

**Stichwörter:** Carbonylkomplexe • Clusterverbindungen • Halogene • Polyanionen • Ruthenium

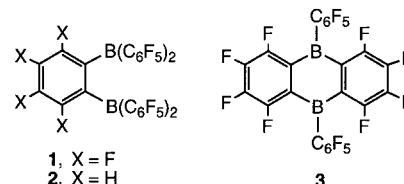
- [1] M. Faure, L. Maurette, B. Donnadieu, G. Lavigne, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 539–542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 518–522.
- [2] V. V. Grushin, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 279–286.
- [3] D. Huang, R. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7035–7040.
- [4] B. M. Trost, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2405–2412.
- [5] G. Lavigne, *Eur. J. Chem.* **1999**, 917–930.
- [6] Beispiel für ein Ru<sup>II</sup>-Hydrid mit analoger Reaktivität: T. Funaioli, C. Cavazza, F. Marchetti, G. Fachinetti, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3361–3368.
- [7] a) Kristallographische Daten von **2**: orthorhombisch, Raumgruppe *Cmca*;  $a = 11.721(2)$ ,  $b = 19.580(2)$ ,  $c = 17.686(2)$  Å;  $V = 4058.9(9)$  Å<sup>3</sup>;  $R = 0.026$ ,  $R_w = 0.057$ . b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-133106 (**2**) und CCDC-133107 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] G. Fachinetti, T. Funaioli, L. Lecci, F. Marchetti, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7217–7224.
- [9] Bisher wurde nur über das Osmiumanalogon [Os<sub>2</sub>X<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>] (X = I) berichtet: G. L. Geoffroy, S. Rosenberg, A. W. Herlinger, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2916–2919.
- [10] a) R. Mason, K. M. Thomas, D. F. Gill, B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, C67–C69; b) D. F. Jones, P. H. Dixneuf, A. Benoit, J. Y. Le Marouille, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 29–33; c) J. S. Field, R. J. Haines, C. N. Sampson, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, C42–C46; d) A. Colombié, G. Lavigne, J.-J. Bonnet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 899–901.
- [11] Übersichtsartikel: R. J. Haines in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 7 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Elsevier, Oxford, **1996**, Kap. II, S. 625.
- [12] Eine verwandte Methoxycarbonyl-verbrückte Verbindung ist bekannt: G. Süsse-Fink, J.-M. Soulié, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, Y. Sasaki, *Organometallics* **1996**, *15*, 3416–3422.
- [13] Die ersten Kristalle von **3** wurden aus Methanol/Ethanol in einer systematisch zwillingskristallinen Form erhalten (orthorhombisch, Raumgruppe *Immm*,  $a = 14.919(1)$ ,  $b = 20.006(2)$ ,  $c = 22.279(3)$  Å). Aus Aceton/Ethanol wurden Einkristalle einer anderen Form erhalten, die Lösungsmittelmoleküle enthielten: [NEt<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>[Ru<sub>8</sub>(μ-CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ-Cl)<sub>4</sub>(CO)<sub>16</sub>] · 2 EtOH · 0.5 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO · 1.5 H<sub>2</sub>O: triklin, Raumgruppe *P1*,  $a = 16.405(3)$ ,  $b = 19.109(4)$ ,  $c = 23.073(8)$  Å;  $\alpha = 85.26(3)$ ,  $\beta = 85.64(3)$ ,  $\gamma = 72.97(2)$ ;  $V = 6882(3)$  Å<sup>3</sup>;  $R = 0.035$ ,  $R_w = 0.079$  (Verfeinerung gegen  $F^2$ ).<sup>[7b]</sup>
- [14] a) P. Süsse, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 146–149; b) M.-C. Suen, G.-W. Tseng, J.-D. Chen, T.-C. Keng, J.-C. Wang, *Chem. Commun.* **1999**, 1185–1186; c) E. G. Lundquist, K. Folting, J. C. Huffman, K. J. Caulton, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 205–208.
- [15] Zum [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>-Salz (PPN-Salz) von **4** (das auf andere Weise erhalten wurde) siehe: a) G. Lavigne, N. Lugan, P. Kalck, J.-M. Soulié, O. Lerouge, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10669–10670; b) N. Lugan, G. Lavigne, J.-M. Soulié, P. Kalck, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, *Organometallics* **1995**, *14*, 1713–1731.
- [16] Kristallstrukturdaten des Tetraethylammoniumsalzes von **4**: monoklin, Raumgruppe *C2/c*;  $a = 23.862(2)$ ,  $b = 24.107(2)$ ,  $c = 19.045(2)$  Å;  $\beta = 128.2(1)^\circ$ ;  $Z = 8$ .
- [17] Die lösliche anionische Baugruppe des Polymers **2** kann in Acetonitril als eine „leicht stabilisierte“ Verbindung, deren Struktur allerdings noch nicht vollständig bekannt ist, hergestellt und aufbewahrt werden.
- [18] T. Naota, H. Takaya, S.-I. Murahashi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2599–2660.

