

Journal of Organometallic Chemistry, 399 (1990) 35–46
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21071

Di(η^5 -cyclopentadienyl)tantal-Chemie: Insertionen aktivierter Acetylene in die Tantal–Wasserstoff-Bindung der Tantalocen(acetylen)hydrido-Komplexe

G.E. Herberich*, U. Englert, M. Hoeveler und I. Savvopoulos

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Str. 1, W-5100 Aachen (Deutschland)

(Eingegangen den 21. Mai 1990)

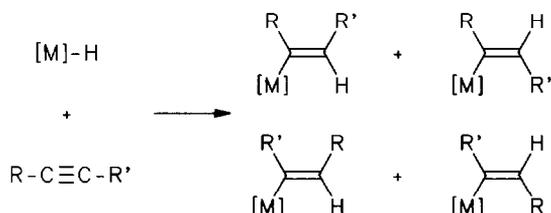
Abstract

The (acetylene)hydrido complexes $Cp_2TaH(RC\equiv CR)$ ($R = Me, Ph, Me_3Si, Bu^1$) react with activated acetylenes $HC\equiv CX$ ($X = CO_2Me, CN$) to give α -insertion products $Cp_2Ta(RC\equiv CR)[C(X)=CH_2]$. With dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAC) stereospecific *cis* insertion affords the maleic ester derivatives $Cp_2Ta(RC\equiv CR)(E)-C(CO_2Me)=CHCO_2Me$ ($R = Ph, Bu^1$). The structure of $Cp_2Ta[C(CN)=CH_2](MeC\equiv CMe)$ is that of a bent sandwich molecule with the 2-butyne lying in the pseudoequatorial plane and the alkenyl group in an almost perpendicular orientation (109.9°) to it.

Zusammenfassung

Die (Acetylen)hydrido-Komplexe $Cp_2TaH(RC\equiv CR)$ ($R = Me, Ph, Me_3Si, Bu^1$) reagieren mit aktivierten Acetylenen $HC\equiv CX$ ($X = CO_2Me, CN$) unter Bildung von α -Insertionsprodukten $Cp_2Ta(RC\equiv CR)[C(X)=CH_2]$. Dimethylacetylenedicarboxylat (DMAC) liefert unter stereospezifischer *cis*-Insertion Maleinester-Derivate $Cp_2Ta(RC\equiv CR)(E)-C(CO_2Me)=CHCO_2Me$ ($R = Ph, Bu^1$). Die Struktur von $Cp_2Ta[C(CN)=CH_2](MeC\equiv CMe)$ ist die eines gewinkelten Metallocens mit dem 2-Butin in der Pseudoäquatorebene und mit der Alkenyl-Gruppe in etwa senkrechter Stellung (109.9°) zu ihr.

Die Insertion von Acetylenen in die M–H-Bindung von Hydrido-Komplexen gehört zu den Grundreaktionen der metallorganischen Komplexchemie [1]. Die Insertion kann dabei nach verschiedenen, oft ungeklärten Mechanismen erfolgen. Im Prinzip können je nach Regiochemie und Stereochemie der Reaktion vier verschiedene isomere (Alkenyl)metall-Komplexe als Produkte auftreten.

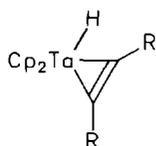


Die koordinativ gesättigten, gewinkelten Metallocenhydride Cp_2ReH , Cp_2MoH_2 and Cp_2WH_2 reagieren mit aktivierten Acetylenen $HC\equiv CX$ und $XC\equiv CX$ mit $X = CO_2Me, CN, CF_3$ unter nichtmigratorischer Insertion [1–4]. Von den Metallo-

cenhydrid-Derivaten der 5. Nebengruppe reagieren $\text{Cp}_2\text{NbH}(\text{CO})$ [5,6] und $\text{Cp}_2\text{TaH}(\text{CO})$ [5] in gleicher Weise. Dagegen haben wir bei den (Acetylen)hydrido-Komplexen $\text{Cp}_2\text{NbH}(\text{RC}\equiv\text{CR})$ des Niobs gefunden, daß sich an die primäre, nichtmigratorische Insertion eines zweiten Acetylens in der Regel eine C-C-Kopplung unter Bildung carbenoider Butadienyl-Komplexe anschließt [7,8]. In dieser Arbeit behandeln wir Insertionsreaktionen der homologen Tantal-Komplexe $\text{Cp}_2\text{TaH}(\text{RC}\equiv\text{CR})$ [9].

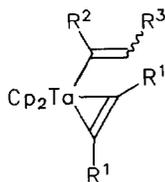
Präparative Ergebnisse

(Acetylen)hydrido-Komplexe des Tantalocens, $\text{Cp}_2\text{TaH}(\text{RC}\equiv\text{CR})$ (I), lassen sich bekanntlich aus Cp_2TaH_3 [10,11] und nichtaktivierten Acetylenen unter H_2 -Eliminierung erzeugen [12]; die Vertreter Ia–c sind jüngst in Substanz dargestellt worden [9]. Das neue Di(t-butyl)acetylen-Derivat Id wurde völlig analog erhalten.



(Ia, R = Me; Ib, R = Ph; Ic, R = SiMe₃; Id, R = Bu^t)

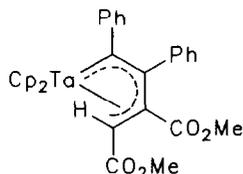
Die (Acetylen)hydrido-Komplexe Ia–d reagieren mit den aktivierten Acetylenen $\text{HC}\equiv\text{CX}$ mit X = CO₂Me und CN sowie mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAC) zu (Acetylen)(alkenyl)-Derivaten II. Die Insertion erfolgt generell langsamer als bei den entsprechenden Umsetzungen $\text{Cp}_2\text{NbH}(\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^1)/\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CR}^3$ der Niobocen-Chemie [7]. In allen Reaktionen treten stark farbige, oft rote Nebenprodukte auf, die sich bei der Aufarbeitung nur schwer vollständig abtrennen lassen. Bemerkenswert ist der starke sterische Einfluß der Acetylen-Substituenten R¹. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in der Reihe Me > Ph > Me₃Si > Bu^t stark ab. So setzt die Reaktion der Methyl-Verbindung Ia mit DMAC bereits bei –80 °C ein, während bei der t-Butyl-Verbindung Id 4 h auf 70 °C erhitzt werden muß.



