

Journal of Organometallic Chemistry, 194 (1980) 317–324
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG UND MOLEKÜLSTRUKTUR EINER NEUARTIGEN σ -ALKYL/ π -OXOALLYL-TANTAL-VERBINDUNG

ERNST GUGGOLZ, MANFRED L. ZIEGLER,

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 D-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)*

HELMUT BIRSACK und WOLFGANG A. HERRMANN *

*Institut für Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D-8400
 Regensburg 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 1. Februar 1980)

Summary

The novel tantalum compound $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}[\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}_2$ has been synthesized by reductive high-pressure carbonylation of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4$ and subsequent treatment of the reactive intermediate with mesityl oxide. The σ -alkyl/ π -oxoallyl coordination of the oxo ligand has been established by means of X-ray diffraction methods.

Zusammenfassung

Die neuartige Tantal-Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}[\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}_2$ wurde durch reduktive Hochdruckcarbonylierung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4$ und nachfolgende Umsetzung des reaktiven Zwischenkomplexes mit Mesityloxyd dargestellt. Die σ -Alkyl/ π -Oxoalkyl-Koordination des Oxo-Liganden ist durch eine Röntgenstrukturanalyse dokumentiert.

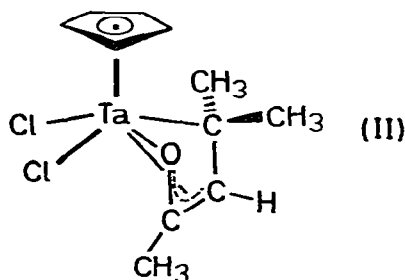
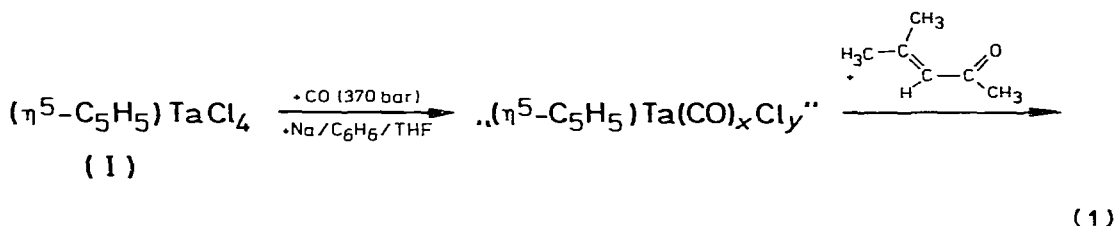
Die reduktive Hochdruckcarbonylierung der auf einfache Weise und in grossen Mengen darstellbaren Cyclopentadienyl-Niob-Verbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbCl}_2$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NbCl}_4$ hat sich als ergiebige Methode zur Synthese des bisher nur schwer zugänglichen Halbsandwich-Komplexes Tetracarbonyl- $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{niob}$ im 5–35 g-Massstab erwiesen [1,2]. Beim Versuch, dieses Verfahren für die Darstellung der homologen Tantal-Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{CO})_4$ zu nutzen, zeigte der Stammkomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4$ (I) unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen eine vom Niob-System [1–3] völlig abweichende Chemie. Wir berichten deshalb jetzt über die Synthese und Mole-

külstruktur einer neuartigen Tantal-Verbindung, die wir im Zusammenhang mit unseren Versuchen zur Hochdruckcarbonylierung von Cyclopentadienyl-Tantal-Komplexen aufgefunden haben.

A. Präparative Ergebnisse

Ist $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ noch in Ausbeuten bis 94% aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NbCl}_4$ zugänglich [2], so bildet sich $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{CO})_4$ aus I unter den Bedingungen einer reduzierenden Druckcarbonylierung zu maximal 7% (360 bar CO, 80–170°C, Na/Cu/Al, THF/Benzol). Daneben tritt als Ergebnis einer Cyclopentadienyl-Übertragung der Carbonyl-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{CO})\text{Cl}$ auf, der unter modifizierten Reaktionsbedingungen zu 28% entsteht.