## Aktivierung von [Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>] mit neuartigen Perfluoraryl-substituierten Diboranen: Chemie in Lösung und Verhalten bei der Polymerisation von Ethen in Gegenwart von MeAl(BHT)<sub>2</sub>\*\*

V. Clifford Williams, Chaoyang Dai, Zengmin Li, Scott Collins,\* Warren E. Piers,\* William Clegg, Mark R. J. Elsegood und Todd B. Marder

Perfluoraryl-substituierte Borane<sup>[1]</sup> und Alane<sup>[2]</sup> sind starke Lewis-Säuren, die Alkidgruppen (z.B. CH<sub>3</sub><sup>−</sup>, Methid) aus Organoubergangsmetall-Komplexen abstrahieren können. Dabei entstehen hochreaktive kationische Komplexe,<sup>[3]</sup> die oft bei der katalytischen Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden. Perfluoraryl-substituierte Borane B(Ar<sub>F</sub>)<sub>3</sub> haben mittlerweile als Cokatalysatoren wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Die Gegenionen haben einen großen Einfluß auf die Aktivität und die thermische Stabilität der Katalysatoren. Dieser Einfluß hängt in hohem Maß von der Art und der Stärke der Ion-Ion-Wechselwirkung in Lösung ab.<sup>[4]</sup>

Nach Marks et al. wirkt sich eine Delokalisation der negativen Ladung über mehrere Atome durch Einsatz bifunktioneller Lewis-Säuren günstig auf diese Wechselwirkung aus.<sup>[5]</sup> Hierzu gelang uns kürzlich die Synthese der neuartigen Diborane **1** und **2**.<sup>[6]</sup> Bei der Ausarbeitung der Route zu **1** synthetisierten wir das 9,10-Diboraanthracen 9,10-Cl<sub>2</sub>C<sub>12</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>, das mit Zn(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>[7]</sup> als C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Transferagens glatt zum Perfluorphenyl-substituierten Diboraanthracen **3** umgesetzt wurde. **3** wurde auf einem anderen Weg auch von Marks et al. erhalten.<sup>[8]</sup>



[\*] Prof. S. Collins, Dr. C. Dai, Dr. Z. Li  
Department of Chemistry, University of Waterloo  
Waterloo, ON, N2L 3G1 (Kanada)  
Fax: (+1) 519-746-0435  
E-mail: scollins@uwaterloo.ca

Prof. W. E. Piers, Dr. V. C. Williams  
Department of Chemistry, University of Calgary  
2500 University Drive NW  
Calgary, AB, T2N 1N4 (Kanada)  
Fax: (+1) 403-289-9488  
E-mail: wpiers@ucalgary.ca

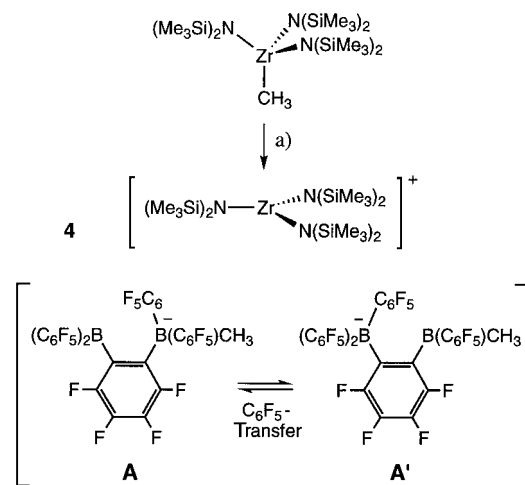
Prof. W. Clegg, Dr. M. R. J. Elsegood  
Department of Chemistry, University of Newcastle  
Newcastle upon Tyne, NE1 7RU (Großbritannien)

Prof. T. B. Marder  
Department of Chemistry, University of Durham  
Durham, DH1 3LE (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Council des kanadischen Strategic Projects Program (STR192869) und vom britischen EPSRC gefördert. Wir danken der Fa. Nova Chemicals, Calgary, AB (Kanada), für technische und materielle Unterstützung. W.E.P. dankt der Alfred P. Sloan Foundation für ein Forschungsstipendium (1996–2000). BHT = 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenoxid.

Wir berichten hier über Methid-Abstraktionen aus Organozirconium-Verbindungen durch **1** und über einen Vergleich von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und den Diboranen **1–3** als Olefin-Polymerisationsinitiatoren. Ferner beschreiben wir das Verhalten dieser Aktivatoren in Gegenwart der monomeren Alkylaluminiumverbindung  $\text{MeAl}(\text{BHT})_2$  (MAD; BHT = 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenoxid).<sup>[9]</sup> MAD scheint ein Beispiel für ein „nicht-kordinierendes“ Reagens zum Abfang von Verunreinigungen wie Wasser (scrubbing agent) bei Olefinpolymerisationen zu sein.<sup>[10]</sup>

Zur Herstellung des Anions, das aus **1** durch Methid-Anlagerung entsteht und dessen Struktur in Lösung und im Festkörper es aufzuklären galt, verwendeten wir den Tris-amidozirconiumkomplex  $[\text{MeZr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$ <sup>[11]</sup> als  $\text{CH}_3^-$ -Quelle. In  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$  lieferte die Reaktion zwischen **1** und  $[\text{MeZr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$  (1:1) glatt das stabile Ionenpaar **4** (Schema 1).



Schema 1. Synthese des stabilen Ionenpaares **4**. a) **1** (1 Äquiv.),  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ .

Die Struktur des Anions von **4** in Lösung wurde in 1D- und 2D- $^{19}\text{F}$ -NMR-Experimenten untersucht. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (282.4 MHz) bei Raumtemperatur ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Die beiden Signale bei  $\delta = -146.9$  (intensiv) und  $-147.9$  (schwach) weisen darauf hin, daß ein Gemisch zweier Anionen vorliegt. Diese Signale sind charakteristisch für *para*-Fluoratome in einem  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ring, der an ein neutrales Bor-Zentrum (*p*- $\text{F}^-$  bzw. *p*- $\text{F}$ ) gebunden ist.<sup>[12]</sup> Das Auftreten zweier Signale deutet auf zwei unterschiedliche, neutrale Bor-Zentren im Anion hin, zwischen denen reversibel eine  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe ausgetauscht wird (Schema 1).  $^{19}\text{F}$ -COSY-45-Experimente ermöglichen die Zuordnung der *ortho*-Fluoratome des zentralen Rings; die Signale bei  $\delta = -136.0$  und  $-126.5$  wurden den Fluoratomen **F1'** und **F2'** in der Hauptkomponente zugeschrieben, die *ortho*-ständig zu dem anionischen bzw. dem neutralen Bor-Zentrum sind; die schwächeren Signale bei  $\delta = -134.3$  und  $-127.1$  stammen von den analogen Atomen **F1** und **F2** in der Nebenkompone. Das Intensitätsverhältnis der Signale bei  $\delta = -136.0$  (Hauptkomponente, *ortho*-Boratfluoratom) und  $\delta = -146.9$  (Hauptkomponente, *p*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ) beträgt 1:1. Daher schreiben wir dem Hauptprodukt in Lösung die Struktur **A'** zu. Dieses entsteht

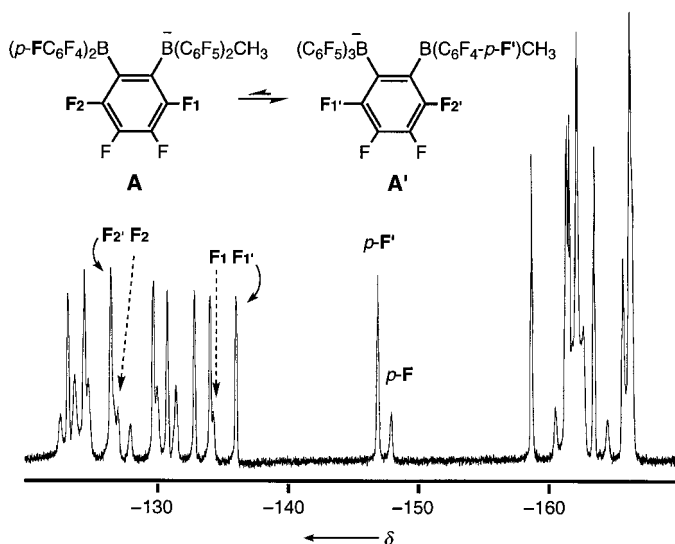


Abbildung 1.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (282.4 MHz) von **4** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur.

durch Übertragung einer  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe aus dem vermutlich kinetisch begünstigten Nebenprodukt **A** (siehe Schema 1). Der Vergleich der Intensitäten der getrennten Signale der beiden *para*-Fluoratome weist auf ein Verhältnis von **A'** und **A** von etwa 6:1 hin.

Die  $^{19}\text{F}$ -EXSY-Spektren lassen einen weitgehenden Austausch der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen im Anion erkennen. Besonders aufschlußreich ist das EXSY-Spektrum der gut aufgelösten *ortho*-Region des Spektrums, die erkennen läßt, daß wenigstens zwei Prozesse ablaufen. Den ersten, einen Austausch von *ortho*-Fluoratomen im Hauptprodukt, erklären wir mit der Rotation um die  $\text{B}-\text{C}_6\text{F}_5$ - und  $\text{C}_6\text{F}_4-\text{B}$ -Bindungen, die bei Raumtemperatur in diesem sterisch anspruchsvollen System gehindert ist. Kreuzpeaks im EXSY-Spektrum zwischen den Signalen der *ortho*-Fluoratome von **A** und **A'** können nur durch die Übertragung eines  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Rings zwischen den Borzentren hervorgerufen werden; durch diesen Austausch werden alle  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen identisch. Eine Korrelation zwischen den Signalen der *para*-Fluoratome in den  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ringen an den neutralen, dreifach koordinierten Borzentren steht in Einklang mit diesem Prozeß.

Durch Übersichten einer Lösung von **4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Hexan wurden für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.<sup>[13]</sup> Die Struktur des Kations ist nahezu identisch mit der von Green et al. beschriebenen;<sup>[14]</sup> die Struktur des Anions von **4** (Abbildung 2) entspricht der des Hauptisomers **A'** in Lösung. Im freien Boran **1**<sup>[6]</sup> beträgt der Diederwinkel  $\text{B1}-\text{C1}-\text{C6}-\text{B2}$   $19.9(2)^\circ$ , im Anion von **4** sind diese Atome dagegen nahezu coplanar angeordnet, was auf eine Wechselwirkung zwischen der negativen Ladung des Boratoms mit dem neutralen Boratom B2 hinweist. Die resultierende sterische Spannung ist ersichtlich aus den großen Winkeln  $\text{B2}-\text{C6}-\text{C1}$  ( $131.5(2)^\circ$ ) und  $\text{B1}-\text{C1}-\text{C6}$  ( $127.2(2)^\circ$ ).

