

sung der Kinetik in mehreren Lösungsmitteln und unter Zusatz von Komplexliganden nahegelegt worden^[14].

Experimentelles

2: 1 g (2.84 mmol) **1** werden in 1.2 L Dichlormethan gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C tropft man langsam eine Lösung von 581 mg (3.37 mmol) *m*-CBPA in 70 mL Dichlormethan zu. Die gelbliche Lösung wird über eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule filtriert und das Eluat abdestilliert. Der gelbe Rückstand wird in Dichlormethan/Hexan (1:2) suspendiert, filtriert und gewaschen. Man erhält einen weißen oder leicht gelblichen kristallinen Feststoff. Ausbeute 900 mg (86%); Zers.: 276 °C, R_f -Wert: (0.28 Dichlormethan/Hexan, 1:2), Reinheit: 80% Produkt, 10% Diepoxid, 10% Edukt. Das Produkt enthält laut GC und ¹³C-NMR etwa 10% Diepoxid und 10% Edukt **1**, die sich nur sehr schwer durch Kristallisation oder Chromatographie abtrennen lassen. Bei den weiteren Umsetzungen stören die Verunreinigungen nicht, da sie unreaktiv sind oder zu bekannten Produkten abreagieren. – IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3060$ (w, C–H, arom.), 1450 (m, C=C, arom.), 910, (s, C–O). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.1$ (m, 8H), 6.9 (m, 8H); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 151.3$ (C=C), 146.7 (C, arom.), 139.3 (C, arom.), 126.3 (CH, arom.), 126.0 (CH, arom.), 124.1 (CH, arom.), 122.7 (CH, arom.), 72.1 (CO). MS (70 eV): m/z (%): 368 (100, M^+), 339 (35), 337 (27).

3 und 4: 200 mg (0.57 mmol) **1** löst man unter Stickstoff in 220 mL wasserfreiem THF. Unter Rühren tropft man bei Raumtemperatur über eine Spritze langsam 1.3 mL (0.75 mmol) Methylolithium (0.58 M) zu. Nach 15 min Rühren wird die braun gewordene Lösung mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung (ca. 3 mL) versetzt, worauf sie sich fast vollständig entfärbt. Man entfernt das THF im Ölpumpenvakuum und erhält einen gelben Feststoff, der mit Wasser und Dichlormethan geschüttelt wird. Nach Einengen der organischen Lösung wird der Rückstand mit Dichlormethan/Hexan (1:2) chromatographiert. Es konnten zwei Produkte isoliert werden.

3: Ausbeute: 111 mg (53%), weißer kristalliner Feststoff, Zers.: 232–236 °C, R_f -Wert: 0.3 (Dichlormethan/Hexan, 1:2). – IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3080$ (m, C–H, arom.), 2990 (m, C–H, aliph.), 1430, 1460 (m, C=C, arom.). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.21$ (d, ³ $J = 6.71$ Hz, 2H; *o*-H, arom.), 7.08 (d, ³ $J = 7.3$ Hz, 2H; *o*-H, arom.), 7.02 (d, ³ $J = 7.02$ Hz, 2H, 2H; *o*-H, arom.), 6.92 (d, ³ $J = 7.07$, 2H; *o*-H, arom.), 6.82 (t, $J = 7.32$ Hz, 4H; *m*-H, arom.), 6.75 (m, $J = 6.10$ Hz, 4.58 Hz, 4H; *m*-H, arom.), 4.95 (s, 1H; CH), 2.36 (s, 3H; CH₃); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): $\delta = 155.6$ (C, arom.), 153.5 (C, arom.), 147.2 (C, arom.), 147.2 (C, arom.), 125.4 (CH, arom.), 125.2 (CH, arom.), 127.7 (CH, arom.), 124.7 (CH, arom.), 122.6 (CH, arom.), 122.3 (CH, arom.), 122.1 (CH, arom.), 119.7 (CH, arom.), 97.7 (C, aliph.), 95.0 (C, aliph.), 55.4 (CCH₃), 50.2 (CH, aliph.), 12.0 (CH₃). MS (70 eV): m/z (%): 368 (100, M^+), 354 (11), 353 (41), 352 (26), 351 (21), 350 (20).

