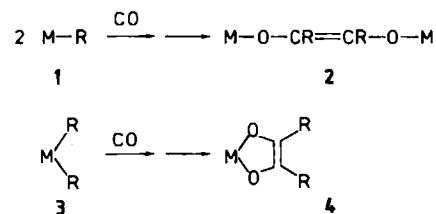


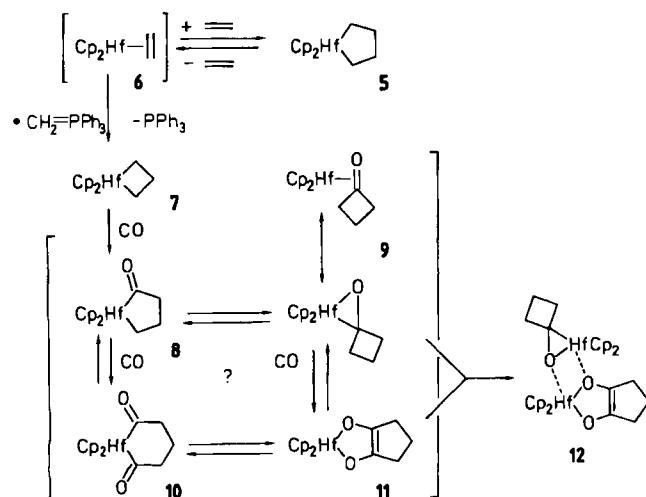
**Zur reduktiven Kupplung von CO:
Bildung eines 1:1-Adduktes aus η^2 -Keton- und
Endiolato-Komplex bei der Carbonylierung von
Bis(cyclopentadienyl)hafnacyclobutan****

Von Gerhard Erker*, Peter Czisch, Rüger Schlund,
Klaus Angermund und Carl Krüger
Professor Siegfried Hüning zum 65. Geburtstag gewidmet

Alkyl- und Hydridokomplexe gewinkelter Metallocene oxygenophiler d- und f-Elemente können mit CO zu [(eniolato)MCp₂]-Verbindungen reagieren. Während der Mechanismus dieser reduktiven Kupplung bei mehrkernigen Endiolat-verbrückten Verbindungen (**1** → **2**) durch die Isolierung von Zwischenprodukten weitgehend verstanden ist^[1], gilt dies nicht bei einkernigen (**3** → **4**)^[2].



Wir haben Bis(cyclopentadienyl)hafnacyclobutan **7**^[3] mit CO umgesetzt; **7** kann aus dem Metalla-cyclopantan **5** durch Ethylenabspaltung – Bildung von (Ethylen)hafnocen **6**^[4] – und Reaktion mit Methyltriphosphoranylphosphoran synthetisiert werden. Bei der Carbonylierung dieser sehr reaktiven Alkylmetall-Verbindung erwarteten wir Folgendes: Durch CO-Insertion in eine Hf–C- σ -Bindung sollte primär das Metalla-cyclopantan **8** entstehen^[5], das dann direkt unter CC-Verknüpfung zu (η^2 -Cyclobutanon)hafnocen **9** umlagern oder alternativ ein weiteres CO-Moleköl unter Bildung des Bis(acyl)metallocen-Komplexes **10** aufnehmen könnte. **10** wäre eine potentielle Zwischenstufe für die intramolekulare CC-Kupplung zum Endiolato-Komplex **11** (siehe Schema 1).



Schema 1.

[*] Prof. Dr. G. Erker [*], Dipl.-Chem. P. Czisch, Dipl.-Chem. R. Schlund, Dipl.-Chem. K. Angermund, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[+] Neue Adresse:
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Priv.-Doz. Dr. R. Benn und seinen Mitarbeitern am Max-Planck-Institut in Mülheim danken wir für die NMR-Analysen.