Als Hauptprodukt wird ein carbonylhaltiger, in Substanz nicht isolierbarer Tantal-Komplex der vermutlichen Zusammensetzung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{CO})_x\text{Cl}_y$ gebildet ($\nu(\text{CO})$ [THF]: 2010st-sst, 1939sst, 1908sst cm^{-1}), der sich durch eine hohe Reaktivität gegenüber α,β -ungesättigten Ketonen auszeichnet und auf diesem Wege in Derivate definierter Stöchiometrie überführbar ist: So ergibt die Umsetzung mit Mesityloxid (2-Methyl-2-penten-4-on) bei Raumtemperatur nach Gleichung 1 unter Carbonyl-Substitution den im kristallinen Zustand längere



Zeit luftstabilen Tantal-Komplex II, der elementaranalytisch und anhand seiner IR-, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren sowie der niedrig- und hochaufgelösten Massenspektren charakterisiert ist (Tab. 1 und 2). Da die Konstitution der auf überraschend einfache Weise entstandenen Komplexverbindung spektroskopisch nicht geklärt werden konnte, führten wir eine Kristallstrukturanalyse durch (Fig. 1, Tab. 3 und 4).

Wie die bevorzugte Bildung chlorhaltiger Produkte beweist, lässt sich $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4$ (I) im Gegensatz zur homologen Niob-Verbindung nur in untergeordnetem Masse zur Ta^{I} -Stufe reduzieren und eignet sich somit nicht zur rationellen Synthese des Halbsandwich-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{CO})_4$. Auffälligerweise tritt unter den Produkten der in Tetrahydrofuran durchgeführten Druckcarbonylierung von I als Ergebnis einer Cyclopentadienyl-Übertragung

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER TANTAL-VERBINDUNG II

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; int. TMS; $+33^\circ\text{C}$; Varian T60-A): (C_5H_5) 3.47 [s, 5 H], $\tau(\text{CH})$ 4.17 [s, 1 H], $\tau(\text{C}(1)\text{H}_3)$ 8.19 [s, 3 H], $\tau(\text{C}(5)\text{H}_3)$ und $\tau(\text{C}(6)\text{H}_3)$ 7.45 [s, 3 H] bzw. 7.68 [s, 3 H] (Signalzuordnung durch Spektrenvergleich mit Mesityloxid).

$\{^1\text{H}\}^{-13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; int. TMS; $+33^\circ\text{C}$; Bruker WH-90): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 115.65; $\delta(\text{CH})$ 112.06; $\delta(\text{CH}_3)$ 17.35, 28.37, 32.66; $\delta(\text{TaC}(4))$ 152.77; $\delta(\text{C}(2))$ 84.08 (Signalzuordnung durch off-resonance-Teilentskopplung).

IR (ausgewählte Banden; KBr; cm^{-1} ; Beckman 4240; Datenkoppler 4060-A); 1541m ($\nu(\text{CO})$); 3122m, 3110(Sch), 3004s-m, 2966s-m, 2935s-m, 2874m ($\nu(\text{CH})$); 1435m-st, 1089m-st, 866st, 846sst (C_5H_5 -Normalschwingungen).

Massenspektrum (Varian MAT CH5; 70 eV, 300 μA , T_Q 120 $^\circ\text{C}$, T_E 90 $^\circ\text{C}$): M^+ (m/e 414 bzgl. ^{35}Cl , ^{181}Ta ; rel. Int. 58%), $\text{CpTaCl}_2(\text{OH})^+$ (333; 48), CpTaCl_2^+ (316; 100), $\text{OpTa}(\text{Cl})\text{O}^+$ (297; 18), $\text{C}_3\text{H}_3\text{TaCl}_2^+$ (290; 15), C_6H_{10} (82; 100), C_5H_7^+ (67; >100).