4: Ausbeute: 4.6 mg (2%), Schmp. 238 °C, R_f -Wert: 0.5 (Dichlormethan/Hexan, 1:2). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.67$ (s, 1H; *9'*-H), 8.45 (d, ³ $J = 9.16$ Hz, 2H; 1'-*8'*-H), 8.14 (d, ³ $J = 8.85$ Hz, 2H; 1,8-H), 7.47 (m, 4H; 2,2',7,7'-H), 7.10 (m, 4H; 4,4',6,6'-H), 3.30 (s, 1H; CH₃); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 133.7$ (C), 131.8 (C), 131.3 (C), 130.9 (C), 131.5 (10-C), 130.0 (10'-C), 128.5 (9'-CH), 127.6 (9-C), 128.4 (CH), 127.0 (CH), 125.8 (CH), 125.7 (CH), 125.3 (CH), 125.2 (CH), 124.9 (CH), 14.3 (CH₃).

5 und 6: 200 mg (0.54 mmol) **2** werden unter Stickstoff in 60 mL THF gelöst. Nach Abkühlen auf –5 °C mit Eis/Kochsalz werden 1.24 mL (0.72 mmol) Methylolithium (0.58 M) zugegeben. Die Lösung wird dabei langsam dunkler. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 15 min weitergerührt und mit einer gesättigten NaHCO₃-gequench, bis die braune Lösung fast farblos geworden ist. Die Lösungsmittel werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan und Wasser geschüttelt. Das Dichlormethan wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan/Hexan (5:1) über Kieselgel chromatographiert. Zwei Produkte konnten dabei isoliert und charakterisiert werden.

5: Ausbeute: 90 mg (43%), Zers. 280 °C, weißer kristalliner Feststoff, R_f -Wert: 0.17, (Dichlormethan/Hexan, 5:1). – IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3450$ (b, O–H), 3080 (m, C–H, arom.), 2990 (m, C–H, aliph.), 1430, 1460 (m, C=C, arom.). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.26$ (d, ³ $J = 7.3$ Hz, 2H; *o*-CH), 7.10 (d, ³ $J = 6.4$ Hz, 2H; *o*-CH), 7.09 (d, ³ $J = 4.5$ Hz, 2H; *o*-CH), 6.98 (d, ³ $J = 7.3$ Hz, 2H; *o*-CH), 6.78 (m, 8H; *m*-CH), 3.17 (s, 1H; OH), 2.35 (s, 3H; CH₃); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): $\delta = 155.5$ (C, arom.), 153.0 (C, arom.), 146.5 (C, arom.), 145.4 (C, arom.), 125.8 (CH, arom.), 125.4 (CH, arom.), 125.0 (CH, arom.), 124.9 (CH, arom.), 122.7 (CH, arom.), 122.4 (CH, arom.), 119.8 (CH, arom.), 119.0 (CH, arom.), 96.5 (C aliph.), 93.1 (C aliph.), 88.4 (COH), 55.4 (CCH₃), 12.1 (CH₃). MS (70 eV): m/z (%): 384 (100, M^+).