Die Abstraktion einer Methidgruppe aus  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  durch das Diboran **1** verläuft glatt. Die Reaktion in Toluol liefert ein unlösliches Öl; in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$  sind die Produkte löslich und einige Stunden stabil. Bei stöchiometrischem Verhältnis der Ausgangsverbindungen (1:1) ist das Hauptprodukt (ca. 90 %) ein

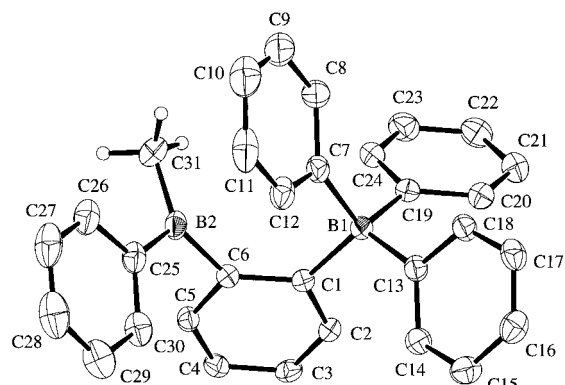
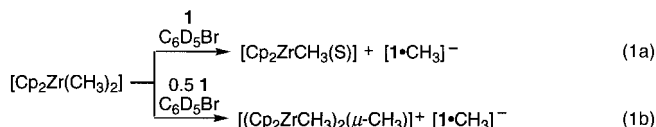


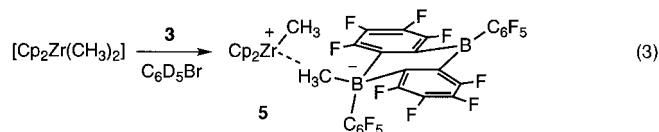
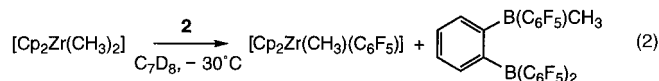
Abbildung 2. Struktur des Anions von **4**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.650(4), B1–C7 1.662(4), B1–C13 1.657(4), B1–C19 1.674(4), B2–C6 1.601(4), B2–C25 1.590(5), B2–C31 1.565(5); B1–C1–C6 127.2(2), B1–C1–C2 117.3(2), B2–C6–C1 131.5(2), B2–C6–C5 110.1(2), C1–B1–C7 109.2(2), C1–B1–C13 115.6(2), C1–B1–C19 104.2(2), C6–B2–C25 119.4(3), C6–B2–C31 117.3(3), C25–B2–C31 121.5(3).

monomeres, solvensgetrenntes Ionenpaar [Gl. (1a); S = Lösungsmittel], das sich langsam ( $t_{1/2} \approx 2$  d) zu einem unbekannten Produkt zersetzt. Bei einem Verhältnis von 1:2 entsteht ein  $\mu$ -Methylzirkonium-Dimer<sup>[3a, 15]</sup> [Gl. (1b)], wie am Auftreten von Signalen bei  $\delta = 0.07$  und  $-1.05$  mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1 deutlich wird, die wir den terminalen und verbrückenden Methylgruppen zuordnen.



Die  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der monomeren und der dimeren Verbindung deuten darauf hin, daß die Struktur des Gegenanions der des Anions von **4** gleicht. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren all dieser Komplexe treten durchweg breite Signale bei  $\delta = 1.19$  und  $1.67$  (ca. 5:1) auf, die wir den Wasserstoffatomen der Methylgruppen  $\text{B}_{\text{neutral}}\text{CH}_3$  in **A'** bzw.  $\text{B}_{\text{borat}}\text{CH}_3$  in **A** zuordnen.

Das Diboran **2** scheint mit  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  in analoger Weise zu reagieren [Gl. (2)], obwohl das Ionenpaar sogar bei  $-30^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_8]$ Toluol thermisch instabil ist. Die Hauptprodukte entstehen durch  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Übertragung<sup>[15d]</sup> vom Gegenion auf das Zirkoniumzentrum. Demgegenüber reagiert das Diboranthracen **3** mit  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  unter Bildung des stabilen Ionenpaares **5** [Gl. (3)], in dem die Rotation um beide exocyclischen B– $\text{C}_6\text{F}_5$ -Bindungen gehindert ist. Die chemische Verschiebung



der  $\text{BCH}_3$ -Protonen ( $\delta = 0.12$ ) deutet auf ein Kontaktionenpaar hin.<sup>[3a]</sup> Interessanterweise führte die Zugabe eines

weiteren Äquivalents  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  zu Lösungen von **5** zur Bildung eines Niederschlags, wobei alle NMR-Signale von **5** (und  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$ ) vollständig verschwanden. Der Niederschlag, bei dem es sich um eine Diboranthracen-Verbindung wie  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]_2[9,10\text{-Me}_2\text{C}_{12}\text{B}_2\text{F}_8]$ <sup>[8]</sup> handeln könnte, war in gewöhnlichen NMR-Lösungsmitteln unlöslich oder instabil.

Um die Eignung dieser Diborane als Cokatalysatoren zu untersuchen, wurde Ethen in Toluol-Suspensionen polymerisiert, die  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  und einen der Cokatalysatoren  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  oder **1–3** enthielten. Anfänglich wurden die Versuche durchgeführt, indem  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  (1.0 Äquiv.) unmittelbar vor der Zugabe in den Reaktor ( $< 1$  min), der mit Ethen vorgesättigt war und  $\text{AlMe}_3$  als Reagens zum Abfang von Verunreinigungen enthielt (ca.  $30 \mu\text{M}$ ), in einer kleinen Menge Toluol mit dem Cokatalysator (1.2 Äquiv.) gemischt wurde.

Unter diesen Bedingungen nimmt die Polymerisationsaktivität in der Reihe  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 > \mathbf{1} > \mathbf{2}$  ab (Tabelle 1, Nr. 1–3).

