

Journal of Organometallic Chemistry, 364 (1989) 133–147
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09479

Carbonylierung von Metallocenyliden $\text{Cp}_2\text{M}(\text{R})(\equiv\text{CHPh}_3)$ des Zirconiums und Hafniums

Gerhard Erker *, Uwe Korek,

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

Rüger Schlund und Carl Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 29. August 1988)

Abstract

The metallocene ylide $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ph})(\equiv\text{CHPh}_3)$ (**1a**) reacts with carbon monoxide (ambient temperature, 40 bar) by insertion into the $\text{Zr}\equiv\text{C}$ (ylide) bond to give $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ph})[\eta^2\text{-C}(\text{CHPh}_3)=\text{O}]$ (**3a**). The “O-inside” orientation of the η^2 -acyl ligand of **3a** has been revealed by X-ray diffraction. Complex **3a** crystallizes in space group $P2_12_12_1$ with cell parameters a 11.111(2), b 15.353(3), c 17.428(2) Å, $Z = 4$. Carbonylation of $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5)(\equiv\text{CHPh}_3)$ ($\text{M} = \text{Zr}$, **1b**; Hf , **1c**) analogously yields the metal-containing stabilized ylides $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5)[\eta^2\text{-C}(\text{CHPh}_3)=\text{O}]$ (**3b** and **3c**). X-ray crystal structure analysis of the hafnium complex **3c**: space group $P2_1/n$, a 10.521(1), b 15.431(2), c 16.863(1) Å, β 94.28(1)°, $Z = 4$.

Zusammenfassung

Das Metallocenylid $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ph})(\equiv\text{CHPh}_3)$ (**1a**) reagiert mit Kohlenmonoxid (Raumtemperatur, 40 bar) unter Insertion in die $\text{Zr}\equiv\text{C}$ (ylid)-Bindung. Man erhält das Produkt $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ph})[\eta^2\text{-C}(\text{CHPh}_3)=\text{O}]$ (**3a**). Nach der Röntgenstrukturanalyse liegt der η^2 -Acylligand von **3a** in “O-innen” Orientierung vor. Die Verbindung **3a** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit den Zellkonstanten a 11.111(2), b 15.353(3), c 17.428(2) Å, $Z = 4$. Carbonylierung von $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5)(\equiv\text{CHPh}_3)$ ($\text{M} = \text{Zr}$, **1b**; Hf , **1c**) liefert analog die metallhaltigen stabilisierten Ylide $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5)[\eta^2\text{-C}(\text{CHPh}_3)=\text{O}]$ (**3b** und **3c**). Röntgenstrukturanalyse der Hafniumverbindung **3c**: Raumgruppe $P2_1/n$, a 10.521(1), b 15.431(2), c 16.863(1) Å, β 94.28(1)°, $Z = 4$.

Einleitung

Die Metallocenylide $\text{Cp}_2\text{M}(\text{R})(=\text{CHPPh}_3)$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) zeichnen sich durch eine sehr kurze $\text{M}=\text{C}(\text{ylid})$ -Bindung mit partiellem Metall-Kohlenstoff Doppelbindungscharakter aus [1]. Die Zirconium- und Hafniumverbindungen gehen verschiedene Reaktionen ein, in deren Verlauf eine Spaltung dieser vermutlich starken Bindung stattfindet. So reagiert z.B. $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ph})(=\text{CHPPh}_3)$ (**1a**) als eine Kohlenstoffbase mit enolisierbaren Ketonen. Die Reaktion mit Acetophenon führt bei 80°C zu $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ph})(-\text{O}-\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2)$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$. Unter den Reaktionsbedingungen unterliegt das freigesetzte Ylid Methylentriphenylphosphoran einer raschen nachfolgenden Wittig-Olefinierung mit PhCOCH_3 zu 1-Methylstyrol [2]. Einige Metallocenylide **1** reagieren rasch und sehr selektiv mit Isonitrilen. Mit $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ph})(=\text{CHPPh}_3)$ (**1a**) reagiert Benzylisonitril unter Insertion in die $\text{Zr}-\text{C}(\text{ylid})$ Bindung. Eine direkte Beteiligung der $\text{Zr}-\text{Ph}$ σ -Bindung an dieser Reaktion konnte nicht festgestellt werden. Man erhält den (η^2 -Iminoacyl)zirconocen-Komplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ph})[\text{-C}(\text{CHPPh}_3)=\text{NCH}_2\text{Ph}]$ (**2a**) mit "N-innen"-Anordnung (Röntgenstrukturanalyse). Ganz analog reagieren auch die Metallocenylide $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)(=\text{CHPPh}_3)$ (**1b**) und $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{C}_2\text{H}_5)(=\text{CHPPh}_3)$ (**1c**). Benzylisonitril reagiert mit der $\text{M}=\text{CHPPh}_3$ Einheit. Insertion von CNCH_2Ph in die benachbarte $\text{M}-\text{C}$ σ -Bindung wird nicht beobachtet [3].

Das Metallocenylid $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})(=\text{CHPPh}_3)$ (**1d**) reagiert mit Kohlenmonoxid zu $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})(-\text{CO}-\text{CHPPh}_3)$ (**3d**) [1a]. Da Isonitril- und CO-Insertionen manchmal bemerkenswert unterschiedlich verlaufen [4], stellte sich die Frage nach der Selektivität bei der Reaktion der "bifunktionellen" Metallocenylide $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ph})(=\text{CHPPh}_3)$ (**1a**), $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)(=\text{CHPPh}_3)$ (**1b**) und $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{C}_2\text{H}_5)(=\text{CHPPh}_3)$ (**1c**) mit Kohlenmonoxid.

Carbonylierungsreaktionen

Bei einem Kohlenmonoxid-Druck von 30–40 bar reagieren die Metallocenylide **1a**, **1b** und **1c** in Toluol glatt im Laufe von ca. 1 h bei Raumtemperatur. Es wird jeweils nur ein Moläquivalent CO aufgenommen. Ausgehend von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ph})(=\text{CHPPh}_3)$ (**1a**) wird das CO-Insertionsprodukt **3a** kristallin in 83%iger Ausbeute isoliert.

In Benzol- d_6 Lösung zeigt **3a** sowohl im ^1H als auch ^{13}C NMR Spektrum je ein Cp-Singulett (δ 5.72/106.1, $^1J(\text{CH})$ 172 Hz). Die Ylid-CH Einheit zeigt im ^1H NMR Spektrum ein Signal bei δ 4.87 ($^2J(\text{PH})$ 35 Hz), im ^{13}C NMR bei δ 57.6 ($^1J(\text{CH})$ 175, $^1J(\text{PC})$ 65 Hz). Die Resonanz des neu eingeführten Carbonylkohlenstoffs erscheint bei δ 248.3. Die beobachteten Kopplungen $^2J(\text{CH})$ 4 und $^2J(\text{CP})$ 18 Hz zeigen an, daß die Verknüpfung des CO-Moleküls mit dem Kohlenstoffatom des Ylidliganden von **1a** erfolgt ist. Im Rahmen der Genauigkeit der NMR-Messungen erfolgte ausschließlich die Insertion des Kohlenmonoxids in die $\text{Zr}=\text{CHPPh}_3$ -Einheit des Ausgangsmaterials.