6: Die schnell laufenden Fraktionen mit $R_f > 0.2$ werden gesammelt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der Rückstand wird nochmals mit 1:2 (Dichlormethan/Hexan) chromatographiert. Der so isolierte weiße Feststoff enthält noch geringe Mengen an Diepoxid und **3**. Ausbeute: 12 mg (6%), weißer kristalliner Feststoff, R_f -Wert: 0.27 (Dichlormethan/Hexan, 1:2). – IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3060$ (m, C–H, arom.), 2990, 2940 (m, C–H, aliph.), 1430, 1460 (m, C=C, arom.). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.11$ (m, 8H; CH, arom.), 6.91 (m, 8H; CH, arom.), 4.04 (s, 1H; CH, aliph.), 2.15 (s, 3H; CH₃); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): $\delta = 146.3$ (C, arom.), 144.0 (C, arom.), 140.0 (C, arom.), 139.4 (C, arom.), 126.7 (CH, arom.), 126.3 (CH, arom.), 126.0 (CH, arom.), 126.0 (CH, arom.), 125.7 (CH, arom.), 123.6 (CH, arom.), 122.2 (CH, arom.), 121.9 (CH), 72.5 (CO), 71.7 (CO), 63.0 (CH

aliph.), 52.1 (CCH₃), 25.0 (CH₃). MS (70 eV): m/z (%): 384 (100, M^+), 368 (64), 353 (18), 352 (12), 351 (8), 350 (8), 176 (42).

Die Reaktionen mit den Komplexbildungsreagentien wurden analog ausgeführt; vor der Zugabe von Methylolithium wurden jedoch zwei Äquivalente Kronenether oder Cryptand (bezogen auf **1** und **2**) zur Reaktionslösung gegeben.

Eingegangen am 30. November,
ergänzte Fassung am 21. Dezember 1993 [Z 6526]

- [1] K. N. Houk, N. G. Rondan, P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2821.
- [2] R. D. Bach, K. W. Bair, C. L. Willis, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *77*, 31.
- [3] J. G. Welch, R. M. Magid, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5300.
- [4] S. Harder, J. H. van Lenthe, N. J. R. van E. Hommes, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [5] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, J. M. Duisenberg, J. H. van Lenthe, *Organometallics* **1990**, *9*, 511.
- [6] R. L. Viavattene, F. D. Greene, L. D. Cheung, R. Majeste, L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4342.
- [7] Weitere anionisch induzierte transannuläre Reaktionen von Systemen mit parallel angeordneten Doppelbindungen: a) D. Hellwinkel, H.-J. Hasselbach, F. Lämmerzahl, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 705; b) G. Wittig, E. Hahn, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 781; c) G. Wittig, J. Otten, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 600.
- [8] Weitere anionisch induzierte transannuläre Ringöffnungsreaktionen von Epoxiden: a) A. P. Davis, G. J. Hughes, P. R. Lowndes, C. M. Robbins, E. J. Thomas, G. H. Witham, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 1934; b) V. Cere, C. Paolucci, S. Pollicino, E. Sandri, A. Fava, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4513.
- [9] Die Stammverbindung von **3** ist bekannt: D. E. Applegate, R. L. Little, E. C. Friedrich, R. E. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 452.
- [10] N. M. Weinshenker, F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 506.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **5**: C₂₀H₂₄O, $M = 388.48$, monoklin, Raumgruppe P2(1)/c, $a = 9.150(4)$, $b = 14.483(9)$, $c = 8.030(4)$ Å, $V = 979.6(9)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.317$ Mg m⁻³, $F(000) = 412$, λ (MoK α) = 0.71073, $T = 200(2)$ K. Datensammlung auf einem Nicolet-R3-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung im Bereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$ (4553 Reflexe gemessen, davon 2175 unabhängig). Strukturlösung mit Direkten Methoden (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467). Verfeinerung mit voller Matrix nach F^2 nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL 93, G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; die Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und als Reitermodell isotrop verfeinert; 139 Parameter; R -Werte für $[I > 2\sigma(I)]$: $R1 = 0.0622$; $wR2 = 0.1693$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] Mit Butyllithium wurden die entsprechenden Produkte in etwas geringerer Ausbeute erhalten.
- [13] Auch eine so elektronenreiche Doppelbindung wie in Didehydrodianthracen sollte kaum in der Lage sein, gegen den Donorliganden Ether zu konkurrieren.
- [14] C. J. Chang, R. F. Kiesel, T. E. Hogen-Esch, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8446.