TABELLE 2

AUSZUG AUS DEM HOCHAUFGELOSTEN MASSENSPEKTRUM VON II ^a

m/e	gef.	ber.	$\Delta m/M$	(ppm)	Summenformel
414	413.99715	413.99802	-0.87	(2.1)	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}^{35}\text{Cl}_2\text{O}^{181}\text{Ta}$
333	332.92741	332.92760	-0.18	(0.5)	$\text{C}_5\text{H}_6^{35}\text{Cl}_2\text{O}^{181}\text{Ta}$
316	315.92489	315.92486	+0.03	(0.9)	$\text{C}_5\text{H}_5^{35}\text{Cl}^{181}\text{Ta}$
82	82.07853	82.07825	+0.28	(3.4)	C_6H_{10}
67	67.05465	67.05477	-0.12	(1.7)	C_5H_7

^a Varian MAT 311-A.

die Bis(cyclopentadienyl)-Verbindung ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Ta(CO)Cl (III) in immerhin 28% Ausbeute auf, die auch durch Reduktion des schwerer zugänglichen ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂TaCl₂ mit Natrium in CO-Atmosphäre entsteht [4]. Wegen der Schwerflüchtigkeit sowie der schlechten Löslichkeit des als “($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)TaCl_x(CO)_y” formulierten Primärprodukts (s.o.) gelang dessen eindeutige Charakterisierung nicht; es enthält als Hauptkomponente möglicherweise solvat-stabilisiertes ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)TaCl₂(CO)₂, das von Schrock et al. als Produkt der Normaldruckcarbonylierung von ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Cl₂TaCH₂CH₂CH₂CH₂ angenommen wird, aber auch dort noch nicht analytisch und spektroskopisch einwandfrei gesichert ist [5,15] *. Da die Bildung von II bei Durchführung der Druck-Carbonylierung in Benzol anstelle von Benzol/Tetrahydrofuran ausbleibt, scheint der Sauerstoffligand eine entscheidende, wahrscheinlich produktstabilisierende Funktion zu erfüllen.

B. Molekülstruktur von Dichloro(η^5 -cyclopentadienyl)[{(2-oxo-4-methylpenten(3)) (C², C³, C⁴, O)]tantal (II)

Der Tantal-Komplex II kristallisiert aus Diethylether (-20°C) monoklin in der Raumgruppe $C_{2h}^5\text{-}P2_1/c$ mit a 824.41(194) pm, b = 1483.39(67) pm, c 1362.98(312) pm und β 130.02(11) $^\circ$; Z = 4; $d_{\text{röntg.}}$ 2.15 g cm⁻³. Es wurden 2737 unabhängige von Null verschiedene Reflexe im Bereich $61.99^\circ \geq 2\theta \geq$

TABELLE 3
AUSGEWÄHLTE STRUKTURPARAMETER DER TANTAL-VERBINDUNG II

Bindungslängen (pm)		Winkel (°)	
Ta—Cl(1)	238.8(3)	Cl(1)—Ta—Cl(2)	84.18(16)
Ta—Cl(2)	244.0(6)	Cl(1)—Ta—O	143.70(26)
Ta—O	200.5(6)	Cl(2)—Ta—C(4)	138.45(37)
Ta—C(2)	239.0(12)	Cl(2)—Ta—O	87.05(35)
Ta—C(3)	242.0(13)	Cl(1)—Ta—C(4)	86.84(32)
Ta—C(4)	226.2(15)	Ta—O—C(2)	87.96(56)
Ta—C(7)	239.6(19)	C(4)—C(3)—C(2)	117.7(12)
Ta—C(8)	240.0(13)	O—C(2)—C(3)	116.3(13)
Ta—C(9)	241.1(14)	O—C(2)—C(1)	117.5(11)
Ta—C(10)	243.8(14)	C(8)—C(7)—C(11)	108.8(17)
Ta—C(11)	242.0(23)	C(9)—C(8)—C(7)	110.0(15)
C(3)—C(2)	135.8(16)	C(10)—C(9)—C(8)	106.6(20)
C(2)—O	138.0(16)	C(11)—C(10)—C(9)	109.0(13)
C(2)—C(1)	153.4(25)	C(10)—C(11)—C(7)	105.5(20)
C(7)—C(8)	137.9(35)	Ta—C(4)—C(5)	122.1(10)
C(8)—C(9)	141.7(20)	Ta—C(4)—C(3)	77.4(9)
C(9)—C(10)	140.2(29)	Ta—C(4)—C(6)	114.9(8)
C(10)—C(11)	145.1(35)	C(5)—C(4)—C(3)	113.3(11)
C(11)—C(7)	142.7(19)	C(5)—C(4)—C(6)	110.1(15)
C(5)—C(4)	155.0(14)	C(3)—C(4)—C(6)	115.6(10)
C(4)—C(3)	149.0(21)		
C(4)—C(6)	154.7(26)		

