Einige Alkyllanthanoide reagieren analog mit Estern unter Monoalkylierung zu Produkten, die sich zu acylierten Verbindungen hydrolysieren lassen^[53]. Besonders erwähnenswert ist die hochselektive 1,2-Addition (> 95%), die bei der Reaktion von Dienzirconium-Komplexen mit α,β -ungesättigten Ketonen und Estern beobachtet wird. Die regiochemische Selektivität kann dem hohen ionischen Anteil der Zr-C-Bindung und der hohen Oxophilie von Zirconium sowie der starren Tetraedergeometrie der Komplexe zugeschrieben werden, da einfaches $[\text{RTiCl}_3]^{[54]}$ und Alkyllanthanoide^[55] ebenfalls die selektive 1,2-Addition an Enone bewirken können. Die Carbometallierung von Oxiranen (R = Aryl oder Vinyl) mit dem Isoprenzirconium-Komplex 7b führt mit einer Regioselektivität von 99% zur C-C-Bindungsbildung zwischen C-1 des Isoprens und C-2 des Oxirans^[56]. Der geringfügige elektronische und sterische Unterschied zwischen C-1 und C-4 von Isopren konnte somit durch Komplexbildung an Zirconium deutlich verstärkt werden. Analoge

Dien-Komplexe, z. B. $[\text{TiCp}^*\text{Cl}(\text{dien})]$, $[\text{HfCp}_2(\text{dien})]$, $[\text{TaCl}_2\text{Cp}(\text{dien})]$, $[\text{TaCp}(\text{dien})_2]$ und $[\text{NbCp}(\text{dien})_2]$, fördern ebenfalls die selektive Carbometallierung, obwohl die Dien-Komplexe von Metallen der Gruppe 5A im allgemeinen mit diesen Elektrophilen relativ schlecht reagieren^[57]. Die selektive Carbometallierung mit $[\text{M}(\text{OR})_2(\text{dien})]$, $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$, die *in situ* aus $\text{M}(\text{OR})_4$ oder $\text{M}(\text{OR})_2\text{Cl}_2$ und Dienmagnesium erzeugt werden, dürfte für weite Bereiche der organischen Synthese von Nutzen sein.

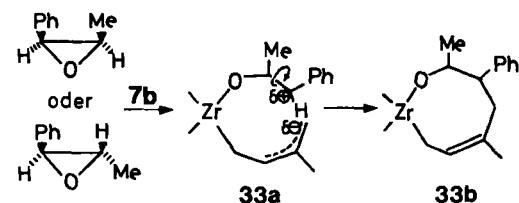
Zwei Reaktionswege scheinen denkbar: Insertion in die *cis*-Dienmetall-Spezies (Typ 2) und Insertion in das *s-trans*-Isomer (Typ 4). Um Informationen über die Reaktionswege zu erhalten, wurden die Reaktionen der 7-Analoga $[\text{ZrCp}_2^*(\text{isopren})]$ (100% *cis*) und $[\text{ZrCp}_2^*(\text{butadien})]$ (100% *s-trans*) mit 2,4-Dimethyl-3-pentanon untersucht^[25]. Beide Dien-Komplexe sind noch bei 90°C thermisch beständig, reagieren jedoch bereits bei 30°C mit dem Keton. Wenn beide Reaktionen direkt unter Retention der Konfiguration abliefen, müßten aus dem *cis*- bzw. dem *trans*-Komplex Oxazirconacycloheptene mit (*Z*)- bzw. (*E*)-Gerüst entstehen (vgl. 27 bzw. 28). Die Röntgen-Strukturanalyse der Insertionsprodukte bestätigt, daß die Konfiguration der Doppelbindung in beiden Verbindungen übereinstimmt – es ist eine (*Z*)-Konfiguration wie in 27 (Abb. 5). Der *s-trans*-Dien-Komplex reagiert also unter Veränderung der Konfiguration, während das *cis*-Isomer seine Konfiguration behält. Eine ähnliche (*Z*)-Oxazirconacyclohepten-Struktur hat auch ein Diphenylketon-Addukt an $[\text{ZrCp}_2(\text{butadien})]$ 7a^[58]. Wir können jedoch nicht sofort ableiten, daß sich die (*Z*)-Form des Isopren-Adduks direkt aus der *cis*-Struktur des Vorläufers ergibt, da eine Isomerisierung über 27b erwartet werden kann (siehe unten).

In scharfem Kontrast zu den thermisch induzierten Reaktionen findet eine photoinduzierte Reaktion bei –70°C bevorzugt (78%) an der sterisch weniger gehinderten Position 4 statt. Bei dieser Temperatur ist die thermische Reaktion vollständig unterdrückt^[59]. Das *s-trans*-Isomer des Isopren-Komplexes (photochemisch erzeugt) ergibt sogar unter Lichtausschluß ebenfalls vorwiegend das Regiosomerkomplex 32b. Die Regiochemie wird somit durch die Anordnung der koordinierten Diene bestimmt. Sowohl für die photochemisch als auch für die thermisch induzierte Addition der *s-trans*-Dien-Komplexe ist eine oxidative [2 + 2]-Kupplung vorgeschlagen worden, da die Regiochemie mit der Addition des Dien-Komplexes an ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Einklang steht (siehe Abschnitt 4). Die Insertion sollte über 31 ablaufen. Ein Konkurrenzexperiment mit einem Gemisch von *s-trans*- und *cis*-Butadien-Komplex bestätigte die höhere Reaktivität des *s-trans*-Isomers^[58]. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde für die thermisch induzierte Additionsreaktion der *cis*-Dien-Komplexe ein Vierzentren-Insertionsmechanismus oder ein dipolarer Mechanismus vorgeschlagen. Die Kupplung einer planaren Zirconacyclo-3-penten-Spezies vom Typ 3 mit einer Carbonylgruppe über den Vierzentren-Übergangszustand 29a und die Weiterreaktion über 29b ist am wahrscheinlichsten. Die C-C-Bindung bildet sich an C-1 unter Cyclisierung zu 30, da C-1 wegen des induktiven Effekts der Methylgruppe stärker negativ geladen ist als C-4. Da das LUMO von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{cis-butadien})]$ 7a eine ähnliche Form hat wie 1a, des „ Cp_2Zr “-Fragments^[60], kann sich die



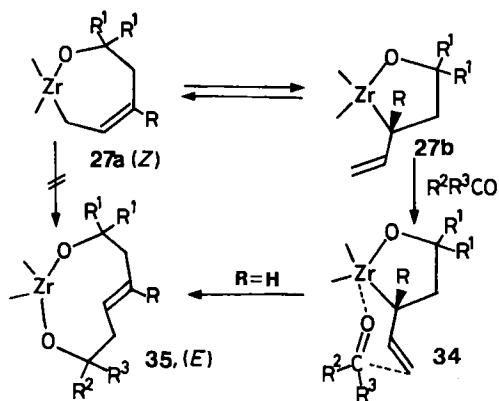
Carbonylgruppe dem Metall nur in der C1-Zr-C4-Ebene nähern, wie 29a zeigt. Eine solche planare Anordnung der drei M-X-Bindungen ist tatsächlich bei fünffach koordinierten Zirconocen-Derivaten die Norm^[61]. Der Angriff allylischer Kohlenstoffatome (C-2 oder C-3) über den üblichen nichtplanaren sechsgliedrigen Übergangszustand ist wegen dieser Orbitalsymmetrie-Bedingung verboten.

Das Ergebnis der Carbometallierung von *cis*- und *trans*-2-Methyl-3-phenyloxiran mit dem Isopren-Komplex 7b dürfte den oben diskutierten Mechanismus bestätigen^[56b]. Die Insertion zu 33b verläuft völlig regioselektiv; die Konfiguration an C-2 und C-3 des Oxirans geht jedoch während der Reaktion verloren. Zur Erklärung der freien Rotation um die Oxiran-C-C-Bindung vor der Kupplung, die zu einer 1:2-Mischung der Diastereomere führt, ist ein Übergangszustand 33a vorgeschlagen worden.



Isopren-, 2,3-Dimethylbutadien- und 3-Methyl-1,3-pentadien-zirconium-Komplexe (mit *s-cis*-Geometrie) zeigen nur die 1:1-Addition von Carbonylverbindungen, sogar bei ≈ 100°C und in Gegenwart überschüssiger Carbonylverbindung, während *s-cis*-Butadien-, Pentadien- und 2,4-Hexadien-Komplexe (ca. 1:1-Gemisch der *s-cis*- und *s-trans*-Isomere) bei 30°C bereitwillig zwei Äquivalente Butanal oder 3-Pentanon in hohen Ausbeuten (95%) addieren^[17]. Besonders bemerkenswert ist, daß der *s-cis*-Buta-

dien-Komplex als Ergebnis der zweifachen Insertion vorwiegend ein (*E*)-Dioxazirconacyclononen **35** bildet, das bei Hydrolyse selektiv (*E*)-3-Hexen-1,6-diol-Derivate liefert. Falls jedoch die zweite eintretende Carbonylgruppe das (*Z*)-Oxazirconacyclohepten **27a** direkt angreift, müßte das (*Z*)-Analogon von **35** entstehen. Dieser Widerspruch kann ausgeräumt werden, indem man einen Insertionsprozeß über einen sechsgliedrigen Übergangszustand in einer Sesselform **34** annimmt. Prinzipiell die gleiche Reak-

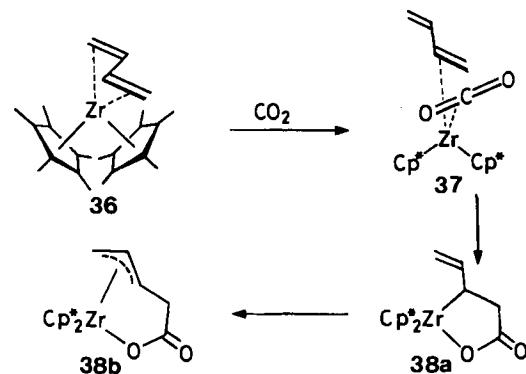


tionsweise wurde für die *threo*-selektive Einschiebung von Aldehyden und Ketonen in Zirconium-^[43b, 62a] oder Titanallyl-Verbindungen^[62b, c] wie $[\text{ZrCp}_2(2\text{-butenyl})_2]$, $[\text{ZrCp}_2\text{Cl}(2\text{-butenyl})]$ und $[\text{TiCp}_2(2\text{-butenyl})]$ vorgeschlagen. Bei Keton- oder Aldehyd-Addukten von Isopren- und 2,3-Dimethylbutadien-Komplexen kann das Gleichgewicht zwischen **27a** und **27b** zur thermodynamisch stärker begünstigten Spezies **27a** verschoben werden, weil die sterische Abstoßung zwischen Cp und tertiärem α -Kohlenstoffatom der Bildung von 3-Allyl-1,2-oxazirconacyclopentanen **27b**, $\text{R}=\text{Me}$ entgegensteht. Fünf- und sechsgliedrige 1,2-Oxazirconacycloalkane $\text{Cp}_2\text{ZrO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2$ ($n=2, 3$) ohne Allyl-Komponente^[63] reagieren unter normalen Bedingungen nicht mit Carbonylverbindungen. Trotz der Methylgruppe an C-2 kann bei *s-cis*-2-Methyl- und *s-cis*-2,4-Dimethyl-1,3-pentadienzirconium-Komplexen eine zweifache Insertion ablaufen, da die Carbonylverbindung zunächst überwiegend an C-4 angreift und ein Intermediat mit einer Konformation analog zu **34** liefert^[64]. Als Erweiterung dieser Reaktion ist die aufeinanderfolgende Insertion von zwei Arten von Elektrophilen, z. B. Isobutanal/3-Pantan, Ethylacetat/Isobutanal und 3-Pantan/Acetonitril, in beide Enden des Butadien-Moleküls gelungen. Dazu wurde $[\text{ZrCp}_2(\text{s-cis-butadien})]$ bei 0°C in Hexan mit der einen Carbonylverbindung und anschließend in Tetrahydrofuran bei 60°C mit dem anderen Elektrophil umgesetzt. Die Addition in umgekehrter Reihenfolge, z. B. Isobutanal/Ethylacetat oder Acetonitril/3-Pantan, funktioniert jedoch nicht^[64].

