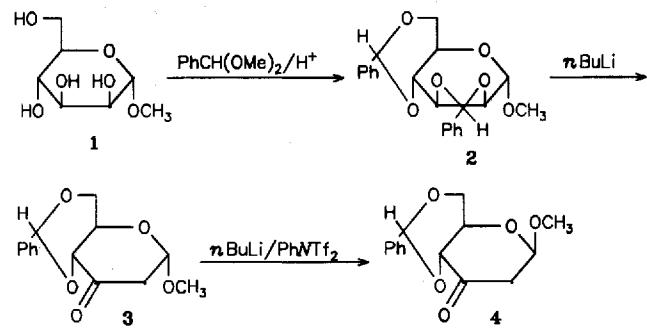


- [1] W. Kaminsky, A. Ahlers, N. Möller-Lindenholz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1304–1306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1216–1218; J. Okuda, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 8–14, zit. Lit.; R. Mühlaupt, *ibid.* **1993**, *41*, 1341–1351; G. Erker, M. Aulbach, D. Winghermühle, C. Krüger, S. Werner, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 755–761.
- [2] W. Röll, H. H. Bräntzinger, B. Rieger, R. Zolk, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 339–341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 279–280; W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kipprof, J. Behm, W. A. Herrmann, *ibid.* **1992**, *104*, 1373–1376 bzw. **1992**, *31*, 1347–1350, zit. Lit.
- [3] U. T. Müller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700–716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 702–717; M. Hisatome, *Rev. Heterocycl. Chem.* **1992**, *6*, 142–176.
- [4] K. Hafner, G. F. Thiele, C. Mink, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1213–1215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1191–1192.
- [5] C. Mink, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4087–4090.
- [6] T. P. Gill, K. R. Mann, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 65–71.
- [7] C. Mink, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1994**. Die physikalischen Eigenschaften von **4** sind mit den in Lit. [8] beschriebenen identisch.
- [8] M. Benedikt, K. Schlägl, *Monatsh. Chem.* **1978**, *109*, 805–822; K. Schlägl, W. Weissensteiner, *Synthesis* **1982**, *50*–53; H. Paulus, K. Schlägl, W. Weissensteiner, *Monatsh. Chem.* **1983**, *114*, 799–808.
- [9] MS (70 eV): *m/z* (%): 238 (100) ( $M^+$ ), 93 (23) ( $C_6H_9^+$ ), 56 (14) ( $Fe^+$ ); UV (*n*-Hexan)  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 223 (4.36), 250 (3.85) (sh), 330 (2.31) (sh), 455 (2.61) (sh), 496 nm (2.70);  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 2.98 (s, 4 H,  $2CH_2$  (außen)), 3.20 (s, 4 H,  $2CH_2$  (innen)), 3.65 (s, 2 H, 4,4'-H), 4.51 (s, 4 H, 3,3'-H, 5,5'-H);  $^{13}C$ -NMR (75.47 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 33.17 ( $CH_2$ ), 64.39 (C-4, C-4'), 72.14 (C-3, C-3', C-5, C-5'), 96.85 (C-1, C-1', C-2, C-2'). Die NMR-Signale von **2a** und **2b** konnten anhand von  $^1H$ ,  $^{1H}$ - und  $^{1H}$ ,  $^{13}C$ -COSY-Spektren sowie von NOE-Experimenten zugeordnet werden.
- [10] Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.
