

- Murugavel, H. W. Roesky, I. Uson, R. Kraetzner, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 473.
- [38] N. Herron, R. L. Harlow, D. L. Thorn, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2985.
- [39] D. Müller, E. Jahn, G. Ladwig, U. Haubenreisser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 109, 332.
- [40] F. Taulelle, T. Loiseau, J. Maquet, J. Livage, G. Ferey, *J. Solid State Chem.* **1993**, 105, 191.
- [41] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [42] SAINT, *Program for Reduction and Integration of Diffraction Data*, V.4.050, AXS, **1997**.
- [43] G. M. Sheldrick, SHELXS-96, *Program for Structure Solution*, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [44] G. M. Sheldrick, SHELXL-96, *Program for Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1996**.

## Zirconocen-katalysierte Silylierung von Alkenen mit Chlorsilanen\*\*

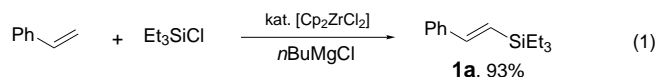
Jun Terao, Kazushi Torii, Koyu Saito, Nobuaki Kambe,\* Akio Baba und Noboru Sonoda

Organosilane spielen in der organischen Synthese als nützliche Zwischenstufen bei einer Reihe von Umwandlungen eine wichtige Rolle.<sup>[1]</sup> Eine Vielzahl verschiedener Methoden wurden bislang zur Einführung von Silylfunktionen in organische Moleküle entwickelt. Die direkteste und praktischste Methode, die für die Knüpfung von C-Si-Bindungen angewendet wird, ist das elektrophile Abfangen entsprechender Organometallverbindungen eines Nichtübergangsmetalls mit Chlorsilanen. Eine attraktive Alternative zu diesem konventionellen Verfahren ist die übergangsmetall-katalysierte Silylierung ungesättigter Verbindungen,<sup>[1, 2]</sup> wofür die Hydrosilylierung von Alkenen und Alkinen beispielhaft ist.<sup>[2a, 3]</sup> Solche Reaktionen gelingen nicht nur mit Silanen, die noch ein oder mehrere Wasserstoffatome enthalten, sondern auch mit verschiedenen anderen Silylierungsreagentien wie Disilanen,<sup>[2c,d]</sup> Silacyclobutanen oder -propanen,<sup>[4]</sup> Silylcyaniden,<sup>[5]</sup> Silylgermanen,<sup>[6]</sup> Silylstannanen,<sup>[7]</sup> Silylseleniden<sup>[6]</sup> und Iodsilanen.<sup>[8]</sup>

Obgleich Chlorsilane die am besten zugänglichen Silylierungsmittel sind, gelangen katalytische Silylierungen mit ihnen bislang nicht. Wahrscheinlich liegt dies daran, daß die oxidative Addition der Si-Cl-Bindungen an Übergangsmetallzentren schwierig ist.<sup>[9]</sup> Wir berichten hier über die erste

übergangsmetallkatalysierte Silylierung von Alkenen mit Chlorsilanen, aber auch mit Silylsulfiden, -seleniden und -telluriden. Die Reaktion verläuft unter milden Bedingungen mit einer katalytischen Menge eines Zirconocenkomplexes<sup>[10]</sup> in Gegenwart eines Grignard-Reagens und liefert Alkenyl- und/oder Allylsilane.

Beispielsweise reagierte Styrol mit Chlortriethylsilan in THF unter Rückfluß in Gegenwart von *n*BuMgCl und einer katalytischen Menge an Zirconocendichlorid (Bedingungen A) zum *E*-Isomer des Alkenylsilans **1a** in 93 % Ausbeute und mit >99 % Regio- und Stereoselektivität [Gl. (1)]. Bei



dieser Reaktion wurden als Nebenprodukt lediglich Spuren von Et<sub>3</sub>SiBu (<5 %) gebildet, wahrscheinlich durch direkte Reaktion von Et<sub>3</sub>SiCl mit *n*BuMgCl.