3.2. Addition von Dien-Komplexen an CO_2 und Heteroallene

Alkenyl- und Aryltitan-Verbindungen reagieren bereitwillig mit CO_2 , was ihre hohe Oxophilie widerspiegelt, während Alkylzirconium-Derivate für praktische Zwecke nicht reaktiv genug sind^[65]. Dienzirconium-Komplexe zei-

gen vielfältige Reaktionen, die in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des Cp-Liganden, der Geometrie des koordinierten Dien und der Alkylsubstituenten am Dien 1:1-, 1:2- oder 2:1-Addition ergeben. $[\text{ZrCp}_2(\text{butadien})]$ **36**, das zwei sperrige Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppen zusammen mit einem *s-trans*-Dien-Liganden aufweist, reagiert nur unter 1:1-Addition, sogar wenn bei erhöhten Temperaturen CO_2 im Überschuß angeboten wird. Die Reaktion sollte entweder über **37** durch oxidative [2+2]-Kupplung oder direkt unter Erzeugung eines 3-Allyl-1,2-oxazirconacyclopentan-5-ons **38a** ablaufen, welches sich sofort in den stabileren Komplex **38b** umwandelt. Die



C=O -Gruppe ist in **38b** vom Metall weggerichtet, wie die Röntgen-Strukturanalyse bestätigt (Abb. 6)^[66]. Eine ähnliche Metall-Kohlenstoff-Verknüpfung findet man auch

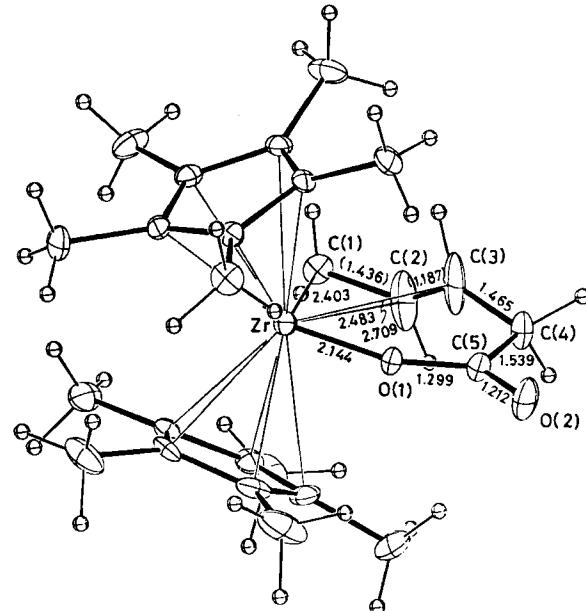
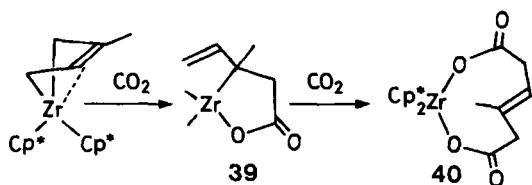


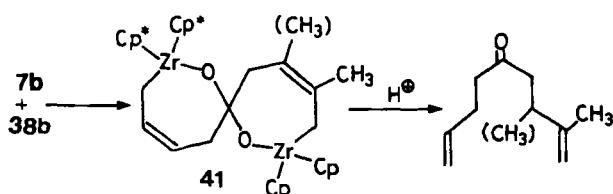
Abb. 6. Struktur des durch CO_2 -Insertion entstandenen Komplexes $[\text{Cp}_2^*\text{ZrOCOCH}_2\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2]$ **38b** im Kristall.

beim Produkt der stöchiometrischen Reaktion von $[\text{MCp}_2(\text{butadien})]$, $\text{M}=\text{Zr}$ ^[67], Th ^[14], und $[\text{M}(\text{CO})_6]$, $\text{M}=\text{Cr}$, Mo , W . In deutlichem Gegensatz zur vorigen Reaktion kommt es zur zweifachen Insertion von CO_2 an den Enden des Dien unter Bildung von **40**, wenn $[\text{ZrCp}_2^*(\text{s-cis-isopren})]$ oder $[\text{ZrCp}_2^*(\text{s-cis-2,3-dimethylbutadien})]$ verwendet wird. Der drastische Unterschied kann der instabilen Kon-

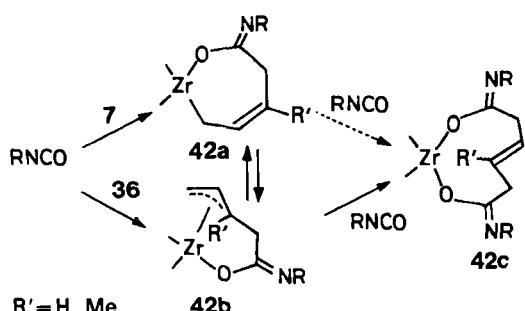
formation des kurzlebigen 1:1-Adduks 39 zugeschrieben werden, d.h. wegen der sterischen Abstoßung zwischen der Methyl-Gruppe am α -Kohlenstoffatom und dem Cp^* -Liganden kann sich 39 nicht stabilisieren; dies erzwingt eine weitere Reaktion^[68].



Wenn die Cp^* -Liganden durch die weniger sperrigen Cp -Liganden ersetzt werden, reagieren alle untersuchten $[\text{ZrCp}_2(\text{s-cis-dien})]$ -Komplexe unter 2:1-Addition zu Di-oxadizirconaspiroalkadienen. Ein Beispiel ist der Komplex 41. Es wurde ein Reaktionsweg für diese Insertion vorgeschlagen, der auf der stöchiometrischen Reaktion zwischen 38b und 7b basiert. Diese Sequenz liefert die erwartete Spiro-Verbindung 41, die bei Hydrolyse ein Gemisch von Butenyl-(2-methylbutenyl)-keton und dessen 3-Methyl-Isomer ($\approx 5:3$) ergibt. Somit hängt der Reaktionsverlauf empfindlich von elektronischen und sterischen Faktoren ab.



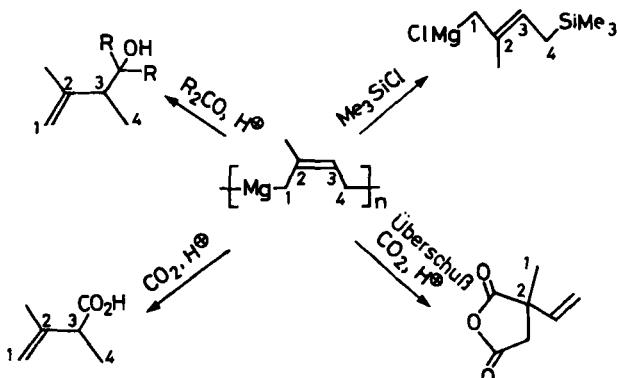
Ein Heteroallen, $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$, $\text{R}=\text{Me}$, tBu , Ph , reagiert leicht sowohl mit $[\text{ZrCp}_2(\text{s-cis-isopren})]$ 7b als auch mit $[\text{ZrCp}_2^*(\text{s-trans-butadien})]$ 36 zu *syn*-Allyl-Verbindungen des Typs 42b, während $[\text{ZrL}_2(\text{isopren})]$, $\text{L}=\text{Cp}$, Cp^* , mit tBuNCO Oxazirconacylen 42a mit (Z)-Geometrie ergibt. Wenn 7a, 7b, 36 oder 42b mit reaktivem PhNCO im Überschuß versetzt wurden, erhielt man in hoher Ausbeute das 1:2-Addukt 42c, $\text{R}=\text{Ph}$, mit (E)-Konfiguration. Diese Ergebnisse zeigen, daß vor allem die Stabilität der Konformation der Addukte – nicht die Konfiguration der Dienmetall-Edukte – festlegt, ob (E)- oder (Z)-Produkte entstehen^[69]. Die direkte Reaktion von 42a zu 42c dürfte aus sterischen Gründen unwahrscheinlich sein.



3.3. Regiochemie der Reaktionen von Allylmetall-Verbindungen

Die Chemie von Allylzirconium- und -titan-Verbindungen ist von grundlegender Bedeutung, um die charakteri-

stischen Eigenschaften der Komplexe von Metallen der Gruppe 4A zu demonstrieren, und auch, um den Ursprung der faszinierenden Regioselektivität bei Umsetzungen mit Dienzirconium-Komplexen zu erfahren. Dies beruht darauf, daß die Metallacyclo-3-pentene als Spezialfall der Bis(2-butenyl)metall-Komplexe betrachtet werden können. $[\text{ZrCp}_2\text{CH}_3(\text{3-methyl-2-butenyl})]$, $[\text{ZrCp}_2\text{CH}_3(\text{2-methyl-2-butene})]$ und $[\text{ZrCp}_2(\text{2-butene})_2]$ mit σ -gebundenen Allyl-Gruppen reagieren, ebenso wie die entsprechenden η^3 -2-Butenyltitan(III)-Verbindungen, mit Aceton oder Ethanal ausschließlich an Position 3 der 2-Butenyl-Gruppe. Bei Reaktion mit Aldehyden werden hohe Regioselektivität und *threo*-Selektivität (85–100%) beobachtet^[43b, 62]. Für diese Reaktionen wurde ein sechsgliedriger, sesselförmiger Übergangszustand vorgeschlagen. Die entsprechenden Allyl-Verbindungen von Hauptgruppen-Metallen reagieren ebenfalls an C-3, zeigen aber nahezu keine *threo*-Selektivität^[70]. Neungliedrige Metallacyclen, $[\text{ZrCp}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16})]$ und $[\text{ZrCp}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})]$, die eine 4-4-gebundene dimere Isopren- oder eine 1-1-gebundene dimere Butadien-Einheit enthalten (vgl. Abschnitt 4.2), reagieren jedoch mit Isobutanal oder 3-Pantanone an der Position 3 dieser Liganden, nicht an den endständigen Kohlenstoffatomen. Der fünfgliedrige Ring ist also für die selektive Insertion an den Enden des Dien-Voraussetzung. Das 1:1-Magnesium-Isopren-Addukt (polymeres 2-Methyl-2-butyleneMagnesium), verhält sich chemisch deutlich anders, wie Schema 2 zeigt.



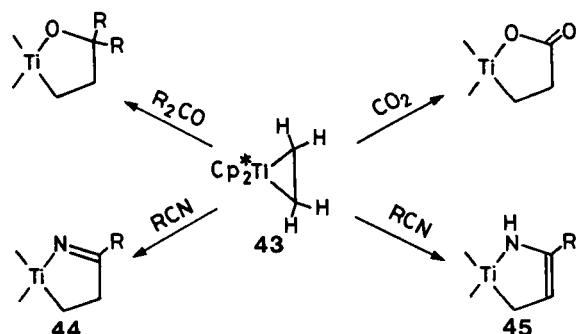
Schema 2. Reaktionen des 1:1-Magnesium-Isopren-Addukts mit Elektrophilen.

Die Elektrophile reagieren selektiv an C-2 (γ -Position), vermutlich über einen gewöhnlichen sechsgliedrigen Übergangszustand; die Transmetallierung mit Trimethylsilylchlorid findet ausschließlich an C-4 statt, was für den zu 7 führenden Reaktionsweg spricht (Abschnitt 2.1). σ -Penta-dienylzirconium-Verbindungen des Typs 23, höhere Homologe von Allylzirconium-Verbindungen, verhalten sich ebenfalls ähnlich und addieren Aldehyde und Ketone selektiv an C-2 (γ -Position)^[17a].

3.4. Nucleophile Addition von Alkenmetall- und Alkinmetall-Komplexen

Alken-Komplexe von Metallen der Gruppe 4A reagieren bereitwillig mit Elektrophilen, und zwar im wesentlichen in gleicher Weise wie die Dien-Komplexe dieser Metalle, während das koordinierte Olefin in den Verbindungen

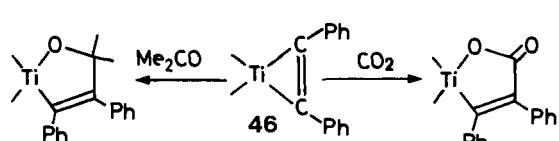
[$\text{MCpH}(\text{CH}_2=\text{CHR})$], $\text{M}=\text{Ta, Nb}$, völlig inert ist. Der Ethylen-Komplex $[\text{TiCp}_2^*(\text{C}_2\text{H}_4)]$ 43 geht eine Vielfalt von nucleophilen Additionen unter Bildung von Oxa- oder Azametallacyclen ein (Schema 3)^[71]. Die Reaktionen mit Ketonen und Estern sind relativ kompliziert. *tert*-Butyl-



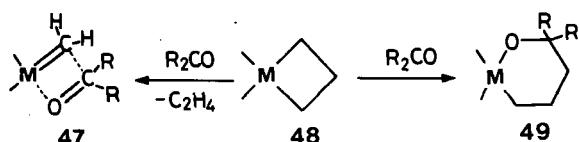
Schema 3. Addition von $[\text{TiCp}_2^*(\text{C}_2\text{H}_4)]$ 43 an Elektrophile.

und *p*-Tolylcyanid (RCN mit sperrigen Gruppen R) reagieren unter direkter Addition zu 44, während Nitrile mit weniger sperrigen Gruppen ($\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) die Bildung des Metallacycloenamin-Tautomers 45 bevorzugen.

Alkin-Komplexe von Ti und Zr sind gegenüber Elektrophilen ähnlich reaktiv wie die Alken-Komplexe^[72]. Die Addition von Aceton oder CO_2 an den Diphenylacetylen-Komplex 46 führte zu Oxatitanacyclen. Eine solche Nucleophilie wurde bei den entsprechenden Alkin-Komplexen von Metallen der Gruppe 5A (Ta, Nb) oder den Alkin-Komplexen der späten Übergangsmetalle nicht festgestellt.



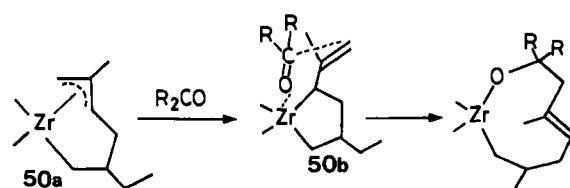
Im Zusammenhang mit den Alken-Komplexen sollen viergliedrige Metallacyclobutane vom Typ 48 mit $\text{W}^{[73]}, \text{Ta}^{[74]}$ oder $\text{Ti}^{[75]}$ genannt werden, die als Alkenmetathese-Katalysatoren oder als aktive Spezies bei der Polymerisation oder Oligomerisierung von Olefinen fungieren. Stöchiometrische Reaktionen dieser Verbindungen mit Elektrophilen sollten wertvolle Informationen über die charakteristischen Eigenschaften ihrer M-C-Bindung liefern, da die Komplexe mit einer Methylenmetall-Ethylen-Spezies im Gleichgewicht stehen. Wir können den verstärkten Carbenkomplex-Charakter von 48, $>\text{M}=\text{Cp}_2^*\text{Ti}$, bei der Reaktion mit Carbonyl-Verbindungen beobachten, die überwiegend als Kondensation des Wittig-Typs abläuft (vgl. 47)^[75b]. Wittig-Reaktionen sind auch von 48, $>\text{M}=\text{Cp}_2^*\text{Cl}_2\text{Ta}^{[74b]}$, 1,3-Dititanacyclutan-Derivaten^[76] und $[\text{Cp}_2\text{TiCHR} \cdot \text{AlMe}_2\text{Cl}]$ -Spezies^[77] bekannt. Ein derartiger Carbenkomplex-Charakter ist bei 48, $>\text{M}=\text{Cp}_2\text{Hf}$, nahezu nicht vorhanden, d. h. dieser Komplex geht nur die normale Carbometallierung ein, die zu einem Oxahafnacyclohexan-Derivat vom Typ 49 führt^[78]. Ein verwandter Carbenzirconium-Komplex, $[\text{Cp}_2\text{Zr}=\text{CHCH}_2\text{R}]$, ist vor kurzem nach Stabilisierung mit einem Trialkylphosphan isoliert worden^[79]. Metallacyclopentane mit $\text{M}=\text{Ti, Zr, Hf}$



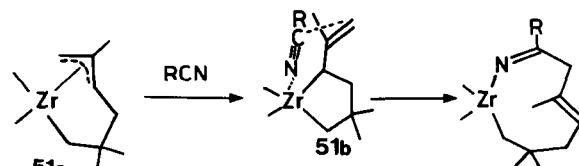
(vgl. 8) sind gegenüber Elektrophilen weniger reaktiv als Metallacyclobutane und verhalten sich ähnlich wie Dialkylmetall-Verbindungen.