Tabelle 1. Ethen-Polymerisation mit  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  und unterschiedlichen Cokatalysatoren.<sup>[a]</sup>

Nr.	Cokatalysator	$\text{AlR}_3$ (Konz. [ $\mu\text{M}$ ])	Akt. <sup>[b]</sup>	$M_w$	$M_w/M_n$
1	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	$\text{AlMe}_3$ (30)	4.4	340	2.17
2	<b>1</b>	$\text{AlMe}_3$ (30)	3.3	290	2.08
3	<b>2</b>	$\text{AlMe}_3$ (30)	2.8	370	1.83
4	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	MAD (50)	1.5	–	–
5	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	MAD (100)	1.6	–	–
6	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	MAD (200)	13.9	270	2.18
7 <sup>[c]</sup>	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	MAD (300)	13.4	260	2.00
8 <sup>[c,d]</sup>	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	MAD (300)	48.9	240	2.06
9 <sup>[c,e]</sup>	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	MAD (300)	30.1	340	2.24
10 <sup>[c,d,f]</sup>	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	MAD (300)	10.8	250	2.18
11	<b>1</b>	MAD (300)	5.0	260	1.98
12	<b>2</b>	MAD (300)	3.8	200	2.04
13 <sup>[g]</sup>	<b>2</b>	MAD (300)	0.39	–	–
14 <sup>[c]</sup>	<b>3</b>	MAD (300)	1.5	280	2.23
15 <sup>[h]</sup>	<b>3</b>	MAD (300)	1.8	260	1.98

[a] Bedingungen: 500 mL Toluol,  $30^\circ\text{C}$ , 1.38 bar  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 1000 Umdrehungen pro Minute,  $c([\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]) = 10 \mu\text{M}$ ,  $c(\text{Cokatalysator}) = 12 \mu\text{M}$ , wenn nicht anders angegeben. Der Cokatalysator wurde in den Reaktor gegeben, der mit dem Monomer gesättigt war und das Reagens zum Abfang von Verunreinigungen enthielt. Wenn nicht anders angegeben, wurde  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  sofort im Anschluß daran zugegeben. [b] Aktivität in  $10^6$  g Polyethen pro Mol Zr und Stunde. [c]  $c([\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]) = 2.0 \mu\text{M}$ ,  $c(\text{Cokatalysator}) = 2.2 \mu\text{M}$ . [d] 2.07 bar  $\text{C}_2\text{H}_4$ . [e]  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  wurde 5 min nach Zugabe des Cokatalysators zugesetzt. [f]  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  wurde 10 min nach Zugabe des Cokatalysators zugesetzt. [g]  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  und **2** wurden zuvor in Toluol gemischt (20 mL, 5 min,  $25^\circ\text{C}$ ). [h]  $c([\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]) = 4.0 \mu\text{M}$ ,  $c(\text{Cokatalysator}) = 2.0 \mu\text{M}$ .

Die niedrigere Aktivität des aus **2** und  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  erhaltenen Ionenpaares könnte die begrenzte Stabilität dieser Verbindung bei Raumtemperatur (oder sogar bei tiefen Temperaturen, siehe oben) widerspiegeln. Allerdings können auch Ionenpaare mit geringer thermischer Stabilität leistungsfähige Polymerisationskatalysatoren sein, wenn sie in situ gebildet werden.<sup>[15d]</sup> Die niedrigere Polymerisationsaktivität des aus **1** erhaltenen Ionenpaares im Vergleich zu der des aus  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  erhaltenen ist aus zwei Gründen überraschend: zum einen wegen der thermischen Stabilität des Ionenpaares aus **1** und  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  in Brombenzol und zum anderen, weil das Hauptagens ein solvensgetrenntes Ionenpaar zu sein scheint.

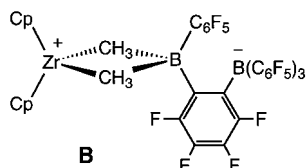
Einfache Reagentien, wie  $\text{AlMe}_3$  oder  $\text{Al}i\text{Bu}_3$ , zum Abfang von Verunreinigungen können mit neutralen Boranen wie  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ <sup>[16]</sup> oder anderen gängigen Cokatalysatoren wie  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  inkompatibel sein.<sup>[2b]</sup> Dieser Umstand macht die Interpretation von Polymerisationsexperimenten unter Bedingungen wie den oben beschriebenen (also unter kontinuierlicher Zuführung des Monomers und intensivem Rühren) schwierig, da die unterschiedlichen Aktivitäten der jeweiligen Aktivatorkonzentrationen (oder sogar der Natur der Aktivatoren) und damit letztlich der katalytisch aktiven Verbindungen  $[\text{Zr}^*]$  hervorgerufen werden könnten.

Wir fanden, daß MAD, zumindest in Bezug auf  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , ein „nicht-koordinierendes“ Reagens zum Abfang von Verunreinigungen zu sein scheint. Wie an den  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren deutlich wird, reagiert MAD nicht mit  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  oder dem aus diesen Verbindungen in Toluol bei Raumtemperatur gebildeten Ionenpaar.<sup>[17]</sup>

Der Austausch von  $\text{AlMe}_3$  gegen MAD führte zu deutlichen Verbesserungen der katalytischen Aktivität von  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (Tabelle 1, Nr. 4–7). MAD scheint allerdings ein weniger effektives Reagens zum Abfang von Verunreinigungen als  $\text{AlMe}_3$  zu sein, da für eine weitgehende Entfernung von Verunreinigungen des Lösungsmittels und des Monomers höhere Konzentrationen (und längere Kontaktzeiten) notwendig sind. Anders als  $\text{AlMe}_3$ , das bei hohen Konzentrationen als Inhibitor wirken kann,<sup>[15a]</sup> ist MAD aber einfacher anzuwenden, weil es in der benötigten Menge (oberhalb der für die Entfernung von Verunreinigungen erforderlichen Menge) die Polymerisationsaktivität nicht zu beeinflussen scheint.