Die spektroskopischen Daten der $[\text{Zr}]\text{COCHPPh}_3$ -Einheit des Produkts sind wie erwartet erheblich verschieden von denen des Ausgangsmaterials $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ph})\text{CHPPh}_3$ (**1a**) [CH : δ 5.65 (^1H -NMR); 106.2 (^{13}C); $^1J(\text{PC})$ 28, $^1J(\text{CH})$ 117, $^2J(\text{PH})$ 12 Hz]. Aber auch zum Isonitril-Insertionsprodukt **2a** zeigen sich erhebliche Unterschiede

[Cp₂Zr(Ph)NC(R)CHPPh₃]; δ 4.47 (¹H-NMR); 48.3 (¹³C); ¹J(PC) 138, ¹J(CH) 150, ²J(PH) 27 Hz].

Ein Vergleich mit den ¹H und ¹³C NMR Daten typischer metallfreier stabilisierter Ylide zeigt die Zugehörigkeit der Zirconiumverbindung **3a** zu dieser Substanzklasse. Wegen recht großer Werte für ¹J(CH) und ²J(PH) sowie einer kleinen ¹J(PC) Kopplungskonstante nimmt **3a** jedoch sicherlich eine Position am Rande des Strukturspektrums stabilisierter Phosphorylide ein [typische Vergleichssubstanzen sind Ph₃P=CHCOCH₃: C(1) δ 51.3, C(2) 190.5, ¹J(PC) 108, ²J(PC) 2.4 Hz; Ph₃P=CHCOPh: C(1) δ 50.4, H(1) 4.43, C(2) 184.9, ¹J(PC) 111.7, ²J(PC) 3.0, ²J(PH) 24.5 Hz; PhMe₂P=CHCOCH₃: C(1) δ 52.2, C(2) 191.1, ¹J(CH) 163, ¹J(PC) 108 Hz; Ph₂MeP=CHCOCH₃: C(1) δ 51.2, C(2) 190.2, ¹J(CH) 164.5, ¹J(PC) 108.5 Hz; Ph₃P=CHCOOCH₃: C(1) δ 29.8, C(2) 172.0, ¹J(PC) 127, ²J(PC) 12.7, ²J(PH) 22 Hz] [5].

Die Carbonylierung der Metallocenylide **1b** und **1c** verläuft analog. Es werden die metallhaltigen stabilisierten Ylide **3b** und **3c** mit sehr ähnlichen spektroskopischen Eigenschaften isoliert (Tabelle 1). Auffallend im Vergleich mit den metallfreien Yliden Ph₃P=CHCOR sind bei den Verbindungen **3a**, **3b** und **3c** die ¹³C-NMR Resonanzen der Acylkohlenstoffatome bei sehr tiefem Feld (z.B. δ 248.3 **3a**, 258.5 **3c**) Zusätzlich erscheint die ν (C=O)-Schwingungsbande bei diesen Komplexen zu kleineren Wellenzahlen verschoben. In Kenntnis der besonderen Bindungsverhältnisse in gewinkelten Metallocenen der Übergangsmetalle der linken Seite des Periodensystems [6] läßt dies die Bildung von (η^2 -Acyl)metallocen-Komplexen Cp₂M(R)[-C(CHPh₃)=O] vermuten [7]. Da ein sicherer Nachweis dieses Strukturtyps aus spektroskopischen Daten in Lösung allein nicht erfolgen kann und bei Vorliegen des (η^2 -Acyl)MCp₂R-Strukturelements die stereochemische Zuordnung des vorliegenden geometrischen Isomers erfolgen muß [8], wurden von zwei der erhaltenen Carbonylierungsprodukte, der Zirconiumverbindung **3a** und dem Hafniumkomplex **3c** Kristallstrukturanalysen angefertigt.

Tabelle 1

Vergleich spektroskopischer Daten der Metallocen-Ylid-Verbindungen Cp₂M(R)(=CHPh₃) (**1**), Cp₂M(R)[-C(CHPh₃)=NCH₂Ph] (**2**) und Cp₂M(R)[-C(CHPh₃)=O] (**3**) [M(R) = Zr(Ph) **a**, Zr(Et) **b**, Hf(Et) **c**] ^a

Verb.	Lit.	R ₃ P=C(H)-					-(R)C=O			
		δ (H)	δ (C)	¹ J(CH)	² J(PH)	¹ J(CH)	δ (C=O)	² J(CH)	¹ J(PC)	ν (C=O)
1a	[1c]	5.65	106.2	117	12	28				
1b	[1c]	4.85	93.5	117	13	28				
1c	[1c]	3.72	91.6	120	15	33				
2a	[3]	4.47	48.3	150	27	138	209.5 ^c	10	42	1479 ^c
2b	[3]	4.44	47.4	151	30	138	208.1 ^c		42	1495 ^c
2c	[3]	4.56	47.4	150	29	137	213.5 ^c	7	44	1489 ^c
3a	^b	4.87	57.6	175	35	65	248.3	4	18	1561
3b	^b	4.82	56.9	175	36	63	250.0		13	1560
3c	^b	4.97	57.6	175	36	63	258.5	4	15	1558

^a NMR in Benzol-d₆, Kopplungskonstanten in Hz, IR: ν (C=O) in cm⁻¹. ^b Diese Arbeit. ^c δ (C=NR); ν (C=NR).

Röntgenstrukturanalyse

Zwei Cyclopentadienylgruppen, ein Acyl- und ein Phenylligand sind in einer pseudotetraedrischen Koordinationsgeometrie an das Zirconiumatom des Komplexes **3a** gebunden. Die Metalloceneinheit ist durch einen Winkel $\theta = 128.4^\circ$ zwischen den Normalen der Cp-Ebenen gekennzeichnet. Das *ipso*-Kohlenstoffatom der σ -gebundenen Phenylgruppe liegt in der Hauptebene der Cp_2Zr -Einheit. Die Zr–C(3) σ -Bindung [2.366(5) Å] ist verhältnismäßig lang. Der benachbarte Acylligand ist sowohl über den Acyl-Kohlenstoff als auch den Acyl-Sauerstoff an das Zentralmetall gebunden [$d(Zr-C(1))$ 2.192(4), $d(Zr-O)$ 2.192(3) Å]. Das Acylsauerstoffatom liegt in der Hauptebene des gewinkelten Metallocens [0.19 Å außerhalb der besten gerechneten Ebene durch die Atome Zr, P, C(1), C(2)] in zentraler Position zwischen den σ -Bindungen des Zirconiums zu C(1) und C(3). Dadurch ist der Winkel C(1),Zr,C(3) ($114.2(2)^\circ$) erheblich aufgeweitet. Es handelt

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) von **3a**

Zr–O	2.192(3)
Zr–C(1)	2.192(4)
Zr–C(3)	2.366(5)
Zr–C(9)	2.548(8)
Zr–C(10)	2.498(7)
Zr–C(11)	2.517(8)
Zr–C(12)	2.525(7)
Zr–C(13)	2.521(9)
Zr–C(14)	2.511(6)
Zr–C(15)	2.541(6)
Zr–C(16)	2.543(6)
Zr–C(17)	2.516(9)
Zr–C(18)	2.524(7)
P–C(2)	1.749(4)
P–C(19)	1.807(4)
P–C(25)	1.811(4)
P–C(31)	1.802(4)
O–C(1)	1.302(5)
C(1)–C(2)	1.380(6)
C(3)–Zr–C(1)	114.2(2)
C(3)–Zr–O	79.7(1)
C(1)–Zr–O	34.5(1)
C(31)–P–C(25)	106.2(2)
C(31)–P–C(19)	108.8(2)
C(31)–P–C(2)	113.8(2)
C(25)–P–C(19)	107.3(2)
C(25)–P–C(2)	112.9(2)
C(19)–P–C(2)	107.6(2)
C(1)–O–Zr	72.7(2)
C(2)–C(1)–O	124.9(4)
C(2)–C(1)–Zr	162.2(3)
O–C(1)–Zr	72.8(2)
C(1)–C(2)–P	125.1(3)