Tabelle 1 faßt die Ergebnisse der Silylierung von Styrol bei Verwendung verschiedener Reagentien und Katalysatoren zusammen. Wurde [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>] (Cp = Cyclopentadienyl) an-

Tabelle 1. Silylierung von Styrol mit R<sub>3</sub>SiX in Gegenwart von R'MgX' und einer katalytischen Menge an [Cp<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>].<sup>[a]</sup>

Nr.	R <sub>3</sub> SiX	R'MgX'	M	Produkt	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>
1	Et <sub>3</sub> SiCl	<i>n</i> BuMgCl	Zr	<b>1a</b>	93 (84)
2	Et <sub>3</sub> SiCl	<i>n</i> BuMgCl	Ti	<b>1a</b>	21
3	Et <sub>3</sub> SiCl	<i>n</i> BuMgCl	Hf	<b>1a</b>	0 <sup>[c]</sup>
4	Et <sub>3</sub> SiCl	<i>s</i> BuMgCl	Zr	<b>1a</b>	78
5	Et <sub>3</sub> SiCl	EtMgBr	Zr	<b>1a</b>	57
6	Me <sub>3</sub> SiCl	<i>n</i> BuMgCl	Zr	<b>1b</b>	48
7	Me <sub>3</sub> SiSPh	<i>n</i> BuMgCl	Zr	<b>1b</b>	92 (86)
8	Me <sub>3</sub> SiSePh	<i>n</i> BuMgCl	Zr	<b>1b</b>	89
9	Me <sub>3</sub> SiTePh	<i>n</i> BuMgCl	Zr	<b>1b</b>	48

[a] Reaktionsbedingungen: Styrol (1.0 mmol), R<sub>3</sub>SiX (2.0 mmol), R'MgX' (1.5 mmol), [Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] (0.05 mmol), THF (1.7 mL), Rückfluß, 40 min.

[b] NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute. Die Ausbeute für das isolierte Produkt ist in Klammern angegeben. [c] Keine Reaktion.

stelle von [Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] verwendet, so erhielt man **1a** in lediglich 21 % Ausbeute (Nr. 2). Unter den gleichen Bedingungen blieb [Cp<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>] wirkungslos (Nr. 3). Die Verwendung von *s*BuMgCl oder EtMgBr anstelle von *n*BuMgCl lieferte **1a** in 78 % bzw. 57 % Ausbeute (Nr. 4 bzw. 5), während mit MeMgCl oder *t*BuMgCl keine Reaktion stattfand. Wurde Me<sub>3</sub>SiCl als Silylierungsmittel eingesetzt, so erhielt man nur eine mäßige Ausbeute an (*E*)-2-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-ethylen **1b** zusammen mit nicht umgesetztem Styrol (Nr. 6), vermutlich aufgrund des niedrigen Siedepunkts von Me<sub>3</sub>SiCl. Dieses Problem wurde durch den Einsatz von Me<sub>3</sub>SiSPh umgangen, womit **1b** in exzellenter Ausbeute erhalten wurde (Nr. 7). Die Reaktion läuft auch bei Verwendung von Me<sub>3</sub>SiSePh oder Me<sub>3</sub>SiTePh als Silylierungsmittel ab (Nr. 8 bzw. 9).

Die Ergebnisse für weitere, repräsentative Alkene sind in Tabelle 2 wiedergegeben. 4-Methylstyrol lieferte das entsprechende Alkenylsilan **2** in 91 % Ausbeute (Nr. 1; *p*-Tol =

[\*] Prof. Dr. N. Kambe, J. Terao, K. Torii, K. Saito, Prof. Dr. A. Baba, Prof. Dr. N. Sonoda<sup>[+]</sup>

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering  
Osaka University  
Suita, Osaka 565-0871 (Japan)  
Fax: (+81) 6-879-7390  
E-mail: kambe@ap.chem.eng.osaka-u.ac.jp

[+] Gegenwärtige Adresse:  
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering  
Kansai University, Suita, Osaka 564-8680 (Japan)

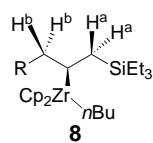
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur sowie durch ein Stipendium des Research Fellowship Program for Young Scientists (J.T.) gefördert. Wir bedanken uns beim Instrumental Analysis Center der Faculty of Engineering, Osaka University, für die Aufnahme von Massenspektren und die Durchführung von Elementaranalysen.

Tabelle 2. Silylierung von Alkenen mit  $R_3SiX$  in Gegenwart von  $nBuMgCl$  und einer katalytischen Menge an  $[Cp_2ZrCl_2]$ .