Vom Tripeldecker zum Metallabenzol: eine neue Generation von Sandwichkomplexen

Ulrike Bertling, Ulli Englert und Albrecht Salzer*

Herrn Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet

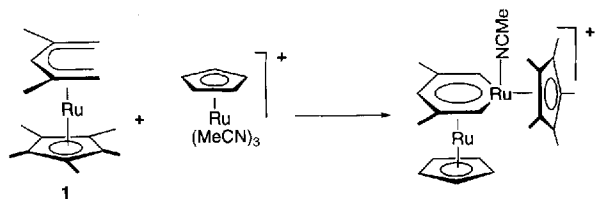
Die Chemie der Metallocene, die zur Zeit wieder eine wahre Renaissance erlebt^[1], kennt neben Komplexen mit carbocyclischen Liganden C_nH_n auch solche, in denen CH durch isovalenz-elektronische Bausteine ersetzt ist, also C₆H₆ → [C₅H₅BR]^{–[2]} oder C₆H₆ → C₅H₅P^[3]. Austausch aller CH-Einheiten führt zu reinen Heteroatomliganden wie P₆^[4]. Solche Liganden treten häufig auch als Brückenliganden in Tripel- und Mehrfachdek-

* Prof. Dr. A. Salzer, Dipl.-Chem. U. Bertling, Dr. U. Englert
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
D-52056 Aachen
Telefax: Int. + 241/804646

kerkomplexen auf, im Gegensatz zum ubiquitären Liganden der Metall- π -Komplexe, dem Cyclopentadienyl-Anion $C_5H_5^-$, für das dieser Bindungsmodus bisher nur in zwei Fällen gesichert ist^[5].

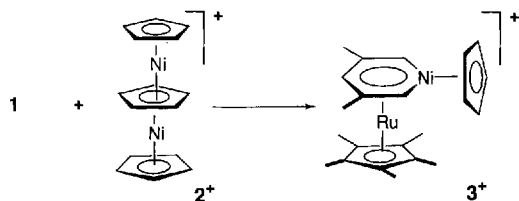
Die mit den zuvor erwähnten Elementheterocyclen isolobalen Metallacyclen fungieren nur in seltenen Fällen als π -Donor/ π -Acceptorliganden. Die bekanntesten Beispiele sind Metallacyclopentadiene („Metallole“), die als Neben- oder Zwischenprodukte der metallkatalysierten Alkinoligomerisierung entstehen können^[6]. Dieser Reaktionsweg läßt aber nur Metallacyclen mit einer geraden Zahl von C-Atomen zu^[7].

Erst in den letzten Jahren konnten ein- und zweikernige Metallabenzole hergestellt werden. So gelang es J. Blecke^[8], zweikernige Halbsandwichkomplexe aus einem Iridabenzol und einer $Mo(CO)_3$ -Einheit aufzubauen. Wir erhielten bei der Umsetzung des „halboffenen“ Metallocens **1** mit $[CpRu(MeCN)]^+$ einen Zweikernkomplex, in dem das $14e$ -Fragment $[(C_5Me_5)Ru(MeCN)]^+$ den Pentadienylliganden zum Ruthenabenzol ergänzt hatte^[9] (Schema 1). Einen weiteren Dirutheniumkomplex mit unsubstituiertem Metallabenzolring und Me_3Si -Liganden anstelle von MeCN haben Girolami et al. erst kürzlich auf einem anderen Wege synthetisiert^[10].



Schema 1.

Es ist uns nun gelungen, den ersten einfachen Metall- π -Komplex der Zusammensetzung $[(C_5R_5)_3M_2]^+$ zu synthetisieren, in dem ein Metallabenzol als 6e-Ligand eines reinen Sandwichmoleküls fungiert. Setzt man **1** mit dem Tripeldeckerkation **2+** als Quelle für das $14e$ -Fragment $[CpNi]^+$ um, so entsteht das Kation **3+** (Schema 2).



Schema 2.