- [11] **2a** ( $C_{14}H_{14}Fe$ ;  $M_r$  = 238.11) kristallisiert aus *n*-Pentan bei  $-40^\circ C$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $a$  = 1207.9(4),  $b$  = 758.9(1),  $c$  = 1228.1(4) pm,  $\beta$  = 112.19(2) $^\circ$ ,  $Z$  = 4,  $V$  =  $1042.4 \times 10^6$  pm $^3$ ,  $\rho_{ber}$  = 1.52 g cm $^{-3}$ ; Mo $K\alpha$ -Strahlung,  $25^\circ C$ , CAD-4-Enraf-Nonius-Diffraktometer,  $\omega/2\theta$ -Scan, 2293 gemessene Reflexe, davon 1449 mit  $|F| \geq 4\sigma$  zur Verfeinerung verwendet. Strukturlösung durch Direkte Methoden, keine Intensitäts- und Absorptionskorrektur.  $R$  = 0.0830;  $R_w$  = 0.1656, Restelektronendichte um Fe-Zentrum +0.042 e $\text{\AA}^{-3}$ . **2b** ( $C_{14}H_{14}Cl_Zr$ ;  $M_r$  = 344.39) kristallisiert aus *n*-Hexan/Dichlormethan (3:2) bei  $25^\circ C$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $a$  = 820.0(4),  $b$  = 1182.8(3),  $c$  = 1342.9(5) pm,  $\beta$  = 91.39(4) $^\circ$ ,  $Z$  = 4,  $V$  =  $1302.1 \times 10^6$  pm $^3$ ,  $\rho_{ber}$  = 1.76 g cm $^{-3}$ ; Mo $K\alpha$ -Strahlung,  $25^\circ C$ , CAD-4-Enraf-Nonius-Diffraktometer,  $\omega/2\theta$ -Scan, 1941 gemessene Reflexe, davon 1797 mit  $|F| \geq 4\sigma$  zur Verfeinerung verwendet. Strukturlösung durch Direkte Methoden, keine Intensitäts- und Absorptionskorrektur.  $R$  = 0.0399;  $R_w$  = 0.0955. Programme: SHELXS-86 und SHELXL-93. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58249 angefordert werden.
- [12] H. L. Lentzner, W. E. Watts, *Chem. Commun.* **1970**, 26–27.
- [13] C. H. Winter, X.-X. Zhou, D. A. Dobbs, M. J. Heeg, *Organometallics* **1991**, *10*, 210–214, zit. Lit..
- [14] MS (70 eV): *m/z* (%): 344(72) ( $M^+$ ), 309(40) ( $M^+ - Cl$ ), 270(24) ( $M^+ - 2Cl$ ), 227(33), 91 (100) ( $Zr^+$ ), 65(92) ( $C_5H_5^+$ ), 39(70); UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 256 (3.53) (sh), 306 (3.36), 339 nm (2.98) (sh);  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.28, 3.36 (AA'BB',  $J_1$  = 2.5 Hz,  $J_2$  = 11.7 Hz, 8 H,  $4CH_2$ ), 6.01 (t,  $J$  = 3.3 Hz, 2 H, 4,4'-H), 6.48 (d,  $J$  = 3.3 Hz, 4 H, 3,3'-H, 5,5'-H);  $^{13}C$ -NMR (75.47 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 29.98 ( $CH_2$ ), 110.42 (C-4, C-4'), 121.63 (C-3, C-3', C-5, C-5'), 132.06 (C-1, C-1', C-2, C-2').
- [15] S. Collins, B. A. Kuntz, N. J. Taylor, D. G. Ward, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 21–29; S. Gutmann, P. Burger, H.-U. Hund, J. Hofmann, H. H. Bräntzinger, *ibid.* **1989**, *369*, 343–357, zit. Lit.
- [16] M. E. Maier, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 811–823.
- [17] E. B. Tjaden, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2083–2085.