Nr.	Alken	$R_3SiX$	Bedingungen <sup>[a]</sup>	$T$ [°C]	Produkt	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>
1	<i>p</i> -Tol- $\text{CH=CH}_2$	$Et_3SiCl$	A	66	<i>p</i> -Tol- $\text{CH=CH-SiEt}_3$ <b>2</b>	91 (90)
2	$CH_2=CH_2$	$nPr_3SiCl$	B	80	$\text{CH}_2=\text{CH-Si}nPr_3$ <b>3</b>	75 <sup>[c]</sup>
3	Ph- $\text{CH=CH}_2$	$Et_3SiCl$	A	66	Ph- $\text{CH=CH-SiEt}_3$ <b>4a</b>	22 <sup>[d]</sup>
4	Ph- $\text{CH=CH}_2$	$Et_3SiCl$	A C	66 20	<b>4a</b>	46 87 (82)
5	Ph- $\text{CH=CH}_2$	$Me_3SiCl$	C	20	Ph- $\text{CH=CH-SiMe}_3$ <b>4b</b>	82 (73)
6	Ph- $\text{CH=CH}_2$	$Me_3SiSPh$	C	20	<b>4b</b>	69
7	$\text{CH}_2=\text{CH-SiMe}_3$	$Me_3SiCl$	C	20	$Me_3Si\text{-CH=CH-SiMe}_3$ <b>5</b> ( <i>E:Z</i> =52:48)	73 (69)
8	Et- $\text{CH=CH}_2$	$Et_3SiCl$	D	20	Et- $\text{CH=CH-SiEt}_3$ <b>6</b> ( <i>E:Z</i> =74:26)	74
9	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> - $\text{CH=CH}_2$	$Et_3SiCl$	C	20	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> - $\text{CH=CH-SiEt}_3$ <b>7</b> ( <i>E:Z</i> =27:73)	70

[a] Genaue Bedingungen A–D: siehe *Experimentelles*. [b] NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute. Die Ausbeute für das isolierte Produkt ist in Klammern angegeben. [c] Bezogen auf  $nPr_3SiCl$ . [d] Nicht umgesetztes Alken wurde wiedergewonnen (67 %).

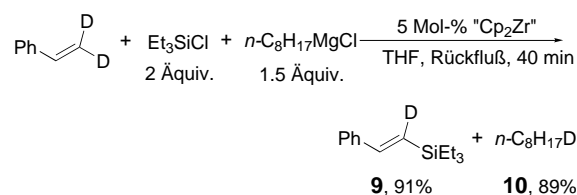
4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Eine Umsetzung bei Ethylen (80 °C), mit dem ein Autoklav bei 20 °C unter einem Druck von 1 atm beschickt wurde, lieferte **3** in 75 % Ausbeute bezogen auf  $nPr_3SiCl$  (Bedingungen B, Nr. 2). Interessanterweise erhielt man bei Verwendung von  $\beta$ -Methylstyrol als internem Alken das Allylsilan **4a** in 22 % Ausbeute als einziges Produkt und nicht das entsprechende Alkenylsilan (Nr. 3). Dieser Befund kann mit der Annahme erklärt werden, daß  $\beta$ -Methylstyrol im Reaktionsmedium zu Allylbenzol isomerisiert, das dann zu **4a** silyliert wird. Tatsächlich erhielt man **4a** in 46 % Ausbeute ebenfalls, wenn Allylbenzol unter den gleichen Bedingungen eingesetzt wurde (Nr. 4, Bedingungen A). Es ist bemerkenswert, daß die Reaktion bei Raumtemperatur glatt unter Bildung von **4a** in 87 % Ausbeute verlief (Nr. 4, Bedingungen C). Die Trimethylsilylgruppe konnte sowohl durch die Verwendung von  $Me_3SiCl$  als auch von  $Me_3SiSPh$  effizient eingeführt werden (Nr. 5 und 6). Die ähnliche Reaktion von Allyltrimethylsilan mit  $Me_3SiCl$  lieferte 1,3-Bis(trimethylsilyl)propen **5** in 73 % Ausbeute als 1:1-Stereoisomergemisch (Nr. 7). Alkene mit einfachem Alkylrest gaben ebenfalls die entsprechenden Alkenylsilane **6** und **7** in 74 % bzw. 70 % Ausbeute, zusammen mit Nebenprodukten, zu denen die Stereoisomere der entsprechenden Allylsilane gehören könnten (Nr. 8 und 9). Die Produktselektivitäten,



also das Mengenverhältnis von Alkenylsilanen zu Allylsilanen, kann mit der Annahme der gemeinsamen Zwischenstufe **8** erklärt werden, aus der Alkenylsilane und/oder Allylsilane über eine  $\beta$ -Eliminierung durch Abstraktion von