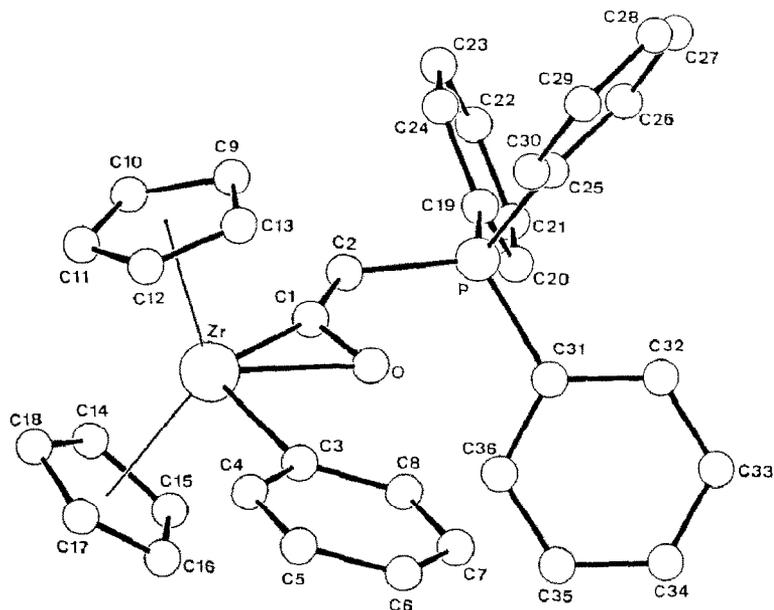


Fig. 1. Molekülgeometrie von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ph})[-\text{C}(\text{CHPh}_3)=\text{O}]$ (**3a**) im Kristall.

sich bei **3a** um einen (η^2 -Acyl)zirconocen-Komplex mit η^2 -O-innen Konfiguration [$d(\text{C}(1)-\text{O})$ 1.302(5) Å].

Die $-\text{HC}=\text{PPh}_3$ -Einheit findet sich mit dem Acyl-Kohlenstoffatom C(1) verbunden [$d(\text{C}(1)-\text{C}(2))$ 1.380(6) Å]. Die O,C(1),C(2),P-Gruppierung ist nahezu planar und cisoid angeordnet [Winkel C(2),C(1),O 124.9(4)°; C(1),C(2),P 125.1(3)°; Torsionswinkel: -4.4°]. Die P-C(2) Bindung [1.749(4) Å] ist kürzer als die drei

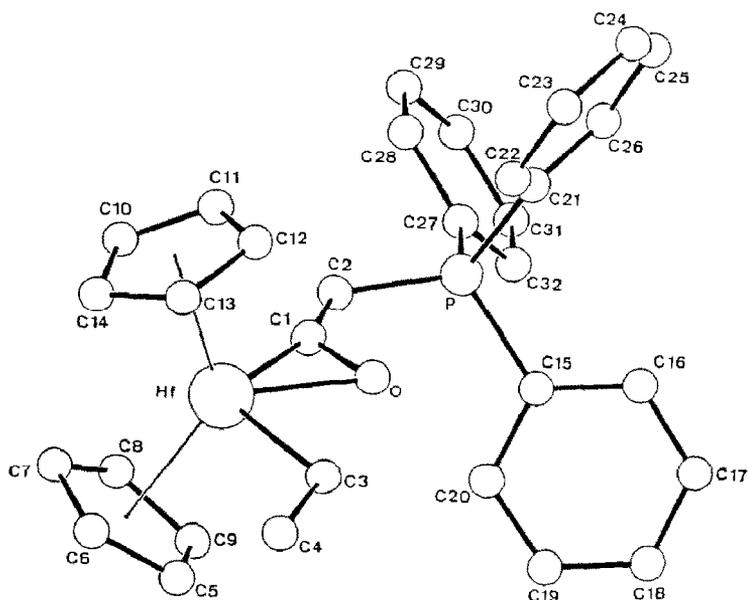


Fig. 2. Molekülgeometrie von $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{Et})[-\text{C}(\text{CHPh}_3)=\text{O}]$ (**3c**) im Kristall.

Tabelle 3

Atomkoordinaten für **3a**

Atom	x	y	z
Zr	0.0338(1)	0.8215(1)	0.7512(1)
P	0.3841(1)	0.6368(1)	0.6891(1)
O	0.2212(2)	0.7804(2)	0.7661(2)
C(1)	0.1715(4)	0.7265(3)	0.7179(2)
C(2)	0.2301(3)	0.6588(3)	0.6818(2)
C(3)	0.0993(5)	0.9248(3)	0.8427(2)
C(4)	0.0270(5)	0.9960(3)	0.8644(3)
C(5)	0.0618(5)	1.0578(3)	0.9179(3)
C(6)	0.1723(6)	1.0515(3)	0.9523(3)
C(7)	0.2457(5)	0.9830(4)	0.9337(3)
C(8)	0.2092(4)	0.9223(3)	0.8791(3)
C(9)	0.0976(8)	0.8740(8)	0.6186(5)
C(10)	-0.018(1)	0.8388(4)	0.6126(4)
C(11)	-0.0896(6)	0.8934(7)	0.6481(5)
C(12)	-0.030(1)	0.9569(4)	0.6800(3)
C(13)	0.0858(9)	0.9458(6)	0.6628(5)
C(14)	-0.1014(7)	0.6924(4)	0.7708(3)
C(15)	-0.0293(5)	0.6936(3)	0.8345(4)
C(16)	-0.0586(8)	0.7664(5)	0.8755(3)
C(17)	-0.1462(8)	0.8103(4)	0.8382(6)
C(18)	-0.1759(6)	0.7645(6)	0.7751(5)
C(19)	0.4122(4)	0.5349(2)	0.6404(2)
C(20)	0.4478(4)	0.4606(3)	0.6795(3)
C(21)	0.4635(6)	0.3823(3)	0.6399(3)
C(22)	0.4448(5)	0.3785(3)	0.5627(3)
C(23)	0.4107(5)	0.4517(4)	0.5227(3)
C(24)	0.3930(4)	0.5306(3)	0.5611(3)
C(25)	0.4766(4)	0.7189(3)	0.6435(2)
C(26)	0.5790(4)	0.6986(3)	0.6018(3)
C(27)	0.6456(5)	0.7633(4)	0.5666(3)
C(28)	0.6108(5)	0.8488(4)	0.5742(3)
C(29)	0.5101(5)	0.8711(3)	0.6160(3)
C(30)	0.4438(4)	0.8064(3)	0.6508(3)
C(31)	0.4371(4)	0.6281(3)	0.7865(2)
C(32)	0.5625(4)	0.6297(3)	0.8013(3)
C(33)	0.6034(5)	0.6225(3)	0.8762(3)
C(34)	0.5249(6)	0.6131(3)	0.9360(3)
C(35)	0.4018(5)	0.6113(4)	0.9220(3)
C(36)	0.3583(4)	0.6179(3)	0.8468(3)

P–C(Phenyl) Bindungslängen [$d(\text{P}-\text{C}(19))$ 1.807(4), $d(\text{P}-\text{C}(25))$ 1.811(4); $d(\text{P}-\text{C}(31))$ 1.802(4) Å].