## Enoltriflatpyranosen, vielseitige Reagentien zum Aufbau konjugierter Systeme in Pyranosen\*\*

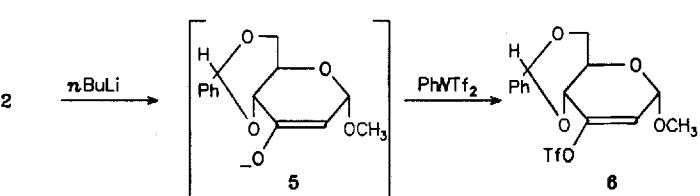
Yousef Al-Abed, Taleb H. Al-Tel, Christoph Schröder und Wolfgang Voelter\*

In den vergangenen Jahren wurde ein ganze Reihe von Synthesewegen beschrieben, um aus von Kohlenhydraten abgeleiteten konjugierten Enalen und Dienen über Diels-Alder-Reaktionen chirale carbocyclische Systeme als Ausgangsprodukte für Naturstoffsynthesen zu erhalten<sup>[1]</sup>. Dabei wurde auch Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-didesoxy-3-C-vinyl- $\alpha$ -D-*erythro*-hex-2-enopyranosid **14** nach einem wenig erfolgreichen Versuch<sup>[1a]</sup> schließlich aus Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid nach sieben<sup>[1b]</sup> bzw. sechs<sup>[1c]</sup> Stufen in Gesamtausbeuten von ca. 15%, bezogen auf das Ausgangsmaterial, hergestellt. Diese Vielstufensynthesen zum Dien **14** sollten sich über das Enoltriflat **6** drastisch verkürzen lassen. Die Synthese von **6** aus **3**, das in zwei Stufen aus käuflichem **1** über **2** zugänglich ist<sup>[2]</sup>, gelang nicht: Nach 10 bis 15stündiger Reaktion bei  $-78$  bis  $-30^\circ C$  mit *nBuLi* und *N*-Phenyltrifluormethansulfonimid ( $PhNTf_2$ )<sup>[3]</sup> konnte nur die Anomerisierung zu **4** nachgewiesen werden. Mit Trifluor-



methansulfonsäureanhydrid statt Trifluormethansulfonimid als Reagens verfärbt sich die Reaktionslösung beim Erwärmen von  $-78$  auf  $-30^\circ C$  schwarz, und dünnenschichtchromatographisch können zahlreiche Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

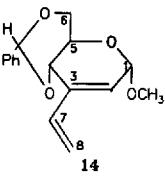
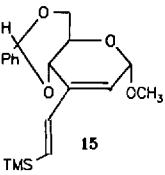
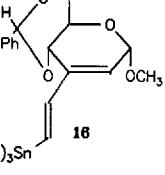
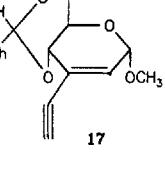
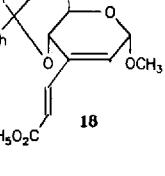
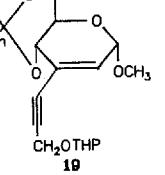
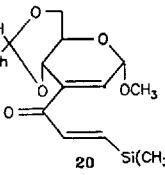
Behandelt man jedoch in THF zunächst bei  $-40^\circ C$  30 min lang mit *nBuLi* (die Enolatbildung (**5**) wird durch Rotfärbung der Lösung angezeigt und dünnenschichtchromatographisch wird das Verschwinden des Ausgangsmaterials beobachtet), kühlt dann die Enolatlösung auf  $-78^\circ C$ , versetzt sie mit vier Äquivalenten  $PhNTf_2$  und hält sie nach 30 min noch sechs Stunden lang auf  $-20^\circ C$ , dann kann nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes (die Temperatur sollte  $5^\circ C$  nicht überschreiten) das gewünschte Enoltriflat **6** in 85% Ausbeute isoliert werden.



[\*] Prof. Dr. W. Voelter, Dr. Y. Al-Abed, T. H. Al-Tel, C. Schröder  
Abteilung für Physikalische Biochemie des Physiologisch-chemischen Instituts  
der Universität  
Hoppe-Seyler-Straße 4, D-72076 Tübingen  
Telefax: Int. + 7071/29-3361

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (Promotionsstipendien für Y. A.-A. und T. H. A.-T.) gefördert.

Tabelle 1. Reaktionsprodukte und Ausbeuten nach der Umsetzung des Vinyltriflats **6** mit ungesättigten Tributylstannylderivaten oder Michael-Acceptoren.