Tatsächlich nimmt das Hafnacyclobutan **7** bei Normalbedingungen sehr rasch 1.5 Äquivalente Kohlenmonoxid auf. Als einziges Produkt wird in guter Ausbeute die Verbindung **12** isoliert, ein 1:1-Addukt der beiden hypothetischen Intermediate **9** und **11**^[6]. In den NMR-Spektren erkennt man zwei Cp-Absorptionen, das komplexe Aufspaltungsmuster der substituierten Cyclobutan-Einheit und – besonders charakteristisch – die Signale des Endiolateils (z. B. ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 135.0, 144.7, s, C5, C9); die scheinbare C_{2v}-Symmetrie des Bausteins **11** wird durch die Adduktbildung zu **C₅** erniedrigt. Im IR-Spektrum wird bei $\tilde{\nu}$ = 1690 cm⁻¹ die Endiolat-C=C-Streckschwingungsbande beobachtet.

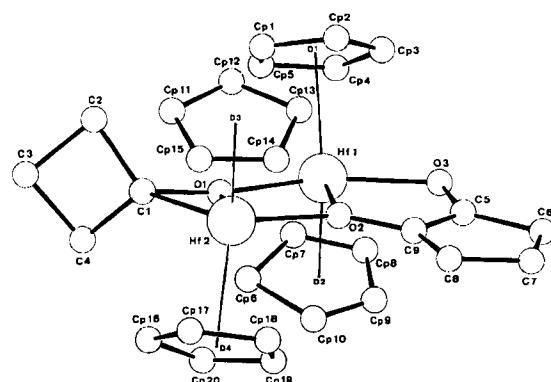


Abb. 1. Struktur von **12** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Hf1-O1 2.138(6), Hf1-O2 2.234(5), Hf1-O3 2.097(7), Hf2-O1 2.103(6), Hf2-O2 2.163(5), Hf2-C1 2.266(8), O1-C1 1.46(1), O2-C9 1.40(1), O3-C5 1.35(1), C5-C9 1.33(1); O1-Hf1-O2 65.9(2), O2-Hf1-O3 74.2(2), O1-Hf2-O2 67.7(2), O1-Hf2-C1 38.8(3), Hf1-O1-Hf2 116.2(3), Hf1-O2-Hf2 110.0(2), Hf2-C1-O1 64.5(4).

Die Röntgen-Strukturanalyse von **12**^[7] ergab, daß der Cyclobutanrest gefaltet ist (θ = 35.8°; C3 zeigt zum Hf2). Wie üblich für einen (η^2 -Keton)metallocen-Komplex zeichnet sich auch die (η^2 -Cyclobutanon)hafnocen-Untereinheit durch einen ausgeprägten σ -Komplexcharakter aus^[8]. Die Adduktbildung mit der (Endiolato)hafnocen-Substruktur stabilisiert in sehr typischer Weise die koordinativ ungesättigte Metallaoxiran-Einheit unter Verwendung beider Metallzentren und jeweils eines Sauerstoffatoms. Es resultiert ein fast planarer Hf₂O₂-Vierring. Alle Hf–O-Bindungen sind annähernd gleich lang (weitere Strukturdetails siehe Abb. 1).

Die Adduktbildung ist für die sehr reaktiven Metallaoxirane der Metallocene der Titangruppe^[8] und für Metalla-dioxolen-Systeme nicht ungewöhnlich^[9]. Bemerkenswert ist allerdings, daß wir nur das „Kreuzungsprodukt“ **12**, nicht jedoch die einfachen Dimere von **9** und **11** erhalten haben. Vermutlich fängt das reaktive Metallaoxiran den Endiolato-Komplex ab, bevor nennenswerte Konzentrationen an Monomeren beider Spezies erreicht werden. Nach Schema 1 können die Monomeren prinzipiell auf zwei Wegen gebildet werden. Die Annahme, daß **11** ein Folgeprodukt von **9** ist, also unter Umgehung der häufig angenommenen Bis(acyl)metallocen-Zwischenstufe **10** entsteht, ist eine interessante mechanistische Alternative^[9, 10].

Eingegangen am 21. November 1985 [Z 1545]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] a) P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 121; P. T. Barger, B. D. Santarsiero, J. Armantrout, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5178; b) G. Erker, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 103; c) G. Moloy, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7051.

- [2] J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2716; G. Erker, F. Rosenfeldt, unveröffentlicht; F. Rosenfeldt, *Dissertation*, Universität Bochum 1981; siehe auch: P. Hofmann, M. Frede, P. Stauffert, W. Lasser, U. Thewalt, *Angew. Chem.* 97 (1985) 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 712.