3.5. Selektive Dreikomponenten-Addition unter Mitwirkung von Metallen

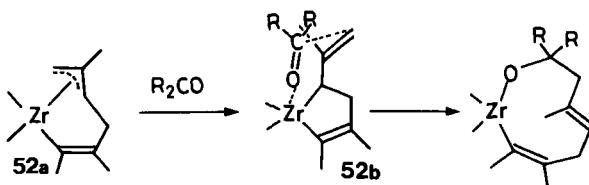
Eine schrittweise Dreikomponenten-Addition ist unter Ausnutzung der hohen Regioselektivität bei der Reaktion von Dienzirconium-Komplexen mit Alkenen, Dienen oder Alkinen gelungen (siehe Abschnitt 4.1 und 4.2). In den Allyl-Teil der mit Alkenen resultierenden Komplexe 50a und 51a kann sich eine Vielzahl von Aldehyden, Ketonen,



Ester und Nitrilen selektiv einschieben^[7a]. Somit finden aufeinanderfolgende Dien-Alken-Aldehyd-, Dien-Alken-Keton- oder Dien-Alken-Nitril-Additionen mit ausgezeich-



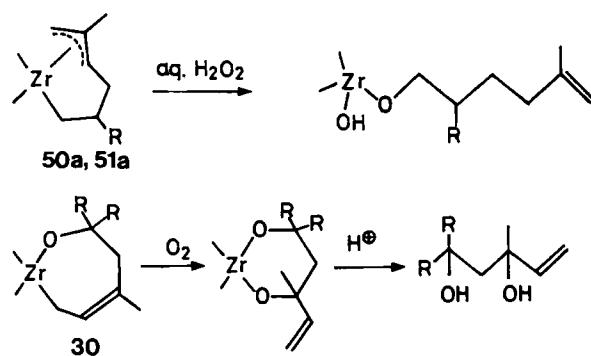
netter Regioselektivität (> 95%) und ca. 90% Ausbeute in der Reaktionssphäre von ZrCp_2 -Spezies statt. Ähnlich sind schrittweise Dreikomponenten-Additionen Dien-Alkin-Aldehyd und Dien-Alkin-Nitril über den Isoprenzirconium-Komplex 52a mit eingeschobenem 2-Butin möglich. Diese Prozesse sollten nützlich für die organische Synthese sein,



denn es kann eine Vielzahl von Kombinationen ausgewählt werden. Man beachte, daß diese Verbindungen völlig anders als die gewöhnlichen Allylzirconium-Verbindungen reagieren. Bei 50a, 51a und 52a tritt die C-C-Bindungsbildung in α -Position ein; dies legt den Ablauf über die Intermediate 50b, 51b und 52b nahe. Im Normalfall bildet sich die Bindung an der sterisch stärker gehinderten γ -Position (siehe z. B. Schema 2).

3.6. Oxidation von Komplexen der frühen Übergangsmetalle mit H_2O_2 oder Luft

Im allgemeinen werden Organozirconium-Komplexe durch wäßriges H_2O_2 (30%), t BuOOH, m -ClC₆H₄CO₃H oder in einigen Fällen bereits durch Luft oxidiert. Eine Umwandlung eines Alkylzirconium-Komplexes in ein Zirconiumalkoxid, z. B. $[ZrCp_2Me_2]$ in $[ZrCp_2(OMe)_2]$, ist mit diesen Oxidationsmitteln bereits erreicht worden^[80]. Die protischen Oxidationsmittel sind jedoch für die Oxidation von Allylzirconium-, Allyltitan- oder Dienzirconium-Komplexen nicht geeignet, da vor der Oxidation eine Protolyse stattfindet. Daher wird mit wäßrigem H_2O_2 nur der Alkylmetall-Teil von σ, η^3 -Allyl-Verbindungen (**50a**, **51a**) oxidiert, wobei Monoalkohole in guter Ausbeute entstehen^[81]. Oxazirconacylen **30** werden jedoch leicht von wäßrigem

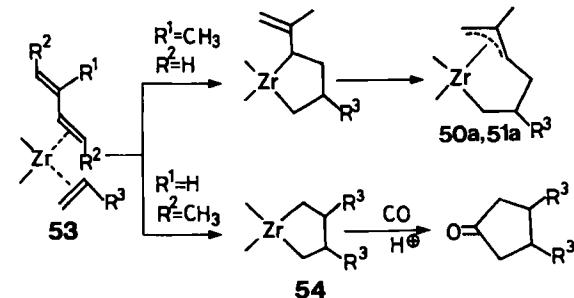


H_2O_2 oder von Luft oxidiert, wobei 1,3-Diole in hoher Ausbeute (80%) und mit hoher Selektivität (96%) gebildet werden. Die Dien-Liganden in $[ZrCp_2(dien)]$, $[TaCl_2Cp(dien)]$ und $[NbCp(dien)_2]$ lassen sich ohne weiteres durch Einleiten von Luft in Lösung verdrängen.

4. Oxidative Kupplung von 1,3-Dienen und Alkenen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen in der „ MCp_2 “-Koordinationssphäre

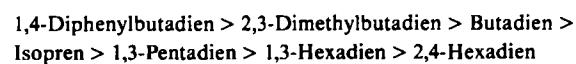
4.1. Regioselektive Addition von Dienmetall-Komplexen an Alkene

Die meisten einfachen Alkene (Ethylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten usw.) reagieren sowohl mit $[ZrCp_2(s\text{-}cis\text{-}dien})]$ - als auch mit $[ZrCp_2(s\text{-}trans\text{-}dien})]$ -Komplexen (Dien = Butadien, Isopren) bei Raumtemperatur rasch unter Bildung von 1:1-Addukten des Typs **50a** und **51a**^[82]. Im Fall des $s\text{-}cis$ -Isopren-Komplexes findet die C-C-Bindungsbildung quantitativ am sterisch weniger überladenen Atom C-4 des Isoprens mit 98% Regioselektivität statt. Die Regiochemie steht zu der der Additionen an Verbindungen



mit C-O- und C-N-Mehrfachbindungen in deutlichem Gegensatz. Bei $s\text{-}cis$ - und $s\text{-}trans$ -Butadien-Komplexen verläuft die C-C-Bindungsbildung vermutlich über den gleichen Übergangszustand **53**, $R^1 = R^2 = H$, da in beiden Fällen das gleiche Produkt entsteht. Alkene mit interner Doppelbindung (z. B. 2-Penten, 2-Hexen) schieben sich bei erhöhter Temperatur ($> 60^\circ C$) in den Isopren-Komplex **7b** ein, wobei die gleichen Verbindungen gebildet werden, die man mit Alkenen mit endständiger Doppelbindung (z. B. 1-Penten, 1-Hexen) erhält. $[Cp_2Zr(1,4\text{-diphenylbutadien})]$ ist jedoch diesen Alkenen gegenüber seiner starken M-C-Bindung wegen völlig inert.

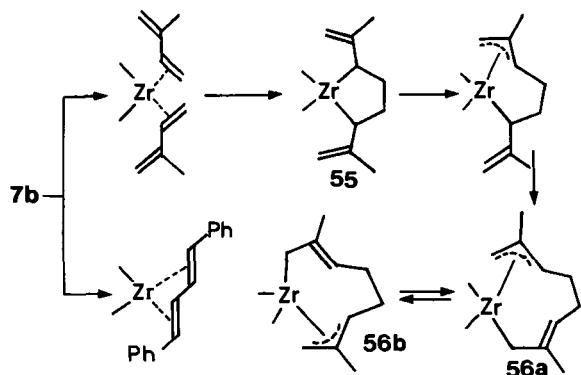
Die relative Stärke der Dienzirconium-Bindung nimmt, wie Ligandenaustausch-Experimente bestätigen, in der folgenden Reihenfolge ab^[83]:



Die Reihenfolge entspricht annähernd der π -Acidität der Diene. 2,4-Hexadien gehört zu den am schwächsten gebundenen Liganden, so daß es sich durch 1-Buten oder 1-Hexen leicht verdrängen läßt^[17]. Gleichzeitig werden durch die oxidative Kupplung zwischen den beiden 1-Alken-Molekülen in der $ZrCp_2$ -Koordinationssphäre **3,4-Dialkylzirconacyclopentane 54** erzeugt. Ein bequemerer Weg zu **54** ist die direkte Reduktion von $[ZrCl_2Cp_2]$ mit $NaC_{10}H_8$ oder $RMgX$ in Gegenwart von 1-Alkenen^[84]. Die anschließende Carbonylierung mit CO unter Atmosphärendruck ergibt ein Enolat, das bei Hydrolyse ein 3,4-Dialkylcyclopentanon in 70–80% Ausbeute liefert. Die Synthese von Cyclopentanonen durch Carbonylierung von Metallacyclen ist bereits bekannt^[85]. Der 1,4-Diphenylbutadien- und der 2,3-Dimethylbutadien-Ligand sind sehr fest an das Metall gebunden und daher gegenüber fast allen Alkenen völlig inert. Zirconium-Komplexe von Butadien und Isopren (Dienen mit mäßiger π -Acidität) können somit die stöchiometrische Carbometallierung von Alkenen bewirken.

4.2. Dien-Dien-Kupplung in der „ $ZrCp_2$ “-Koordinationssphäre

Konjugierte Diene sind $[ZrCp_2(dien)]$ -Komplexen gegenüber ziemlich reaktiv. Je nach der π -Acidität der Diene findet entweder ein Ligandaustausch oder eine 1:1-Kupplung statt^[86]. Bei Zusatz von einem Äquivalent (*E,E*)-1,4-Diphenyl-1,3-butadien zu Butadien-, Isopren- und Hexadienzirconium-Komplexen werden die koordinierten Diene quantitativ verdrängt; gleichzeitig bildet sich $[ZrCp_2(s\text{-}trans\text{-}1,4\text{-diphenylbutadien})]$. Der Zusatz von einem Äquivalent Isopren zum Isopren-Komplex **7b** bei $20^\circ C$ führt dagegen zur 1:1-Kupplung unter Bildung des Gleichgewichtsgemisches **55** \rightleftharpoons **56** (4-4-gebunden) und der Verbindung **75** (3-4-gebunden, vgl. Abschnitt 5.3) im Verhältnis 76:24. Die 4-4-gebundene Verbindung nimmt laut NMR-Spektrum die thermodynamisch günstigere Struktur **56** ein. Sehr reines **56** konnte aus $[ZrCl_2Cp_2]$ und einem 4-4-gebundenen Isoprendimer-Mg-Addukt, $[MgC_{10}H_{16}]_n$, bei $-20^\circ C$ hergestellt werden. Der entsprechende Butadiendimer-Komplex, $[ZrCp_2(C_8H_{12})]$, ist durch 1:1-Reaktion von $[ZrCp_2(\text{butadien})]$ mit Butadien oder aus



$[\text{ZrCl}_2\text{Cp}_2]$ und $[\text{MgC}_8\text{H}_{12}]_n$ zugänglich. Die resultierenden 18e-Komplexe haben fluktuierende Struktur: Die Umlagerung zwischen **56a** und **56b** findet sogar bei -70°C rasch statt. Die Bis(η^3 -allyl)-Struktur ist begünstigt, wenn diese Liganden an koordinativ ungesättigte Spezies wie $\text{Zr}(\text{cyclooctatetraen})^{[87]}$, $\text{CpV}^{[88]}$ usw. gebunden sind.

Dien-Komplexe von Metallen der Gruppe 5A vom Typ $[\text{MCl}_2(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{dien})]$ und $[\text{M}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{dien})_2]$, $\text{M} = \text{Ta, Nb}$; $\text{R} = \text{H, Me}$, sind mit Ausnahme von $[\text{NbClCp}(\text{butadien})]_2$ gewöhnlich inert gegenüber Alkenen und Dienen^[89]. Dies beruht auf der höheren Stabilisierung der M-C-Bindung durch verstärkten Übergang von π -Elektronen der inneren Kohlenstoffatome in leere Metall-d-Orbitalen sowie auf dem Elektronenübergang aus besetzten Metall-Orbitalen in π^* -Orbitale der Dien-C-C-Bindungen. Die sehr starke M-C-Bindung in diesen Komplexen könnte der Hauptgrund dafür sein, daß die Organometallverbindungen von Metallen der Gruppe 5A im allgemeinen die Dien-Oligomerisierung und -Polymerisation nicht katalysieren.