Komplex **3+**, isoliert als Tetrafluoroborat-Salz, ist weitgehend luftstabil und löst sich unzersetzt mit kirschroter Farbe in polaren Lösungsmitteln wie Aceton; er kann sogar durch Chromatographie über Aluminiumoxid gereinigt werden. Die direkt ans Metall gebundenen CH-Einheiten des Nickelabenzolrings zeigen die für ungesättigte Metallacyclen typische Tieffeldverschiebung im 1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 9.7$ bzw. $\delta = 167.7$). Das Primärprodukt der Reaktion könnte ein Tripeldeckerkomplex mit einem zentralen Pentadienylliganden sein, der unter Einschlebung der $CpNi$ -Einheit in zwei terminale CH-Bindungen und reduktiver Eliminierung von Wasserstoff zum Endprodukt reagiert. Die Massenspektren von „halboffenen“ Metallocenen zeigen Fragmentierungsmuster, die auf den leichten Verlust von H_2 hindeuten^[2]. Auch der thermische Ring-

schluß von Pentadienylverbindungen zu Metallocenen unter Wasserstoffabspaltung ist bekannt^[12].

Einkristalle von **3-BF₄** ließen sich durch langsame Diffusion von Propionsäureanhydrid und Ether bei $-30^\circ C$ gewinnen. Die Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung^[13] bestätigt das Vorliegen eines Metallabenzol-Sandwichkomplexes (Abb. 1). Der

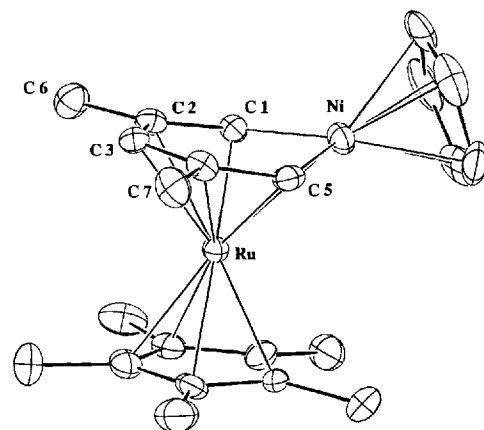
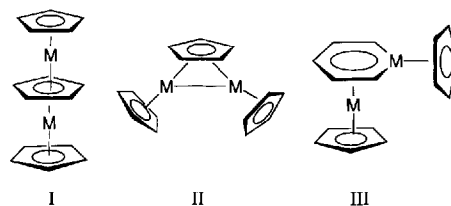


Abb. 1. Struktur von **3+** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1-C2 1.38(1), C2-C3 1.42(1), C3-C4 1.46(1), C4-C5 1.41(1), Ru-Ni 2.554(1), Ni-C1 1.867(9), Ni-C5 1.838(9).

C_5Me_5 -Ring und die Kohlenstoffatome der Nickelabenzoleinheit sind nahezu coplanar ($6 \pm 1^\circ$). Die Bindungslängen innerhalb des Pentadienylliganden sind weitgehend ausgeglichen und sprechen für ein hohes Maß an Delokalisation. Die Ni-C-Abstände im Nickelabenzolring sind sehr kurz (Ni-C1 1.867(9), Ni-C5 1.838(9) Å) und in Einklang mit hohen Ni=C-Bindungsanteilen ($Ni-C_{Alkyl} \approx 1.99$, $Ni-C_{Isonitriil} \approx 1.85$, $Ni-C_{Carbonyl} \approx 1.77$ Å^[14]). Der Winkel C-Ni-C beträgt $92.4(6)^\circ$ und ähnelt damit dem anderer Heterobenzole wie Arsabenzol (As-C 1.85 Å, C-As-C 97°)^[15]. Arsen und Nickel haben etwa den gleichen Atomradius. Das Nickelatom ist um lediglich 16.4° aus der Ebene der fünf Kohlenstoffatome „nach oben“ abgewinkelt, was wahrscheinlich durch eine schwache Ru-Ni-Wechselwirkung bedingt ist. Die Ru-Ni-Bindungslänge ist mit 2.55 Å bereits recht kurz. Der Winkel ist deutlich kleiner als bei dem in Schema 1 gezeigten Ruthenabenzolkomplex (27.2°), bei dem auch der Ru-Ru-Abstand (2.67 Å) entsprechend größer ist. Ein Metallabenzolkomplex mit zwei 3d-Metallen sollte also bei einem noch kürzeren M-M-Abstand auch vollständig planar sein können.