H<sup>a</sup> bzw. von H<sup>b</sup> gebildet werden, begleitet von der Bildung von Butan und „Cp<sub>2</sub>Zr“. Dieser Mechanismus trägt auch der selektiven Bildung der Allylsilane **4** aus Allylbenzol Rechnung, d. h., die  $\beta$ -Eliminierung aus **8** findet für R = Ph ausschließlich an der benzyllischen Seite statt, da so durch Abstraktion von H<sup>b</sup> bevorzugt eine konjugierte Doppelbindung gebildet wird. Im Fall von 1-Buten und 1-Octen (R = Me, *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) wurde bevorzugt H<sup>a</sup> abstrahiert, was zur Bildung von **6** bzw. **7** führte.

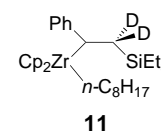
Um den  $\beta$ -Eliminierungsmechanismus zu belegen, wurde das folgende Markierungsexperiment durchgeführt: PhCH=CD<sub>2</sub> wurde mit  $Et_3SiCl$  (2 Äquiv.) und *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>MgCl (1.5 Äquiv.) in Gegenwart von 5 Mol-% „Cp<sub>2</sub>Zr“, das in situ aus  $[Cp_2ZrCl_2]$  und  $nBuMgCl$  (2 Äquiv.) hergestellt worden war,<sup>[11]</sup> 40 min unter Rückfluß erhitzt [Gl. (2)]. Nach Zugabe von Benzaldehyd zum Abfangen des verbliebenen *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>MgCl und Abbrechen der Reaktion durch Zugabe von 0.1N wäßriger HCl erhielt man beinahe gleiche Mengen der monodeutierten Produkte **9** (Deuteriumgehalt > 98 %) und **10** (Deuteriumgehalt > 95 %).<sup>[12]</sup> Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß eines der Deuteriumatome von PhCH=CD<sub>2</sub> über eine  $\beta$ -Eliminierung aus **11** auf das terminale C-Atom der Octylgruppe übertragen wurde.

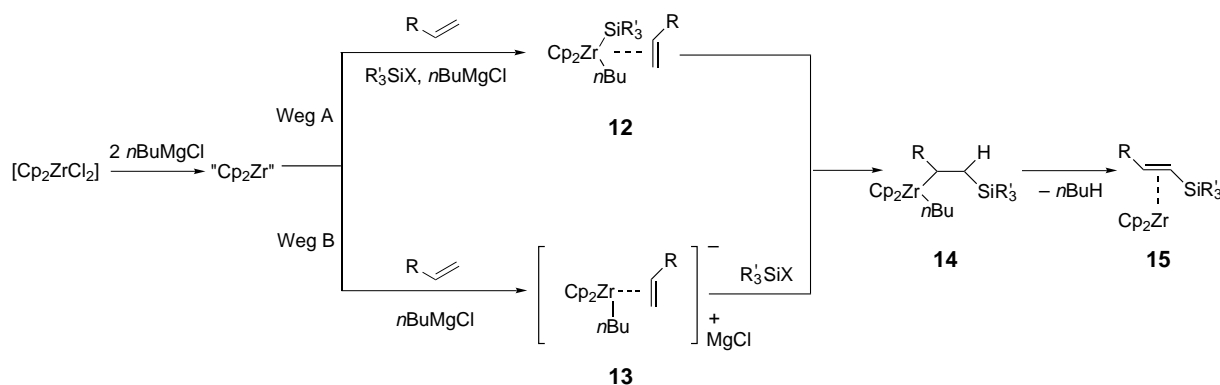


(2)