Reagens	Produkt	Ausb. [%]	Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ -Daten (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ )
$\text{Bu}_3\text{Sn}=\text{CH}_2$ <b>7</b>		100	$\delta = 6.21$ (dd, $J = 17.7, 11.4$ Hz, H-7), 5.60 (d, $J = 17.8$ Hz, H-8), 5.57 (br. s, H-2), 5.15 (dd, $J = 11.2, 1.4$ Hz, H-8), 4.89 (d, $J = 2.1$ Hz, H-1)
$\text{Bu}_3\text{Sn}=\text{CHSiMe}_3$ <b>8</b>		100	$\delta = 6.32$ (d, $J = 19.3$ Hz, H-7), 6.40 (d, $J = 19.3$ Hz, H-8), 5.60 (br. s, H-2), 4.88 (br. s, H-1)
$\text{Bu}_3\text{Sn}=\text{CHSnBu}_3$ <b>9</b>		75	$\delta = 6.41$ (d, $J = 19.7$ Hz, H-7), 6.70 (d, $J = 19.7$ Hz, H-8), 5.61 (br. s, H-2), 4.91 (br. d, $J = 2.1$ Hz, H-1)
$\text{HC}\equiv\text{CSnBu}_3$ <b>10</b>		80	$\delta = 5.90$ (s, H-2), 4.86 (br. s, H-1)
$\text{Bu}_3\text{Sn}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ <b>11</b>		80	$\delta = 7.12$ (d, $J = 16.1$ Hz, H-7), 6.29 (d, $J = 16.1$ Hz), 5.59 (br. s, H-2), 4.91 (br. d, $J = 2.1$ Hz, H-1)
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OTHP}$ <b>12</b>		87	$\delta = 5.93$ (br. s, H-2), 4.87 (br. s, H-1), 4.32 (s, 2H, H-9)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CCO}_2\text{Et}$ <b>13</b>	<b>18</b>	83	siehe oben
$\text{Bu}_3\text{Sn}=\text{CHSiMe}_3$ <b>8</b> +CO		60	$\delta = 6.68$ (d, $J = 18.8$ Hz, H-8), 7.12 (d, $J = 18.9$ Hz, H-9), 6.24 (t, $J = 2.5$ Hz, H-2), 4.89 (dd, $J = 2.6, 1.1$ Hz, H-1)

6 erwies sich als vielseitiges Reagens, um Pyranosederivate mit konjugierten Elementen zu synthetisieren, wie es bereits bei carbocyclischen Systemen beschrieben wurde<sup>[4]</sup>. Bei der Umsetzung von **6** mit Tributylvinylstannan **7**, Tetrakis(triphenylphosphor) palladium(0) und Lithiumchlorid nach Lit.<sup>[5]</sup> erhält man nahezu quantitativ die von López et al.<sup>[1a]</sup> beschriebene Verbindung **14**. Nach derselben Methode werden aus **6** durch Umsetzung mit *trans*-1-Tri-*n*-butylstannyl-2-trimethylsilylethylen **8**<sup>[6]</sup>, *trans*-1,2-Bis(*tri-n*-butylstannyl)ethylen **9**<sup>[6]</sup>, Ethinyltributylstannan **10** oder *trans*-2-Tributylstannylethylacrylat **11**<sup>[7]</sup> die konjugierten Verbindungen **15**–**18** in 80 bis 100% Ausbeute erhalten (Tabelle 1).

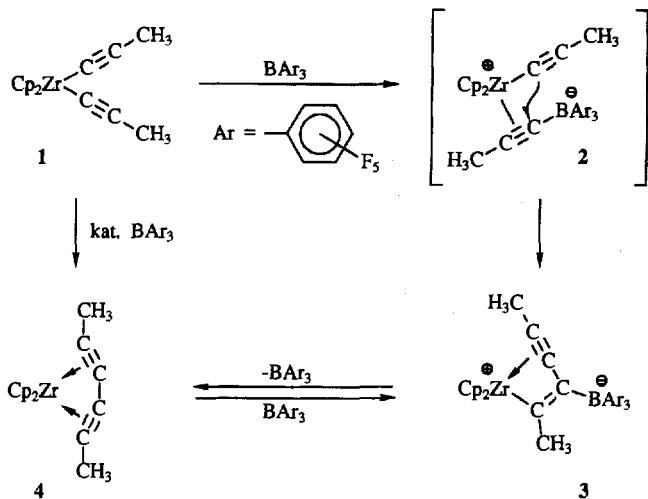
Die Diene **14**–**16** sind chirale Edukte zum Aufbau carbocyclischer Systeme über Diels-Alder-Reaktionen, die weitere reaktive Zentren für Folgeumsetzungen enthalten. Das Enyn **17** kann z.B. als Ausgangsmaterial für eine regiospezifische 1,2-Funktionalisierung der olefinischen Doppelbindung dienen<sup>[8]</sup>. Die konjugierten Systeme lassen sich einfacher synthetisieren, wenn Olefine mit Michael-Acceptor-Eigenschaften oder Acetylene mit dem Enoltriflat **6** umgesetzt werden<sup>[9]</sup>. So werden das Dien **18** und das Enyn **19** aus **6** durch Umsetzung mit Acrylsäureethylester **13** bzw. 2-Propargyloxytetrahydropyran **12** in Gegenwart von Bis(triphenylphosphor)dichlorpalladium(II) und Triethylamin bei 70 °C in Dimethylformamid in zehn Stunden zu 80–85% gebildet.