Bei der Hafniumverbindung **3c** ist an die gewinkelte Metalloceneinheit [$\theta = 127.3^\circ$] eine Ethylgruppe gebunden [$d(\text{Hf}-\text{C}(3))$ 2.309(5) Å]. Die noch verfügbaren Koordinationsstellen an der "offenen" Seite der Cp_2M -Einheit werden durch die η^2 -Acyl-Gruppierung besetzt [$d(\text{Hf}-\text{C}(1))$ 2.199(4), $d(\text{Hf}-\text{O})$ 2.185(3), $d(\text{C}(1)-\text{O})$ 1.305(5) Å]. Es findet sich wieder die vorteilhafte O-innen-Anordnung. Der C(1),Hf,C(3) Winkel [112.2(2)°] ist im Vergleich zu vielen tetrakoordinierten Cp_2ML_2 Verbindungen (M = Ti, Zr, Hf) [9] deutlich aufgeweitet. Das

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **3c**

Hf–O	2.185(3)
Hf–C(1)	2.199(4)
Hf–C(3)	2.309(5)
Hf–C(5)	2.521(6)
Hf–C(6)	2.495(6)
Hf–C(7)	2.495(6)
Hf–C(8)	2.496(6)
Hf–C(9)	2.517(8)
Hf–C(10)	2.487(5)
Hf–C(11)	2.531(5)
Hf–C(12)	2.519(8)
Hf–C(13)	2.515(6)
Hf–C(14)	2.507(7)
P–C(2)	1.737(4)
P–C(15)	1.814(4)
P–C(21)	1.819(4)
P–C(27)	1.808(4)
O–C(1)	1.305(5)
C(1)–C(2)	1.376(6)
C(3)–C(4)	1.540(7)
C(3)–Hf–C(1)	112.2(2)
C(3)–Hf–O	77.7(1)
C(1)–Hf–O	34.6(1)
C(27)–P–C(21)	105.3(2)
C(27)–P–C(15)	108.0(2)
C(27)–P–C(2)	108.4(2)
C(21)–P–C(15)	106.8(2)
C(21)–P–C(2)	114.2(2)
C(15)–P–C(2)	113.7(2)
C(1)–O–Hf	73.3(2)
C(2)–C(1)–O	124.7(4)
C(2)–C(1)–Hf	163.2(3)
O–C(1)–Hf	72.1(2)
C(1)–C(2)–P	123.4(3)
C(4)–C(3)–Hf	122.4(3)

O,C(1),C(2),P-Gerüst [$d(\text{C}(1)\text{--C}(2))$ 1.376(6), $d(\text{C}(2)\text{--P})$ 1.737(4) Å] ist bezüglich der Kohlenstoff–Kohlenstoff Bindung Z-konfiguriert und nur geringfügig verdreht [Winkel O,C(1),C(2): 124.7(4)°; C(1),C(2),P: 123.4(3)°; Torsionswinkel O,C(1),C(2),P: –4.0°; Hf,C(1),C(2),P: 171.6°]. Die Abweichung des Acyl-Sauerstoffatoms von der gerechneten besten Ebene durch die Atome Hf,C(1),C(2),P beträgt 0.15 Å.

Die Verbindungen **3a** und **3c** sind strukturell sehr ähnlich. Wie häufig beobachtet, ist die Bindung des Metalls zum σ -Liganden beim Hafnium kürzer als beim Zirkonium [10]. Dieser Unterschied kann bei der (η^2 -Acyl)metall-Einheit nicht mehr festgestellt werden. Die Bindungsparameter des M–C(R)=O Bausteins sind bei **3a** und **3c** nahezu identisch (siehe Tabelle 6). Geringfügige Unterschiede bestehen bei **3a** und **3c** im Kristall bezüglich der Anordnung der Cp-Ringe zueinander [Hf: gestaffelt; Zr: nahezu ekliptisch, vergl. Fig. 3].

Tabelle 5

Atomkoordinaten für **3c**

Atom	x	y	z
Hf	0.1872(1)	0.2126(1)	0.2582(1)
P	-0.1534(1)	0.4237(1)	0.1952(1)
O	-0.0036(3)	0.2658(2)	0.2669(2)
C(1)	0.0569(4)	0.3198(3)	0.2237(2)
C(2)	0.0049(4)	0.3941(3)	0.1899(3)
C(3)	0.0985(4)	0.1153(3)	0.3421(3)
C(4)	0.1748(5)	0.0397(3)	0.3816(3)
C(5)	0.3062(6)	0.2392(4)	0.3913(3)
C(6)	0.3926(5)	0.2064(4)	0.3420(4)
C(7)	0.4105(5)	0.2662(5)	0.2820(4)
C(8)	0.3352(7)	0.3351(4)	0.2945(5)
C(9)	0.2699(6)	0.3196(5)	0.3623(5)
C(10)	0.2538(5)	0.1956(3)	0.1206(3)
C(11)	0.1277(5)	0.1875(4)	0.1118(3)
C(12)	0.0968(8)	0.1145(5)	0.1488(4)
C(13)	0.205(1)	0.0738(4)	0.1819(4)
C(14)	0.3052(7)	0.1252(5)	0.1621(4)
C(15)	-0.2021(4)	0.4299(2)	0.2960(2)
C(16)	-0.3295(4)	0.4225(3)	0.3113(2)
C(17)	-0.3647(5)	0.4298(3)	0.3885(3)
C(18)	-0.2761(5)	0.4442(3)	0.4496(3)
C(19)	-0.1495(6)	0.4500(3)	0.4354(3)
C(20)	-0.1107(4)	0.4427(3)	0.3583(3)
C(21)	-0.2667(4)	0.3528(3)	0.1404(2)
C(22)	-0.2408(5)	0.2649(3)	0.1357(3)
C(23)	-0.3258(6)	0.2126(3)	0.0910(3)
C(24)	-0.4337(5)	0.2454(4)	0.0516(3)
C(25)	-0.4597(4)	0.3327(4)	0.0567(3)
C(26)	-0.3769(4)	0.3866(3)	0.1011(3)
C(27)	-0.1767(3)	0.5292(2)	0.1500(2)
C(28)	-0.1435(4)	0.5394(3)	0.0715(2)
C(29)	-0.1616(5)	0.6186(3)	0.0339(2)
C(30)	-0.2114(4)	0.6873(3)	0.0738(3)
C(31)	-0.2450(4)	0.6777(3)	0.1505(3)
C(32)	-0.2272(4)	0.5985(3)	0.1884(2)

Zum Vergleich geeignete Strukturdaten von (η^2 -Acyl)hafnocen-Verbindungen liegen unseres Wissens nicht vor. Die Verbindung **3c** scheint der erste durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisierte (η^2 -Acyl)hafnocen-Komplex zu sein. (η^2 -Acyl)zirconocen-Komplexe zeigen im allgemeinen eine deutlich größere C–O Bindungslänge als analoge dreigliedrige Metallacyclen z.B. des Titans, Thoriums, Molybdäns oder Wolframs. Unter den (η^2 -Acyl)zirconocenen üblicher Zusammensetzung zeichnet sich $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ph})[-\text{C}(\text{CHPh}_3)=\text{O}]$ (**3a**) durch eine deutlich längere Acyl-Kohlenstoff-Sauerstoff Bindung aus. Längere C=O Bindungen treten erst beim anionischen (η^2 -Keten)ZrCp₂ Komplex **11** oder dem Metallaioxiran-Baustein der zweikernigen Zirconocen-Verbindung **13** auf (Tabelle 6).