(IIa, R¹ = Me, R² = CO₂Me, R³ = H; IIb, R¹ = Me, R² = CN, R³ = H; IIc, R¹ = Ph, R² = CO₂Me, R³ = H; IId, R¹ = Ph, R² = CN, R³ = H; IIe, R¹ = Ph, R² = CO₂Me, R³ = CO₂Me; II f, R¹ = SiMe₃, R² = CO₂Me, R³ = H; IIg, R¹ = SiMe₃, R² = CN, R³ = H; IIh, R¹ = Bu^t, R² = CO₂Me, R³ = H; IIi, R¹ = Bu^t, R² = CN, R³ = H; IIj, R¹ = Bu^t, R² = CO₂Me, R³ = CO₂Me)

Bei den entsprechenden Insertionsreaktionen in der Niobocen-Chemie lagern sich die (Butin)(alkenyl)- und die (Diphenylacetylen)(alkenyl)-Derivate rasch zu carbenoiden Butadienyl-Komplexen um [7,8]. NMR-Experimente in den Systemen

Ia/DMAC und Ib/DMAC zeigten, daß sich die primären Insertionsprodukte beim Erwärmen auf über 70°C ebenfalls langsam in carbenoide Butadienyl-Komplexe umwandeln. So lagert sich z.B. Iie in das Ringisomer III um, das nach seinen spektroskopischen Daten den gleichen Strukturtyp wie die analogen Niob-Verbindungen aufweist. Eine vorläufige Beschreibung der Synthese und Charakterisierung von III wird weiter unten gegeben. Eine nähere Untersuchung der Umlagerungsreaktionen in der Tantalocen-Reihe steht jedoch noch aus.



Spektren und Konstitution

Die Daten der neuen Verbindungen IIa–j sind in den Tabellen 1 und 2 und unter Experimentelles aufgelistet. Die Konstitution der Komplexe II läßt sich in allen Fällen problemlos aus den NMR-Daten ablesen.

Tabelle 1

Präparative Daten und C,H-Analysen

Komplex		Molmasse (g/mol)	MS	Analysen (Gef.(ber.)(%))		Schmp./Zers. (°C)
				C	H	
Id	C ₂₀ H ₂₉ Ta	450.4	450	53.21 (53.33)	6.32 (6.49)	110–111/ > 155
IIa	C ₁₈ H ₂₁ O ₂ Ta	450.3	450	47.76 (48.01)	4.70 (4.70)	70–71
IIb	C ₁₇ H ₁₈ NTa	417.3	417	49.03 (48.93)	4.37 (4.35)	125
IIc	C ₂₈ H ₂₅ O ₂ Ta	574.5	574	58.57 (58.54)	4.42 (4.39)	147–148
IId	C ₂₇ H ₂₂ NTa	541.4	541	60.03 (59.90)	4.27 (4.10)	150
IIe	C ₃₀ H ₂₇ O ₄ Ta	632.5	– ^a	56.91 (56.97)	4.16 (4.30)	103–104
IIf	C ₂₂ H ₃₃ O ₂ Si ₂ Ta	566.6	566	46.50 (46.63)	5.80 (5.87)	92–93
IIg	C ₂₁ H ₃₀ NSi ₂ Ta	533.6	533	47.12 (47.27)	5.68 (5.67)	185 ^b
IIh	C ₂₄ H ₃₃ O ₂ Ta	534.5	– ^a	54.51 (53.93)	6.48 (6.22)	160
IIi	C ₂₃ H ₃₀ NTa	501.4	– ^a	54.51 (55.09)	5.98 (6.03)	–/203
IIj	C ₂₆ H ₃₅ O ₄ Ta	592.5	– ^a	– ^c	– ^c	–/214

^a Molekül-Ion nicht beobachtet; siehe Experimentelles. ^b Schmilzt unter Zers. ^c Nicht bestimmt.

Tabelle 2

¹H-NMR-Spektren^a

Komplex	Cp-Ringe	Acetylen	Andere Gruppen
Id	4.81 d ^b	1.34 s, 1.29 s (Bu ^t)	-0.98 m (Ta-H)
Ila	5.05 s	2.34 m, 2.27 m (Me)	6.90 d, 5.97 d, ² J 4.2 Hz (CH ₂); 3.62 s (OMe)
I Ib	4.88 s	2.32 q, 2.26 q (Me) ^c	7.12 d, 6.11 d, ² J 3.9 Hz (CH ₂)
I Ic	5.28 s	7.64-7.09 m (Ph)	6.74 d, 5.73 d, ² J 3.6 Hz (CH ₂); 3.53 s (OMe)
I Id	5.12 s	7.43-7.0 m (Ph)	6.95 d, 6.00 d, ² J 3.7 Hz (CH ₂)
I Ie	5.23 s	7.60-7.07 m (Ph)	6.20 s (CH); 3.87 s, 3.31 s (OMe)
I If	4.99 s	0.40 s, 0.26 s (SiMe ₃)	6.73 d, 6.13 d, ² J 4.1 Hz (CH ₂); 3.62 s (OMe)
I Ig	4.86 s	0.43 s, 0.21 s (SiMe ₃)	7.00 d, 6.09 d, ² J 3.6 Hz (CH ₂)
I Ih	5.21 s	1.43 s, 1.22 s (Bu ^t)	6.70 d, 5.95 d, ² J 3.8 Hz (CH ₂); 3.62 s (OMe)
I Ii	5.03 s	1.44 s, 1.14 s (Bu ^t)	7.00 d, 6.05 d, ² J 3.3 Hz (CH ₂)
I Ij	5.16 s	1.42 s, 1.17 s (Bu ^t)	6.76 s (CH); 3.90 s, 3.48 s (OMe)

^a δ(¹H) (ppm), gg. int. TMS, 80 MHz, C₆D₆. ^b ³J 0.4 Hz (mit Ta-H). ^c ⁵J 0.9 Hz.