In der ersten Arbeit über die Verbindung $[Cp_3Ni_2]^+ 2^+$ hatten wir neben der später bewiesenen Tripeldeckerkonstruktion **I** auch die Strukturalternative **II** in Betracht gezogen (Schema 3)^[16], einen Komplex, der inzwischen in den verbrückten Verbindungen $[(\mu-C_5H_5)Cp_2M_2]^{n+}$ ($x = 6-8$) gefunden wurde^[17-19]. Cp als Brücke über einer Metall-Metall-Bindung wurde von H. Werner mit den Komplexen $[(\mu-Cp)Pd_2L_2]$ vorgestellt^[20]. Der hier beschriebene Metallabenzolkomplex entspricht Typ **III** und ist ein Beispiel für das dritte mögliche Strukturisomer der Zusammensetzung $[(C_5R_5)_3M_2]$.



Schema 3.

Die Frage nach der Aromatizität von Metallabenzolen ist von R. Hoffmann^[21] und J. Blecke^[8] diskutiert worden. Es zeigt sich deutlich, daß Metallabenzole in vielerlei Hinsicht vor allem Heteroarenen ähneln. Dazu gehören sowohl strukturelle Eigenheiten wie Ringplanarität und ausgeglichene Bindungsordnungen als auch die Ähnlichkeit in der Reaktivität, die hier zur Bildung bemerkenswert stabiler Metall- π -Komplexe vom Sandwichtyp befähigt. Da die Bindungsart des Nickelabenzolliganden in 3^+ analog zu der von Benzol in $[\text{CpRu}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ beschrieben werden kann, ist zu fragen, ob eine Ablösung und Übertragung dieses Liganden auf andere Komplexfragmente möglich ist. Auch Bis-(metallabenzol)komplexe oder sogar Tripeldeckerkomplexe mit zentralem Metallabenzolring sind denkbar.

Experimentelles

Synthese von **3-BF₄**: 1.17 g (3.5 mmol) **1** und 1.45 g (3.6 mmol) **2-BF₄** werden in 100 mL Nitromethan 12 h bei 60 °C gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter reduziertem Druck chromatographiert man den Rückstand über Al_2O_3 , Aktivitätsstufe III, mit Aceton als Laufmittel. Die rote Fraktion ergibt 0.9 g **3-BF₄** (48 % bezogen auf **1**). Eine weitere Reinigung ist durch Lösen in Propionsäureanhydrid und Ausfällen mit Diethylether möglich. ¹³C-NMR (125.7 MHz, CD_3NO_2 , 25 °C): $\delta = 167.7$ (C1), 103.8 (C2), 101.5 (C_5Me_5), 96.4 (C_5H_5), 91.9 (C3), 21.0 (Me), 11.0 (C_5Me_5); ¹H-NMR (500 MHz, CD_3NO_2 , 25 °C): $\delta = 9.7$ (d, ⁴J = 1.2 Hz, 2H; CH), 5.7 (t, ⁴J = 1.2 Hz, 1H; CH), 5.68 (s, 5H; Cp), 2.2 (s, 6H; Me), 1.9 (s, 15H; C_5Me_5).