Wir führten außerdem zahlreiche Kontrollexperimente durch, um den Reaktionsweg aufzuklären, der zu Dialkylzirconocen-Zwischenstufen wie **8** oder **11** führt. Da eine geringe Menge des entsprechenden Silans  $R_3SiH$  als Nebenprodukt (< 5 %) bei dieser Silylierung gebildet wird und weil bekannt ist, daß Zirconocenkomplexe die Addition von  $R_3SiH$  an Alkene katalysieren,<sup>[13]</sup> unter-

suchten wir zunächst, ob bei der Reaktion ein Hydrosilylierungsprozeß stattfindet. Wurde eine ähnliche Reaktion wie bei Nr. 5 in Tabelle 2 in Gegenwart von  $Et_3SiH$  durchgeführt, so erhielt man lediglich **4b** als Silylierungsprodukt in 86 % Ausbeute; nicht umgesetztes  $Et_3SiH$  wurde zurückerhalten. Dieses Resultat schließt  $R_3SiH$  als Zwischenstufe aus. Daraufhin untersuchten wir die Rolle der Grignard-Reagentien. Eine Umsetzung mit einer stöchiometrischen Menge an „Cp<sub>2</sub>Zr“, das in situ wie oben beschrieben hergestellt wurde, mit Allylbenzol (1 Äquiv.) und  $Et_3SiCl$  (1 Äquiv.) führte nicht zu **4a** oder zum gesättigten Silylierungsprodukt PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiEt<sub>3</sub>, auch nicht nach dem Abbrechen der Reaktion mit wäßriger HCl. Sobald allerdings ein Äquivalent  $nBuMgCl$  zugegeben wurde, erhielt man **4a** in 72 % Aus-





Schema 1. Mögliche Reaktionswege für die Zirconocen-katalysierte Silylierung. R = Alkyl, Aryl, H; R' = Me, Et, nPr; X = Cl, SPh, SePh, TePh.

beute. Dies deutet darauf hin, daß  $n\text{BuMgCl}$  in der Tat die Bildung der C-Si-Bindung fördert.

Obwohl der detaillierte Mechanismus dieser Silylierungsreaktion bislang nicht geklärt wurde, ist es gut möglich, daß **12** oder **13** die Schlüsselintermediate für die Bildung des Dialkylzirconocenkomplexes **14** sind (Schema 1). Erstere haben eine Zr-Si-Bindung, in die eine Alkeninsertion stattfindet (Weg A).<sup>[14]</sup> Bei Weg B reagiert ein Zirconatkomplex **13** direkt mit Chlorsilanen am terminalen C-Atom des Olefins und ergibt den Dialkylkomplex **14**.<sup>[15]</sup> Dieser geht eine  $\beta$ -Eliminierung zu **15** ein, das als Quelle für „ $\text{Cp}_2\text{Zr}$ “ fungiert und so den katalytischen Cyclus vervollständigt.

Im Ergebnis wurde eine neuartige Silylierung von Alkenen mit Chlorsilanen und verwandten Silylierungsmitteln unter Verwendung eines Zirconocenkatalysators entwickelt. Diese Reaktion wird durch Grignard-Reagentien gefördert und ermöglicht den Zugang zu Alkenyl- und/oder Allylsilanen unter milden Bedingungen. Es gibt Hinweise darauf, daß die Produktselektivitäten durch einen  $\beta$ -Eliminierungsschritt aus einer Dialkylzirconocen-Zwischenstufe bestimmt werden.

### Experimentelles

Bedingungen A: (*E*)-1-Phenyl-2-(triethylsilyl)ethylen **1a**: Zu einem Gemisch aus Styrol (145 mg, 1.39 mmol),  $\text{Et}_3\text{SiCl}$  (420 mg, 2.79 mmol) und  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  (20.0 mg, 0.07 mmol) wurde bei 20 °C unter Stickstoff  $n\text{BuMgCl}$  (0.90 M in THF, 2.30 mL, 2.07 mmol) zugegeben. Nach 40 min Erhitzen unter Rückfluß wurde 1 N wäßrige HCl (2 mL) bei 0 °C zu der Lösung gegeben und das Gemisch erneut auf 20 °C erwärmt. Eine gesättigte, wäßrige  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (50 mL) wurde zugegeben und das Produkt mit Diethylether (50 mL) extrahiert, die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein gelbes Rohprodukt erhalten wurde (93 % Ausbeute, NMR-spektroskopisch bestimmt). Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Hexan als Eluent lieferte 255 mg (84 %) **1**.

