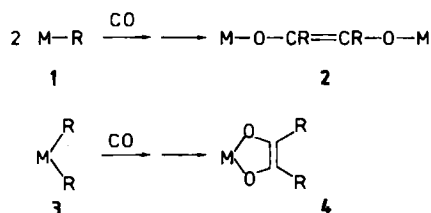


# Zur reduktiven Kupplung von CO: Bildung eines 1:1-Adduktes aus $\eta^2$ -Keton- und Endiolato-Komplex bei der Carbonylierung von Bis(cyclopentadienyl)hafnacyclobutan\*\*

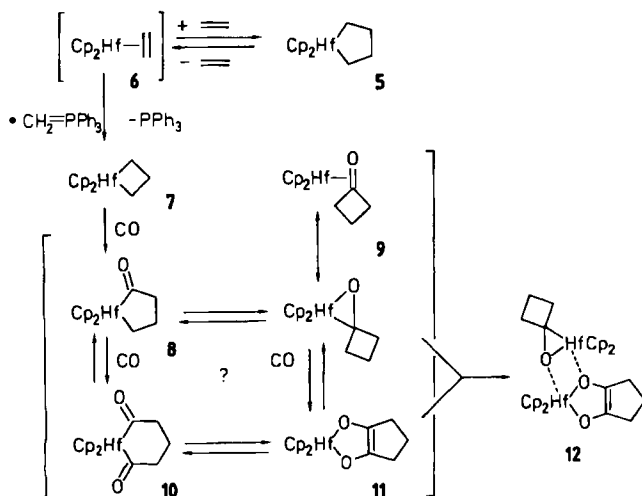
Von Gerhard Erker\*, Peter Czisch, R ger Schlund,  
Klaus Angermund und Carl Kr ger

Professor Siegfried H nig zum 65. Geburtstag gewidmet

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



Wir haben Bis(cyclopentadienyl)hafnacyclobutan 7<sup>[3]</sup> mit CO umgesetzt; 7 kann aus dem Metallacyclopentan 5 durch Ethylenabspaltung - Bildung von (Ethylen)hafnocen 6<sup>[4]</sup> - und Reaktion mit Methyltriphenylphosphoran 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 Metallacyclopentanon 8 entstehen<sup>[5]</sup>, das dann direkt unter CC-Verknüpfung zu ( $\eta^2$ -Cyclobutanon)hafnocen 9 umlagern oder alternativ ein weiteres CO-Molekül 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. Kr ger  
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  quivalente Kohlenmonoxid auf. Als einziges Produkt wird in guter Ausbeute die Verbindung 12 isoliert, ein 1:1-Addukt der beiden hypothetischen Intermediate 9 und 11<sup>[6]</sup>. In den NMR-Spektren erkennt man zwei Cp-Absorptionen, das komplexe Aufspaltungsmuster der substituierten Cyclobutan-Einheit und - besonders charakteristisch - die Signale des Endiolatteils (z. B. <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 135.0, 144.7, s, C5, C9); die scheinbare C<sub>2v</sub>-Symmetrie des Bausteins 11 wird durch die Adduktbildung zu C<sub>s</sub> erniedrigt. Im IR-Spektrum wird bei  $\tilde{\nu}$  = 1690 cm<sup>-1</sup> die Endiolat-C=C-Streckschwingungsbande beobachtet.

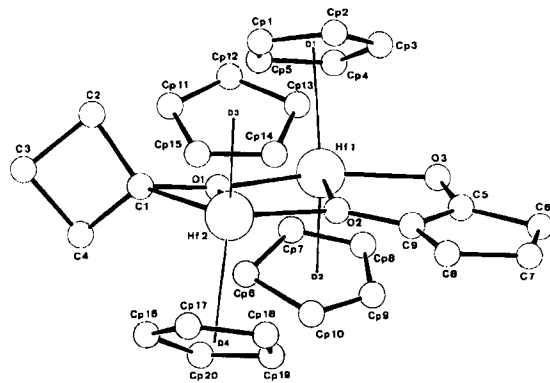


Abb. 1. Struktur von 12 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ ]: Hf1-O1 2.138(6), Hf1-O2 2.234(5), Hf1-O3 2.097(7), Hf2-O1 2.103(6), Hf2-O2 2.163(5), Hf2-C1 2.266(8), O1-C1 1.46(1), O2-C9 1.40(1), O3-C5 1.35(1), C5-C9 1.33(1); O1-Hf1-O2 65.9(2), O2-Hf1-O3 74.2(2), O1-Hf2-O2 67.7(2),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