Aus dem Vinyltriflat **6** können durch Palladium-katalysierte Umsetzung mit **8** und Kohlenmonoxid Divinylketone hergestellt werden, wie am Beispiel von **20** gezeigt ist. Die erfolgreiche CO-Insertion ist allerdings stark temperaturabhängig. Wird **6** nach der Literaturvorschrift<sup>[10]</sup> bei 55–60 °C mit **8** umgesetzt, dann bildet sich vorwiegend das Dien **15**. Bei 20 °C kann nach zehnständiger Reaktion nur das Ausgangsmaterial isoliert werden. Auch die Erhöhung des CO-Drucks von 1 auf 3 atm führt zu keiner Verbesserung der Ausbeute an **20**. Wird die Reaktion jedoch 12 h lang bei 50 °C durchgeführt, dann können schließlich 60% **20** neben 25% **15** erhalten werden. Chirale Divinylketone wie **20** können für zahlreiche Nucleophile als Michael-Acceptoren<sup>[11]</sup> oder über die Nazarov-Reaktion<sup>[12]</sup> zur Herstellung von optisch aktiven Cyclopentenonen eingesetzt werden.

Eingegangen am 14. Februar 1994 [Z 6690]

- [1] a) J. C. López, E. Lameignère, C. Burnouf, A. A. Laborde, A. A. Ghini, A. Olesker, G. Lukacs, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 7701–7722; b) R. M. Giuliano, A. D. Jordan, Jr., A. D. Gauthier, K. Hoogsteen, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4979–4988; c) R. Tsang, B. Fraser-Reid, *ibid.* **1992**, *57*, 1065–1067; d) K. S. Kim, I. H. Cho, Y. H. Joo, I. Y. Yoo, J. H. Song, J. H. Ko, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4029–4032; e) J. Herscovici, S. Delatre, K. Antonakis, *ibid.* **1991**, *32*, 1183–1186; f) R. M. Giuliano, J. H. Buzby, N. Macropoulos, J. P. Springer, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3555–3562; g) C. Burnouf, J. C. López, F. G. Calvo-Flores, M. A. Laborde, A. Olesker, G. Lukacs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 823–825; h) A. Mukhopadhyay, S. M. Ali, M. Husain, S. N. Suryawanshi, D. S. Bhakuni, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1853–1856; i) J. C. López, E. Lameignère, G. Lukacs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 514–515; j) B. H. Lipschutz, S. L. Nguyen, T. R. Elworthy, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 3355–3364; k) J. C. López, E. Lameignère, G. Lukacs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 706–707; l) Y. Chapleur, M.-N. Euvard, *ibid.* **1987**, 884–885; m) M. Brehm, W. G. Dauben, P. Köhler, F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1318–1319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1271–1273; n) R. M. Giuliano, J. H. Buzby, *Carbohydr. Res.* **1986**, *158*, c1–c4.
- [2] D. Horton, W. Weckerle, *Carbohydr. Res.* **1975**, *44*, 227–240.
- [3] J. E. McMurry, W. J. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 979–982.
- [4] K. Kondo, M. Sodeoka, M. Mori, M. Shibasaki, *Synthesis* **1993**, 920–930; b) K. Ritter, *ibid.* **1993**, 735–762; c) T. N. Mitchell, *ibid.* **1992**, 803–815; d) V. N. Kalinin, *ibid.* **1992**, 413–432; W. J. Scott, J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 47–54.
- [5] W. J. Scott, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3033–3040.
- [6] D. Seyforth, S. C. Vick, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *144*, 1–12.
- [7] A. J. Leusink, H. A. Budding, J. W. Marsman, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 285–294.