Bedingungen B: Ethenyltripropylsilan **3**:  $n\text{Pr}_3\text{SiCl}$  (257 mg, 1.33 mmol) und  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  (15.0 mg, 0.05 mmol) wurden in einen 50-mL-Edelstahlautoklaven mit Pyrexglaseinlaß gegeben. Zu diesem Gemisch wurde bei 20 °C unter Stickstoff  $n\text{BuMgCl}$  (0.90 M in THF, 3.00 mL, 2.70 mmol) gegeben, der Autoklav wurde mehrere Male mit Ethylen gespült und dann bei 1 atm und 20 °C mit Ethylen (ca. 2 mmol) befüllt. Nach 40 min Erhitzen bei 80 °C wurde der Autoklav geöffnet und bei 0 °C 1 N wäßrige HCl (3 mL) zur Reaktionsmischung gegeben. Die Aufarbeitung wurde wie oben beschrieben durchgeführt und lieferte **3** in einer NMR-spektroskopisch bestimmten Ausbeute von 75 % bezogen auf  $n\text{Pr}_3\text{SiCl}$ .

Bedingungen C: (*E*)-1-Phenyl-3-(triethylsilyl)-1-propen **4a**: Zu einer Mischung aus Allylbenzol (137.5 mg, 1.16 mmol),  $\text{Et}_3\text{SiCl}$  (438 mg, 2.91 mmol)

und  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  (34.0 mg, 0.12 mmol) wurde bei 20 °C unter Stickstoff  $n\text{BuMgCl}$  (0.90 M in THF, 3.90 mL, 3.51 mmol) gegeben. Nach 4 h Rühren bei 20 °C und der gleichen Aufarbeitung wie bei Bedingungen A erhielt man ein gelbes Rohprodukt (87 % Ausbeute, NMR-spektroskopisch bestimmt). Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Hexan als Eluent lieferte 226 mg (82 %) **4a**.

Bedingungen D: 1-(Triethylsilyl)-1-buten **6**: Ein 50-mL-Pyrexglaskolben mit Magnetrührstäbchen,  $\text{Et}_3\text{SiCl}$  (750 mg, 4.98 mmol) und  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  (58.0 mg, 0.20 mmol) wurde auf –78 °C gekühlt und evakuiert. Es wurden 2.01 mmol 1-Buten (45 mL bei 20 °C und 1 atm) eingeleitet. Nach Zugabe von  $n\text{BuMgCl}$  (0.9 M in THF, 6.60 mL, 5.94 mmol) bei der gleichen Temperatur wurde der Kolben verschlossen und die Lösung 24 h bei 20 °C gerührt. Nach der gleichen Aufarbeitung wie für **1a** wurde **6** als blaßgelbes Rohprodukt (*E*:*Z* = 74:26) erhalten (74 % Ausbeute, NMR-spektroskopisch bestimmt und bezogen auf 1-Buten).

Eingegangen am 9. April 1998 [Z11714]

**Stichwörter:** Alkene • Silane • Silylierungen • Zirconium

- [1] a) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappaport), Wiley, Chichester, **1989**; b) L. Hevesi in *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*, Vol. 2 (Hrsg.: S. V. Ley), Elsevier, Oxford, **1995**, S. 899–950; c) D. A. Armitage in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 2 (Hrsg.: A. G. Davies), Elsevier, Oxford, **1995**, S. 1–44.
- [2] Neuere Übersichten zu übergangsmetallkatalysierten Reaktionen von Organosilanen: a) T. Hiyama, T. Kusumoto in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 8 (Hrsg.: I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 763–792; b) S. Murai, N. Chatani, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1993**, *51*, 421–433; c) C. A. Recatto, *Aldrichimica Acta* **1995**, *28*, 85–92; d) K. A. Horn, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1317–1350.
- [3] A. M. LaPointe, F. C. Rix, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 906–917, zit. Lit.
- [4] a) H. Saso, W. Ando, *Chem. Lett.* **1988**, 1567–1570; b) H. Sakurai, T. Imai, *Chem. Lett.* **1975**, 891–894.
- [5] N. Chatani, T. Hanafusa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 838–839.
- [6] A. Ogawa, H. Kuniyasu, M. Takeba, T. Ikeda, N. Sonoda, T. Hirao, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [7] M. Hada, Y. Tanaka, M. Ito, M. Murakami, H. Amii, Y. Ito, H. Nakatsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8754–8765, zit. Lit.
- [8] a) H. Yamashita, T. Kobayashi, T. Hayashi, M. Tanaka, *Chem. Lett.* **1991**, 761–762; b) N. Chatani, N. Amishiro, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7778–7780; c) N. Chatani, N. Amishiro, T. Morii, T. Yamashita, S. Murai, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1834–1840.
- [9] H. Yamashita, M. Tanaka, M. Goto, *Organometallics* **1997**, *16*, 4696–4704, zit. Lit.
- [10] Neuere Übersichten über Anwendungen von Zirconocenkomplexen in der Synthese: a) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*,