4.77° mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens) aufgenommen und in der üblichen Weise korrigiert. $R_{\text{isotrop}} = 0.089$, $R_{\text{anisotrop}} = 0.042$. Ausgewählte Bindungsparameter finden sich in Tab. 3, die Lageparameter in Tab. 4*.

Wie Fig. 1 und Tab. 3 zeigen, besitzt II ein nur wenig verzerrtes quadratisch-pyramidales Strukturgerüst, wenn nur der an der Spitze dieses Koordinationspolyeders befindliche, zentrisch gebundene, praktisch planare Cyclopentadienyl-Ring, die Chlor-Liganden sowie die beiden endständig koordinierten Atome des Oxoliganden [C(4) bzw. O] betrachtet werden. Wegen der *cis*-Positionen der beiden Cl-Liganden müsste II hiernach dem von Brunner et al. beschriebenen chiralen Verbindungstyp $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{L}-\text{L}')(\text{L}'')_2$ [6] zugerechnet werden, dessen Metallzentrum ein Asymmetriezentrum repräsentiert. Wie die Bindungsparameter des im Gegensatz zu dem von uns synthetisierten und strukturell aufgeklärten planaren Fünfring-Cobaltacyclus $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}[\text{O}=\text{C}(\text{OEt})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})=\text{C}=\text{O}](\text{CO})$ [10,11] zeigen, weisen neben der ursprünglich erwarteten Metallkoordination der Ligandatome C(4) und O auch die übrigen Gerüst-Kohlenstoffatome C(2) und C(3) kurze Abstände zum Tantal-Atom auf (Tab. 3).

Obwohl nur verhältnismässig wenig Vergleichsdaten über Organotantal-Verbindungen bekannt sind, ist die Strukturchemie des Oxo-Liganden in II eindeutig in zwei Anteile auftrennbar:

1. Der Ta—C(4)-Abstand (226.2 pm) fällt in den Bereich der authentischen Ta—C(*sp*³)-Distanzen, die für $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{=CH}_2)(\text{CH}_3)$ zu 224.6(12) pm [7]

* Vollständige Listen der Strukturparameter sowie der thermischen Parameter stehen auf Wunsch zur Verfügung (M.L.Z.).

TABELLE 4

LAGEPARAMETER ($\text{Ta} \times 10^5$; $\text{Cl, C, O} \times 10^4$) IN BRUCHTEILEN DER ZELLKONSTANTEN ^a

	x/a	x/b	x/c
Ta	62885(7)	19185(3)	18564(4)
Cl(1)	3838(6)	1518(3)	-0358(3)
Cl(2)	8885(6)	1895(4)	1541(4)
C(1)	0057(23)	0063(12)	3394(17)
C(2)	8176(19)	0593(9)	3079(12)
C(3)	6110(18)	0342(8)	2237(12)
C(4)	4532(17)	0924(7)	2132(12)
C(5)	2205(19)	0649(9)	1021(14)
C(6)	4879(23)	1048(10)	3382(13)
C(7)	6437(24)	3073(10)	3142(15)
C(8)	7475(25)	3408(9)	2734(15)
C(9)	6036(25)	3503(10)	1383(13)
C(10)	4037(25)	3254(9)	0964(16)
C(11)	4252(26)	2957(9)	2057(18)
O	8583(11)	1437(4)	3621(7)