4.3. Selektive Kupplung von Dienen mit Alkinen

Eine Reihe von Alkinen reagiert bereitwillig mit Dien-zirconium-Komplexen entweder unter 1:1-Addition oder unter Ligandenaustausch, die in Abhängigkeit von der Natur der Alkine miteinander konkurrieren^[82, 90]. Die meisten 1- oder 2-Alkine mit einer oder mehreren Alkyl-Gruppen (1-Butin, 2-Hexin usw.), reagieren mit $[\text{ZrCp}_2(\text{s}-\text{cis}-\text{isopren})]$ irreversibel bei Raumtemperatur zu 1:1-Addukten; dabei wird selektiv eine Verknüpfung zwischen Alkin und C-4 des Isoprens hergestellt. Die Gesamtgeometrie der resultierenden σ, η^3 -syn-Allyl-Verbindungen **58** (vgl. **52a**) ist der der Verbindungen **50a** und **51a** mit eingeschobenem Alken sehr ähnlich. Die Molekülstruktur des mit 2-Butin erhaltenen Komplexes ist repräsentativ für diesen Komplexierungstyp (Abb. 7). Alkine mit aromatischen Substituenten bevorzugen jedoch den Ligandenaustausch. Ein ty-

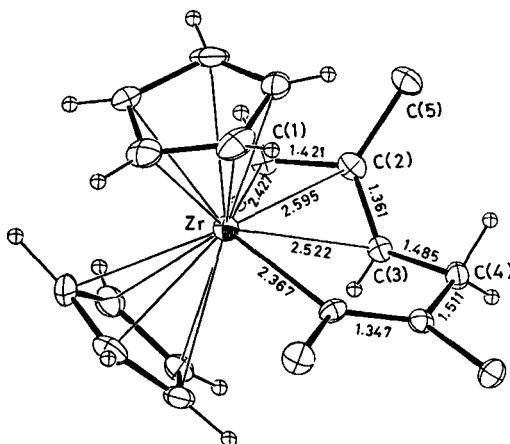
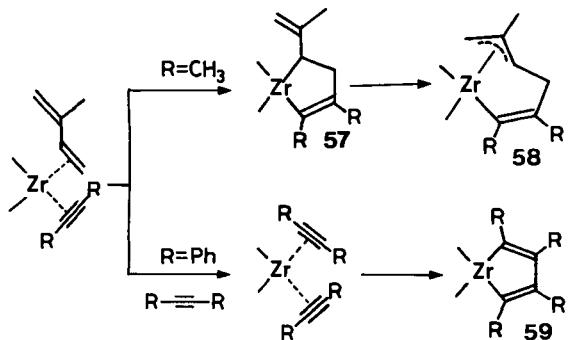
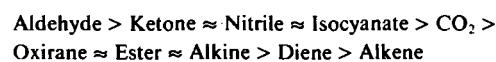


Abb. 7. Struktur eines durch 2-Butin-Insertion entstandenen Komplexes vom Typ **58**, $[\text{Cp}_2\text{ZrC}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]$, im Kristall.

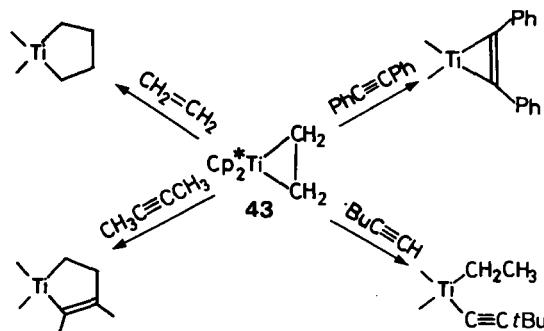
pisches Beispiel ist die stöchiometrische Reaktion zwischen $[\text{ZrCp}_2(\text{isopren})]$ und Diphenylacetylen zu 2,3,4,5-Tetraphenylzirconacyclo-2,4-pentadien **59**. Analoge Zircona- oder Titanacyclo-2,4-pentadien-Derivate sind dadurch zugänglich, daß $[\text{MCl}_2\text{Cp}_2]$ in Gegenwart von Alkinen reduziert wird^[91].

Aus Konkurrenz-Experimenten läßt sich ableiten, daß die relative Reaktivität von aliphatischen Substraten gegenüber $[\text{ZrCp}_2(\text{dien})]$ in folgender Reihenfolge abnimmt:



4.4. Reaktionen von Alkenmetall-Komplexen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen

$[\text{TiCp}_2^*(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]$ **43** ist ein typischer Alken-Komplex eines frühen Übergangsmetalls, der sich leicht mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen umsetzt^[71]. Ethylen reagiert reversibel mit **43**, wobei sich ein Gleichgewichtsgemisch ergibt, das ein Titanacyclopantan enthält; höhere Alkene (Propen, Buten usw.) sind jedoch gegenüber **43** im allgemeinen inert, wahrscheinlich aufgrund der ungünstigen sterischen Wechselwirkung zwischen dem sperrigen Cp^* -Liganden und dem Alkylsubstituenten. Alkine sind **43** gegenüber reaktiver; ihre Reaktionsweise kann in drei Typen klassifiziert werden (Schema 4). Alkine mit interner Doppelbindung, deren π -Acceptor-Vermögen weniger ausgeprägt ist, werden unter Bildung von Metallacyclo-2-pen-



Schema 4. Kupplungsreaktion zwischen $[\text{TiCp}_2^*(\text{C}_2\text{H}_4)]$ **43** und ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

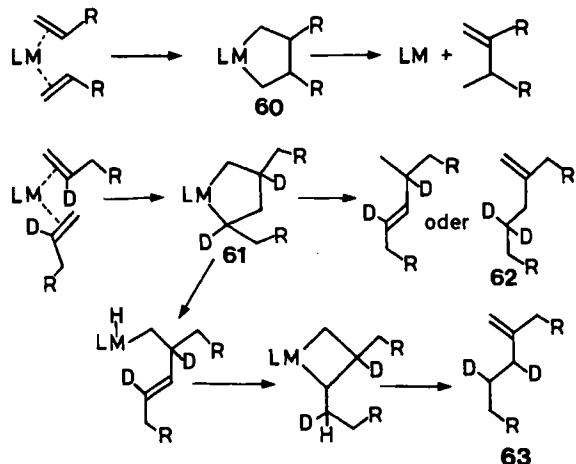
ten-Derivaten in die Ti-C-Bindung eingeschoben, während solche Alkine, die gute π -Acceptor-Liganden sind, ausschließlich unter Ligandenaustausch reagieren; dabei entsteht z. B. ein Diphenylacetylen-Komplex, und die Bildung von 2,3-Diphenyltitanacyclo-2-penten wird unterdrückt. Terminale Alkine, als typisches Beispiel $t\text{BuC}\equiv\text{CH}$, reagieren mit 43 zu Alkinyl(ethyl)titan-Verbindungen. Alken-Komplexe von Ta und Nb, z. B. $[\text{TaCp}_2\text{H}(\text{RCH}=\text{CH}_2)]$ und $[\text{NbCp}_2\text{H}(\text{RCH}=\text{CH}_2)]$, bilden im allgemeinen keine Metallacyclen wie die entsprechenden Titankomplexe, können aber den Alken-Liganden gegen andere Alkene oder gegen Alkine austauschen^[92].

5. Neue Aspekte der katalytischen Umsetzung von Kohlenwasserstoffen

5.1. Regioselektive Dimerisierung von 1-Alkenen

Die selektive lineare oder cyclische Oligomerisierung von 1-Alkenen unter Mitwirkung von Metallen wird erst seit kurzem intensiv untersucht^[93]. Obwohl man mehrere Homogenkatalysatoren kennt, einschließlich niedriger Organonickel-^[94] und -palladium-Spezies^[95], die die lineare Dimerisierung von 1-Alkenen bewirken, ist eine hochregioselektive Dimerisierung zu isomerenreinen Kopf/Kopf-, Kopf/Schwanz- oder Schwanz/Schwanz-Dimeren nur in wenigen Fällen gelungen^[96]. Vor einiger Zeit ist die selektive Kupplung von Propylen mit $[\text{TaCp}^*\text{Cl}_2(\text{propylen})]$ erzielt worden^[97]; die katalytische Dimerisierung führt mit hoher Regioselektivität (95%) zu 2,3-Dimethyl-1-butene (Kopf/Kopf-Dimer).

Ein Reaktionsweg über eine Metallacyclisierung, der ein 3,4-Dimethyltantalacyclopentan 60 ergibt, gefolgt von β -Hydrid-Eliminierung, ist für die Tantal-katalysierte Dimerisierung vorgeschlagen worden^[98]. Dieser Typ der β -Eliminierung ist bereits vom thermischen Abbau von Titan-^[99] und Zirconacyclopantanen^[100], die zwei Cp-Liganden

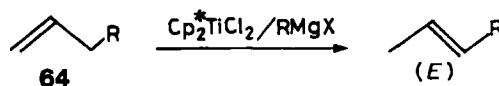


den enthalten, bekannt. Bei dimethylsubstituierten Titanacyclopantanen ist die Bildung von 2,4-Dimethyltitanacyclopantan elektronisch günstiger als die der 3,4- und 2,5-Isomere; laut MO-Berechnungen ist jedoch 3,4-Dimethyltitanacyclopantan sterisch am stabilsten^[101]. Bei der durch Tantal katalysierten Dimerisierung sperriger Alkene herrscht die Kopf/Schwanz-Dimerisierung gegenüber der Kopf/Kopf-Dimerisierung vor, wie die Dimerisierung von

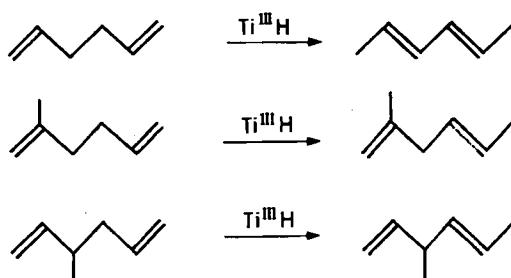
3,3-Dimethyl-1-butene oder 1-Hexen zeigt^[98]. Für diese Reaktion ist ein neuartiger Weg vorgeschlagen worden, und zwar aufgrund eines Isotopenmarkierungs-Experiments unter Verwendung von [2-D₁]-1-Hexen. Wäre die Kopf/Schwanz-Dimerisierung eine direkte Folge der β -Eliminierung des resultierenden 2,4-Dialkylmetallacyclopentans 61, müßte sie zu einem 4,4-dideuterten 1-Alken-Derivat 62 führen; gefunden werden die beiden Deuterium-Atome in 63 jedoch ausschließlich an Position 3 und 4. Dies zeigt, daß die Reaktion über einen Ringschluß abläuft. Von einem ähnlichen Ringschluß wird für Metallacyclopentane berichtet, die Pt^[102a], Rh^[102b] und Re-Atome^[102c] enthalten. Als Alternative muß jedoch eine intermolekulare Ringöffnung in Betracht gezogen werden, wie sie kürzlich von Platinacyclopantanen berichtet worden ist^[102d].

5.2. Selektive Verschiebung der Doppelbindung von 1-Alkenen

Die Übergangsmetall-katalysierte Isomerisierung von 1-Alkenen ist ausgiebig untersucht worden, und zwar mit löslichen Metallhydriden^[103] oder Carbonylmetall-Verbindungen^[104a] und – häufiger – mit technischen Heterogenkatalysatoren^[104b-d]. Diese Katalysatoren erfordern im allgemeinen eine relativ hohe Temperatur ($>70^\circ\text{C}$) für die Einleitung der Reaktion; da sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellt, entsteht ein Gemisch isomerer Alkene. Es scheint daher notwendig, die katalytische Reaktion bei niedrigeren Temperaturen durchzuführen, um das Gleichgewicht einzufrieren. Bei 20°C aktiv ist ein katalytisches System, das durch Reduktion von $[\text{TiCl}_2\text{Cp}_2^*]$ mit $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$, $i\text{PrMgBr}$, BuLi oder LiAlH_4 hergestellt wurde. Es bewirkt eine hochstereoselektive Isomerisierung von 1-Alkenen 64 zu (*E*)-2-Alkenen, $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{NET}_2$,

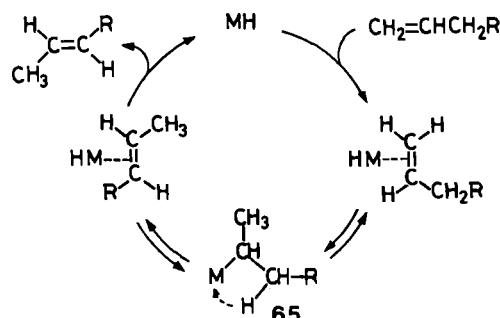


usw.^[105]. Die Reaktion verläuft quantitativ mit außerordentlich hoher Selektivität ($>98\%$) innerhalb weniger Minuten. Die optimierte Wechselzahl (turnover number) beträgt im Fall von 1-Hexen ca. $130 \text{ mol}/(\text{mol} \cdot \text{min})$. 1,5-Hexadien und 1,7-Octadien werden auf ähnliche Weise mit 99% Selektivität in (*E,E*)-2,4-Hexadien bzw. (*E,E*)-2,6-Octadien überführt. Bei Versuchen zur Isomerisierung von 2-Methyl- und 3-Methyl-1-alkenen erwies sich dieser Katalysator jedoch als inert. Unter Ausnutzung dieser Eigenschaft konnten 2-Methyl- und 3-Methyl-1,5-hexadien quantitativ zu reinem (*E*)-2- bzw. (*E*)-3-Methyl-1,4-hexadien isomerisiert werden. Die Systeme $[\text{TiCl}_2\text{Cp}_2]/i\text{PrMgBr}$ und $[\text{TiCl}_2\text{Cp}_2]/\text{NaC}_{10}\text{H}_8$, die weniger sperrige



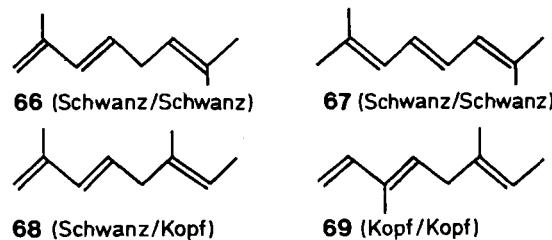
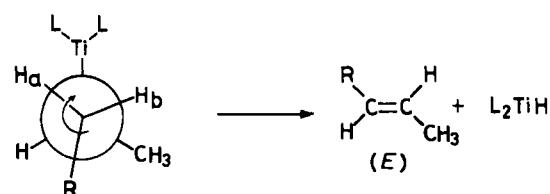
Hilfsliganden enthalten, zeigen ähnliche oder höhere Aktivität, die Stereoselektivität ist jedoch wesentlich niedriger (50–75%)^[105, 106]. Das $[\text{ZrCl}_2\text{Cp}_2]/i\text{PrMgBr}$ -System bewirkt ebenfalls selektive Isomerisierung (95–99%), doch beträgt die Wechselzahl weniger als 1/10 derjenigen des $[\text{TiCl}_2\text{Cp}_2^*]/i\text{PrMgBr}$ -Systems.