Eingegangen am 24. November 1993 [Z 6509]

- [1] I. Okuda, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 41, 8.
- [2] G. E. Herberich, U. Englert, D. Pubanz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 458, 1.
- [3] C. Elschenbroich, M. Nowotny, B. Metz, W. Massa, J. Graulich, K. Biehler, W. Sauer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 547.
- [4] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 27, 351.
- [5] G. E. Herberich, U. Englert, F. Marken, P. Hofmann, *Organometallics* **1993**, 12, 4039.
- [6] W.-S. Lee, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 127, 93.
- [7] M. Green, P. A. Kale, R. J. Mercer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 375.
- [8] J. Blecke, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 271.
- [9] H. W. Bosch, H. U. Hund, D. Nietlispach, A. Salzer, *Organometallics* **1992**, 11, 2087.
- [10] W. Lin, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 284.
- [11] M. S. Kralik, A. L. Rheingold, R. D. Ernst, *Organometallics* **1987**, 6, 2612.
- [12] R. U. Kirss, A. Quazi, C. H. Lake, M. R. Churchill, *Organometallics* **1993**, 12, 4145.
- [13] Kristallstrukturanalyse von **3-BF₄**: ENRAF-Nonius CAD4; MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator; empirische Absorptionskorrektur (PSI [22]); Intensitätsdaten mit ω -Scan bei 258 K gesammelt. Dunkelrotes Stäbchen $0.1 \times 0.2 \times 0.5$ mm, orthorhombische Raumgruppe $Pbca$ (Nr. 61); $a = 15.792(5)$, $b = 14.339(4)$, $c = 19.578(4)$ Å, $V = 4433(2)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.618$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 15.60$ cm⁻¹, $F(000) = 2192$; 3475 Reflexe mit $3 < \theta < 24^\circ$, 2070 symmetrieunabhängige mit $I > 1.5 \sigma(I)$ in Strukturlösung und Verfeinerung [23] für 289 Parameter; Orientierungsfehlordnung des BF_4^- -Ions um eine lokale dreizählige Achse mit Splitpositionen für drei der vier Fluoratome; $R = 0.057$, $R_w = 0.053$, $w^{-1} = 1/\sigma^2(F_o)$; H-Atome in Strukturfaktorrechnung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58209 angefordert werden.
- [14] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Wilson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1.
- [15] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**, S. 162.
- [16] H. Werner, A. Salzer, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.* **1972**, 2, 249.
- [17] K. Jonas, G. Koepe, L. Schieferstein, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 620.
- [18] A. Salzer, T. Egolf, W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 1145.
- [19] J. Bieri, T. Egolf, W. von Philipsborn, U. Piantini, R. Prewé, U. Ruppli, A. Salzer, *Organometallics* **1986**, 5, 2413.
- [20] H. Werner, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 1.
- [21] D. L. Thorn, R. Hoffmann, *Nouv. J. Chem.* **1979**, 3, 39.
- [22] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, 24, 351.
- [23] B. A. Frenz, *The ENRAF-Nonius CAD4-SDP – a Real Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination*, in *Computing in Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthoff-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi), Delft University Press, **1978**; SDP PLUS, Version 1.1, **1984** und VAXSDP, Version 2.2, **1985**.

Ein neuer Sauerstoff-Tripodligand und erste p- und d-Element-Komplexe **

Ulrich Kölle*, Thomas Rütger, Nathalie Le Narvor, Ulli Englert und Wolfgang Kläui

Synthesen und Komplexbildungseigenschaften der Sauerstoff-Tripodliganden $[(\text{Cp}, \text{Cp}^*)(\text{Co}, \text{Rh})\{\text{PO}(\text{OR})_2\}_3]^-$ (Tp^1 ; $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) sind in den vergangenen Jahren ausführlich untersucht worden^[1, 2]. Mit s- und d-Metallen werden sowohl oktaedrische $[(\text{Tp}^1)_2\text{M}]$ als auch Halbsandwichkomplexe $[\text{Tp}^1\text{ML}_n]$ gebildet, wobei L auch metallorganische Liganden sein können. Als Trägermetall für die komplexierende Tris(phosphono)-Einheit konnten bislang jedoch nur Co^{III} , Rh^{III} und Ir^{III} eingesetzt werden, was einen monoanionischen Liganden liefert. Da die Ladung wesentlich zu den Komplexbildungseigenschaften der harten Tripodliganden beiträgt, war es wünschenswert, diese durch Verwendung eines Trägermetalls M^{II} zu erhöhen. Hierfür kommt einzig Ru (allenfalls noch Os) in Frage.