[3] G. Erker, P. Czisch, C. Krüger, J. M. Wallis, *Organometallics* 4 (1985) 2059.

[4] U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Angew. Chem.* 94 (1982) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 913; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1984.

[5] Ob für diese Verbindungen mit erzwungener lateraler Stellung des Acylsauerstoffs die η^1 - oder η^2 -Acylform stabiler ist, ist für diese Diskussion unerheblich; siehe zu diesem Problem: K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, P. Stauffert, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4440.

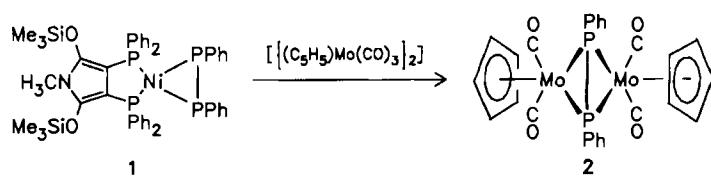
[6] **Arbeitsvorschrift:** 12: Beim Einleiten von CO (10 mL/min, 30 min) in eine Lösung von 212 mg (0.6 mmol) des Hafnacyclobutans 7 in 20 mL Toluol bei Raumtemperatur entsteht ein farbloser Niederschlag; er wird abfiltriert, mit 2 mL Toluol und zweimal mit je 5 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Kristallisation aus siedendem Benzol. Ausbeute: 180 mg (76%). $F_p = 220^\circ\text{C}$; korrekte Elementaranalyse; MS (70 eV): m/z 788 (M^+); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3100, 1440, 1020, 800$ (Cp), 1690 (Endiolat-C=C) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , Numerierung siehe Abbildung 1): $\delta = 5.64, 5.95$ (s, je 10 H, Cp), 2.58, 2.90 (m, je 2 H, H₂, H₄); $^{2}\text{J}_{\text{HH}} = 10.6$ Hz, $^{3}\text{J}(\text{H}_2, \text{H}_3) = 9.1$ Hz, $^{3}\text{J}(\text{H}_2, \text{H}_3') = 10.8$ Hz, 1.75, 1.50 (m, je 1 H, H₃, H_{3'}); $^{2}\text{J}_{\text{HH}} = -9.9$ Hz, $^{3}\text{J}(\text{H}_2', \text{H}_3) = 1.4$ Hz, $^{3}\text{J}(\text{H}_2', \text{H}_3') = 7.3$ Hz, 2.38 (m, 4 H, H₆, H₈); $^{3}\text{J}_{\text{HH}} = 7$ Hz), 2.06 (m, 2 H, H₇); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , $^{1}\text{J}_{\text{CH}}$ [Hz] in Klammern): $\delta = 108.6, 111.6$ (d, 172, Cp), 40.2 (t, 127, 140, C₂), 14.1 (t, 136, C₃), 27.8, 27.5 (t, 131, 130, C₆, C₈), 21.6 (t, 128, C₇), 92.7 (s, C₁), 135.0, 144.7 (s, C₅, C₉).

[7] Zelldaten: $a = 9.907(1)$, $b = 15.294(1)$, $c = 16.127(4)$ Å, $\beta = 91.03(1)^\circ$, $V = 2443.1$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.14$ g cm⁻³, $\mu = 84.47$ cm⁻¹, $Z = 4$, Raumgruppe: $P2_1/n$, Gesamtzahl der Reflexe: 5523, davon beobachtet: 4425, verfeinerte Parameter: 307, $R = 0.043$, $R_w = 0.053$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51829, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[8] G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2995; D. D. Straus, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5499; G. S. Bristow, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 462; K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3353; G. Erker, U. Dorf, P. Czisch, J. L. Petersen, *Organometallics*, im Druck.

[9] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1690; siehe auch: H. Takaya, M. Yamakawa, K. Mashima, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1283.

[10] C. D. Wood, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5422; G. Erker, K. Kropp, C. Krüger, A.-P. Chiang, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2447.