Die unsymmetrischen Acetylene HC≡CCO₂Me und HC≡CCN geben, wie von Cp₂MoH₂, Cp₂WH₂, Cp₂NbH(CO) und Cp₂TaH(CO) geläufig, α-Insertionsprodukte. Das CH₂-Ende der Alkenyl-Gruppe ist im ¹H-NMR-Spektrum als olefinisches AB-System mit einer geminalen Kopplungskonstante ²J ≈ 4 Hz erkennbar. Im ¹³C-NMR-Spektrum findet sich jeweils ein entsprechendes Doppeldublett. Die ¹³C-Resonanzen der Ester-CO- (≈ 182 ppm, in I Ia,c,f,h) und der Nitril-Gruppe (≈ 130 ppm, in I Ib,d,g,i) zeigen im Vergleich zu Acrylsäure-Derivaten [13] eine Tieffeldverschiebung von 16 bzw. 13 ppm.

Die DMAC-Insertionsprodukte (I Ie,j) besitzen die *E*-Konfiguration. Dies läßt sich, wie früher gezeigt [3], aus den ¹³C-NMR-Spektren ableiten. Zum einen zeigt die nach ihrer chemischen Verschiebung α-ständige Ester-CO-Gruppe eine ¹³C-¹H-Kopplung von 15 Hz, die als vicinale *trans*-³J-Kopplung zu deuten ist. Zum zweiten zeigt die olefinische CH-Gruppe eine ¹J(¹³C-¹H)-Kopplung von 164 Hz, die für die Maleinester-Gruppierung (164-168 Hz [3,6,7]) und nicht für eine Fumarester-Gruppierung (146-156 Hz [3,6]) charakteristisch ist.

Die Stereochemie der DMAC-Insertionen ist bemerkenswert. Bei den Metallohydriden Cp₂ReH, Cp₂MoH₂ und Cp₂WH₂ wird unter kinetischer Kontrolle *trans*-Insertion zu Fumarester-Derivaten beobachtet, an die sich eine Isomerisierung zu den stabileren Maleinester-Derivaten anschließt [3]. Beim sterisch anspruchsvolleren Cp₂NbH(CO) wird unter kinetischer Kontrolle ein Gemisch der stereoisomeren Insertionsprodukte erhalten [6]. Beim Acetylen-Komplex Cp₂NbH(Me₃SiC≡CSiMe₃) kann nur noch das Maleinester-Derivat Cp₂Nb(Me₃SiC≡CSiMe₃)(*E*)-C(CO₂Me)=CHCO₂Me] beobachtet werden [7]. Wir haben aus diesen Befunden geschlossen, daß die Stereochemie der DMAC-Insertion offenbar sterisch gesteuert ist [7]. Vor diesem Hintergrund entspricht es dann der Erwartung, daß die Reaktionen von I b und I d mit DMAC ebenfalls stereospezifisch zu Produkten mit *E*-Konfiguration führen.

Struktur von I Ib

Als ein Beispiel für den Strukturtyp der Alkenyl-Komplexe II haben wir die Struktur der Cyanethenyl-Verbindung I Ib durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Fig. 1, Tab. 3-5).

Das Molekül von I**b** ist ein typisches gewinkeltes Metallocen mit einem Winkel θ von $131.0(5)^\circ$ zwischen den Loten des Metalls auf die Cyclopentadienyl-Ringebenen ("bending angle"); typische Werte liegen für Tantalocen-Derivate bei $131\text{--}140^\circ$ [15], speziell für $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CH}_2)\text{Me}$ bei $135.7(3)^\circ$ [16]. Die Ta–C(Cp)-Abstände betragen im Mittel 243 pm, während z.B. bei $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CHPh})(\text{CH}_2\text{Ph})$ 242 pm gefunden worden ist [17].

Der 2-Butin-Ligand liegt nahezu in der Pseudoäquatorebene [Ta, C(112), C(113), C(2)] (für C(112) maximale vertikale Auslenkung 1.3(9) pm); der Winkel zwischen der Pseudoäquatorebene und der Ausgleichsebene der 2-Butin-C-Atome beträgt 3.7° . Dagegen ist die Alkenyl-Gruppe stark aus der Pseudoäquatorebene herausgedreht; ihre beste Ebene [N, C(1) \cdots C(3)] bildet einen Winkel von 109.9° mit der Pseudoäquatorebene.

Der Ta–C-Abstand für die Alkenyl-Gruppe beträgt 228(1) pm. Für den Acetylen-Liganden findet man Ta–C(112) 212(1) und Ta–C(113) 215(1) pm. Die acetylenische Bindung C(112)–C(113) ist auf 130(2) pm aufgeweitet, während die Methyl-Gruppen mit CCC-Winkeln von $140(1)$ und $141(1)^\circ$ vom Metall weg abgewinkelt sind. Alle diese Strukturparameter zeigen keine Auffälligkeiten (für Vergleichsdaten siehe Lit. 15); unmittelbar vergleichbare Strukturen sind jedoch beim Tantalocen nicht bekannt.