^a Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte(n) Ziffer(n).

und für $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}[\text{=CH}(\text{C}_6\text{H}_5)][\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)]$ zu 230(1) pm gefunden wurden [8], und ist noch signifikant länger als die kürzesten bisher gemessenen Ta—C- (sp^3)-Abstände (durchschnittlich 223 pm in $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3(\equiv\text{C-CMe}_3)[\text{Li}(\text{dmp})]$ [9a] bzw. im Tantalacyclus $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_2(\text{C}_4\text{H}_8)$ [9b]). Hiermit im Einklang ist C(4) aufgrund der betreffenden Bindungswinkel verzerrt tetraedrisch konfiguriert und unter zusätzlicher Berücksichtigung des auffallend langen C(4)—C(3)-Abstands (149.0(21) pm) zweifelsfrei als ein im wesent-

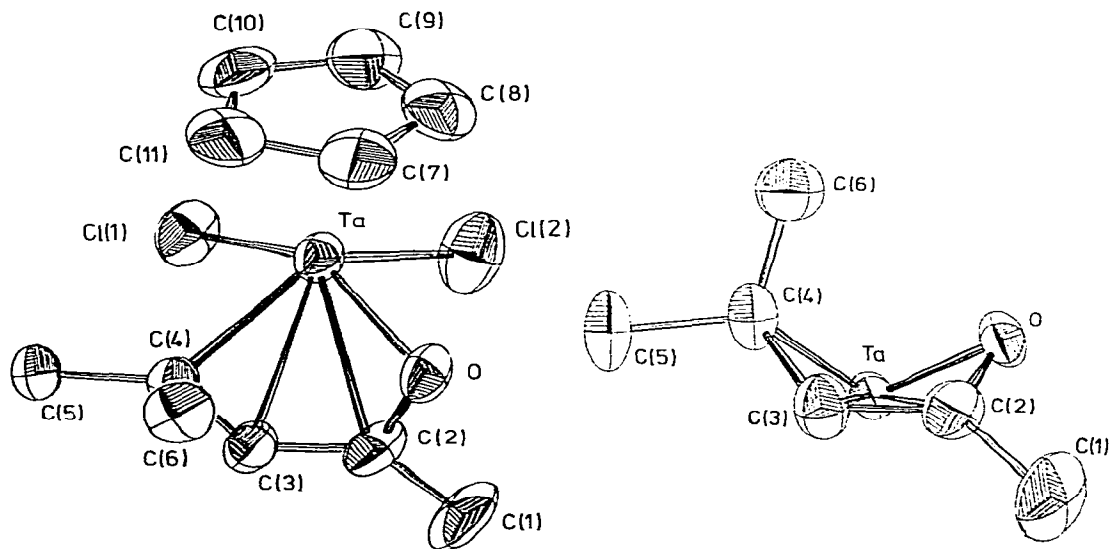


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von Dichloro(η^5 -cyclopentadienyl)[2-oxo-4-methylpenten-3]tantal(II) (links). Die Detaildarstellung rechts zeigt den Oxoallyltantal-Baustein. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

lichen sp^3 -hybridisiertes, metallgebundenes Kohlenstoffatom ausgewiesen (vgl. $d[\text{C}(4)-\text{C}(6)]$ 154.7(26) pm). Die Ta–C(sp^2)-Abstände in den Carben-Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{=CH}_2)(\text{CH}_3)$ (202.6(10) pm [7] sowie $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}[\text{C}(\text{H})\text{CMe}_3]\text{Cl}$ (203.0(6) pm [9c]) sind demgegenüber erheblich kürzer als die für II gefundene Ta–C(4)-Bindungslänge (Tab. 3).