Für die Verschiebung der Doppelbindung sind vor allem zwei Mechanismen vorgeschlagen worden: Addition-Eliminierung^[103, 107] und 1,3-Wasserstoff-Verschiebung^[108a]. Diese beiden Mechanismen werden üblicherweise durch ein Deuteriummarkierungs-Experiment voneinander unterschieden. Da in der nahe verwandten Reaktion zwischen $[\text{TiCp}_2^*(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]$ 43 und einer Mischung von $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ und $\text{CD}_3\text{CD}=\text{CD}_2$ ein H/D-Scrambling auftritt, welches vermutlich über die Hydridspezies $[\text{Cp}^*(\text{C}_5\text{Me}_4-\mu-\text{CH}_2)\text{TiH}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]$ ^[71] abläuft, ist für diese Isomerisierungen der Additions-Eliminierungs-Mechanismus am wahrscheinlichsten (Schema 5). Ein Metall-

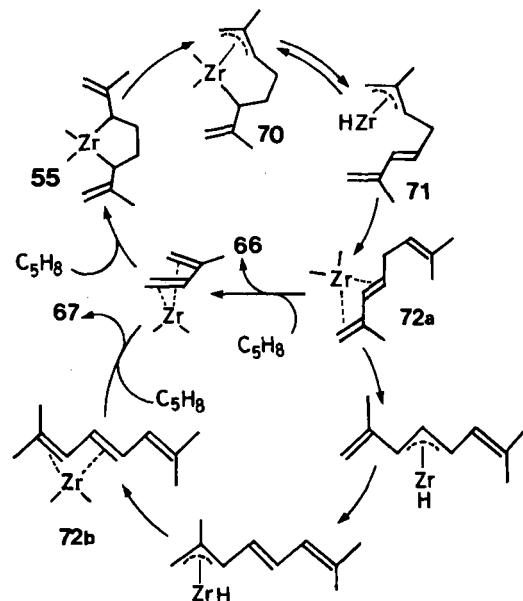


Schema 5. Vorgeschlagener Mechanismus für die selektive Isomerisierung von 1-Alkenen zu (E)-2-Alkenen.

hydrid reagiert reversibel mit einem 1-Alken zu einem Alkylmetall-Derivat 65; die anschließende β -Hydrid-Eliminierung führt zum ursprünglichen 1-Alken oder aber zu einem 2-Alken. Der Faktor, der die Konfiguration bestimmt, ist fast mit Sicherheit die Konformation des Komplexes 65, $\text{M}=\text{L}_2\text{Ti}$, mit eingeschobenem 1-Alken. Aufschlußreich ist der Blick entlang der C2-C3-Bindung. Die bevorzugte Bildung des (E)-Isomers sollte eine Folge der sterischen Abstoßung zwischen R und Cp^* oder TiCp^* sowie



(E)-2,7-Dimethyl-1,3,6-octatrien 66 bei 30°C und (E)-2,7-Dimethyl-2,4,6-octatrien 67 bei 60°C. Dabei wurden eine hervorragende Regioselektivität (99%) und ca. 70% Umsatz erreicht, wenn man dem Katalysator fünf Äquivalente Isopren zusetzte^[82]. Der im folgenden vorgeschlagene Katalyse-Cyclus, der eine einfache oder doppelte β -Eliminierungssequenz umfaßt (Schema 6), basiert auf folgenden Befunden: 1) Die stöchiometrische Reaktion zwischen



Schema 6. Vorgeschlagener Mechanismus für die selektive Dimerisierung von Isopren.

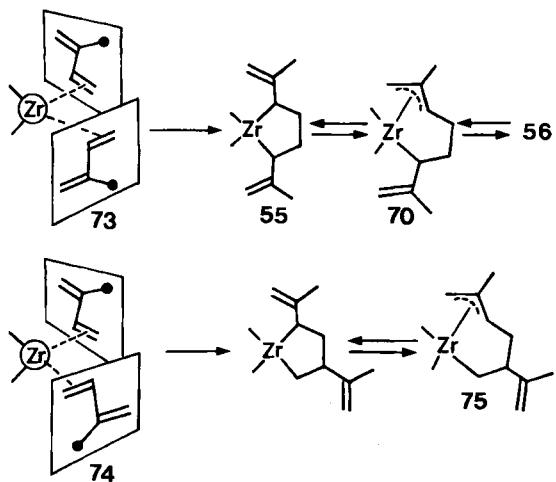
$[\text{ZrCp}_2(\text{s-cis-isopren})]$ und Isopren bei 10°C liefert 56 (siehe Abschnitt 4.2) oder 70 im Gleichgewicht mit 56. 2). Der Komplex 70 isomerisiert beim Erwärmen in Benzol auf 40°C ohne weiteren Isopren-Zusatz sofort via 71 zu 72a und 72b. Diese Umwandlung wird durch ein chemisches Abfangexperiment mit molekularem Sauerstoff belegt: Im Anfangsstadium erhält man ein 3:2-Gemisch aus 66 und 67; das Verhältnis kehrt sich jedoch um (2:5), wenn die Lösung vor der Behandlung mit O₂ längere Zeit bei 30°C gehalten wird. 3) Zusatz von 1,4-Diphenylbutadien zu 56 führt zum Ligandenaustausch. Es entsteht der 1,4-Diphenylbutadien-Komplex, und 66 und 67 (2:5) werden freigesetzt. $[\text{HfCp}_2(\text{isopren})]$ katalysiert die entsprechende Dimerisierung ebenfalls, aber bei höherer Temperatur (80°C); die katalytische Aktivität ist jedoch viel niedriger als die von $[\text{ZrCp}_2(\text{isopren})]$, vermutlich weil die Bildung von katalytisch inaktiven Metall-Spezies des Typs 75 vorherrscht.

Die Reaktionsweise ändert sich drastisch, wenn Dientitan-Komplexe als Katalysatoren verwendet werden. Die Komplexe werden *in situ* erzeugt, indem $[\text{TiCl}_2\text{Cp}]$,

5.3. Regioselektive Dimerisierung von konjugierten Dienen

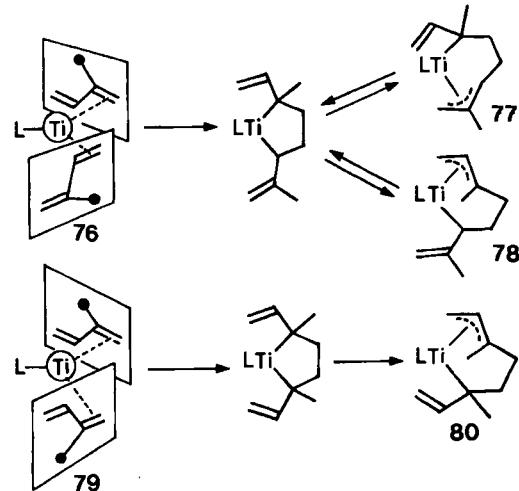
$[\text{ZrCp}_2(\text{s-cis-isopren})]$ 7b ist ein relativ guter Katalysator für die Dimerisierung von Isopren zu 4-4-gebundenem

[TiCl_2Cp] oder [TiCl_2Cp_2] mit Isopren-Mg-Addukten oder RMgX in Gegenwart von Isopren behandelt werden. Diese Katalysatoren bewirken – bei vollständiger Unterdrückung der Schwanz/Schwanz-Dimerisierung – die Schwanz/Kopf- (68) und/oder die sterisch ungünstige Kopf/Kopf-Dimerisierung (69) von Isopren im Verhältnis von etwa 3:2^[86]. Sperrige Hilfsliganden verbessern die Selektivität stark. Das einzige Isomer mit Schwanz/Kopf-Bindung wurde so erstmals unter Verwendung von [TiCl_3Cp^*]/ BuMgBr als Katalysator dargestellt. Es scheint sinnvoll zu postulieren, daß die aktive Spezies der Ti^{III} - und nicht der Ti^{IV} -Isopren-Komplex ist, was aus den folgenden Beobachtungen geschlossen werden kann: 1) Durch EPR-Spektroskopie wurde eine Ti^{III} -Spezies nachgewiesen. 2) Ti^{IV} -Verbindungen werden von RMgX , Mg usw. im allgemeinen leicht zu Ti^{III} -Spezies reduziert, während die Reduktion von Zr^{IV} - zu Zr^{III} -Spezies recht schwierig ist. 3) Form und Orientierung der leeren d-Orbitale von „ TiCp_2 “ sind, wie auch die gesamte Geometrie, derjenigen von „ ZrCp_2 “ recht ähnlich, die durch EHMO-Berechnungen abgeleitet wurde. Dies bedeutet, daß Ti^{IV} -Spezies im Gegensatz zu den tatsächlichen Ergebnissen ein Schwanz/Schwanz-Dimer liefern sollten. 4) Isolierte [$\text{TiClCp}^*(\text{dien})$]-Komplexe von Ti^{IV} (Dien = Butadien, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien) sind schwach oder praktisch überhaupt nicht katalytisch aktiv, aber die Reduktion dieser Komplexe mit RMgX oder Mg führt zu wirkungsvoller Katalyse mit Schwanz/Kopf-Dimerisierung^[6].



Aufgrund dieser Befunde können wir einen Vorschlag zur Koordinationsgeometrie der kurzlebigen Bis(dien)-Komplexe machen. Nach Molekülmodellen ist für die Zirconocen-Spezies die Koordination von zwei Isopren-Molekülen mit den Geometrien 73 und 74 sterisch am günstigsten. Die 4-4-Verknüpfung des Isoprens sollte über 73 ablaufen; die anschließende β -Eliminierung aus 70 führt zu 72a. Schema 6 zeigt dessen weitere Reaktion zu 66 und 67. Wenn die β -Eliminierung am Metallacyclus 55 vonstatten geht und die nachfolgende Hydrometallierung an der γ -Position (bezogen auf 71) eintritt, sollten sich 1,3,7-Octatrien-Derivate anstelle des 1,3,6-Octatrien-Derivats 66 bilden. Eine solche katalytische Reaktion, die 1,3,7-Octatrien-Derivate über ein Zwischenprodukt vom Typ 55 liefert, findet bei der durch Pd geförderten Dimerisierung von 1,3-konjugierten Dienen statt^[109a,b]. Platinacyclen des

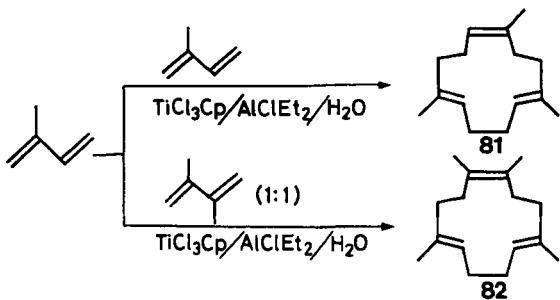
Typs 55 sind in der Tat durch Kristallstrukturanalyse gesichert^[109c]. Anders als 73 wird das Zwischenprodukt 74 zu einem katalytisch inaktiven Komplex 75 führen. Die mit 75 verwandten Komplexe 50a–52a sind ebenfalls keine Dimerisierungs-Katalysatoren. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Methin-Gruppe in β -Position sehr beständig gegenüber Wasserstoff-Eliminierung ist. Der hier diskutierte Reaktionsweg entspricht im wesentlichen dem Weg, der für die von [$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{ethylen})_2$] ausgehende Metallacyclisierung postuliert wurde^[60,110].



Für die durch Titan katalysierte Dimerisierung sind nach experimentellen Ergebnissen zwei Arten von Zwischenprodukten (76, 79) vorstellbar. Bei der Spezies 76 koordinieren zwei Isopren-Moleküle mit antiparalleler Orientierung, wobei die sterische Abstoßung zwischen den beiden Methylgruppen vermieden wird. Das resultierende koordinativ ungesättigte 2,5-disubstituierte Titanacyclopentan sollte rasch entweder in 77 oder in 78 umgewandelt werden. Die β -Eliminierung aus 78 überwiegt gegenüber der Eliminierung aus 77, da 77 eine sterisch weniger günstige Konformation hat. Auch $\text{Zr}(\text{OR})_4/\text{AlR}_3$ -Katalysatoren führen zur Schwanz/Kopf-Dimerisierung^[109d,e]. Die Kopf/Kopf-Kupplung von Isopren verläuft höchstwahrscheinlich über das Zwischenprodukt 80. Die koordinativ ungesättigte Ti^{III} -Spezies hat verstärkte σ -Acceptor-Fähigkeit und eine freie Koordinationsstelle am Metallatom, und wenn sich das Acceptororbital in geeigneter Position befindet, kann sich daher ein Isopren-Molekül eher mit der C1-C2-Bindung als mit der C3-C4-Bindung anlagern. Dies spiegelt die höhere Elektronendichte der Ti^{III} -Spezies wider.