Gewinkelte Metallocene verfügen über drei Valenzorbitale für Bindungen in der Pseudoäquatorebene; in einem d^2 -System können zwei von diesen ($2a_1$ und b_2 in C_{2v} -Symmetrie) σ -Bindungen und eines ($1a_1$) eine π -Bindung ausbilden [18]. Die π -Wechselwirkung mit dem Acetylen-LUMO wird optimal, wenn der Butin-Ligand in der Pseudoäquatorebene liegt. Umgekehrt wird die π -Wechselwirkung mit dem Alkenyl-LUMO – ganz wie bei Carben-Liganden z.B. in $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CHR})(\text{CH}_2\text{R})$ (R = H [16], Ph [17]) optimal bei einer Rotationsstellung senkrecht zur Pseudoäquatorebene. Dies entspricht angenähert der Beobachtung für I**b**. Bei anderen Alkenylmetallocen-Derivaten wird in der Regel (z.B. bei $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})[\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CHCO}_2\text{Me}]$ [6] und $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)[(E)\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CHCO}_2\text{Me}]$ [7]) die Alkenyl-Gruppe wegen starker sterischer Hinderung in die Pseudoäquatorebene gezwungen. Der Energieaufwand hierfür dürfte wegen der

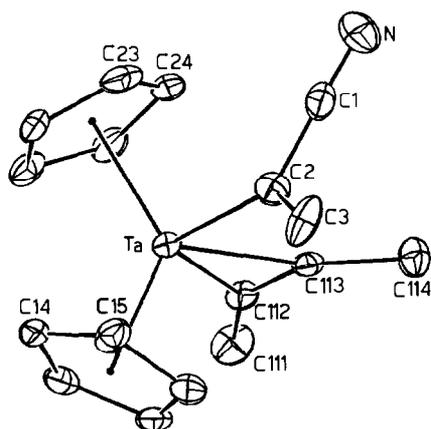


Fig. 1. Die Molekülstruktur von I**b** mit der kristallographischen Atomnummerierung.

Tabelle 3

Atomkoordinaten der Nichtwasserstoff-Atome von IIB

Atom	x	y	z	B_{eq}^a
Ta	0.26961(5)	0.07350(3)	0.26815(3)	2.693(8)
N	0.279(1)	-0.2017(7)	0.216(1)	7.1(3)
C(1)	0.277(1)	-0.1423(7)	0.281(1)	4.7(3)
C(2)	0.267(1)	-0.0648(7)	0.3589(9)	4.0(2)
C(3)	0.253(1)	-0.0919(9)	0.468(1)	5.8(3)
C(11)	0.166(1)	0.1208(8)	0.4513(8)	4.5(3)
C(12)	0.124(1)	0.1894(7)	0.3731(9)	4.5(3)
C(13)	0.263(1)	0.2290(7)	0.3373(9)	4.8(3)
C(14)	0.390(1)	0.1901(7)	0.3976(9)	4.3(3)
C(15)	0.333(1)	0.1211(9)	0.4670(8)	4.7(3)
C(21)	0.456(1)	0.1409(8)	0.1390(9)	4.7(3)
C(22)	0.543(1)	0.0809(8)	0.2112(9)	4.7(3)
C(23)	0.487(1)	-0.0058(8)	0.1891(8)	5.0(3)
C(24)	0.370(1)	-0.0026(7)	0.1011(8)	4.1(2)
C(25)	0.350(1)	0.0890(8)	0.0724(8)	4.4(3)
C(111)	-0.035(1)	0.1629(8)	0.095(1)	5.7(3)
C(112)	0.059(1)	0.0961(6)	0.1689(8)	3.2(2)
C(113)	0.047(1)	0.0153(6)	0.2143(8)	3.2(2)
C(114)	-0.066(1)	-0.0589(7)	0.221(1)	4.7(3)

^a Die anisotropen Temperaturfaktoren sind in der Form ihrer isotropen Äquivalente angegeben, definiert als $4/3[a^2B_{11} + \dots + ac(\cos \beta)B_{13} + \dots]$; in 10^4 pm^2 .

geringeren Rückbindungsfähigkeit der Alkenyl-Gruppen um eine Größenordnung geringer sein als bei Alkylden-Komplexen, wo für $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CHPh})(\text{CH}_2\text{Ph})$ eine Rotationsbarriere von 19.3(1) kcal/mol gefunden worden ist.

Experimentelles

Alle Versuche wurden mit der üblichen Schlenktechnik unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach gängigen Vorschriften gereinigt, getrocknet und von Sauerstoff-Spuren befreit. Aluminiumoxid zur Chromatographie (Fa. Woelm) wurde bei 300 °C im Vakuum ausgeheizt und nach dem Abkühlen unter Dinitrogen mit 7% desoxygeniertem Wasser deaktiviert.

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°)

Ta-C(2)	228(1)	Ta-C(112)	212(1)	Ta-C(113)	215(1)
C(1)-C(2)	145(1)	C(2)-C(3)	132(2)	N-C(1)	115(2)
C(111)-C(112)	151(2)	C(112)-C(113)	130(2)	C(113)-C(114)	146(2)
Ta-C(Cp) _{min}	239(1)	Ta-C(Cp) _{max}	247(1)	Mittel:	243.2
C-C(Cp) _{min}	138(2)	C-C(Cp) _{max}	143(2)	Mittel:	139.5
Ta-C(2)-C(1)	114.4(8)	Ta-C(2)-C(3)	134.6(9)		
C(1)-C(2)-C(3)	111(1)	N-C(1)-C(2)	176(1)		
C(111)-C(112)-C(113)	141(1)	C(112)-C(113)-C(114)	140(1)		
C(112)-Ta-C(113)	35.4(5)				

Tabelle 5

Kristallographische Daten und Parameter der Strukturbestimmung

Formel	C ₁₇ H ₁₈ NTa	Diffraktometer	CAD4 (Enraf-Nonius)
Formelgewicht	417.29 g/mol	Strahlung, λ (pm)	Mo-K _α , 70.93
Kristallsystem	monoklin	μ(Mo-K _α) (cm ⁻¹)	75.11
Raumgruppe [14]	P2 ₁ /c (Nr. 14)	Monochromator	Graphit
α (pm)	858.4(1)	Temperatur	20 °C
β (pm)	1465.9(1)	Abtastung (θ-Bereich (°))	ω (2 < θ < 25)
γ (pm)	1148.6(1)	Anzahl gemessener Reflexe	2178
β (°)	92.72(1)	N _o , Anzahl beobachteter R.	1493 (I > 2σ(I))
V (nm ³)	1.4438(5)	N _p , Parameterzahl	172
Z	4	R ^a	0.033
d _{ber.} (g/cm ³)	1.920	R _w ^b	0.032
Kristallgröße (mm ³)	0.1 × 0.1 × 0.2	GOF ^c	1.034

^a $R = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$. ^b $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$, mit $w^{-1} = \sigma^2(I)$.