2. Gegenüber der C(3)–C(4)-Bindung, die den Oxo-Liganden in zwei komplexchemisch unterschiedliche Struktureinheiten trennt, sind die Abstände C(2)–C(3) sowie C(2)–O stark verkürzt (135.8(16) bzw. 138.0(16) pm); beide Bindungen weisen also einen erheblichen Zweifachbindungscharakter auf, der sich IR-spektroskopisch anhand einer $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 1541 cm^{-1} [KBr] ausweist (Tab. 1). Auch durch die kurzen Abstände der drei zueinander benachbarten Ligandatome C(3), C(2) und O zum Metallzentrum ist die π -allyl-artige Koordination dieses Strukturelements belegt, was eine alternativ denkbare Formulierung von II als Tantalacyclus zwingend ausschliesst. Aus den Bindungswinkeln folgt ferner, dass das Fünfring-System Ta, C(4), C(3), C(2), O nicht planar sondern um den C(4)...O-Vektor nach unten geknickt ist (Ta, C(3), C(2)). Die Atome C(4), C(3), C(2) und O liegen zwar in einer Ebene (maximale Abweichung 4 pm), die Ebenen Ta, C(4), O sowie C(4), C(3), C(2), O bilden jedoch einen Diederwinkel von 77.1° . Auch C(1) und das am C(3) gebundene H-Atom liegen annähernd in der C(4), C(3), C(2), O-Ebene; hier beträgt die maximale Abweichung jedoch schon 18 pm (H) bzw. 16 pm (O). In der wannenartigen Anordnung des Fünfring-Systems bilden die Ebenen Ta, C(4), C(3) bzw. Ta, O, C(2) einen Winkel von 86.2° .

Experimenteller Teil

Für die Darstellung der Tantal-Verbindung II sowie deren Vorstufen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4$ (I) [12,13] bzw. $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ [13] gelten sinngemäss die Vorbemerkungen zum Experimentellen Teil von Ref. 2. Die Hochdruckcarbonylierung von I wurde in senkrechtstehenden 500 ml-Rührautoklaven aus CrNiMo-Stahl durchgeführt (Fa. Ernst Haage, Mülheim/Ruhr), die mit stopfbuchslosen, wassergekühlten Permanentmagnet-Rührwerken ausgerüstet waren (Mischkreisel-Rührkopf, max. 2000 Upm). Die Elementaranalysen wurden im Institut für Chemie der Universität Regensburg und in den Mikroanalytischen Laboratorien, vorm. A. Bernhardt, Gummersbach/Elbach, durchgeführt.

Dichloro(η^5 -cyclopentadienyl)[{(2-oxo-4-methylpenten(3))} (C², C³, C⁴, O)]-tantal (II):

In einem trockenen 0.5 l-Rührautoklaven wird unter Argon-Atmosphäre eine Suspension von 3–4 g (0.13–0.17 gatom) feinem Natrium-Sand, ca. 1 g Kupfer-Pulver (Korngrösse ca. 0.04 mm; Riedel de Haen) und ca. 1 g Aluminium-Staub in einem Gemisch aus 100 ml Tetrahydrofuran und 150 ml Benzol vorgelegt und dann mit 14.4 g (37.1 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4$ (I) versetzt. Das Drucksystem wird sodann dicht verschlossen, mit 100 bar CO gespült und anschliessend mit einem Anfangsdruck von 370 bar CO belastet (≈ 5300 p.s.i.; Sättigungskaltdruck). Unter kräftigem Rühren (ca. 1000 Upm) steigert man die Reaktionstemperatur innerhalb von 2–3 h auf $70\text{--}80^\circ\text{C}$ (Innentemperatur) und lässt unter diesen Bedingungen (max. Betriebsdruck 430 bar) noch 60–70 h rühren. Nach