5.4. Hochselektive Cyclotrimerisierung von konjugierten 1,3-Dienen

Die Regio- und Stereokontrolle bei der katalytischen Cyclotrimerisierung von monoalkylsubstituierten Dienen ist trotz angestrengter Versuche von vielen Seiten noch nicht gelungen, obwohl man Nickel-, Titan- und Chrom-Katalysatorsysteme kennt, die die Cyclotrimerisierung von Isopren und Pentadien – mit ungenügender Selektivität – katalysieren^[26,109f,g]. Vor kurzem hat sich gezeigt, daß das Katalysatorsystem [TiCl_3Cp]/[AlClEt_2]/ H_2O Isopren mit außergewöhnlich hoher Selektivität (86%) zu einem einzigen Isomer, (Z,E,E)-1,5,10-Trimethyl-1,5,9-cyclododeca-



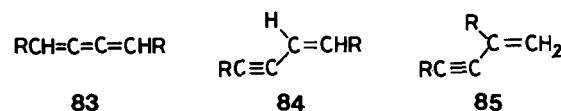
trien **81**, cyclotrimerisiert^[84]. Daneben entsteht ausschließlich 2,4-Dimethyl-4-vinylcyclohexen (14%), eine durch Kurzwegdestillation leicht abtrennbare Verbindung. Der Wasserzusatz ist der entscheidende Faktor, der die Cyclotrimerisierung auslöst; bei Wasserausschluß erhält man nur 2,4-Dimethyl-4-vinylcyclohexen in geringer Ausbeute. Sowohl Ausbeute als auch Selektivität sind bei einem $[\text{TiCl}_3\text{Cp}]/[\text{AlClEt}_2]/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1:3:1 optimal. Ein Katalysator, der durch Zusatz von Wasser zu einer 1:3-Mischung von $[\text{TiCl}_3\text{Cp}]/[\text{AlClEt}_2]$ bei 20°C hergestellt wird, zeigt nahezu die gleiche katalytische Aktivität wie der aus dem Reaktionsprodukt von $[\text{AlClEt}_2]\text{-H}_2\text{O}$ (3:1) und $[\text{TiCl}_3\text{Cp}]$ bei 20°C hergestellte. Der Zusatz von Produkten aus $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{AlBu}_3\text{-H}_2\text{O}$ (3:1) führt ebenfalls zu guter katalytischer Aktivität, jedoch unzureichender Regioselektivität. Mit Alkoholen (BuOH usw.) oder sekundären Aminen (Bu_2NH usw.) statt Wasser wurden die Katalysatoren inaktiviert.

Der Zusatz von ein bis zwei Äquivalenten eines Elektronen-Donors (NEt_3 , Pyridin, PBu_3) zum System $[\text{TiCl}_3\text{Cp}]/[\text{AlClEt}_2]/\text{H}_2\text{O}$ bewirkt eine drastische Veränderung bei der Produktverteilung, d.h. anstelle von **81** entstand ein Gemisch von linearen Schwanz/Kopf- und Kopf/Kopf-Isopren-Dimeren (vgl. **68** bzw. **69**). Die Assoziation der EtClAl-O-AlClEt - und der Ti^{III} -Spezies wird offenbar durch die Koordination von Donorliganden unterbunden. Daraus kann geschlossen werden, daß die Dienliganden im Zwischenprodukt der Cyclotrimerisierung ebenso wie in dem der linearen Dimerisierung koordiniert sind. Falls diese Annahme richtig ist, kann das Prinzip des Katalyse-Cyclus wie in Schema 7 dargestellt werden. Das Katalysatorsystem bewirkt auch die Cyclo-Homo- und Cyclo-Cotri-

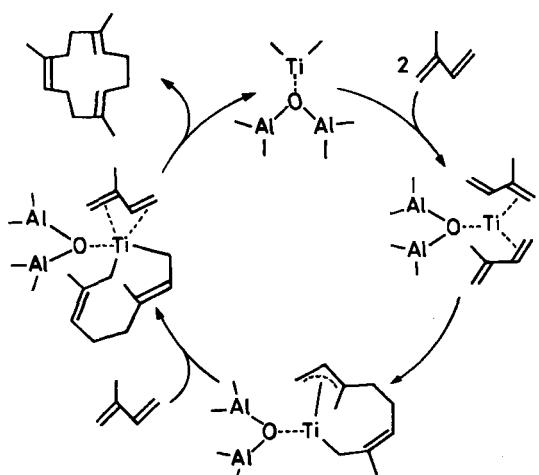
merisierung anderer Diene. Butadien wird mit 87% Selektivität (90% Ausbeute) zu (*E,E,E*)-1,5,9-Cyclododecatrien umgesetzt, und eine 1:1-Mischung von Isopren und 2,3-Dimethylbutadien ergibt mit 85% Selektivität (*Z,E,E*)-1,2,5,10-Tetramethyl-1,5,9-cyclododecatriene **82** (30% Umsatz). Auch die durch $[\text{MCl}_2\text{Cp}_2]/\text{AlMe}_3/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) katalysierte Polymerisation von Ethylen und Propylen wird durch Wasserzusatz beschleunigt^[111]. Diese Systeme erfordern allerdings einen großen Überschuß der $\text{AlMe}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Komponente (1:0.9) (siehe Abschnitt 6.2).

5.5. Regioselektive lineare Dimerisierung von 1-Alkinen

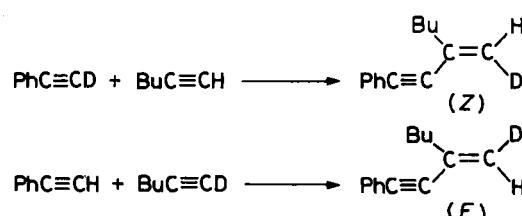
Für die linearen Dimere von 1-Alkinen sind drei Strukturen vorstellbar, wenn man sterische Hinderung berücksichtigt. Ein Dimer des Typs **83** ist in guter Ausbeute mit $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ ^[112] und ein Dimer des Typs **84** mit $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ^[113] oder $\text{Cr}(\text{O}i\text{Bu})_4/\text{ZnEt}_2$ ^[114] als Katalysator hergestellt worden. Das System $[\text{TiCl}_2\text{Cp}_2^*]/[\text{AlEt}_2\text{Cl}]$ (1:3) zeigt eine hervorragende katalytische Aktivität und bewirkt die hochregioselektive (> 99%) Dimerisierung von $\text{RC}\equiv\text{CH}$ zu 1-Buten-3-in-Derivaten **85**, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$,



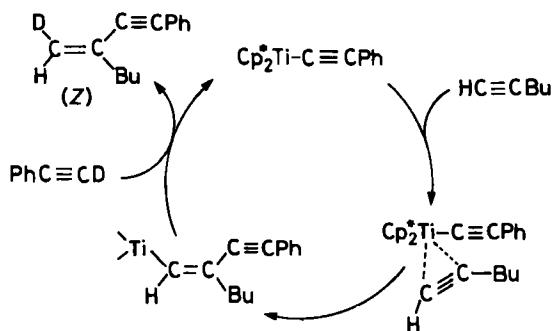
$\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Me}_3\text{Si}, \text{Me}_3\text{SiCH}_2$ usw., in quantitativer Ausbeute^[115]. Ein sperriger Ligand wie Cp^* ist notwendig, um diesen Typ der selektiven Dimerisierung zu erzielen. Ersetzen von Cp^* durch das weniger sperrige Cp ergibt nur ein Gemisch von cyclischen Trimeren, d.h. 1,3,5- und 1,2,4-trisubstituiertem Benzol. Unter Ausnutzung der ausgezeichneten katalytischen Wirkung von $[\text{TiCl}_2\text{Cp}_2^*]/[\text{AlEt}_2\text{Cl}]$ ist zum ersten Mal eine hochselektive Codimerisierung zweier Alkine gelungen. Die Kombination acider 1-Alkine mit weniger aciden 1-Alkinen bringt das beste Ergebnis bezüglich Selektivität und Ausbeute. Beispielsweise fand eine



Schema 7. Vorgeschlagener Mechanismus für die selektive Cyclotrimerisierung von Isopren.



hochstereo- und regioselektive Codimerisierung in quantitativer Ausbeute statt, wenn 1:1-Mischungen von $\text{PhC}\equiv\text{CD}$ (acides Alkin) und $\text{BuC}\equiv\text{CH}$ (weniger acides Alkin) oder $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ und $\text{BuC}\equiv\text{CD}$ verwendet wurden. Dabei entstanden das (*Z*)-bzw. (*E*)-Dimer in 98% Ausbeute. Bei dieser Reaktion wird die Homodimerisierung der Alkine vollständig unterdrückt. Ein für die Bildung des (*Z*)-Isomers vorgeschlagener Mechanismus ist in Schema 8 dargestellt. Die aktive Spezies sollte das durch Reaktion von $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}^{III}\text{R}]$ oder $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}^{III}\text{H}]$ mit $\text{PhC}\equiv\text{CD}$ erzeugte $[\text{Cp}_2^*\text{TiC}\equiv\text{CPh}]$ sein, dessen Isolierung recht schwierig ist^[116]. Die thermisch stabileren $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ -Spezies, $\text{M} = \text{Ti}^{IV}, \text{Zr}^{IV}$, sind katalytisch nahezu inaktiv. Insertion

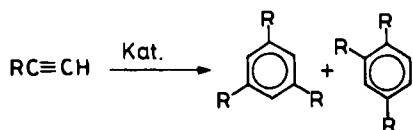


Schema 8. Vorgeschlagener Mechanismus für die selektive lineare Codimerisierung von 1-Alkinen.

von $\text{BuC}\equiv\text{CH}$ in die $\text{TiC}\equiv\text{CPh}$ -Bindung, gefolgt von der Ti-C-Bindungsspaltung durch $\text{PhC}\equiv\text{CD}$, regeneriert die $[\text{Cp}^*\text{TiC}\equiv\text{CPh}]$ -Spezies.

5.6. Cyclotrimerisierung von Alkinen

Die selektive Cyclotrimerisierung von 1-Alkinen ist ein interessantes Thema, da die Produkte von potentiellem wirtschaftlichem Nutzen sind. Von mehreren Übergangsmetall-Komplexen sowohl in hohen als auch in niedrigen Oxidationsstufen ist bekannt, daß sie die Cyclotrimerisierung von 1-Alkinen katalysieren; eine wirkungsvolle Regiokontrolle ist jedoch noch nicht erreicht worden^[117].



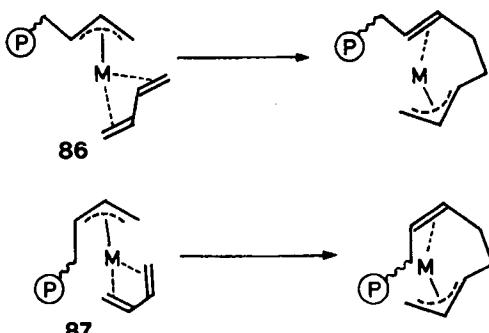
TaCl_5 und NbCl_5 weisen eine relativ hohe Selektivität (ca. 90%) bei der Umwandlung von 1-Butin in 1,2,4-Triethylbenzol auf, während die nahe verwandten Verbindungen $[\text{TaCl}_4\text{Cp}]$, $[\text{NbCl}_4\text{Cp}]$, $[\text{TiCl}_3\text{Cp}]$ und $[\text{TiCl}_4]$ praktisch inaktiv sind. Ein zweikerniger niederwertiger Niob-Komplex, $[\text{NbCl}_4\text{Cp}(\text{butadien})]_2$, und das $[\text{NbCl}_4\text{Cp}]/[\text{AlClEt}_2]$ -System zeigen bei der Cyclisierung von 1-Butin zu 1,2,4-Triethylbenzol eine ähnliche Selektivität^[117d]. Es sind mehrere Mechanismen für die Alkin-Cyclisierung vorgeschlagen worden, und es bestehen noch Kontroversen. Bei dem noch am meisten akzeptierten Mechanismus tritt ein Metallacyclopentadien mit niederwertigem Metallatom als Zwischenprodukt auf, bei dem durch den Angriff eines dritten Alkin-Moleküls eine reduktive Eliminierung stattfinden kann^[118a,b]. Der π -Komplex-Mehrzentren-Mechanismus, bei dem Alkin-Moleküle an einem oder mehreren Metallatomen cyclisieren, läßt sich gegenwärtig jedoch nicht ausschließen^[118c].

6. Stereokontrollierte Polymerisation von Dienen, Alkenen und Alkinen

6.1. Stereoselektive Polymerisation von konjugierten Dienen

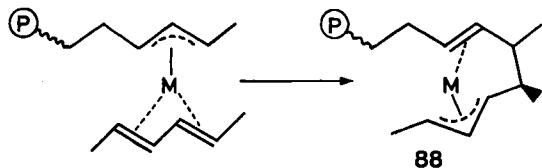
Für die stereoselektive Polymerisation von konjugierten Dienen sind mehrere Mechanismen vorgeschlagen worden. Es wurde postuliert, daß die $\eta^4\text{-s-cis}$ -Koordination

(Typ 1) von Dienen an das Metall der ausschlaggebende Faktor für die Bildung des *cis*-1,4-Polymeren^[119] und die $\eta^2\text{-s-trans}$ -Koordination (Typ 6) für die Bildung des *trans*-1,4-Polymeren^[120] sei. Inzwischen weiß man (siehe Abschnitt 2.1), daß frühe Übergangsmetalle (Ti, Zr, Hf, Mo) gelegentlich die $\eta^4\text{-s-trans}$ - (Typ 4) gegenüber der $\eta^2\text{-s-trans}$ - (Typ 6) oder $\eta^4\text{-s-cis}$ -Butadien-Koordination (Typ 1) bevorzugen. In Einklang mit dieser Tendenz bildet Butadien mit $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ ^[121a], $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_3$ ^[121b] und $\text{VCl}_3/\text{AlCl}_3$ -Katalysatorsystemen^[122] ein *trans*-1,4-Polymer. EHMO-Rechnungen an den *s-cis*- und *s-trans*-Butadien-Komplexen von $[\text{ZrCl}_4]^{n-}$ ($n=0, 1, 2$) mit C_{2v} -Symmetrie haben gezeigt, daß die Gesamtenergie für den *s-trans*-Komplex ähnlich oder etwas kleiner (1.0–2.0 kcal/mol) als die für den *s-cis*-Komplex ist, jedoch deutlich kleiner als die für den $\eta^2\text{-s-trans}$ -Butadien-Komplex [1.8 für Zr^{IV} ($n=0$), 9.9 für Zr^{III} ($n=1$) und 18.4 kcal/mol für Zr^{II} ($n=2$)]^[123]. Die $\eta^4\text{-s-trans}$ -Dien-Koordination vom Typ 4 wie in 86 wird



daher als wichtiger Faktor bei der *trans*-Polymerisation von Butadien angesehen. (P) bedeutet Polymer.) Der *s-trans*-Dien-Ligand wird durch Einschiebung in das Polymer-Ende glatt in einen *syn*- η^3 -Allyl-Komplex umgewandelt. Die Isolierung der aktiven Spezies wird durch ihre sehr hohe thermische Instabilität und chemische Reaktivität verhindert. Für die *cis*-1,4-Polymerisation wurde der Reaktionsweg über 87 vorgeschlagen. $[\text{ZrCp}(\eta^3\text{-butenyl})(\text{s-cis-butadien})]$, eine Zr^{IV} -Spezies, hat eine sehr ähnliche Struktur wie das Zwischenprodukt 87^[9f, 123], zeigt jedoch keine katalytische Aktivität bei der Polymerisation. Niederwertige Allyl(dien)metall-Spezies mit noch stärkerem Elektronenmangel sollten dagegen katalytisch aktiv sein.