^c $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (N_o - N_p)]^{1/2}$.

¹H-NMR-Spektren wurden mit einem FT-Spektrometer (80 MHz, WP-80, Fa. Bruker), ¹³C-NMR-Spektren auf einem FT-Gerät (270 MHz, WH-270, Fa. Bruker) aufgenommen; als Solvens diente, soweit nichts anderes vermerkt, C₆D₆. Die Massenspektren wurden mit den Elektronenstoß-Massenspektrometern MAT CH-5 DF und MAT 112 S (Fa. Varian) bei einer nominalen Elektronenenergie von 70 eV registriert. IR-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer 580 (Fa. Perkin-Elmer) aufgenommen; nur die wichtigsten Banden im Bereich von 2300–750 cm⁻¹) sind angegeben.

Di(η⁵-cyclopentadienyl)[η²-{di(t-butyl)acetylen}]hydridotantal (Id)

Eine Lösung von 1.09 g (3.47 mmol) Cp₂TaH₃ und 1.00 ml (0.72 g, 5.2 mmol) Di(t-butyl)acetylen in 30 ml Toluol wird 20 d unter Rückfluß erhitzt. Das rotbraune Reaktionsgemisch wird zur Trockene gebracht und der Rückstand fünfmal mit 20 ml Hexan extrahiert. Filtrieren, Abziehen des Solvens und Sublimation bei 100 °C/10⁻⁶ bar ergibt 910 mg (58%) Id als zitronengelben Feststoff.

MS: *m/e* (*I*_{rel.}) 450 (44; *M*⁺), (100; Cp₂TaH⁺). IR (KBr): 1735 s, 1454 s, 1430 s, 1354 vs, 1210 m, 1012 vs, 800 br vs cm⁻¹. ¹³C-NMR-Spektrum (δ(ppm), gg. int. TMS, (*J*(¹³C–¹H) (Hz)), 67.88 MHz, C₆D₆): 93.8 dquin (175/6.5) (Cp), 153.8 s und 144.7 s (TaC), 36.9 m und 35.2 m (3.4) (CMe₃), 33.0 qsept und 32.2 qsept (125/4.5) (CMe).

(η²-2-Butin)di(η⁵-cyclopentadienyl)[η¹-{1-(methoxycarbonyl)ethenyl}]tantal (IIa)

Zu 200 mg (0.55 mmol) Ia in 16 ml Toluol gibt man 0.59 ml (56 mg, 0.67 mmol) Propiolsäuremethylester. Nach 4 h wird alles Flüchtige im Vakuum abgezogen. Man wäscht den rotbraunen Rückstand dreimal schnell mit 5 ml Hexan und löst anschließend in 15 ml Hexan. Die Lösung wird eingeeengt und 6 d bei –20 °C aufbewahrt. Abfiltrieren, Waschen mit 1 ml Hexan und Trocknen im Vakuum bei 20 °C ergibt 100 mg (41%) IIa als rötlich weißen Feststoff.

MS: *m/e* (*I*_{rel.}) 450 (51; *M*⁺), 342 (100; Cp₂TaOMe⁺), 312 (78; Cp₂TaH⁺). IR (KBr): 1835 w, 1770 m, 1678 vs, 1640 w, 1562 m, 1445 m, 1438 s, 1432 s, 1427 s,

1368 m, 1203 vs, 1193 vs, 1108 s, 1021 s, 1009 m, 995 m, 918 s, 858 m, 829 vs, 819 s, 801 s cm^{-1} . ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta(\text{ppm})$, gg. int. TMS, ($J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ (Hz)), 67.88 MHz, C_6D_6): 102.2 dquin (177/6.5) (Cp); Acetylen: 156.6 m und 136.8 m (TaC), 20.4 q und 13.7 q (126) (Me); Alkenyl: 182.0 m (CO), 162.1 d (6.5) (C(1)), 133.6 dd (160/150) ($=\text{CH}_2$), 50.2 q (145) (OMe).

(η^2 -2-Butin)[η^1 -(1-cyanethenyl)]di(η^5 -cyclopentadienyl)tantal (Iib)

Zu 620 mg (1.69 mmol) Ia in 20 ml Toluol gibt man 0.130 μl (104 mg, 2.04 mmol) Cyanacetylen. Nach 1 h wird alles Flüchtige von der tiefroten Reaktionslösung abgezogen. Der Rückstand wird dreimal mit 20 ml Ether extrahiert. Filtrieren und mehrfache Kristallisation aus Ether gibt 480 mg (68%) braunrote Plättchen von Iib. Mehrfache Umkristallisation aus Toluol/Ether-Lösung liefert farblose, nadelige Kristalle.

MS: *m/e* ($I_{\text{rel.}}$) 417 (48; M^+), 363 (45; $M - \text{C}_2\text{Me}_2$), 337 (100; 363 - C_2H_2 oder CN). IR (KBr): 2170 vs, 1794 s, 1542 s, 1436 s, 1138 m, 1030 s, 1018 s, 1009 vs, 904 vs, 845 vs, 835 vs, 828 vs, 814 vs cm^{-1} . ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta(\text{ppm})$, gg. int. TMS, ($J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ (Hz)), 67.88 MHz, C_6D_6): 103.0 dquin (177/6.5) (Cp); Acetylen: 154.8 m und 133.5 m (TaC), 20.2 q und 13.5 q (126) (Me); Alkenyl: 142.4 dd (8/4) (C(1)), 142.1 dd (160/155) ($=\text{CH}_2$), 129.8 dd (18/11) (CN).

Di(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(diphenylacetylen)][η^1 -(1-(methoxycarbonyl)ethenyl)]tantal (Iic)

Zu 550 mg (1.12 mmol) Ib in 15 ml Toluol gibt man 0.150 ml (141 mg, 1.68 mmol) Propiolsäuremethylester. Nach 8 d zieht man alles Flüchtige im Vakuum ab und chromatographiert den rotbraunen, öligen Rückstand an Al_2O_3 (7% H_2O , Säule 2.0×25 cm, 10°C). Man eluiert mit Hexan unumgesetztes Ib, dann mit Toluol rohes Iic als gelbe Zone. Abziehen des Solvens und Kristallisation aus benzolischer Lösung durch Einengen ergibt 320 mg (50%) Iic als weißes Pulver.