dem Abkühlen des Autoklaven auf Raumtemperatur (ca. 8 h, Enddruck ca. 340 bar/25°C) brennt man unverbrauchtes Reaktionsgas vorsichtig ab und überführt den dunkelbraunen Autoklaveninhalt (Suspension!) im Argon-Gegenstrom in einen 500 ml-Kolben. Die Suspension filtriert man über eine mit trockener Filterwatte belegte D3-Fritte*, setzt dem Filtrat 20 ml Mesityloxid (Merck, z. Synth.) zu und engt anschliessend im Wasserstrahlvakuum ein. Hierbei erhält man ein rotbraunes, violettstichiges, öliges Rohprodukt, das über eine wassergekühlte, mit Kieselgel/n-Pentan gefüllte Säule (SiO₂ 0.063–0.200 mm; Akt. II–III; 20 × 3.5 cm) filtriert wird. Dabei wird das Rohprodukt als benzolische Lösung aufgetragen; mit Benzol eluiert man das unter den Bedingungen dieser Reaktion in geringen Mengen entstandene ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ta(CO)₄ (<3%; orangefarbene, rasch wandernde Zone). Mit ca. 250 ml Aceton eluiert man anschliessend den Tantal-Komplex II in einer violetten Zone. Es empfiehlt sich, das Produkt II vor der abschliessenden Kristallisation aus Diethylether/Methylenchlorid (30/1; –35/–78°C) erneut an Kieselgel 60 (Akt. I; Säule 50 × 1.6 cm) mit Diethylether als Laufmittel zu chromatographieren. Die bei der Kristallisation anfallenden tiefvioletten, metallisch glänzenden rautenförmigen Kristalle sind nach dem Waschen mit n-Pentan sowie kurzzeitiger Trocknung im Hochvakuum analysenrein. II sintert in der abgeschmolzenen Kapillare ab 80°C und zersetzt sich schlagartig bei 131°C. Luft- und hydrolysestabile Kristalle. Unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, mässig löslich in Diethylether, gut bis sehr gut löslich in Methylenchlorid, Tetrahydrofuran und Aceton; die violetten Lösungen sind kurzzeitig an Luft stabil, zersetzen sich aber bei längerer Einwirkung von Luftsauerstoff allmählich. Ausb. 3.7 g (24%, bez. auf I). Gef.: C, 31.64; H, 3.61; Cl, 17.08; Ta, 43.44. C₁₁H₁₅Cl₂OTa (415.09) ber.: C, 31.83; H, 3.64; Cl, 17.08; Ta, 43.59%. Molmasse 414 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform)

Wird die Hochdruckcarbonylierung von ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)TaCl₄ (I) in Tetrahydrofuran unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen (s.o.) ohne nachfolgenden Zusatz von Mesityloxid zum Rohprodukt durchgeführt, so lässt sich durch Säulen-chromatographie ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Ta(CO)Cl (III) gewinnen. Hierzu wird der beim Einengen des filtrierten Autoklaveninhalts erhaltene Rückstand an Kieselgel (0.063–0.200 mm; Akt. II–III; 20 × 3.5 cm; +15°C) chromatographiert, wobei man zuerst 840 mg (6.3%) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ta(CO)₄ mit Benzol in einer orangefarbenen, rasch wandernden Zone abtrennt. Mit Aceton als Elutionsmittel folgt die olivgrüne Zone von ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Ta(CO)Cl (III), das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum aus Aceton/Diethylether oder Aceton/Methylenchlorid (–35°C) umkristallisiert wird. Ausb. 3.9 g (28%). Olivfarbene bis braunschwarze Kristalle, die in polaren organischen Solventien gut löslich sind. Langsame Zers. ab ca. 130°C. IR ($\nu(\text{CO})$; cm⁻¹): 1911sst [CH₂Cl₂]; 1905st-sst, 1885sst [KBr]. [¹H]-¹³C-NMR (int. TMS; +40°C; 0.9 M in CD₂Cl₂ mit 0.07 M Cr(acac)₃): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 93.93, $\delta(\text{CO})$ 246.62. ¹H-NMR(Aceton-d₆, int. TMS; +33°C): $\tau(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.57 (Singulett). Gef. C, 35.32; H, 2.73; Cl, 9.55; Ta, 48.24. C₁₁H₁₀ClOTa (374.60) ber.: C, 35.27; H, 2.69; Cl, 9.46; Ta, 48.30%. Molmasse 374 (bzgl. ³⁵Cl; massenspektrometrisch).