Die Ursache der Aufweitung der Acyl–C=O Bindung bei **3a** könnte die konjugative Wechselwirkung mit der Ylidgruppierung $-\text{CH}=\text{PPh}_3$ sein. Typische Beispiele stabilisierter organischer Ylide $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{R}')=\text{O}$ zeigen Bindungslängen zwischen

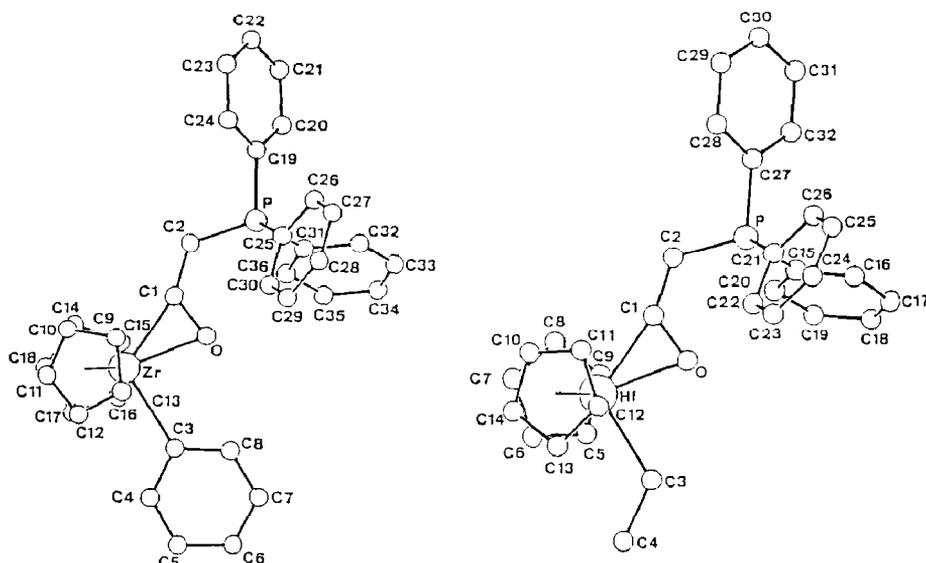


Fig. 3. Gegenüberstellung einander äquivalenter Projektionen der Molekülgeometrie von **3a** und **3c**.

ca. 1.22 und 1.30 Å für die C=O, ca. 1.35 und 1.41 Å für die C–C und ca. 1.71 und 1.74 Å für die P=C-Bindung (Tab. 7). Die Werte 1.302(5)[C=O], 1.380(6)[C–C] und 1.749(4) Å [P=C] ordnen der $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{C}[\text{Zr}]=\text{O}$ -Einheit in **3a** eine Position am Rande dieser Beispiele zu. Es ist im Vergleich zu den rein organischen stabilisierten Yliden beim metallorganischen stabilisierten Ylid **3a** eine stärkere Tendenz zu einer lang, kurz, lang-Bindungslängen-Sequenz der PCCO-Einheit festzustellen, die durch eine verstärkte Beteiligung der polaren Grenzstruktur **3** (**B**) beschrieben werden kann (siehe Schema 3). Auch bei anderen organometall-substituierten Yliden kann dieser Effekt beobachtet werden (vergl. Tab. 7).

Tabelle 6

Vergleich von Strukturparametern ausgewählter (η^2 -Acyl)metall-Komplexe ^a $\text{L}_n\text{M}(\text{O}=\text{CR})$

Verb.	M	Bindungslängen (Å)			-winkel (°)			Lit.
		M–C	M–O	C–O	M,C,O	M,O,C	O,M,C	
3a	Zr	2.192(4)	2.192(3)	1.302(5)	72.8(2)	72.7(2)	34.5(1)	^b
3c	Hf	2.199(4)	2.185(3)	1.305(5)	72.1(2)	73.3(2)	34.6(1)	^b
6	Zr	2.197(6)	2.290(4)	1.211(8)	78.6(4)		31.2(2)	[11]
7	Zr	2.183(2)	2.248(1)	1.244(3)	76.55(13)	70.88(12)	32.56(7)	[12]
13	Zr	2.231(9)	2.278(7)	1.330(16)	74.8(5)		34.3(4)	[13]
11	Zr	2.196(8)	2.181(5)	1.339(9)	71.6(4)	72.8(4)	36.6(2)	[14]
4	Ti	2.15(2)	2.220(9)	1.15(2)	78.1(9)	71.4(8)	30.5(5)	[15]
5	Ti	2.07(2)	2.194(14)	1.18(2)	79.7(6)	68.3(7)	32.0(4)	[16]
8	Th	2.44(2)	2.37(2)	1.18(3)	73(1)			[17]
9	Mo	2.065(11)	2.228(9)	1.250(13)	80.36(70)	66.06(65)		[18]
10	W	1.999(8)	2.167(6)	1.246(9)	80.2(5)		34.5(3)	[19]

^a Strukturformeln siehe Schemata 1 und 2. ^b Diese Arbeit.

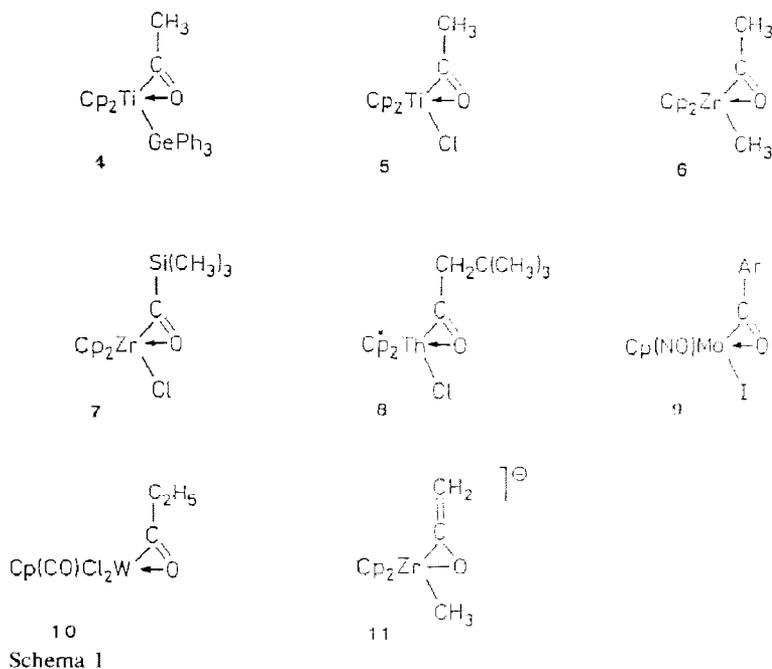
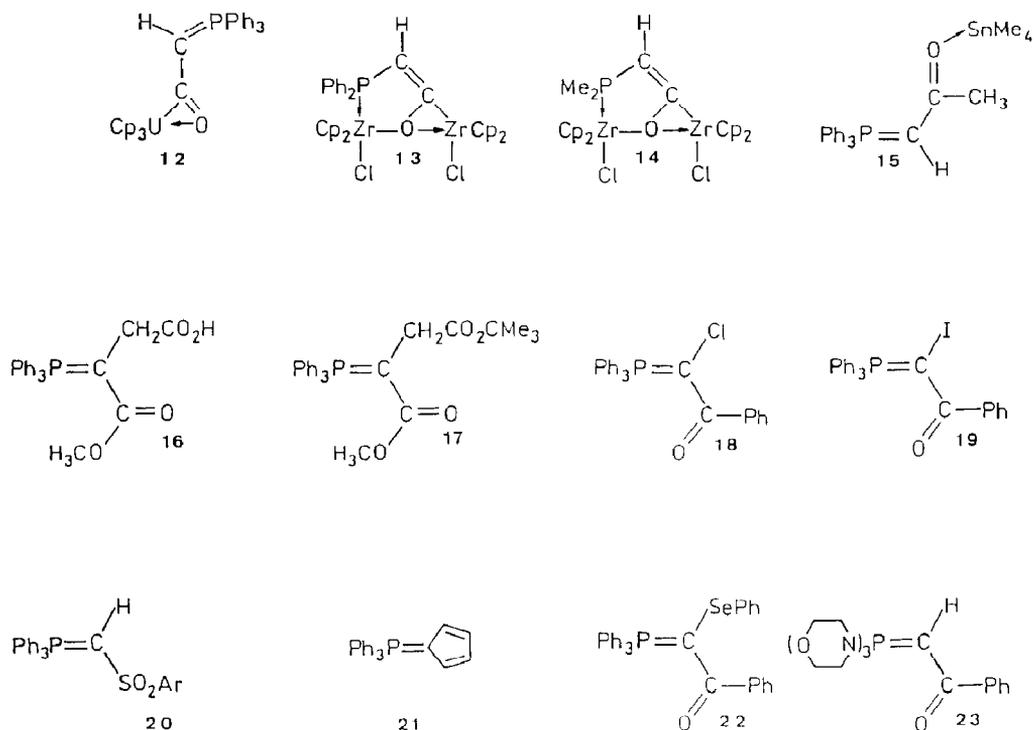