MAD, das unreaktiv gegenüber  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ist, reagiert bei Raumtemperatur in  $[\text{D}_5]$ Chlorbenzol langsam mit  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ( $t_{1/2} \approx 1$  h mit  $c(\text{MAD}) = c([\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]) \approx 0.05$  M). Die Bildung von  $\text{Ph}_3\text{CH}$  deutet darauf hin, daß eine Hydridabstraktion (und nicht eine  $\text{CH}_3^-$ -Abstraktion)<sup>[2b]</sup> von MAD die Hauptreaktion ist. Die Natur der aluminiumhaltigen Produkte wurde noch nicht aufgeklärt, die  $\text{AlMe}$ -Einheit scheint aber noch intakt zu sein. Wie die Ergebnisse der Polymerisationen mit  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  zeigen (Tabelle 1, Nr. 8–10), kann die Inkompatibilität von Cokatalysator und Reagens zum Abfang von Verunreinigungen Konsequenzen für die Polymerisationsaktivität haben, wenn die Zugabe von  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  erst später erfolgt.

Auch mit MAD ändert sich die Reihenfolge der Aktivität der Diboran-Cokatalysatoren nicht. Tatsächlich steigt die Aktivität von **1**/ $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  in Gegenwart von MAD nicht so deutlich wie die von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ / $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$ . Bei der niedrigeren Aktivität des aus **1** und  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  gebildeten Ionenpaars mag es sich trotz der offensichtlich niedrigeren Koordinationsfähigkeit des Gegenanions in Brombenzol um eine „intrinsische“ Eigenschaft zu handeln. Eine Möglichkeit wäre, daß das Gegenion in Toluol das Zirconiumatom koordiniert, an dieser Wechselwirkung aber der Boranrest und nicht die Perfluorarylboratgruppe beteiligt ist (z. B. **B**).<sup>[18]</sup> Das resultierende



Addukt, das vermutlich den aus Metallocenium-Ionen und  $\text{AlMe}_3$  gebildeten Addukten<sup>[15a]</sup> ähnelt, sollte eine niedrigere Aktivität haben.

Erwartungsgemäß führt ein Mischen von **2** und  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  in Toluol vor der Polymerisation verglichen mit der In-situ-Bildung zu einer Abnahme der Aktivität auf ein Zehntel (Tabelle 1, Nr. 13 bzw. 12). Effekte, die die Stabilität des Ionenpaars beeinflussen [Gl. (2)], sind also wichtig. Interessanterweise ist **3** sogar bei einem Zr:B-Verhältnis von 1:1 anstatt von 1:2 ein effektiver Cokatalysator (Nr. 15 bzw. 14).<sup>[8]</sup> In Anbetracht der Chemie von **3**/ $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  in Lösung (siehe oben) wird im letzteren Fall (Zr:B = 1:2) wahrscheinlich das Ionenpaar **5** gebildet.

### Experimentelles

Die allgemeinen Verfahren wurden bereits an anderer Stelle beschrieben.<sup>[15d]</sup> Bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$  diente der Restgehalt an *meta*-Protonen ( $\delta = 6.90$ ) als Referenz.

Synthese von **4**: Hexan (20 mL) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  in einen Kolben kondensiert, der  $[\text{MeZr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$  (0.12 g, 0.21 mmol) und das Diboran **1** (0.18 g, 0.21 mmol) enthielt. Beim Aufwärmen der Mischung auf Raumtemperatur lösten sich die Feststoffe unter Bildung eines farblosen Öls langsam auf. Eine Verreibung lieferte ein weißes Pulver, das abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde (0.35 g, 95 %).  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 0.17$  (s,  $\text{SiCH}_3$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (96.29 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -15$  (ein Borasignal wurde nicht detektiert);  $^{19}\text{F}$ -NMR: siehe Abbildung 1; Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{49}\text{H}_{57}\text{B}_2\text{F}_{24}\text{N}_3\text{Si}_6\text{Zr}$  (gef.): C 41.3 (41.2), H 4.0 (3.9), N 2.9 (2.8).

Bildung von Metalloceniumkationen aus  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  und **1**: Monomere und dimere Metalloceniumkationen wurden in situ durch Zugabe einer Lösung von **1** in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$  zu einer Lösung von  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  im Verhältnis 1:1 oder 1:2 (**1**: $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$ ) erhalten. Die Lösungen wurden dann  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht, bei den beiden letzten Kernen waren die Ergebnisse im wesentlichen identisch mit den für **4** erhaltenen.  $^1\text{H}$ -NMR von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3(\text{S})]^+[\text{A}'/\text{A}]^-$  (S = Lösungsmittel; 200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 5.83$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.67 (br. s,  $\text{B}_{\text{Borat}}\text{CH}_3$ ), 1.19 (br. s,  $\text{B}_{\text{Borat}}\text{CH}_3$ ), 0.48 (s,  $\text{ZrCH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ):  $\delta = 115.3$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 53.8 ( $\text{ZrCH}_3$ ), 17.3 ( $\text{B}_{\text{Borat}}\text{CH}_3$ ), 15.0 ( $\text{B}_{\text{Borat}}\text{CH}_3$ );  $^{19}\text{F}$ -NMR von  $[(\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3)_2(\mu\text{-CH}_3)]^+[\text{A}'/\text{A}]^-$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 5.89$  (s, 20 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.67 (br. s,  $\text{B}_{\text{Borat}}\text{CH}_3$  von **A**), 1.19 (br. s,  $\text{B}_{\text{Borat}}\text{CH}_3$  von **A'**), 0.07 (s, 6 H,  $\text{ZrCH}_3$ ),  $-1.05$  (s, 3 H,  $\text{ZrCH}_3\text{Zr}$ ).