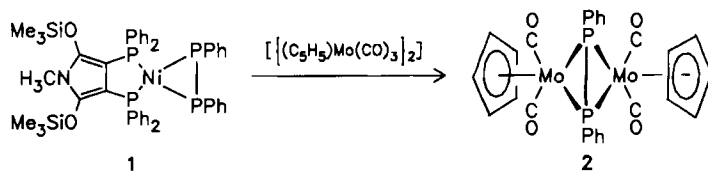
Die Röntgen-Strukturanalyse von 12<sup>[7]</sup> ergab, daß der Cyclobutanrest gefaltet ist (θ = 35.8 ; C3 zeigt zum Hf2). Wie üblich für einen ( $\eta^2$ -Keton)metallocen-Komplex zeichnet sich auch die ( $\eta^2$ -Cyclobutanon)hafnocen-Untereinheit durch einen ausgeprägten σ-Komplexcharakter aus<sup>[8]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

Die Adduktbildung ist für die sehr reaktiven Metallaioxirane der Metallocene der Titangruppe<sup>[9]</sup> und für Metalla-dioxolen-Systeme nicht ungewöhnlich<sup>[9]</sup>. Bemerkenswert ist allerdings, daß wir nur das „Kreuzungsprodukt“ 12, nicht jedoch die einfachen Dimere von 9 und 11 erhalten haben. Vermutlich fängt das reaktive Metallaioxiran den Endiolato-Komplex ab, bevor nennenswerte Konzentrationen an Monomeren beider Spezies erreicht werden. Nach Schema 1 können die Monomere 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<sup>[9, 10]</sup>.

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) K. 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  $\eta^1$ - oder  $\eta^2$ -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%).  $T_p = 220^\circ\text{C}$ ; korrekte Elementaranalyse; MS (70 eV):  $m/z$  788 ( $M^+$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3100, 1440, 1020, 800$  (Cp), 1690 (Endiolat-C=C)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , Numerierung siehe Abbildung 1):  $\delta = 5.64, 5.95$  (s, je 10H, Cp), 2.58, 2.90 (m, je 2H, H2, H4;  $^3J_{\text{HH}} = 10.6$  Hz,  $^3J(\text{H}2, \text{H}3) = 9.1$  Hz,  $^3J(\text{H}2, \text{H}3') = 10.8$  Hz), 1.75, 1.50 (m, je 1H, H3, H3');  $^2J_{\text{HH}} = -9.9$  Hz,  $^2J(\text{H}2', \text{H}3') = 1.4$  Hz,  $^2J(\text{H}2', \text{H}3) = 7.3$  Hz), 2.38 (m, 4H, H6, H8;  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz), 2.06 (m, 2H, H7);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $^1J_{\text{CH}}$  [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,  $\beta = 91.03(1)^\circ$ ,  $V = 2443.1$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 2.14$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 84.47$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $Z = 4$ , 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  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Multiplett bei  $\delta = 7.10$  (Ph) und ein Singulett bei  $\delta = 5.50$  (Cp). Nach der Kristallstrukturanalyse<sup>[3]</sup> 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  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-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.