Aus einem terminal zweifach substituierten Butadien, z. B. (*E,E*)-2,4-Hexadien, entstand durch Katalyse mit $[\text{Ti}(\text{acac})_3]/[\text{AlEt}_2\text{Cl}]$ oder $[\text{Co}(\text{acac})_2]/[\text{AlEt}_2\text{Cl}]$ ein räumlich regelmäßig aufgebautes Polymer mit *erythro-trans*-1,4-diisotaktischer Struktur^[124]. An ZrCp_2 -Spezies bevorzugt 2,4-Hexadien jedoch die *s-trans*-Koordination^[17]. Weiter wird berichtet, daß das (*E,E*)-Isomer thermisch stabiler ist als das (*E,Z*)- oder (*Z,Z*)-Isomer^[125]. Die deutliche Korrelation zwischen der bevorzugten Konfiguration des Komplexes und der *s-trans*-Struktur des Polymers läßt vermuten, daß die titankatalysierte 2,4-Hexadien-Polymerisation über ein Zwischenprodukt vom Typ 87 abläuft. Das Dien sollte $\eta^4\text{-s-trans}$ -(*E,E*)-artig an das Metall koordiniert sein und schließlich während der Einschiebung in das Polymer-Ende in die *syn*-Allyl-Spezies 88 umgewandelt werden. Die durch $\text{VCl}_3/\text{AlEt}_3$ ^[126] oder $[\text{VO}(\text{acac})_2]/[\text{AlEt}_2\text{Cl}]$ ^[127] katalysierte *trans*-1,4-Polymerisation von 1,3-Pentadien



kann, ebenso wie die alternierende Copolymerisation von Butadien und Propylen^[128], im wesentlichen auf die gleiche Art erklärt werden.

6.2. Neue Katalysator-Systeme für die Alken- und Alkin-Polymerisation

Bemerkenswert auf diesem Gebiet sind hochreaktive Systeme für die Homogenkatalyse (Kaminsky-Katalysatoren) mit der Zusammensetzung $[MC_2R_2]/AlMe_3 \cdot H_2O$, $M = Ti, Zr$; $R = CH_3, Cl^{[111]}$, und ein Mechanismus für die Polymerisation von Alkenen^[102b, 129a] oder Alkinen^[130] über metallacyclische Spezies. Der Kaminsky-Katalysator wird aus sehr großen Anteilen Aluminoxan und einer Metallocen-Verbindung ($Al : M = 1000 : 1$) hergestellt. Seine Aktivität bei der Ethylen-Polymerisation ist pro Ti-Atom 1000mal größer als die eines typischen Ziegler-Katalysators, $TiCl_4/AlEt_3$. Mit dem Aluminoxan-Metallocen-System ist erstmals die Gewinnung von isotaktischem Polypropylen in homogener Lösung gelungen; über den genauen Reaktionsmechanismus bestehen jedoch noch Zweifel.

Anstelle des bekannten Cossee-Mechanismus wurde für die von Übergangsmetallen katalysierte Alken-Polymerisation ein alternativer Mechanismus über Metallacyclen vorgeschlagen^[131]. Der Weg über Titanacyclobutan-Spezies ist zwar mit Ergebnissen kinetischer Studien zur Polymerisation von Norbornen und Cyclopenten unter Ringöffnung in Einklang^[129a], ist jedoch für die Polymerisation linearer Alkene nicht haltbar^[129b, c]. Ein ähnlicher Metallacyclen-Mechanismus über Wolframacyclo-1,3-butadien wurde auch für die Alkin-Polymerisation mit Olefin-Metathese-Katalysatoren vorgeschlagen^[102b, 130].

7. Schluß

Die Chemie der Komplexe früher Übergangsmetalle macht gegenwärtig rasche Fortschritte. Eine Vielfalt hochregio- und hochstereoselektiver stöchiometrischer wie auch katalytischer Reaktionen ist bereits gelungen, und zwar unter Verwendung gezielt entwickelter Komplexe dieser Art. Neuerliche Bemühungen zur Herstellung und Charakterisierung von koordinativ stärker ungesättigten Organometallica (z. B. mit $Ti^{III}, Zr^{III}, Ta^{IV}, Ta^{III}$) lassen auf weitere Fortschritte hoffen.

Wir stehen in der Schuld vieler Mitarbeiter, deren Namen in den Literaturzitaten aufgeführt sind. Dank gebührt auch Prof. N. Kasai und Prof. Y. Kai von der Universität Osaka für die Zusammenarbeit bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen sowie Prof. P. Legzdins von der University of British Columbia für wertvolle Diskussionen.

Eingegangen am 22. August 1986,
veränderte Fassung am 29. Januar 1987 [A 629]
Übersetzt von Elke Buchholz, Aachen

- [1] a) D. J. Cardin, M. F. L. Lappert, C. C. Raston: *Chemistry of Organo-zirconium and -hafnium Compounds*, Ellis Horwood, Chichester 1986; b) M. T. Reetz: *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1986; c) R. P. Quirk (Hrsg.): *Transition Metal Catalyzed Polymerizations, Alkenes and Dienes*, Harwood Academic Publishers, London 1983.
- [2] a) B. Weidmann, D. Seebach, *Angew. Chem.* 95 (1983) 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 31; b) H. Schumann, *ibid.* 96 (1984) 475 bzw. 23 (1984) 474; c) H. B. Kagan in K. A. Gschneider, Jr., L. Eyring (Hrsg.): *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 525; d) G. P. Pez, J. N. Armour, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 2; e) D. J. Sikora, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *ibid.* 25 (1986) 318; f) W. Ewans, *ibid.* 24 (1985) 131; g) R. S. P. Coutts, P. C. Wailes, *ibid.* 9 (1970) 126; h) M. E. Thompson, J. E. Bercaw, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 1.
- [3] a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 98; b) R. R. Schrock in P. S. Braterman (Hrsg.): *Reaction of Coordinated Ligands*, Plenum Press, New York 1983; c) R. R. Schrock, G. W. Parshall, *Chem. Rev.* 76 (1976) 243; d) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 587.
- [4] R. H. Grubbs, A. Miyashita in M. Tsutsui (Hrsg.): *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, Plenum Press, New York 1979, S. 151.
- [5] a) E. A. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels, I. Fischler: *The Organic Chemistry of Iron*, Vol. 1, Academic Press, New York 1978; b) G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Kap. 31.3 und 32.3; Vol. 5, Kap. 35, Pergamon Press, Oxford 1982.
- [6] a) J. Chen, Y. Kai, N. Kasai, H. Yamamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, *Chem. Lett.* im Druck; b) B. Hessen, J. Blenkers, F. VanBohuis, J. H. Teuben, *Proceedings of XIth International Conference on Organometallic Chemistry*, Wien 1985, S. 234.
- [7] a) H. Yasuda, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 120; b) H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* 1 (1982) 388; 2 (1983) 478; c) A. Nakamura, K. Tatsumi, H. Yasuda in I. Bernal (Hrsg.): *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, Vol. 1, Elsevier, New York 1986, S. 1; d) Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, K. Mashima, K. Nagasuna, H. Yasuda, A. Nakamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 191; e) H. Yasuda, K. Mashima, M. Akita, A. Nakamura in H. Yozeng, A. Yamamoto, B. Teo (Hrsg.): *New Frontiers in Organometallic and Organic Chemistry*, Science Press, Beijing 1984.
- [8] a) S. Datta, S. S. Wreford, R. P. Beatty, T. J. McNeese, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1053; b) S. Datta, M. B. Fischer, S. S. Wreford, *J. Organomet. Chem.* 188 (1980) 353; c) R. P. Beatty, S. Datta, S. S. Wreford, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3139.
- [9] a) G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 1; b) G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6346; c) G. Erker, T. Mühlenernd, R. Benn, A. Rufińska, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 321; d) G. Erker, K. Engel, C. Krüger, A. P. Chiang, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3311; e) G. Erker, K. Engel, P. Vogel, *Angew. Chem.* 94 (1982) 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 776; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1746; f) G. Erker, K. Berg, C. Krüger, *Angew. Chem.* 96 (1984) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 455; g) U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Organometallics* 2 (1983) 462.
- [10] a) H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Lee, A. Nakamura, *Chem. Lett.* 1981, 519; b) C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf, K. Engel, *Organometallics* 4 (1985) 215.
- [11] Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, T. Okamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, *52th Annu. Meet. Chem. Soc. Jpn.* 1986, Abstr. 1E36, 1K39.
- [12] H. Yasuda, K. Tatsumi, T. Okamoto, K. Mashima, K. Lee, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2410.
- [13] G. M. Smith, H. Suzuki, D. C. Sonnenberger, V. W. Day, T. J. Marks, *Organometallics* 5 (1986) 540.
- [14] G. Erker, T. Mühlenernd, R. Benn, A. Rufińska, *Organometallics* 5 (1985) 402.
- [15] M. J. S. Dewar, G. P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 783.
- [16] W. J. Richter, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3293.
- [17] a) H. Yasuda, K. Nagasuna, M. Akita, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* 3 (1984) 1470; b) A. Nakamura, H. Yasuda, K. Tatsumi, K. Mashima, M. Akita, K. Nagasuna in B. L. Shapiro (Hrsg.): *Organometallic Compounds. Synthesis, Structure and Theory*, Vol. 1, S. 29, Texas A & M University Press, Austin, TX 1983.
- [18] P. S. Skell, M. J. McGlinchey, *Angew. Chem.* 87 (1975) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 195.
- [19] a) R. Bechhais, K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* 268 (1984) C7; b) P. Czisch, G. Erker, H.-G. Korth, R. Sustmann, *Organometallics* 3 (1984) 945.
- [20] a) J. D. Fellman, G. A. Rupprecht, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5099; b) J. M. Mayer, J. E. Bercaw, *ibid.* 104 (1982) 2157; c) J. Blenkers, H. J. D. Meijer, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* 218 (1981) 383.