Bildung von Metalloceniumkationen aus  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  und **3**: Das Ionenpaar **5** wurde in situ durch Mischen von  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  und Diboran **3** in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$  erhalten.  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 5.74$  (s, 10 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 0.36 (s, 3 H,  $\text{ZrCH}_3$ ), 0.12 (br. s, 3 H,  $\text{B}_{\text{Borat}}\text{CH}_3$ );  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -124.74$  (br. m, 2 F),  $-133.8$  und  $-136.8$  ( $2 \times$  br. m, zusammen 2 F, *o*-F),  $-134.4$  (m, 2 F),  $-135.8$  (br. m, 2 F, *o*-F),  $-146.6$  (br. m, 2 F),  $-156.4$  (t,  $J(\text{F},\text{F}) = 20.7$  Hz, *p*-F),  $-159.8$  (br. m, 2 F, *m*-F),  $-160.9$  (br. m, 1 F, *p*-F),  $-163.2$  und  $-163.8$  ( $2 \times$  br. m, zusammen 2 F, *m*-F),  $-165.2$  (br. m, 2 F).

Eingegangen am 2. Juli,

veränderte Fassung am 10. September 1999 [Z13671]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3695–3698

**Stichwörter:** Borane • Fluor • Metallocene • Polymerisationen

- [1] a) L. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1998**, 17, 3996; b) Y.-X. Chen, C. L. Stern, S. Yang, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12451; c) D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, 17, 5492; d) A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245.  
[2] a) Y.-X. Chen, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2582; b) M. Bochmann, M. J. Sarsfield, *Organometallics* **1998**, 17, 5908.

- [3] a) Y.-X. Chen, M. V. Metz, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6287, zit. Lit.; b) R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, Y. Sun, M. Parvez, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1998**, *17*, 2459.
- [4] a) P. A. Deck, C. L. Beswick, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1772, zit. Lit.; b) Y. Sun, R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, M. Parvez, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5132; c) L. Luo, T. J. Marks, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 97.
- [5] a) L. Jia, X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1994**, *13*, 3755; b) T. J. Marks, L. Jia, X. Yang (Northwestern University), US-Patent 5447895, **1995**.
- [6] V. C. Williams, W. E. Piers, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, S. Collins, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3244.
- [7] Y. Sun, W. E. Piers, M. Parvez, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 513.
- [8] a) M. V. Metz, D. J. Schwartz, C. L. Beswick, C. L. Stern, T. J. Marks, *Inorganic Abstracts of the 217th ACS National Meeting* (Anaheim, CA), **1999**, Abstract Nr. 15; b) M. H. McAdon, P. N. Nickias, T. J. Marks, D. J. Swartz (Northwestern University und Dow Chemical Co.), WO 99/06413, **1999**.
- [9] M. D. Healey, D. A. Wierda, A. R. Barron, *Organometallics* **1988**, *7*, 2543.
- [10] Über den Einsatz von MAD in Verbindung mit  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  und Methylaluminoxan (MAO) bei Ethen-Polymerisationen und als Cokatalysator bei Styrol-Polymerisationen mit Titanalkoxid-Initiatoren wurde berichtet: a) S. S. Reddy, S. Shashidhar, S. Sivaram, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1180; b) S. S. Reddy, S. Shashidhar, *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 583; zur Verwendung von  $\text{R}_2\text{Al}(\text{BHT})$  und verwandten Verbindungen als Reagentien zum Abfang von Verunreinigungen siehe: R. K. Rosen, J. C. Stevens, J. C. Tracy (Dow Chemical Co.), WO 97/27228, **1997**.
- [11] R. Andersen, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1724.
- [12] A. D. Horton, J. de With, *Organometallics* **1997**, *16*, 5424.
- [13] Kristallstrukturdaten von **4** ( $\text{C}_{49}\text{H}_{57}\text{B}_2\text{F}_{24}\text{N}_3\text{Si}_6\text{Zr}$ ):  $M_r = 1425.4$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 12.942(2)$ ,  $b = 22.372(4)$ ,  $c = 22.345(4)$  Å,  $\beta = 95.403(4)^\circ$ ,  $V = 6441.0(19)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.470$  g cm<sup>-3</sup>,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 275(2)$  K; 35 107 gemessene, 15 491 unabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0.0361$ ; 9019 Reflexe mit  $I_{\text{net}} > 2.0\sigma(I_{\text{net}})$ ,  $\mu = 3.87$  cm<sup>-1</sup>, min./max. Transmission 0.752/0.913,  $R = 0.0441$  ( $I > 2\sigma$ ),  $R_w = 0.1069$  ( $F^2$ , alle Daten),  $\text{GOF} = 0.922$ , 785 Parameter, Resteletronendichte  $\pm 0.52$  e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-127481“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] J. R. Galsworthy, M. L. H. Green, N. Maxted, M. Müller, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 387.
- [15] a) M. Bochmann, S. L. Lancaster, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1634; b) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, *10*, 840; c) S. Beck, M.-H. Prosenc, H. H. Brintzinger, R. Goretzki, N. Herfert, G. Fink, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *111*, 67; d) K. Köhler, W. E. Piers, S. Xin, Y. Feng, A. M. Bravakis, A. P. Jarvis, S. Collins, W. Clegg, G. P. A. Yap, T. B. Marder, *Organometallics* **1998**, *17*, 3557.
- [16] C. H. Lee, S. J. Lee, J. W. Park, K. H. Kim, B. Y. Lee, J. S. Oh, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *132*, 231.
- [17] Zwar kann zwischen MAD und  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  oder dem aus  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  entstehenden Ionenpaar ein entarteter Methylgruppenaustausch stattfinden, doch ist dieser Prozeß auf der NMR-Zeitskala bei 25 °C in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  langsam. Für quantitative Untersuchungen des Methylgruppenaustauschs zwischen Alkylmetallocenen und MAD in Toluol siehe: A. R. Siedle, R. A. Newmarks, W. M. Lamanna, J. N. Schroepfer, *Polyhedron* **1990**, *9*, 301.
- [18] Die 2D-<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-EXSY-Spektren des Ionenpaars aus  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  und **1** in Brombenzol zeigten schwache Kreuzpeaks zwischen dem Signal der Methylgruppe am Zirkoniumatom und dem der Methylgruppe am neutralen Boratom des Hauptgegenanions. Dies deutet auf einen langsamen Methylgruppenaustausch unter diesen Bedingungen hin. Die begrenzte Löslichkeit dieses Ionenpaars in Toluol schloß analoge Experimente in diesem Solvens aus.

