

## Preliminary communication

### Dicyclooctatetraen-Hafnium und Derivate

H.-J. KABLITZ, R. KALLWEIT und G. WILKE

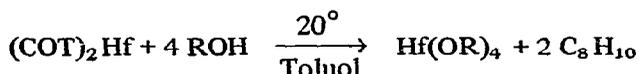
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, 433 Mülheim-Ruhr (Deutschland)

(Eingegangen den 21. September 1972)

In Fortführung der Untersuchungen<sup>1-3</sup> über Cyclooctatetraen-Metallkomplexe haben wir Cyclooctatetraen-Hafnium-Komplexe dargestellt und charakterisiert. Dabei stellte sich heraus, dass es nicht (wie im Falle von Ti<sup>2</sup> und Zr<sup>3</sup>) gelingt, ein (COT)<sub>2</sub>Hf (I) (COT = Cyclooctatetraen) durch Umsetzung von Hf(OR)<sub>4</sub> mit Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in Gegenwart von COT zu gewinnen. Offenbar werden die Alkoxolatgruppen nicht vollständig abgelöst.

I lässt sich jedoch nach der zweiten, von uns bei anderen Metallen bereits beschriebenen Methode<sup>2</sup> erhalten. Bei der Umsetzung von Hafniumtetrachlorid mit Dinatrium-cyclooctatetraen in Xylol (60 h bei 120°) entsteht I in Form von dunkelroten Nadeln, die durch Benzolextraktion in reiner Form isolierbar sind (70–80 %). Das Massenspektrum (Varian MAT CH5) von I zeigt bei einer Verdampfungstemperatur von 200° den Molekülpeak 388 (C<sub>16</sub>H<sub>16</sub> <sup>180</sup>Hf) und die für COT-Metallkomplexe typischen Bruchstückmassen 362 (M–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 310 (M–C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 284 (M–COT) und 104 (COT). I ist in Aliphaten unlöslich und in Aromaten sehr schwer löslich. Fügt man jedoch einer Suspension von I in Toluol drei Äquivalente (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlH zu, so geht I wie das (COT)<sub>2</sub>Zr<sup>3</sup> unter Bildung eines Adduktes in Lösung. Dies liefert bei 90° ein gut aufgelöstes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit folgenden Signalen: τ 4.20 (Singulett, H<sub>COT</sub>), 8.70 (Triplett, H<sub>CH<sub>3</sub></sub>), 9.84 (Quartett, H<sub>CH<sub>2</sub></sub>). Das Signal der Al–H-Gruppe liegt vermutlich unter dem Triplett der CH<sub>3</sub>-Gruppe. Bei Temperaturerniedrigung tritt Signalverbreiterung ein.

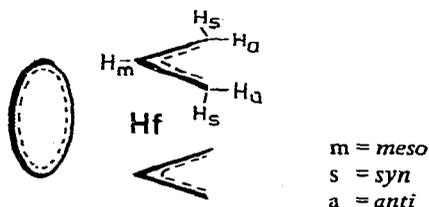
Mit überschüssigem Alkohol entstehen aus I glatt Hafniumtetraalkoholat, 1,3,5-Cyclooctatrien und 1,3,6-Cyclooctatrien (1,3,5–COTr/1,3,6–COTr = 1/5; 72 % Ausbeute); dies entspricht der Reaktion zweier Dianionen mit den Protonen des Alkohols:



Mit 2 Äquivalenten HCl-Gas lässt sich aus I in THF selektiv ein Achtring als 1,3,5-COTr bzw. 1,3,6-COTr abspalten, wobei gelbes COT<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>·THF (II) entsteht (ca. 80 %). II ver-

liert im Hochvakuum bei  $70^\circ$  das THF, und es bleibt quantitativ  $\text{COT}(\text{HfCl}_2)$  (III) zurück. Das Massenspektrum von III zeigt die Massen  $m/e$  354 ( $\text{C}_8\text{H}_8$   $^{35}\text{Cl}_2$   $^{180}\text{Hf}$ ), 328 ( $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2$ ), 319 ( $\text{M}-\text{Cl}$ ), 250 ( $\text{M}-\text{COT}$ ) und 104 ( $\text{COT}$ ).

III lässt sich mit Allylgrignard in Äther (3 Tage,  $-35^\circ$ ) in ein gelbes  $\text{COT}(\text{Hf}(\text{C}_3\text{H}_5)_2)$  (IV) überführen (60%), das in Äther mässig und in Toluol gut löslich ist. Das 60-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von IV ist temperaturunabhängig und weist 3 Signalgruppen, und zwar bei  $20^\circ$   $\tau$  3.83 (Quartett,  $\text{H}_m$ ), 3.94 (Singulett,  $\text{H}_{\text{COT}}$ ), 7.64 (Dublett,  $\text{H}_{\text{sa}}$ ) und bei  $-80^\circ\text{C}$   $\tau$  3.80 (Quartett,  $\text{H}_m$ ), 4.10 (Singulett,  $\text{H}_{\text{COT}}$ ), 7.58 (Dublett,  $\text{H}_{\text{sa}}$ ) auf, d.h. die Allylgruppen gehören zum dynamischen Typ (Lösungsmittel Toluol- $d_8$ ).



Wie beim  $\text{COT}(\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)_2)^3$  führt Temperaturniedrigung auch in diesem Fall nicht zur Ausbildung des  $\pi$ -Allyltyps. Dieser Befund war zu erwarten, denn  $\text{Hf}(\text{C}_3\text{H}_5)_4^4$  liefert selbst bei  $-72^\circ$  nur das Spektrum von dynamischen Allylgruppen, während  $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)_4^5$  bei dieser Temperatur bereits  $\pi$ -Allylgruppen zeigt. Unter gewissem Vorbehalt kann man daraus schliessen, dass bei den Hafniumderivaten die Aktivierungsenergien für die Übergänge  $\pi$ -Allyl/dynam. Allyl niedriger sind als bei den Zirkonderivaten.

IV reagiert mit Alkohol spontan zu den beiden Cyclooctatrienen, Propen und Hafniumtetraalkoholat. Die Werte der Elementaranalysen von I, II, III und IV stimmen mit den berechneten überein.

## LITERATUR

- 1 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 2 H. Breil und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 942.
- 3 H.-J. Kablitz und G. Wilke, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 4 J.K. Becconsall, B.E. Job und S. O'Brien, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 423.
- 5 G. Wilke et al., *Angew. Chem.*, 78 (1966) 157; E. Steinrücke, *Dissertation Aachen 1966*.

*J. Organometal. Chem.*, 44 (1972)