Tabelle 7

Vergleich von Strukturparametern ausgewählter metallhaltiger und metallfreier stabilisierter Phosphorolide $R_3P=C(R^1)-COR^2$ ^b

Verb.	Bindungslängen (Å) ^{a, f}			-winkel (°) O,C,R ²	Lit.
	P-C	C-C	C-O		
3a	1.749(4)	1.380(6)	1.302(5)	72.8(2)	^c
3b	1.737(4)	1.376(6)	1.305(5)	72.1(2)	^c
12	1.77(2)	1.37(3)	1.27(3)	69(1)	[17]
13 ^d	1.776(12)	1.313(14)	1.330(16)	74.8(5)	[13]
	1.794(7)	1.327(8)	1.319(10)		[20]
14	1.76(2)	1.35(2)	1.35(2)		[21]
15	1.750(8)	1.364(12)	1.268(10)	117.7(8)	[22]
16	1.732(4)	1.392(6)	1.243(6)	119.2(3)	[23]
17	1.715(5)	1.415(7)	1.221(6)	121.6(3)	[23]
18	1.736(14)	1.361(20)	1.301(19)	117.2(13)	[24]
19	1.71(5)	1.35(7)	1.28(6)	117(4)	[24]
20	1.709				[24]
21	1.718(2)				[25]
22	1.746(4)	1.406(6)	1.252(5)	117.8(4)	[26]
23	1.717(2)	1.399(3)	1.258(3)	117.0(2)	[27]
2a	1.710(5)	1.388(6)			[3]
2c	1.708(4)	1.409(7)			[3]

^a Strukturformeln siehe Schema 2. ^b Ausnahmen: **20**, **21**, **2a**, **2c**. ^c Diese Arbeit. ^d 2 unabhängige Röntgenstrukturanalysen. ^e Vergl. Ph₃P=CH₂: *d*(P-C) 1.661 (av.) [28]; 1.688(3), 1.697(3) [29]. ^f Typische Bindungslängen [30]: C(sp²)-C(sp²) ca. 1.47 Å; C=O ca. 1.22 Å; C-P ca. 1.83 Å [25].



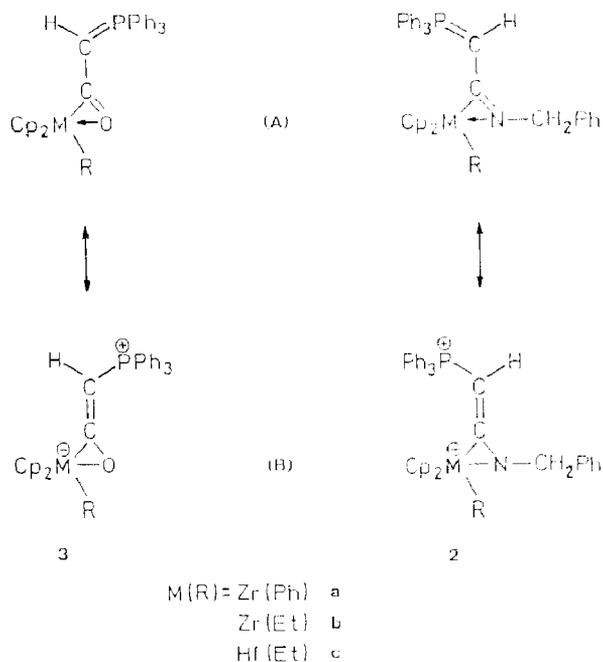
Schema 2

Schlußfolgerungen

Unsere Untersuchung zeigt, daß die Insertion von Kohlenmonoxid in die $\text{M} \equiv \text{CHPR}_3$ Bindung bei Metallocenyliden des Zirconiums und Hafniums auch dann noch begünstigt ist, wenn eine ebenfalls prinzipiell gegenüber CO reaktionsfähige Metall-Kohlenstoff σ -Bindung für eine intramolekulare Konkurrenzreaktion zur Verfügung steht. Ausgehend von den Metallocenyliden $\text{Cp}_2\text{M}(\text{R})(\equiv \text{CHPPh}_3)$ **1a**, **1b** und **1c** haben wir im Rahmen der Genauigkeit der NMR-Analytik ausschließlich die Bildung der Komplexe $\text{Cp}_2\text{M}(\text{R})[-\text{C}(\text{CHPPh}_3)=\text{O}]$ (**3a**, **3b**, **3c**) beobachtet.

Spektroskopische Daten und die Röntgenstrukturanalysen der Beispiele **3a** und **3c** deuten bei diesen Produkten auf eine merkliche π -Konjugation zwischen der Ylid-Einheit und dem η^2 -Acyl-Strukturelement. Die Bildung der Komplexe **3** mit diesem speziellen Ligandsystem scheint energetisch vorteilhaft zu sein. Dies könnte die beobachtete bevorzugte CO-Insertion in die $\text{M} \equiv \text{C}$ Bindung mit partiellem π -Anteil bei den Substraten **1a**, **1b** und **1c** erklären. Anders als bei der analog verlaufenden Isonitril-Insertion dieser Edukte zu **2a-c** wurden bei der Reaktion mit CO keine zusätzlichen Experimente durchgeführt, die auch auf eine kinetische Bevorzugung dieses Insertionsweges schließen ließen. Vermutlich verlaufen jedoch bei diesem System CO- und CNCH_2Ph -Insertion mechanistisch analog.

Es sind jedoch auch Unterschiede zwischen den CO- und CNR-Insertionsserien festzustellen. Im Gegensatz zur Carbonylierung wurden bei den Reaktionen von **1a**, **1b** und **1c** mit CNCH_2Ph ausschließlich die *E*-konfigurierten metallorganischen stabilisierten Ylide **2** erhalten. $\text{Cp}_2\text{M}(\text{R})[-\text{C}(\text{CHPPh}_3)=\text{X}]$ Systeme sprechen somit



Schema 3

sehr empfindlich auf die Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppierungen am konjugierten Ylidliganden an.

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argon-Atmosphäre (Schlenk-Technik). Lösungsmittel wurden vor Gebrauch absolutiert. Für weitere allgemeine Angaben incl. der zur Charakterisierung verwendeten Spektrometer siehe [3]. Für Carbonylierungsreaktionen wurde ein 300 ml Stahlautoklav mit Einlaßventil und Manometer der Firma Roth (Karlsruhe) verwendet. Kohlenmonoxid (99.999, BASF) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Metallocenylide **1a–c** wurden wie beschrieben hergestellt [1c].