($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ta(CO)₄ wurde elementaranalytisch (C, H) und anhand seiner ¹H-

* Vorsicht beim Reinigen der Fritte, da der Filtrerrückstand noch Natrium-Staub enthält!

NMR-, IR- und Massenspektren charakterisiert, die mit den Daten einer authentischen Probe [14] übereinstimmten. Höhere Ausbeuten als 7% liessen sich für $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{CO})_3$, auch durch Optimierungsversuche nicht erzielen (Temperaturbereich 50–180°C; Lösungsmittel: Benzol, Benzol/THF, THF, Dioxan, Toluol; Druckbereich: 270–480 bar CO; Reduktionsmittel: Zn, Zn/Cu, Devarda-Legierung, Zn/Na/Al/Cu; Reaktionszeiten: 8–150 h). II bildet sich nicht bei der Umsetzung von I mit Na/Cu/Al (s.o.) in Abwesenheit von Kohlenmonoxid unter sonst gleichen Bedingungen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit durch Sach- und Personalmittel. Herr Dr. K.K. Mayer und Herr E. Fischer seien für die Aufnahme der niedrig- und hochaufgelösten Massenspektren, Herr Dr. Th. Burgemeister für die Aufnahme der Kernresonanzspektren herzlich bedankt.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann und H. Biersack, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 3942.
- 2 W.A. Herrmann und H. Biersack, *J. Organometal. Chem.*, **191** (1980) 397.
- 3 W.A. Herrmann, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer und H. Biersack, *Angew. Chem.*, **91** (1979) 1026; *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.*, **18** (1979) 960.
- 4 A.H. Klazinga und J.H. Teuben, *J. Organometal. Chem.*, **165** (1979) 31.
- 5 S.J. McLain, C.D. Wood und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 3519.
- 6 (a) I. Bernal, S.J. LaPlaca, J. Korp, H. Brunner und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 382; (b) Übersicht: H. Brunner, *Top. Curr. Chem.*, **56** (1975) 67.
- 7 L.J. Guggenberger und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 6578.
- 8 R.R. Schrock, L.W. Messerle, C.D. Wood und L.J. Guggenberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3793.
- 9 (a) L.J. Guggenberger und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 2935; (b) M.R. Churchill und W.J. Youngs, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 6462; (c) M.R. Churchill, F.J. Hollander und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 647; M.R. Churchill und F.J. Hollander, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 1957.
- 10 M.L. Ziegler, K. Weidenhammer und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 557; *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.*, **16** (1977) 555.
- 11 W.A. Herrmann, I. Steffl, M.L. Ziegler und K. Weidenhammer, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 1731.
- 12 M.L.H. Green, persönliche Mitteilung; vgl. M.J. Bunker, A. DeCian und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 59.
- 13 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, *Metallorganische Komplexverbindungen*, in G. Brauer (Herausgeber), *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*. 3. Auflage, Band 3, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, im Erscheinen.
- 14 R.P.M. Werner, A.H. Filbey und S.A. Manastyrskiy, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 298; K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und A.A. Pasynskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1969) 2238; vgl. *Bull. Acad. Sci. USSR, Ser. Chem.*, (1969) 2087, *Chem. Abstr.*, **72** (1970) 31967.
- 15 *Anmerkung bei der Korrektur* (17.4.1980): Soeben wurde über die Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Ta}(\text{CO})_3\text{Cl}_2$ aus cpTaCl_4 und CO/Al/HgCl_2 in THF berichtet; Ausb. <10% (A.M. Cardoso, R.J.H. Clark und S. Moorhouse, *J. Organometal. Chem.*, **186** (1980) 237).