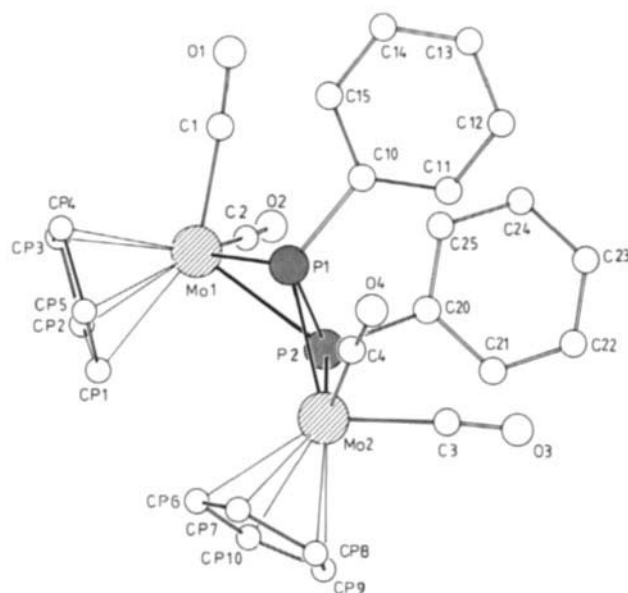


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Wichtigste Bindungslängen ( $\pm 0.2$  pm) und -winkel ( $\pm 0.1^\circ$ ): Mo1-P1 246.6, Mo1-P2 254.6, Mo1-C1 193.1, Mo1-C2 196.2, C-O 114.2–114.8, Mo-C(Cp) 229–238, C(Cp)-C(Cp) 138.5–142.2, P1-P2 213.6, Mo2-P1 247.0, Mo2-P2 254.2, Mo2-C3 193.6, Mo2-C4 195.9; P1-Mo1-P2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

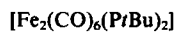
## [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(PPh)<sub>2</sub>], ein Diphosphenkomplex mit Schmetterlingsstruktur\*\*

Von Dieter Fenske\* und Kurt Merzweiler

Kürzlich berichteten wir über die Umsetzung von  $\text{PhE}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) mit [2,3-Bis(diphenylphosphino)-N-methylmaleinimid]nickel(II)-chlorid<sup>[1]</sup>, bei der unter Wanderung von zwei  $\text{SiMe}_3$ -Substituenten zu den C=O-Gruppen des Maleinsäureimids der Komplex 1 bzw. sein Analogon mit ( $\text{AsPh}_2$ ) statt ( $\text{PPh}_2$ ) entstehen; die ( $\text{EPh}_2$ )-Liganden sind *trans*-konfiguriert. Bei Versuchen, aus 1 Heterometallcluster darzustellen, setzten wir 1 mit  $[(\text{CpMo}(\text{CO})_3)_2]$  in Toluol um. Unter CO-Entwicklung entstand ein unlöslicher, nickelhaltiger Niederschlag unbekannter Struktur. Überschichtete man das Filtrat mit Pentan, kristallisierte in 30% Ausbeute der dunkelbraune, diamagnetische Diphosphenkomplex 2 aus<sup>[2]</sup>.

Im IR-Spektrum (KBr) von 2 beobachtet man vier  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Schwingungen bei 1950, 1930, 1861 und 1845  $\text{cm}^{-1}$ . Für die P-Atome des ( $\text{PPh}_2$ )-Liganden findet man im  $^{31}\text{P}$ -

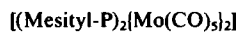
Die meisten bisher bekannten ( $\text{ER})_2$ -Komplexe enthalten den Liganden in der *trans*-Konfiguration<sup>[4]</sup>. Allerdings kennt man auch Verbindungen mit einer *cis*-( $\text{PR}$ )<sub>2</sub>-Gruppe, z. B. 3–5<sup>[5]</sup>.



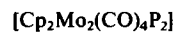
3



4



5



6

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 ( $\text{PR}$ )<sub>2</sub>-Komplexen gefunden hat<sup>[4]</sup>. 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  $135^\circ$ . Die Mo-Atome haben einen Abstand von 418.7 pm, d. h. zwischen ihnen existiert keinerlei Bindung.

$\text{M}_2\text{P}_2$ -Cluster mit Tetraedranstruktur wurden z. B. in 3 und in 6 gefunden<sup>[6]</sup>. 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.