## Selektive Palladium(0)-katalysierte homogene Hydrierung von Alkinen zu (Z)-Alkenen\*\*

Martijn W. van Laren und Cornelis J. Elsevier\*

Auch wenn die selektive Semihydrierung von Alkinen zu (Z)-Alkenen scheinbar eine einfache Reaktion ist, so bleibt diese Art von Umsetzung doch ein attraktives Synthesewerkzeug. Für die Umsetzung von Alkinen zu (Z)-Alkenen steht eine Vielzahl von Katalysatoren zur Verfügung, von denen Heterogenkatalysatoren wie der Lindlar-Katalysator,<sup>[1]</sup> Nickelborid,<sup>[2]</sup> der „P2Ni“-Katalysator<sup>[3]</sup> und an Ton immobilisiertes Palladium<sup>[4]</sup> die bekanntesten und effektivsten sind. Besonders mit dem Lindlar-Katalysator ergeben sich bei der selektiven *cis*-Hydrierung einige größere Schwierigkeiten, wobei vor allem die partielle Isomerisierung der (Z)-Alkene zu den (E)-Alkenen, die Verschiebung der Doppelbindung, die Weiterreduktion zu den Alkanen und Probleme bei der Reproduzierbarkeit zu nennen sind. Es gibt nur einige wenige Beispiele für Homogenkatalysatoren, die eine hohe Selektivität für einen breiten Substratbereich zeigen, z. B. bei der Rhodium-<sup>[5]</sup> und  $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -katalysierten Hydrierung.<sup>[6]</sup> Für Palladium sind aber nur wenige homogene Katalysatorsysteme bekannt, und diese enthalten Palladium(II)-Komplexe.<sup>[7,8]</sup> Der einzige Homogenkatalysator auf Palladium(0)-Basis ist der Komplex  $[\text{Pd}_2(\text{dppm})_3]$ , der bei der Hydrierung von Propin und 2-Butin nur eine geringe Aktivität aufweist.<sup>[9]</sup>

Wir berichten hier über das erste Beispiel eines Palladium(0)-Homogenkatalysators mit einem zweizähligen Stickstoffliganden, der eine Vielzahl von Alkinen mit sehr hoher Selektivität zu den entsprechenden (Z)-Alkenen homogen hydrieren kann. Außerdem werden Enine selektiv in Diene umgewandelt.

Ein Teil unseres anhaltenden Interesses an Reaktionen zur Bildung von Bindungen zwischen Kohlenstoff und anderen Elementen (z. B. C-C, C-H, C-N, C-X)<sup>[10]</sup> bestand in der Verwendung von nullwertigen Palladium-Katalysatorvorstufen **I**, die den starren, zweizähligen Stickstoffliganden Bis(arylimino)acenaphthen (bian) enthalten. Diese wurden bereits mit einem elektronenarmen Alken als Hilfsligand isoliert;<sup>[11]</sup> Analoga von **I** mit elektronenreichen Alkenen sind jedoch nicht stabil. Da man erwarten kann, daß einfache Alkene leicht durch Alkine ersetzt werden können, sollte bei der Hydrierung von Alkinen in Gegenwart von molekularem Wasserstoff ein schneller nachfolgender Austausch durch im

[\*] Prof. Dr. C. J. Elsevier, M.Sc. M. W. van Laren  
Institute of Molecular Chemistry, Inorganic Chemistry  
Universiteit van Amsterdam  
Nieuwe Achtergracht 166, NL-1018 WV Amsterdam (Niederlande)  
Fax: (+31) 20-525-6456  
E-mail: else4@anorg.chem.uva.nl

[\*\*] Rigid Bidentate Nitrogen Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis, 15. Mitteilung. Wir danken Dr. A. Fürstner (MPI für Kohlenforschung, Mülheim; **5**), Dr. U. Siemeling (Universität Bielefeld; **12**) und Prof. Dr. L. Brandsma (Universität Utrecht; **14**, **15**) für Spenden der angegebenen Verbindungen, R. P. de Boer und D. Schildknecht für die Durchführung einiger Experimente sowie Dr. S. B. Duckett (University of York), Prof. J. Bargon und Dr. A. Harthun (Universität Bonn) für ihr Interesse und ihr Engagement. – 14. Mitteilung: Lit. [10b].