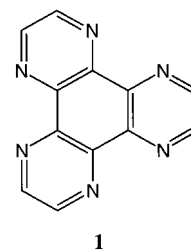
- 325–387; b) E. Negishi in *Comprehensive Organic Synthesis Vol. 5*, (Hrsg.: L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1163–1184; c) E. Negishi, T. Takahashi, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 124–130.
- [11] a) Es wurde vorgeschlagen, daß  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  mit zwei Äquivalenten  $n\text{BuMgCl}$  zum Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Buten})]$  reagiert, der als Äquivalent für „ $\text{Cp}_2\text{Zr}^+$ “ fungiert: E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829–2832; siehe auch Lit. [10b, c]. b) Neuere Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{buten})]$ : V. K. Dioumaev, J. F. Harrod, *Organometallics* **1997**, *16*, 1452–1464. c) F. Soleil, R. Choukroun, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2938–2939.
- [12] Der Gehalt und die Position von Deuterium in **9** wurden anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums ermittelt. Der Deuteriumgehalt von **10** wurde durch Vergleich des Massenspektrums (EI, 70 eV) von **10** mit dem von Octan bestimmt. Die Deuterierung eines endständigen C-Atoms wurde durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) bestätigt: Bei  $\delta = 13.9$  wurde ein Signal für ein terminales C-Atom erhalten, das aufgrund der Kopplung mit einem Deuteriumatom als Triplett erscheint ( $J = 1.9$  Hz), während für das andere terminale C-Atom ein Singulett bei  $\delta = 14.2$  erhalten wurde.
- [13] T. Takahashi, M. Hasegawa, N. Suzuki, M. Saburi, C. J. Rousset, P. E. Fanwick, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8564–8566; M. R. Kesti, M. Abdulrahman, R. M. Waymouth, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, C12–15; J. Y. Corey, X.-H. Zhu, **1992**, *11*, 672–683; M. R. Kesti, R. M. Waymouth, *Organometallics* **1992**, *11*, 1095–1103.
- [14] a)  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SiMe}_3)\text{Cl}]$  reagiert nicht mit Ethylen (6 atm,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 2 d): T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4084–4085; b) über die Ethylen-Insertion in Zr-Si-Bindungen von  $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{CpCp}^*\text{ZrClSi}(\text{SiMe}_3)_3]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) wurde dagegen berichtet: J. Arnold, M. P. Engeler, F. H. Elsner, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *Organometallics* **1989**, *8*, 2284–2286.
- [15] Da ähnliche Wege zu **13** führen, wurde vorgeschlagen, daß die Zirconatkomplexe  $[\text{Cp}_2\text{ZrEt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{MgBr}]$  und  $[\text{Cp}_2\text{ZrPh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{MgBr}]$  durch die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  mit drei Äquivalenten  $\text{EtMgBr}$  bzw. von  $[\text{Cp}_2\text{ZrPh}_2]$  mit einem Äquivalent  $\text{EtMgBr}$  gebildet werden; T. Takahashi, N. Suzuki, M. Kageyama, Y. Nitto, M. Saburi, E. Negishi, *Chem. Lett.* **1991**, 1579–1582.