MS: *m/e* ($I_{\text{rel.}}$) 574 (28; M^+), 342 (100; $\text{Cp}_2\text{TaOMe}^+$). IR (KBr): 1718 m, 1674 vs, 1633 w, 1587 m, 1482 m, 1474 m, 1434 m, 1429 m, 1205 s, 1196 m, 1097 s, 1093 s, 1065 m, 1021 m, 1008 m, 912 m, 860 m, 844 m, 840 m, 834 s, 827 s, 816 m, 802 m, 762 s, 698 m, 692 s cm^{-1} . ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta(\text{ppm})$, gg. int. TMS, ($J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ (Hz)), 67.88 MHz, C_6D_6): 102.5 dquin (178/6.5) (Cp); Acetylen: 160.3 m und 148.5 m (TaC), 144.8 t (7.0) und 140.0 t (7.6) (C_i), 131.0–125.1 (C_{Ph}); Alkenyl: 181.8 m (CO), 158.0 m (6.8) (C(1)), 137.2 dd (162/150) (CH_2), 50.3 q (145) (OMe).

[η^1 -(1-Cyanethenyl)]di(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(diphenylacetylen)]tantal (Iid)

Zu 890 mg (1.82 mmol) Ib in 30 ml Toluol gibt man 0.139 μl (111 mg, 2.15 mmol) Cyanacetylen. Nach 1 h zieht man alles Flüchtige im Vakuum sorgfältig ab. Der weinrote Rückstand wird viermal mit 20 ml Ether extrahiert. Filtrieren des Extrakts, Einengen und Kühlen auf -20°C ergibt 650 mg (66%) Iid als weinroten Feststoff.

MS: *m/e* ($I_{\text{rel.}}$) 541 (59; M^+), 363 (67; $M - \text{C}_2\text{Ph}_2$), 337 (100; 363 - C_2H_2 oder CN). IR (KBr): 2168 s, 1720 m, 1670 m, 1580 s, 1487 m, 1478 m, 1439 s, 1260 m, 1065 s, 1012 s, 925 m, 830 vs, 764 vs, 690 vs cm^{-1} . ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta(\text{ppm})$, gg. int. TMS, ($J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ (Hz)), 67.88 MHz, Aceton- d_6): 104.4 dquin (178/6.5) (Cp); Acetylen: 160.1 m und 145.9 m (TaC), 145.7 t und 139.5 t (7.6) (C_i), 130.4 dt (159/7.0) (C_o), 129.3 dd (160/7.8) (C_m), 128.7 dd (160/7.6) (C_m), 128.4 dt

(160/7.7) (C_p), 127.1 dt (160/7.5) (C_0), 125.3 dt (161/7.5) (C_p); Alkenyl: 145.8 dd (163/153) ($=CH_2$), 138.9 dd (8/3) ($C(1)$), 129.6 (teilweise verdeckt) (CN).

[η^1 -{1,2-E-Bis(methoxycarbonyl)ethenyl}]di(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(diphenylacetylen)]tantal (Iie)

Zu 570 mg (1.16 mmol) Ib in 10 ml Toluol gibt man 0.157 ml (182 mg, 1.28 mmol) DMAC. Nach 1.5 h wird das Solvens abgezogen und der rote, ölige Rückstand an Al_2O_3 (7% H_2O , Säule 2.0×20 cm) chromatographiert. Man eluiert mit Toluol/Ether-Gemisch (7/1) eine gelbe Zone, die verworfen wird, dann mit Toluol/Ether-Gemisch (1/1) eine violette Zone mit rohem, festem Iie. Man wäscht mit Hexan und mit Ether (dreimal 10 ml), filtriert ab, trocknet im Vakuum und erhält so 320 mg (44%) Iie als weißes Pulver.

MS: *m/e* ($I_{rel.}$) 342 (100; Cp_2TaOMe^+), 312 (37; Cp_2TaH^+). IR (KBr): 1770 w br, 1706 vs, 1692 sh vs, 1591 m, 1562 s, 1486 m, 1478 m, 1437 s, 1430 s, 1317 s, 1204 vs, 1156 vs, 1069 m, 1023 s, 1010 s, 829 s br, 765 s, 695 s cm^{-1} . ^{13}C -NMR-Spektrum (δ (ppm), gg. int. TMS, ($J(^{13}C-^1H)$ (Hz)), 67.88 MHz, C_6D_6): 102.9 dquin (178/6.5) (C_p); Acetylen: 159.0 t (4) und 147.0 t (4) (TaC), 142.6 t und 139.6 t (7.5) (C_i), 125.7 dt (155/6) (C_{ph}), übrige Ph-Signale verdeckt; Alkenyl: 181.2 dq (15/3.7) und 164.2 quin (4) (CO), 178.9 s ($C(1)$), 134.6 d (167) (CH), 50.8 q und 50.4 q (146) (OMe).

[η^2 -{Bis(trimethylsilyl)acetylen}]di(η^5 -cyclopentadienyl)[η^1 -{1-(methoxycarbonyl)ethenyl}]tantal (IIf)

Zu 580 mg (1.20 mmol) Ic in 6 ml Toluol tropft man 0.160 ml (151 mg, 1.80 mmol) Propiolsäuremethylester. Nach 3 d zieht man alles Flüchtige im Vakuum ab und extrahiert den braunroten Rückstand mit 25 ml Hexan. Filtrieren, Einengen und Kühlen auf $-20^\circ C$ ergibt im Verlauf von 7 d 340 mg (50%) IIf als rote Kristalle. Chromatographie des Reaktionsgemischs mit Toluol an Al_2O_3 (7% H_2O) liefert eine gelbe Zone, aus der IIf mit geringerer Ausbeute gewonnen wird.