Die Synthese der Natriumsalze der neuen dianionischen Tripodliganden Tp^{II} , $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{II}}\{\text{PO}(\text{OR})_2\}_3]^{2-}$ (**1a**²⁻ (R = Et) und **1b**²⁻ (R = Me)), gelingt nach Schema 1 ausgehend von $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}_2\}_2]$ durch Umsetzung mit $\text{NaPO}(\text{OEt})_2$ in EtOH/THF, wobei der Alkohol als Reduktionsmittel dient. Das Salz $\text{Na}_2\text{-1a}$ wird aus der zur Trockne eingedampften Reaktionsmischung mit Pentan extrahiert. Das Methoxoderivat $\text{H}_2\text{-1b}$ ist durch Umsetzung mit Methanol oder aus dem Methoxid $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{OMe})\}_2]$ durch Reaktion mit dem Phosphonsäureester $\text{HPO}(\text{OMe})_2$ in Ether zugänglich. Durch NaH wird $\text{H}_2\text{-1b}$ deprotoniert, Alkoholat führt zu einem Gleichgewicht zwischen $\text{H}_2\text{-1b}$ und **1b**²⁻, wobei der zweite pK_s -Wert von $\text{H}_2\text{-1b}$ dem von MeOH ähnlich sein dürfte.

Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint das Cp^* -Signal von z.B. $\text{H}_2\text{-1b}$ durch Kopplung mit den Phosphoratomen als Quartett ($\delta = 1.87$, ⁴J_{H,P} = 2.2 Hz), das Signal der POMe-Gruppen ist ein virtuelles Quartett ($\delta = 3.55$, vq, ³J_{H,P} = 11.2 Hz). $\text{Na}_2\text{-1a}$ in Benzol gibt nur drei breite Signale für die drei Protonensorten, was auf eine unsymmetrische Koordination, vermutlich in einem Oligomer^[3], hinweist. In CD_3OD werden die Signale wegen teilweiser Protonierung des Salzes gemittelt; das Spektrum ist dem der Säure ähnlich. Bei $\text{H}_2\text{-1b}$ werden in CD_3OD die OCH_3 - langsam gegen OCD_3 -Gruppen ausgetauscht. Werden die Phosphonsäureester $\text{HPO}(\text{OEt})_2$ oder $\text{HPO}(\text{OiPr})_2$ mit $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{OMe})\}_2]$ umgesetzt und in Gegenwart von MeOH aufgearbeitet, so findet man nur $\text{H}_2\text{-1b}$. Die leichte nucleophile Verdrängung der OR-Reste dürfte auch der Grund für die spontane Zersetzung von $\text{H}_2\text{-1}$ in Wasser und Acetonitril sein. Durch diese Verdrängung sind aber auch Komplexe mit verschiedenen OR-Gruppen leicht zugänglich. Die Tp^1 -Verbindungen sind hingegen recht robust.

Unter geeigneten Bedingungen lassen sich Metalle, Nichtmetalle oder entsprechende Fragmente L_nM mit Tp^{II} komplexieren (Schema 1). Mit PhBCl_2 entsteht aus **1**²⁻ oder $\text{H}_2\text{-1}$ (am

[*] Prof. Dr. U. Kölle, T. Rütger, N. Le Narvor^[+], U. Englert
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888-288

Prof. Dr. W. Kläui
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf

[+] Permanente Adresse: Laboratoire de Chimie des Organométalliques
Université de Rennes I
Campus de Beaulieu, F-35042 Rennes (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Fa. Johnson Matthey, Reading, Großbritannien, danken wir für eine Leihgabe von RuCl_3 .