- [8] a) A. S. Gybin, W. A. Smit, R. Caple, A. L. Veretenov, A. S. Shashkov, L. G. Vorontsova, M. G. Kurella, V. S. Chertkov, A. A. Carapetyan, A. Y. Kosnikov, M. S. Alexanyan, S. V. Lindeman, V. N. Panov, A. V. Maleev, Y. T. Struchkov, S. M. Sharpe, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5555–5566; b) G. S. Mikaelian, A. S. Gybin, W. A. Smit, R. Caple, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1269–1272; c) A. A. Schegolev, W. A. Smit, Y. B. Kalyan, M. Z. Krimer, R. Caple, *ibid.* **1982**, *23*, 4419–4422.  
 [9] W. J. Scott, M. R. Peña, K. Swärd, S. J. Stoessel, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2303–2308.  
 [10] G. T. Crisp, W. J. Scott, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7500–7506.  
 [11] E. D. Bergman, D. Ginsburg, R. Pappo, *Org. React.* **1959**, *10*, 179–555.  
 [12] a) S. E. Denmark, K. L. Habernas, G. A. Hite, T. K. Jones, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2821–2829; b) M. Ramaiah, *Synthesis* **1984**, 529–570; C. Santelli-Rouvier, M. Santelli, *ibid.* **1983**, 429–442.



## Heterodimetall-Betain-Chemie: katalytische und stöchiometrische Kupplungen von Alkinyl-Liganden unter dem gemeinsamen Einfluß von Zirconium- und Borzentren\*\*

Bodo Temme, Gerhard Erker\*, Roland Fröhlich und Matthias Grehl

Wir haben kürzlich gezeigt, daß die gemeinsame Einwirkung von Zirconium- und Borzentren zu C-H-Aktivierungen in ( $\mu$ -Kohlenwasserstoff)Zr-B-Verbindungen genutzt werden kann<sup>[1]</sup>. Darüber hinaus gibt es Hinweise, daß  $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+/\text{BR}_4^-$ -Ionenpaare und -Betaine von Bedeutung bei homogenen Ziegler-Natta-Polymerisationen sind<sup>[2, 3]</sup>. Deshalb wollten wir versuchen, die bisher höchstens in Ansätzen bekannte Chemie von Zr-B-haltigen Heterodimetall-Betainen<sup>[2]</sup> zu entwickeln. Es zeigte sich, daß sich solche bisher kaum bekannte  $\{[\text{Cp}_2\text{Zr}^+]\{(\mu\text{-R})\text{BR}_3^-\}\}$ -Betainverbindungen sehr leicht bilden und unter Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung und Umlagerung auf eine für diese Substanzklasse charakteristische Weise interessante Heterodimetall-substituierte organische Gerüste einfach zugänglich machen. Wir beschreiben in dieser Zuschrift ein typisches Beispiel.