- [21] a) H. Yasuda, Y. Nakano, K. Natsukawa, H. Tani, *Macromolecules* 11 (1978) 586; b) K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 210; c) Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, K. Mashima, H. Yasuda, A. Nakamura, *Chem. Lett.* 1982, 1277; d) H. Yasuda, K. Tatsumi, A. Nakamura in T. E. Hogen-Esch, J. Smid (Hrsg.): *Recent Advances in Anionic Polymerisation*, Elsevier, New York 1987, S. 59; e) die in der Patentliteratur aufgeführte Vorschrift (H. E. Ramsden, US-Pat. 3 388 279, 1968) ist für die Herstellung der Dienmetall-Komplexe ungeeignet, da hauptsächlich Magnesium-Dien-1:2-Addukte entstehen, daneben 1:1- und 1:3-Addukte.
- [22] K. Tatsumi, H. Yasuda, A. Nakamura, *Isr. J. Chem.* 23 (1983) 455.
- [23] B. Eaton, J. A. King, Jr., K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1357.
- [24] T. Okamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, unveröffentlicht.
- [25] Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, M. Akita, H. Yasuda, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 3735.
- [26] H. Yasuda, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kasai, *Top. Phys. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [27] J. W. Faller, A. M. Rosan, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4858.
- [28] H. Yasuda, T. Okamoto, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, unveröffentlicht.
- [29] a) R. Benn, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) 71; b) W. H. Hersh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5834.
- [30] a) A. D. Hunter, P. Legzdins, C. R. Nurse, F. W. B. Einstein, A. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1791; b) A. D. Hunter, P. Legzdins, F. W. B. Einstein, A. C. Willis, B. E. Bursten, M. G. Gatter, *ibid.* 108 (1986) 3843.
- [31] M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 392 (1972) 173.
- [32] V. C. Adam, J. A. T. Jarvis, B. T. Kilbourn, P. G. Owston, *Chem. Commun.* 1971, 467.
- [33] H. Sasse, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 392 (1972) 167.
- [34] C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1976.
- [35] M. D. Fryzuk, W. E. Piers, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8259.
- [36] J. A. King, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* 2 (1983) 684.
- [37] a) H. G. Alt, H. E. Engelhardt, M. D. Rausch, L. B. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3717; b) B. H. Edwards, R. D. Rogers, D. J. Sikora, J. L. Atwood, M. D. Rausch, *ibid.* 105 (1983) 416.
- [38] S. A. Cohen, P. R. Auburn, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1136.
- [39] a) A. H. Klazinga, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* 157 (1978) 413; 165 (1979) 31; b) S. M. Rocklage, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3077.
- [40] A. H. Klazinga, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* 194 (1980) 309.
- [41] N. M. Doherty, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2670.
- [42] a) S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 245; b) S. D. Ittel, J. A. Ibers, *ibid.* 14 (1976) 33.
- [43] a) G. Wilke, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 677, zit. Lit.; b) K. Mashima, H. Yasuda, K. Asami, A. Nakamura, *Chem. Lett.* 1983, 219; c) H. Yasuda, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* 285 (1985) 15.
- [44] R. B. Helmholdt, F. Jellinek, H. A. Martin, A. Vos, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 86 (1967) 1263.
- [45] B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, S. Stobbe, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, K. Seevogel, R. Goddard, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 449.
- [46] a) R. D. Ernst, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 56; b) *Struct. Bonding* (Berlin) 57 (1984) 1.
- [47] J. R. Bleeke, M. K. Hyo, *Organometallics* 3 (1984) 506.
- [48] a) J. R. Bleeke, W.-J. Peng, *Organometallics* 3 (1984) 1422; b) P. V. Rinze, U. Müller, *Chem. Ber.* 112 (1979) 1973.
- [49] G.-H. Lee, S.-M. Peng, M.-Y. Liao, R.-S. Liu, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [50] M. A. Paz-Sandoval, P. Powell, M. G. B. Drew, R. N. Perutz, *Organometallics* 3 (1984) 1026.
- [51] a) J. W. Faller, R. H. Crabtree, A. Habib, *Organometallics* 4 (1985) 929; b) R. D. Rogers, R. V. Bynum, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5238; c) R. M. Kowalesky, A. L. Rheingold, W. C. Troglar, F. Basolo, *ibid.* 108 (1986) 2460; d) C. P. Casey, J. M. O'Connor, *Organometallics* 4 (1985) 384.
- [52] a) H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, A. Nakamura, *Chem. Lett.* 1981, 671; b) M. Akita, H. Yasuda, A. Nakamura, *ibid.* 1983, 217.
- [53] T. Fukagawa, Y. Fujiwara, H. Taniguchi, *Chem. Lett.* 1981, 771.
- [54] a) E. C. Ashby, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 545; b) M. T. Reetz, S. H. Kyung, J. Westermann, *Organometallics* 3 (1984) 1716; c) G. J. Erskine, B. K. Hunter, J. D. McCowan, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1371.
- [55] a) K. Yokoo, Y. Yamanaka, T. Fukagawa, H. Taniguchi, Y. Fujiwara, *Chem. Lett.* 1983, 1301; b) H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, J. Pikkardt, H. Schwarz, K. Eckart, *J. Organomet. Chem.* 306 (1986) 215.
- [56] a) M. Akita, *Dissertation*, Osaka University 1984; b) M. Akita, K. Matsuoka, K. Asami, H. Yasuda, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [57] T. Okamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, *31st Symp. Organomet. Chem. Jpn.*, Abstr. A 208 (1984).
- [58] G. Erker, K. Engel, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* 95 (1983) 506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 494; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 678.
- [59] G. Erker, U. Dorf, *Angew. Chem.* 95 (1983) 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 777; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1120.
- [60] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1729.
- [61] a) J. A. Marsella, J. C. Huffman, K. G. Caulton, B. Langato, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6360; b) S. Gambarotta, M. Bassobert, C. Floriani, C. Gaustini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 374; c) G. S. Bristow, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *ibid.* 1982, 462.
- [62] a) Y. Yamamoto, K. Maruyama, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4607; b) F. Sato, S. Iijima, M. Sato, *ibid.* 22 (1981) 243; c) Y. Kobayashi, K. Ueyama, F. Sato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 621.
- [63] a) H. Takaya, M. Yamakawa, K. Mashima, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1283; b) K. Mashima, H. Takaya, *Organometallics* 4 (1985) 1464.
- [64] H. Yasuda, K. Matsuoka, A. Nakamura, unveröffentlicht.
- [65] a) D. J. Daresbourg, R. A. Kadaroski, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 129; b) R. P. A. Sneeden in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Kap. 50.4, Pergamon Press, Oxford 1982.
- [66] H. Yasuda, K. Matsuoka, T. Okamoto, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kasai, *52th Annu. Meet. Chem. Soc. Jpn.* 1986, Abstr. 1K37.
- [67] G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.-D. Reinhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7649.
- [68] H. Yasuda, Y. Matsuoka, A. Nakamura, *Proceedings of 5th International Symposium on Homogeneous Catalysis*, B-3, Kobe 1985.
- [69] T. Okamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, unveröffentlicht.
- [70] a) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 555; b) Y. Yamamoto, K. Maruyama, *J. Organomet. Chem.* 284 (1985) C45.
- [71] S. A. Cohen, P. R. Auburn, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1136.
- [72] a) B. Demerseman, R. Mahé, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1394; b) V. B. Shur, V. V. Burlakov, A. I. Yanovsky, P. V. Petrovsky, Y. T. Struchkov, M. E. Volpin, *J. Organomet. Chem.* 297 (1985) 51.
- [73] a) L. G. McCullough, M. L. Listemann, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6729; b) M. E. Ephritikhine, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 929.
- [74] a) H. W. Turner, R. R. Schrock, J. D. Fellmann, S. J. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4942; b) M. M. Franci, W. J. Pietro, R. F. Hout, Jr., W. J. Hehre, *Organometallics* 2 (1983) 281.
- [75] a) S. L. Buchwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5490; b) S. L. Buchwald, E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *ibid.* 107 (1985) 1766; c) T. Ikariya, S. C. H. Ho, R. H. Grubbs, *Organometallics* 4 (1985) 199.
- [76] a) F. W. Hartner, Jr., J. Schwartz, S. M. Clift, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 640; b) B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akerman, F. Bickelhaupt, *Organometallics* 4 (1984) 1141.
- [77] a) F. W. Hartner, Jr., J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4979; b) J. R. Stille, R. H. Grubbs, *ibid.* 105 (1983) 1664; c) K. C. Ott, E. J. M. deBoer, R. H. Grubbs, *Organometallics* 3 (1984) 223; d) F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6149.
- [78] G. Erker, P. Czisch, C. Krüger, J. M. Wallis, *Organometallics* 4 (1985) 2059.
- [79] S. M. Clift, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 8380.
- [80] T. F. Backburn, J. A. Labinger, J. Schwartz, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3401.
- [81] H. Yasuda, K. Nagasuna, K. Asami, A. Nakamura, *Chem. Lett.* 1983, 955.
- [82] a) H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Nagasuna, K. Mashima, A. Nakamura, *Chem. Lett.* 1981, 719; b) G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 914; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1974.
- [83] H. Yasuda, K. Matsuoka, K. Nagasuna, A. Nakamura, unveröffentlicht.
- [84] H. Yasuda, M. Akita, A. Nakamura, unveröffentlicht.
- [85] a) C. McDade, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* 279 (1985) 281; b) G. Erker, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 103; c) J. X. McDermott, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 947; d) E. Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tour, J. A. Miller, *ibid.* 107 (1985) 2568.
- [86] H. Yasuda, T. Okamoto, H. Yamamoto, A. Nakamura, *Shokubai* 28 (1986) 97.
- [87] D. J. Brauer, C. Krüger, *Organometallics* 1 (1982) 207.
- [88] K. Jonas, V. Wiscamp, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1113.
- [89] T. Okamoto, H. Yasuda, T. Arai, A. Nakamura, *52th Annu. Meet. Chem. Soc. Jpn.* 1986, Abstr. 1K38.
- [90] a) Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, K. Mashima, K. Nagasuna, H. Yasuda, A. Nakamura, *Chem. Lett.* 1982, 1979; b) V. Skibbe, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) 15.
- [91] a) S. B. Jones, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5503; b) B. H. Edwards, R. D. Rogers, D. J. Sikora, J. L. Atwood, M. D. Rausch, *ibid.* 105 (1983) 416; c) H. G. Alt, H. E. Engelhardt, M. D. Rausch, L. B. Kool, *ibid.* 107 (1985) 3717.

- [92] A. H. Klazinga, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* 165 (1979) 31.
- [93] H. Yasuda, A. Nakamura, *Rev. Chem. Intermed.* 6 (1986) 365.
- [94] P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*. Academic Press, New York 1975.
- [95] a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* 87 (1975) 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 104; b) M. G. Barlow, M. J. Bryant, R. N. Haszeldine, A. G. Mackie, *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) 215.
- [96] a) G. Wilke in M. Tsutsui (Hrsg.): *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, Plenum Press, New York 1979; b) B. Bogdanović, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 105.
- [97] R. R. Schrock, S. McLain, J. Sancho, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 729.
- [98] S. J. McLain, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 315.
- [99] G. M. Whitesides, J. McDermott, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6462.
- [100] J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2716.
- [101] R. J. McKinney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 490.
- [102] a) P. S. Braterman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 70; b) K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, L. Mahtab, *ibid.* 1978, 604; c) G. K. Yang, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1981) 6500; d) G. M. Whitesides, M. Hackett, R. L. Brainard, J.-P. P. M. Lavallee, A. F. Sowinski, A. N. Izumi, S. S. Moore, D. W. Brown, E. M. Staudt, *Organometallics* 4 (1985) 1819.
- [103] a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2994; b) W. Hendrix, J. L. van Rosenberg, *ibid.* 98 (1976) 4850.
- [104] a) A. J. Pearson in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Kap. 58, Pergamon Press, Oxford 1982; b) D. C. Bailey, S. H. Langer, *Chem. Rev.* 81 (1981) 109; c) L. L. Murrell in J. J. Burton and R. L. Garten (Hrsg.): *Materials in Catalysis*, Academic Press, New York 1977; d) F. R. Hartley, P. N. Vezey, *Adv. Organomet. Chem.* 15 (1977) 189.
- [105] M. Akita, H. Yasuda, K. Nagasuna, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 554.
- [106] a) D. E. Bergbreiter, G. L. Parsons, *J. Organomet. Chem.* 208 (1981) 47; b) K. Mach, F. Trecek, H. Andropiusova, V. Hanus, *Synthesis* 1982, 53.
- [107] D. Bingham, D. E. Webster, P. B. Wells, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1514, 1519.
- [108] a) D. Bingham, B. Hudson, D. Webster, P. B. Wells, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1521; b) D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 694; c) K. Tani, T. Yamagata, S. Otsuka, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, *ibid.* 1982, 600.
- [109] a) M. Anteunis, A. DeSmet, *Synthesis* 1974, 800; b) A. Musco, *J. Mol. Catal.* 1 (1976) 443; c) G. K. Barker, M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1839; d) A. Misono, Y. Uchida, K. Furuhata, S. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42 (1969) 2303; e) Y. Uchida, K. Furuhata, S. Yoshida, *ibid.* 44 (1969) 1966; f) H. Morikawa, S. Kitazume, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 18 (1979) 254; g) Mitsubishi Petrochem. Co., Jap. Pat. 7812481 (1978).
- [110] J. X. McDermott, M. E. Wilson, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6529.
- [111] a) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 299; b) W. Kaminsky, K. Küpper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* 97 (1985) 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 507; c) J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355.
- [112] H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 841.
- [113] a) L. Carlton, G. Reed, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1978, 1631; b) S. Yoshikawa, T. Kiji, J. Furukawa, *Makromol. Chem.* 178 (1977) 1077.
- [114] N. Hagihara, M. Tamura, H. Yamazaki, M. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 34 (1961) 892.
- [115] M. Akita, H. Yasuda, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 480.
- [116] D. G. Sekutowski, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1376.
- [117] a) T. Masuda, T. Mori, T. Higashimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 1152; b) A. F. Donda, G. Morreti, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 985; c) T. Masuda, Y.-X. Deng, T. Higashimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 2798; d) H. Yasuda, T. Okamoto, H. Yamamoto, A. Nakamura, *Shokubai* 28 (1986) 97.
- [118] a) G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York 1980, S. 165; b) K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 1; c) G. N. Schrauzer, *Adv. Organomet. Chem.* 2 (1964) 1.
- [119] J. P. Durand, F. Dawans, P. Teyssie, *J. Polym. Sci. A8* (1970) 979.
- [120] a) G. Natta, L. Porri: *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomer*, Interscience, New York 1968; b) J. Furukawa: *Transition Metal Catalyzed Polymerization* (in Japanese), Kagaku Dojin, Kyoto 1972.
- [121] a) G. Natta, L. Porri, A. Mazzei, D. Morero, *Chim. Ind. (Milan)* 41 (1959) 398; b) G. Natta, L. Porri, L. Fiore, *Gazz. Chim. Ital.* 89 (1959) 761.
- [122] G. Natta, L. Porri, P. Corradini, D. Morero, *Chim. Ind. (Milan)* 40 (1958) 362.
- [123] a) G. Erker, K. Berg, R. Benn, G. Schroth, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1383; b) einige $[\text{ZrCp}(\text{allyl})(\text{dien})]$ -Komplexe sind auch aus $[\text{ZrCpCl}(\text{dien})]$ und Allylmagnesiumhalogeniden erhältlich; siehe [56].
- [124] M. Kamachi, N. Wakabayashi, S. Murahashi, *Macromolecules* 7 (1974) 744.
- [125] G. Erker, K. Engel, V. Korek, P. Czisch, H. Berke, P. Caubère, R. Van deresse, *Organometallics* 4 (1985) 1531.
- [126] a) B. A. Dolgoplosk, E. I. Tinyakova, I. S. H. Guzman, L. L. Afinoganova, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 22 (1984) 1535; b) G. Natta, L. Porri, P. Corradini, G. Zanini, F. Ciampelli, *J. Polymer Sci.* 51 (1961) 463.
- [127] a) L. Porri, P. Pini, *Chim. Ind. (Milan)* 55 (1973) 156; b) L. Porri, M. Aglietta, *Makromol. Chem.* 177 (1976) 465.
- [128] J. Furukawa, R. Hirai, M. Nakamura, *J. Polym. Sci. B7* (1965) 671.
- [129] a) L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 733; b) L. Clawson, J. Soto, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, R. H. Grubbs, *ibid.* 107 (1985) 3377; c) J. Soto, M. L. Steigerwald, R. H. Grubbs, *ibid.* 104 (1982) 4479.
- [130] a) T. J. Katz, S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 422; b) T. J. Katz, T. M. Sivavec, *ibid.* 107 (1985) 737; c) T. J. Katz, S. M. Hecker, *ibid.* 107 (1985) 2182.
- [131] M. L. H. Green, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 27.