Carbonylierung von $Cp_2Zr(Ph)(CHPPh_3)$ (**1a**)

In ein Glasrohr, versehen mit einem Schutzgasaufsatz, wurde eine Lösung von 1.84 g (3.21 mmol) **1a** in 100 ml Toluol gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde in den ausgeheizten und mit Argon gespülten Autoklaven gebracht. Der Autoklav wurde mit CO gefüllt (40 bar) und die Reaktionsmischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entspannen wurde die braune Reaktionslösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt (Ausbeute an Rohprodukt: 1.8 g). Der braune Rückstand wurde in wenig Benzol gelöst. Bei 5 °C kristallisierte das Produkt **3a** im Laufe von ca. 12 h aus, beigefarbenes Pulver, Ausbeute 1.6 g (83%), Fp. 166 °C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1561 cm^{-1} . ^1H NMR (Benzol- d_6): δ 4.87 (d, $^2J(\text{PH})$ 35 Hz, 1H, CH=P), 5.77 (s, 10H, Cp), 6.87–7.51 (m, arom. H), 8.12–8.17 (m, 2H, arom. H). ^{13}C NMR (Benzol- d_6): δ 57.6 (dd, $^1J(\text{PC})$ 65, $^1J(\text{CH})$ 175 Hz, CH=P), 106.1 (d,

Tabelle 8

Daten zur Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **3a** und **3c** ^a

	3a	3c
Formel	C ₃₆ H ₃₁ OPZr	C ₃₂ H ₃₁ HfPO
Molmasse	601.8	641.1
Kristallgröße (mm)	0.22 × 0.50 × 0.47	0.20 × 0.30 × 0.68
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)	P2 ₁ /n (Nr. 14)
<i>a</i> (Å)	11.111(2)	10.521(1)
<i>b</i> (Å)	15.353(3)	15.431(2)
<i>c</i> (Å)	17.428(2)	16.863(1)
β (°)		94.28(1)
<i>V</i> (Å ³)	2973	2730.1
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.34	1.56
μ(Mo-K _α) (cm ⁻¹)	4.41	38.65
Meßtemperatur (°C)	20	20
sin θ/λ _{max}	0.65	0.65
gemessene Reflexe	3780 (+ <i>h</i> , + <i>k</i> , + <i>l</i>)	10402 (± <i>h</i> , ± <i>k</i> , <i>l</i>)
analyt. Abs. korr.		min: 2.016 max: 3.159
<i>R</i> _{ave}		0.02
unabhängige Reflexe	3752	6171
beobachtete Reflexe	3138 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	4522 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))
verfeinerte Parameter	352	316
<i>R</i>	0.034	0.027
<i>R</i> _w	0.037	0.028
Restelektr. dichte (e Å ⁻³)	0.35	0.77

^a Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-53335, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹J(CH) 172 Hz, Cp); σ-Ph: 123.0 (d, ¹J(CH) 157 Hz), 126.9 (d, ¹J(CH) 153 Hz), 140.7 (d, ¹J(CH) 154 Hz) 178.4 (s); Ph₃P: 127.6 (d, ¹J(PC) 87 Hz, *C_{ipso}*), 129.0 (dd, ³J(PC) 12, ¹J(CH) 164 Hz, *C_{meta}*), 132.3 (dd, ¹J(CH) 162 Hz, *C_{para}*), 133.3 (dd, ²J(CP) 11, ¹J(CH) 163 Hz, *C_{ortho}*); 248.3 (dd, ²J(PC) 18, ²J(CH) 4 Hz, C=O). ³¹P NMR (Benzol-*d*₆): δ 5.6. Ockerfarbene Kristalle für die Kristallstrukturanalyse von **3a** wurden aus einer 1/1/2 Mischung von Methylchlorid, Pentan und Heptan bei -15°C erhalten. Elementaranalyse: Gef.: C, 70.39; H, 5.28. C₃₆H₃₁OPZr (601.8) ber.: C, 71.85; H, 5.19%.

Carbonylierung von Cp₂Zr(Et)(CHPh₃) (**1b**)

Eine Lösung von 0.87 g (1.65 mmol) **1b** in 100 ml Toluol wurde wie oben beschrieben carbonyliert (30 bar, 1 h). Nach dem Entspannen wurde die braune Reaktionslösung filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml Pentan suspendiert und filtriert. Das so erhaltene ockerfarbene Pulver wurde im Vakuum getrocknet, Ausbeute an **3b** 0.63 g (69%), Fp. 176°C (Zers.). IR (KBr): ν(C=O) 1560 cm⁻¹. ¹H NMR (Benzol-*d*₆): δ 1.18 (q, ³J(HH) 7.6 Hz, 2H, CH₂); 1.80 (t, ³J(HH) 7.6 Hz, 3H, CH₃); 4.82 (d, ²J(HP) 36 Hz, 1H, CH=P); 5.77 (s, 10H, Cp); 6.88–7.07 und 7.39–7.52 (m, arom. H). ¹³C NMR (Benzol-*d*₆): δ 17.3 (q, ¹J(CH) 121 Hz, CH₃), 25.2 (t, ¹J(CH) 117 Hz, CH₂), 56.9 (dd, ¹J(PC) 175 Hz,

$^1\text{J}(\text{CH})$ 175 Hz, $\text{HC}=\text{P}$), 105.7 (d, $^1\text{J}(\text{CH})$ 170 Hz, Cp), 127.8 (d, $^1\text{J}(\text{PC})$ 88 Hz, C_{ipso}), 128.9 (dd, $^3\text{J}(\text{PC})$ 13, $^1\text{J}(\text{CH})$ 166 Hz, C_{meta}), 132.2 (dd, $^1\text{J}(\text{CH})$ 161 Hz, C_{para}), 133.3 (dd, $^2\text{J}(\text{PC})$ 12, $^1\text{J}(\text{CH})$ 166 Hz, C_{ortho}), 250.0 (dd, $^2\text{J}(\text{PC})$ 13 Hz, $\text{C}=\text{O}$). ^{31}P NMR (Benzol- d_6): δ 5.2. Elementaranalyse: Gef.: C, 69.29; H, 5.38. $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{OPZr}$ (553.8) ber.: C, 69.40; H, 5.64%.