## Ein stabiles (10,3)-a-Netz mit chiralen Mikroporen im $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Koordinationspolymer eines verbrückenden Liganden mit drei zweizähligen Metallbindungsstellen\*\*

Brendan F. Abrahams, Patricia A. Jackson und Richard Robson\*

Eines der wichtigeren Ziele beim Kristall-Engineering von Koordinationspolymeren ist das Design und die Synthese mikroporöser Netze, deren Strukturen sich beim Austausch oder Verlust von in den Zwischenräumen (Kanälen) befindlichen Gastmolekülen nicht wesentlich ändern. Eine Strategie,

die wir entwickelt haben, um stabilere Gerüststrukturen zu erhalten, besteht darin, den wirkungsvollen Chelat-Effekt auszunutzen, indem wir verbrückende Liganden einsetzten, die Metallzentren über ihre chelatbildenden Stellen fest binden. Der planare Ligand 1,4,5,8,9,12-Hexaazatriphenylen (hat) **1** weist eine symmetrische Anordnung von drei zweizähligen Bindungsstellen auf. Man kann davon ausgehen, daß Metallzentren fest und in vorhersagbarer Weise gebunden werden, da alle zur Koordination befähigten Stellen denen in den klassischen chelatbildenden Verbindungen 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin sehr ähnlich sind. Zwar wurde hat schon eingesetzt, um Dreiergruppen von Metallionen zu diskreten Molekülen zu verbinden,<sup>[1]</sup> aber unser Interesse liegt in der Herstellung unendlich ausgedehnter Netze.



**1**

Ein besonders reizvoller Aspekt beim Verbinden von Liganden, die über zwei oder mehr zweizählige Bindungsstellen verfügen, besteht darin, daß das Metallzentrum, wenn es durch drei solcher Liganden gebunden wird, selbst als dreifach verknüpfender Knotenpunkt fungiert. Daher eröffnen Liganden wie hat zusammen mit geeigneten Metallzentren im Prinzip einen Zugang zu faszinierenden und wenig bekannten, dreifach verknüpfte Knoten enthaltenden Netze, deren Topologien von Wells katalogisiert wurden.<sup>[2]</sup>

Eine potentiell sehr interessante und nützliche Eigenschaft von hat ist sein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem, das möglicherweise für eine mühelose Übertragung von Elektronen zwischen den verbundenen Metallzentren sorgt; eine solche Übertragung über ein ausgedehntes dreidimensionales Netz könnte zu ungewöhnlichen Eigenschaften führen. Besonders interessant sind die photophysikalischen Eigenschaften der Metall-Ligand-Ladungsübertragungs-Chromophore, die in Komplexen mit 2,2'-Bipyridin und verwandten Liganden sowie in zwei- und mehrkernigen Komplexen aus Metallzentren unterschiedlicher Wertigkeit und verbrückenden Liganden mit Pyridin- und Pyrazinresten<sup>[3]</sup> einschließlich dem Liganden hat vorliegen.<sup>[4]</sup> Dreidimensionale Koordinationspolymere aus Metallzentren in unterschiedlichen Wertigkeiten und planaren verbrückenden Liganden mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystemen (wie hat) sollten einzigartige physikalische Eigenschaften aufweisen; eines unserer langfristigen Ziele ist die Herstellung solcher Systeme. Die Ergebnisse, über die hier berichtet wird, sind Teil erster Untersuchungen zur Herstellung von Einkristallen aus wohldefinierten Koordinationspolymer-Netzen mit dem Liganden hat. Wir beginnen hier mit dem einfach positiven und relativ „unschuldigen“ Metallzentrum  $\text{Ag}^{\text{I}}$  und hoffen, durch Untersuchungen „einfacher“ Systeme dieser Art Erkenntnisse zu gewinnen, die bei der Herstellung von Strukturen mit Metallzentren in unterschiedlichen Wertigkeiten von Nutzen sein werden. Das im folgenden beschriebene System ist das erste strukturell charakterisierte Koordinationspolymer von hat<sup>[5]</sup> und damit überhaupt das erste eines verbrückenden Liganden, der drei zweizählige Bindungsstellen mit starken Metallbindungseigenschaften enthält. Das System weist die (10,3)-a-

[\*] Dr. R. Robson, Dr. B. F. Abrahams, Dr. P. A. Jackson  
School of Chemistry, University of Melbourne  
Parkville, Victoria 3052 (Australien)  
Fax: (+61) 3-9347-5180  
E-mail: r.robson@chemistry.unimelb.edu.au

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council und vom American Chemical Society Petroleum Research Fund gefördert. Die Autoren danken Dr. B. F. Hoskins, Universität Melbourne, für hilfreiche Diskussionen.