MS: *m/e* ($I_{rel.}$): 566 (3; M^+), 396 (20; $M - C_2(SiMe_3)_2$), 342 (100; Cp_2TaOMe^+). IR (KBr): 1735 w, 1685 vs, 1680 vs, 1643 s, 1558 w, 1443 m, 1430 m, 1256 s, 1244 s, 1238 m, 1194 vs, 1100 s, 1020 m, 1010 m, 908 m, 877 s, 863 s, 823 vs, 818 s, 801 s, 756 w, 750 s cm^{-1} . ^{13}C -NMR-Spektrum (δ (ppm), gg. int. TMS, ($J(^{13}C-^1H)$ (Hz)), 67.88 MHz, C_6D_6): 101.7 dquin (177/6.5) (C_p); Acetylen: 179.1 s und 167.9 s (TaC), 2.8 qm und 2.0 qm (119/2.0) ($SiMe_3$); Alkenyl: 182.6 m br (CO), 160.8 d (6.5) ($C(1)$), 134.0 dd (158/151) ($=CH_2$), 50.2 q (145) (OMe).

[η^2 -{Bis(trimethylsilyl)acetylen}][η^1 -(1-cyanethenyl)]di(η^5 -cyclopentadienyl)tantal (IIg)

Zu 790 mg (1.64 mmol) Id in 10 ml Toluol gibt man 0.125 μ l (100 mg, 1.96 mmol) Cyanacetylen. Nach 1 h wird alles Flüchtige im Vakuum entfernt (zuletzt 10 h bei 10^{-6} bar). Man erhält 840 mg (96%) IIg als spektroskopisch reinen, gelbbraunen Feststoff, welcher aus Hexan umkristallisiert werden kann.

MS: *m/e* ($I_{rel.}$) 533 (21; M^+), 363 (65; $M - C_2(SiMe_3)_2$), 337 (100; $363 - C_2H_2$ oder CN). IR (KBr): 2176 s, 2172 s, 1682 m br, 1648 s, 1544 m, 1244 s, 1010 m, 865 vs, 834 vs, 815 vs, 750 m, 680 m cm^{-1} . ^{13}C -NMR-Spektrum (δ (ppm), gg. int. TMS, ($J(^{13}C-^1H)$ (Hz)), 67.88 MHz, C_6D_6): 102.9 dquin (177/6.5) (C_p); Acetylen: 176.8 s und 160.3 s (TaC), 2.6 qm und 1.8 qm (119/2) ($SiMe_3$); Alkenyl: 142.1 dd (8/4) ($C(1)$), 141.5 dd (158.5/156) ($=CH_2$), 130.2 dd (18/11) (CN).

*Di(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -{di(*t*-butyl)acetylen}][η^1 -{1-(methoxycarbonyl)ethenyl}]tantal (IIh)*

Eine Lösung von 410 mg (0.91 mmol) Id und 0.097 μ l (92 mg, 1.09 mmol) Propiolsäuremethylester in 5 ml Toluol wird 24 h auf 90 °C erwärmt. Abziehen alles Flüchtigen, Extraktion des braunen, festen Rückstands mit 50 ml Hexan, Filtrieren, Einengen und Kühlen auf -70 °C ergibt 295 mg (61%) Iih als gelbes Pulver.

MS: *m/e* ($I_{rel.}$) 449 (8; $M - C(CO_2Me)CH_2$), 396 (47; $M - C_2Bu^1_2$), 363 (69; ?), 342 (94; Cp_2TaOMe^+), 337 (100; $Cp_2TaC_2H_2^+$), 312 (72; Cp_2TaH^+), 311 (69; $TaCp_2^+$). IR (KBr): 1685 vs, 1445 m, 1432 m, 1356 m, 1295 vs, 1104 s, 845 s, 830 vs, 822 s, 805 s cm^{-1} . ^{13}C -NMR-Spektrum (δ (ppm), gg. int. TMS, ($J(^{13}C-^1H)$ (Hz)), 67.88 MHz, C_6D_6): 102.9 dquin (177/6.5) (Cp); Acetylen: 164.3 m (4.7) und 152.7 m (4.6) (TaC), 40.1 m und 38.0 m (3.8) (CMe_3), 33.7 und 32.7 qsept (125/4.9) (CMe); Alkenyl: 182.6 m (CO), 162.9 d (7.0) (C(1)), 134.0 dd (158/151) (=CH₂), 50.1 q (145) (OMe).

*[η^1 -{1-Cyanethenyl}]di(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -{di(*t*-butyl)acetylen}]tantal (IIi)*

Eine Lösung von 410 mg (0.91 mmol) Id und 0.075 μ l (60 mg, 1.18 mmol) Cyanacetylen in 5 ml Toluol wird 5 h auf 100 °C erwärmt. Man zieht alles Flüchtige im Vakuum ab, wäscht den Rückstand mit Hexan und nimmt in 10 ml Toluol auf. Filtrieren und Kristallisation aus Toluol/Hexan gibt 300 mg (66%) Iii als braune Nadeln.

MS: *m/e* ($I_{rel.}$) 363 (59; $M - C_2Bu^1_2$), 337 (100; 363 - C₂H₂ oder CN). IR (KBr): 2272 vs, 1752 m, 1682 m, 1595 m, 1520 m, 1505 m, 1436 m, 1410 s, 1256 m, 1060 m, 970 m, 900 s, 878 vs cm^{-1} . ^{13}C -NMR-Spektrum (δ (ppm), gg. int. TMS, ($J(^{13}C-^1H)$ (Hz)), 67.88 MHz, C_6D_6): 103.6 dquin (177/6.5) (Cp); Acetylen: 163.9 m und 146.7 m (TaC), 39.8 und 39.7 m (3) (CMe_3), 33.1 und 32.6 qsept (125/4.9) (CMe); Alkenyl: 144.4 dd (7/4) (C(1)), 141.9 t (158) (=CH₂), 130.7 dd (18/11) (CN).