Carbonylierung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{Et})(\text{CHPh}_3)$ (**1c**)

Eine Lösung von 2.10 g (3.43 mmol) **1c** in 100 ml Benzol wurde wie oben beschrieben carbonyliert (40 bar, 1 h). Nach dem Entspannen wurde die rote Reaktionslösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der resultierende braune Niederschlag wurde in wenig Toluol heiß gelöst, mit dem gleichen Volumen Hexan versetzt und zur Kristallisation über Nacht auf -55°C gekühlt. Nach Dekantieren und Trocknen im Vakuum erhielt man ein braunes Pulver, Ausbeute an **3c** 1.85 g (88%), Fp. 170°C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1558 cm^{-1} . ^1H NMR (Benzol- d_6): δ 1.05 (q, $^3\text{J}(\text{HH})$ 7.5 Hz, 2H, CH_2), 1.86 (t, $^3\text{J}(\text{HH})$ 7.5 Hz, 3H, CH_3), 4.97 (d, $^2\text{J}(\text{HP})$ 36 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{P}$), 5.74 (s, 10H, Cp), 6.87–7.04 (m, arom. H, 9H), 7.39–7.51 (m, arom. H, 6H). ^{13}C NMR (Benzol- d_6): δ 17.0 (q, $^1\text{J}(\text{CH})$ 122 Hz, CH_3), 27.0 (t, $^1\text{J}(\text{CH})$ 117 Hz, CH_2), 57.6 (dd, $^1\text{J}(\text{PC})$ 63, $^1\text{J}(\text{CH})$ 175 Hz, $\text{HC}=\text{P}$), 105.1 (d, $^1\text{J}(\text{CH})$ 170 Hz, Cp), 127.8 (d, $^1\text{J}(\text{PC})$ 88 Hz, C_{ipso}), 128.8 (dd, $^3\text{J}(\text{PC})$ 12, $^1\text{J}(\text{CH})$ 166 Hz, C_{meta}), 132.1 (dd, $^1\text{J}(\text{CH})$ 163 Hz, C_{para}), 133.3 (dd, $^2\text{J}(\text{PC})$ 11, $^1\text{J}(\text{CH})$ 163 Hz, C_{ortho}), 258.5 (dd, $^2\text{J}(\text{PC})$ 15, $^2\text{J}(\text{CH})$ 4 Hz, $\text{C}=\text{O}$). ^{31}P NMR (Benzol- d_6): δ 6.6. Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden aus einer Lösung von **3c** in einer 1/1/2 Mischung von Toluol, Hexan und Pentan bei Raumtemperatur erhalten. Elementaranalyse: Gef.: C, 60.37; H, 5.21; $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{OPHf}$ (641.1) ber.: C, 59.96; H, 4.87%.

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung.

Literatur

- (a) J.C. Baldwin, N.L. Keder, C.E. Strouse und W.C. Kaska, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 1289. W.C. Kaska, Coord. Chem. Rev., 48 (1983) 1; (b) H. Schmidbaur, W. Schart und H.-J. Füller, Z. Naturforsch. B, 32 (1977) 858. W. Scharf, D. Neugebauer, U. Schubert und H. Schmidbaur, Angew. Chem., 90 (1978) 628. H. Schmidbaur und R. Pichl, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 352. H. Schmidbaur, R. Pichl und G. Müller, *ibid.*, 41 (1986) 395. H. Schmidbaur, Angew. Chem., 98 (1986) 572. H. Schmidbaur, R. Pichl und G. Müller, Chem. Ber., 120 (1987) 39. K.I. Gell und J. Schwartz, Inorg. Chem., 19 (1984) 3207. G.W. Rice, G.B. Ansell, M.A. Modrick und S. Zentz, Organometallics, 2 (1983) 154; (c) G. Erker, P. Czisch und R. Mynott, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 1177. G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, Y.-H. Tsay und C. Krüger, Organometallics, 4 (1985) 1310. G. Erker, P. Czisch, C. Krüger und J.M. Wallis, *ibid.*, 4 (1985) 2059. G. Erker, U. Dorf, P. Czisch und J.L. Petersen, *ibid.*, 5 (1986) 668. H.J.R. de Boer, O.S. Akkerman, F. Bickelhaupt, G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, J.M. Wallis und C. Krüger, Angew. Chem., 98 (1986) 641. G. Erker, P. Czisch, R. Benn, A. Ruffínska und R. Mynott, J. Organomet. Chem., 328 (1987) 101.
- G. Erker, P. Czisch und R. Mynott, J. Organomet. Chem., 334 (1987) 91.
- G. Erker, U. Korek und J.L. Petersen, J. Organomet. Chem., im Druck.

- 4 (a) P.T. Wolczanski und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6450. W. Frömberg und G. Erker, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 355; (b) P.T. Wolczanski und J.E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 121. G. Erker, *ibid.*, 17 (1984) 103.
- 5 (a) H.J. Bestmann und J.P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3936. F.J. Randall und A.W. Johnson, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 2841. G.A. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7736. T.A. Albright, M.D. Gordon, W.J. Freeman und E.E. Schweizer, *ibid.*, 98 (1976) 6249. G. Fronza, P. Bravo und C. Ticozzi, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 299; (b) B.E. Mann und B.F. Taylor, ¹³C NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, London, 1981, J.G. Verkade und L.D. Quin (Hrsg.), *Phosphorous-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987.
- 6 J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 7 C. Floriani und G. Fachinetti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 790; *J. Organomet. Chem.*, 71 (1974) C5. G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti und S. Merlino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 522. G. Erker und F. Rosenfeldt, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 640; *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) C46. J. Marsella, K.G. Moloy und K.G. Caulton, *ibid.*, 201 (1980) 389. J. Schiemann und E. Weiss, *ibid.*, 255 (1983) 179. J.H. Freudenberger und M. Orchin, *Organometallics*, 1 (1982) 1408. H. Brunner und H. Vogt, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2186. W.R. Roper, G.E. Taylor, J.M. Waters und L.J. Wright, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) C46. T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4084.
- 8 P. Hofmann, P. Stauffert, K. Tatsumi, A. Nakamura und R. Hoffmann, *Organometallics*, 4 (1985) 404, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4440.
- 9 P.C. Wailes, R.S.P. Coutts und H. Weigold, *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic Press, New York, 1974. D.J. Cardin, M.F. Lappert und C.L. Raston, *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*, J. Wiley, New York, 1986.
- 10 W.E. Hunter, D.C. Hrcir, R.V. Bynum, R.A. Pentilla und J.L. Atwood, *Organometallics*, 2 (1983) 750. C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf und K. Engel, *ibid.*, 3 (1985) 215.
- 11 G. Fachinetti, G. Fochi und C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1946.
- 12 B.K. Campion, J. Falk und T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2049.
- 13 S.J. Young, H. Hope und N.E. Schore, *Organometallics*, 3 (1984) 1585.
- 14 S.C.H. Ho, D.A. Straus, J. Armantrout, W.P. Schaefer und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2210.
- 15 J.F. Harrod, A. Malek, F.D. Rochon und R. Melanson, *Organometallics*, 6 (1987) 2117.
- 16 G. Fachinetti, C. Floriani und H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 2297.
- 17 P.J. Fagan, J.M. Manriquez, T.J. Marks, V.W. Day, S.H. Vollmer und C.S. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5396.
- 18 P.V. Bonnesen, P.K.L. Yau und W.H. Hersh, *Organometallics*, 6 (1987) 1587.
- 19 F.R. Kreißl, W.J. Sieber, M. Wolfgruber und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 618.
- 20 R. Choukroun, F. Dahan und D. Gervais, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) C33.
- 21 L.M. Engelhardt, G.E. Jacobsen, C.L. Raston und A.H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 220.
- 22 J. Buckle, P.G. Harrison, T.J. King und J.A. Richards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 1104; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1552.
- 23 A.F. Cameron, F.D. Duncanson, A.A. Freer, V.W. Armstrong und R. Ramage, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1975) 1030.
- 24 A.J. Speziale und K.W. Ratts, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5603. F.S. Stephens, *J. Chem. Soc.*, (1965) 5640, 5658.
- 25 H.L. Ammon, G.L. Wheeler und P.H. Watts, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6158.
- 26 S. Husebye, E.A. Meyers, R.A. Zingaro, A.L. Braga, J.V. Comasseto und N. Petragna, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 42 (1986) 90.
- 27 G.O. Nevstad, K. Maartmann-Moe, C. Romming und J. Songstad, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 39 (1985) 523.
- 28 J.C.J. Bart, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 697, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 350.
- 29 C. Krüger, unveröffentlicht.
- 30 F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1987) S1.