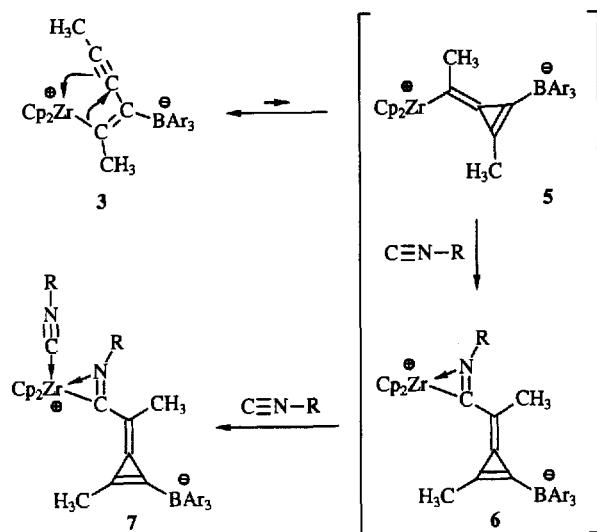
Bis(propinyl)zirconocen **1** wurde durch die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  mit zwei Moläquivalenten Propinylolithium erhalten<sup>[4]</sup>. Die Reaktion von **1** mit Tris(pentafluorophenyl)boran im Molverhältnis 1:1 in Toluol bei Raumtemperatur liefert rasch das ( $\mu\text{-R}$ )Zr-B-Betain **3** in 83% Ausbeute. Komplex **3** zeigt im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum Resonanzsignale bei  $\delta = 5.32$  bzw. 116.3 für die Cp-Ringe sowie zwei Singulets bei  $\delta = 2.26$ , 1.04 bzw. 29.7, 10.7 für die Methylgruppen. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen des  $\mu$ -2,4-Hexadiin-Liganden, der an die beteiligten Metallzentren unsymmetrisch koordiniert ist, erscheinen bei  $\delta = 255.0$ , 108.5 und 105.0 (das B-C-Signal wurde nicht beobachtet).

Die Bildung des metallorganischen Betains **3** kann durch eine einfache Reaktionssequenz erklärt werden. Wir nehmen an, daß im ersten Schritt ein  $\sigma$ -Ligand vom Zirconiumzentrum auf das Boratom übertragen wird<sup>[5]</sup>. Anschließend erfolgt dann vermutlich die Insertion des neu gebildeten Bor-substituierten Alkins in die verbliebene Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung am Zirconiumatom unter direkter Bildung von **3**<sup>[6]</sup>.

Die Reaktion nimmt einen anderen Verlauf, wenn man **1** mit weniger als 1 Äquivalent  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  umsetzt. So führt die Umset-

zung von **1** mit weniger als 1 Mol-% dieses Borans (Raumtemperatur, Toluol) zur C-C-Kupplung der Alkinyl-Liganden und Bildung des isomeren Produktes ( $\eta^4$ -2,4-Hexadiin)zirconocen **4**. Vermutlich verläuft diese Triarylboran-katalysierte Reaktion über **3** als Zwischenstufe, aus dem durch  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Übertragung auf **1** der umgelagerte Zirconiumkomplex **4** freigesetzt wird. Wie erwartet, katalysiert auch die Verbindung **3** die Umwandlung von **1** in **4**.

Wir haben das ( $\mu$ -2,4-Hexadiin)zirconium-Bor-Betain **3** mit *tert*-Butylisonitril umgesetzt und dabei einen überraschenden Reaktionsverlauf festgestellt. Es findet nicht die einfache CNR-Insertion in die reaktive Zirconium-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung von **3** statt, vielmehr erhalten wir in guter Ausbeute das Produkt **7**, bei dem eine Gerüstumlagerung und nachfolgend die Reaktion mit zwei Isonitril-Einheiten stattgefunden hat. Ein Isonitril-Baustein wurde unter C-C-Verknüpfung und Bildung eines kationischen  $\text{ZrNC}$ -Dreirings eingebaut<sup>[7]</sup>; ein zweites Isonitril hat sich dann zur Stabilisierung an das sehr elektrophile  $\text{Zr}^+$ -Zentrum angelagert<sup>[8]</sup>.



Die Verbindung **7** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 1). Der Metallkomplex **7** enthält eine  $\text{Cp}_2\text{Zr}^+$ -Struktureinheit, an die ein Iminomethyl-Ligand  $\eta^2$  koordiniert ist. Zusätzlich ist an die  $(\eta^2\text{-C}=\text{N}R)\text{ZrCp}_2^+$ -Untereinheit noch ein  $\text{C}\equiv\text{N-CMe}_3$ -Ligand in lateraler Position gebun-

[\*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. B. Temme, Dr. R. Fröhlich, Dr. M. Grehl  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-48149 Münster  
Telefax: Int. + 251/83-9772.

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Alfried-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung gefördert.