NMR-Spektrum (Tetrahydrofuran) ein Singulett bei $\delta = -94$; das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett bei $\delta = 7.10$ (Ph) und ein Singulett bei $\delta = 5.50$ (Cp). Nach der Kristallstrukturanalyse^[3] besteht 2 (Abb. 1) aus einer *cis*-Diphospheneinheit, die als Brücke zwischen zwei Mo-Atomen vorliegt. Zusätzlich ist jedes Mo-Atom an zwei terminale CO-Gruppen und an einen $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden gebunden. Mit 246.6 und 247.0 (Mo1-P1, Mo2-P1) sowie 254.2 und 254.6 pm (Mo2-P2, Mo1-P2) sind die Mo-P-Bindungslängen deutlich verschieden.

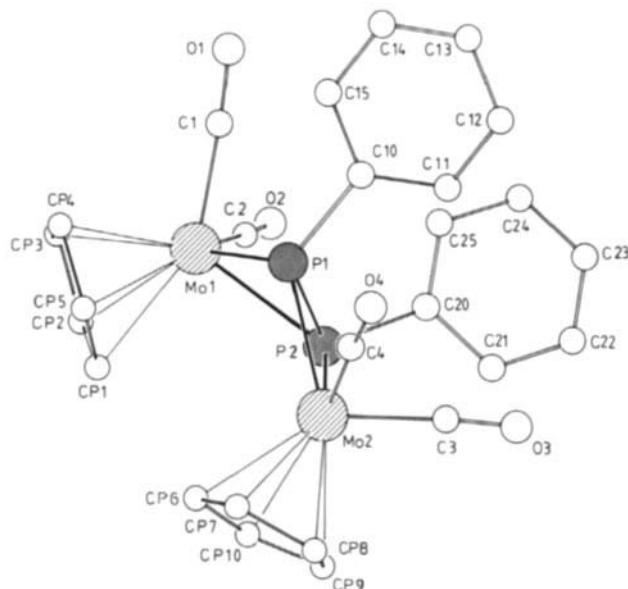
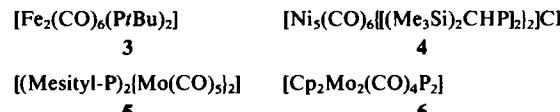


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Wichtigste Bindungslängen (± 0.2 pm) und -winkel ($\pm 0.1^\circ$): Mo1-P1 246.6, Mo1-P2 254.6, Mo1-C1 193.1, Mo1-C2 196.2, C-O 114.2–114.8, Mo-C(Cp) 229–238, C(Cp)-C(Cp) 138.5–142.2, P1-P2 213.6, Mo2-P1 247.0, Mo2-P2 254.2, Mo2-C3 193.6, Mo2-C4 195.9; P1-Mo1-P2 50.4, Mo1-P-Mo2 110.8–116.0, P-P-Mo 62.9–66.7, Mo-C-O 174.1–177.6, P1-Mo2-P2 50.4.

Die meisten bisher bekannten $(ER)_2$ -Komplexe enthalten den Liganden in der *trans*-Konfiguration^[4]. Allerdings kennt man auch Verbindungen mit einer *cis*-(PR_2)₂-Gruppe, z. B. 3-5^[5].



Der Abstand P1-P2 ist mit 213.6 pm deutlich kürzer als eine P-P-Bindung und ähnelt den Werten, die man auch in anderen „side-on“-koordinierten $(\text{PR})_2$ -Komplexen gefunden hat^[4]. Bemerkenswerterweise ist die P-P-Bindung in **2** aber länger als in **3** (205.9 pm), **4** (208.5, 209.8 pm) und **5** (202.6 pm). Der Faltungswinkel zwischen den Ebenen Mo1, P1, P2 und Mo2, P1, P2 beträgt 135°. Die Mo-Atome haben einen Abstand von 418.7 pm, d. h. zwischen ihnen existiert keinerlei Bindung.

M_2P_2 -Cluster mit Tetrahedranstruktur wurden z. B. in 3 und in 6 gefunden^[6]. Dabei werden 14e- bzw. 15e-Kom-

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. K. Merzweiler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. Nr. 30/45 D-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dem Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe danken wir für die Messung der Kristalldaten.