*[η^1 -{1,2-E-Bis(methoxycarbonyl)ethenyl}]di(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -{di(*t*-butyl)acetylen}]tantal (IIj)*

Eine Lösung von 380 mg (0.84 mmol) Id und 0.135 μ l (156 mg, 1.10 mmol) DMAC in 5 ml Toluol wird 4 h bei 70 °C gerührt. Abziehen des Solvens, Waschen des Rückstands mit insgesamt 25 ml Hexan und Kristallisation aus Toluol/Hexan (1/5) gibt 353 mg (70%) Iij als gelbe Kristalle.

MS: *m/e* ($I_{rel.}$) 454 (59; $M - C_2Bu^1_2$), 342 (100; Cp_2TaOMe^+). IR (KBr): 1785 w br, 1748 vs, 1735 vs, 1596 s, 1482 m, 1365 m, 1255 vs. 1204 vs, 1195 vs, 1178 m, 1055 m, 1049 m, 882 vs, 869 s cm^{-1} . ^{13}C -NMR-Spektrum (δ (ppm), gg. int. TMS, ($J(^{13}C-^1H)$ (Hz)), 67.88 MHz, C_6D_6): 103.2 dquin (177/6.5) (Cp); Acetylen: 163.4 m und 151.5 m (4.6) (TaC), 40.4 und 38.3 m (3.7) (CMe_3), 34.1 und 32.6 qsept (125/4.9) (CMe); Alkenyl: 181.5 dq (15/3.7) und 163.1 quin (3.7) (CO), 185.5 s (C(1)), 134.0 d (164) (CH), 50.7 q und 50.6 q (146) (OMe).

Umlagerung von Iie in Di(η^5 -cyclopentadienyl)[1,3,4- η^3 -{1,2-diphenyl-3,4-bis(methoxycarbonyl)butenyl}]tantal (III)

Zu 1.57 g (3.20 mmol) Ib in 30 ml Toluol gibt man 0.50 ml (0.58 g, 4.1 mmol) DMAC. Nach 1.5 h wird, wie für Iie beschrieben, chromatographiert. Man erhitzt

dann das rohe IIe in Toluol 4 h auf 100°C. Chromatographische Aufarbeitung mit Toluol/Ether-Gemischen gibt 0.77 g (38%) III als Feststoff; Zers. \geq 138°C.

MS: m/e ($I_{rel.}$) 632 (8; M), 342 (53; Cp_2TaOMe^+), 66 (100; $C_5H_6^+$). 1H -NMR-Spektrum (δ (ppm), gg. int. TMS, Toluol- d_6): 7.3–6.5 m (2 Ph), 5.24 s und 4.98 s (Cp), 3.56 s und 3.53 s (OMe), 0.72 s ($4-H_{anti}$). ^{13}C -NMR-Spektrum (δ (ppm), gg. int. TMS, ($J(^{13}C-^1H)$ (Hz)), 67.88 MHz, Aceton- d_6): 236.6 s (TaC(1)), 177.7 m und 166.7 m (4) (CO), 153.0 t ($7_{\cdot 6}$) und 142.4 t ($7_{\cdot 6}$) (C_i), 149.4 m, 130.4–126.8 (C_{Ph}), 122.4 d (3), 101.5 dquin (179/6.5) und 100.3 dquin (178/6.5) (Cp), 51.5 q und 50.6 q (146), 43.2 d (143) (TaC(4)H). Die Daten sind sehr ähnlich denen der entsprechenden Niob-Verbindung, wo der Strukturtyp durch Röntgenstrukturanalysen gesichert ist [7].

Zur Strukturbestimmung von IIb

Die Parameter der Strukturbestimmung sind in Tab.5 aufgeführt. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst (Programmsystem SDP) [19]. Ein Intensitätsverlust von 7% wurde anhand von Kontrollreflexen hochgerechnet. Eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von Psi-Scans [20] wurde durchgeführt. In der abschließenden Verfeinerung wurden die Wasserstoff-Atome in berechneten Lagen (C–H 98 pm) mit vorgegebenen Temperaturfaktoren ($B(iso)_H = 1.3 \cdot B(iso)_C$) mitgeführt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54673, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken der Fa. Hermann C. Starck Berlin, Werk Goslar, für die freundliche Überlassung von Tantalpentachlorid. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie großzügig gefördert.

Literatur

- 1 S. Otsuka und A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 245.
- 2 A. Nakamura und S. Otsuka, *J. Mol. Catal.*, 1 (1975/76) 285.
- 3 G.E. Herberich und W. Barlage, *Organometallics*, 6 (1987) 1924 und dort zitierte Literatur.
- 4 G.E. Herberich und W. Barlage, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 63.
- 5 J. Amaudrut, J.-C. Leblanc, C. Moïse und J. Sala-Pala, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) 167.
- 6 G.E. Herberich und H. Mayer, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 93.
- 7 G.E. Herberich und H. Mayer, *Organometallics*, im Druck.
- 8 G.E. Herberich, B. Heßner und H. Mayer, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 123.
- 9 G.E. Herberich und I. Savvopoulos, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 345 und dort zitierte Literatur.
- 10 E.K. Barefield, G.W. Parshall und F.N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5234.
- 11 M.J. Bunker, A. De Cian, M.L.H. Green, J.J.E. Monreau und N. Sigantoporia, *J. Chem. Soc.*, (1980) 2155.
- 12 J.A. Labinger, J. Schwartz und J.M. Townsend, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4009.
- 13 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S. 264 bzw. S. 228.
- 14 T. Hahn (Ed.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, D. Reidel, Dordrecht (1983).
- 15 J.A. Labinger, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 705.

- 16 L.J. Guggenberger, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6578.
- 17 R.R. Schrock, L.W. Messerle, C.D. Wood und L.J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3793.
- 18 J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 19 B.A. Frenz, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld und G.C. Bassi (Eds.), *Computing in Crystallography*, Delft University, SDP-PLUS, Version 1.1 (1984) und VAXSDP, Version 2.2 (1985).
- 20 A.C.T. North, D. Phillips, F.C. Mathews, *Acta Cryst. A*24 (1968) 351.