

Journal of Organometallic Chemistry, 423 (1992) 211–222
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22200

Molekulares Design von Übergangsmetallkomplexverbindungen zur Aktivierung kleiner Moleküle

II*. Zur Carbonylierung von Bis(π -pentamethylcyclopentadienyl)metall-1,3-Dien- Komplexen $\text{Cp}^*_2\text{M}(1,3\text{-Dien})$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$)—Bildung einkerniger Metall-Endiolate

Rüdiger Beckhaus^{*,**,*1}, Dagmar Wilbrandt, Sabine Flatau
 und Wolf-Henning Böhmer

Zentralinstitut für Organische Chemie, Rudower Chaussee 5, Berlin, O-1199 (Deutschland)
 (Eingegangen den 8. Juli 1991)

Abstract

Bis(π -pentamethylcyclopentadienyl)metall-(η^4 -*s-cis*-diene) complexes of zirconium and hafnium react with carbon monoxide under mild conditions to give mononuclear metal-endiolates **18–20** quantitatively. The corresponding isomeric *trans*-diene complexes react with carbon monoxide to give metallocene-dicarbonyls $\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{CO})_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), whereas in the case of $\text{M} = \text{Hf}$ a monocarbonyl- η^2 -butadiene complex is formed in solution. All compounds were characterized by spectroscopic measurements.

Zusammenfassung

Bis(π -pentamethylcyclopentadienyl)metall-(η^4 -*s-cis*-dien)-Komplexe des Zirconiums und Hafniums reagieren mit Kohlenmonoxid unter milden Bedingungen quantitativ zu einkernigen Metall-endiolaten **18–20**. Die entsprechenden isomeren *trans*-Dien-Komplexe ergeben mit Kohlenmonoxid hingegen die Metallocendicarbonyle $\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{CO})_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), wobei für $\text{M} = \text{Hf}$ primär ein Monocarbonyl- η^2 -Butadien-Komplex in Lösung gebildet wird. Alle Verbindungen wurden eingehend spektroskopisch charakterisiert.

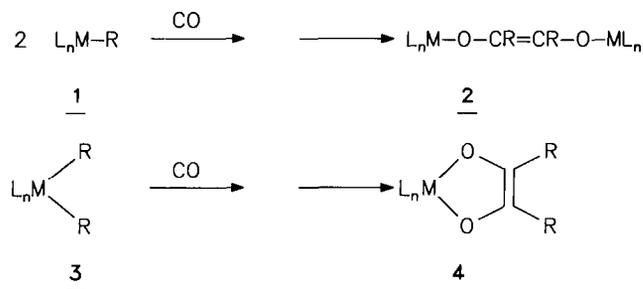
Einleitung

Kenntnisse über die Stereoelektronik metallzentrierter CC-Kopplungsreaktionen besitzen eine grundlegende Bedeutung für stöchiometrische und kataly-

* I. Mitteilung siehe Lit. 2.

** Sonderforschungsstipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung an der TU München 1990/1991.

¹ Neue Anschrift: Dr. Rüdiger Beckhaus, Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen, Deutschland.



Schema 1.

tische Stoffwandlungen. In diesem Zusammenhang wurde von uns über die Umlagerung von Metallocendivinylderivaten elektronenarmer Übergangsmetalle zu Dien-Komplexen [1] bzw. metallacyclischen Vier- [2,3] und Fünfring-Verbindungen [3,4] berichtet*. Im Rahmen dieser Arbeit sollen neuartige C-C-Kopplungen von Kohlenmonoxid an permethylierten Metallocen-Dien-Komplexen $\text{Cp}^*_2\text{M}(1,3\text{-Dien})$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) beschrieben werden.

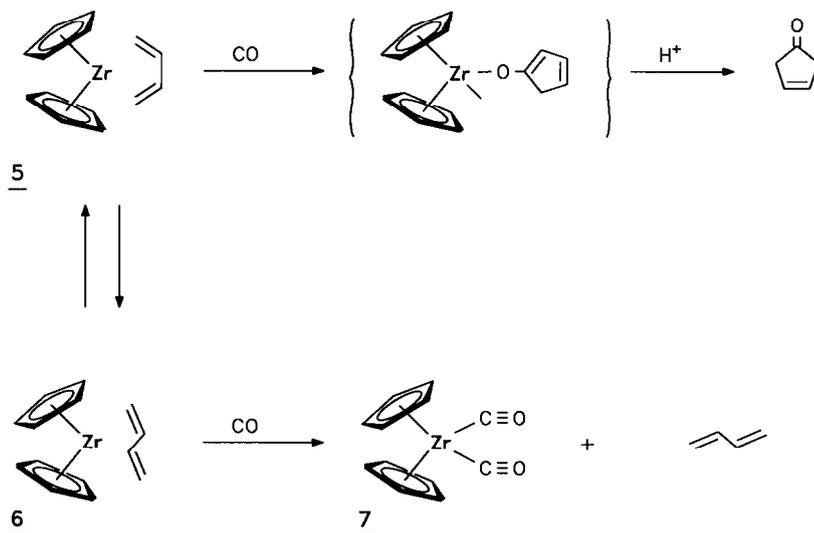
Vergleichbar den erwähnten Vinyl-Dien-Umwandlungen [1] können gewinkelte Metallocenderivate der oxygenophilen Übergangsmetalle mit Kohlenmonoxid ebenfalls unter spontaner C-C-Kopplung zu [(Endiolato)M Cp_2]-Komplexen reagieren, wobei zwei- bzw. einkernige Verbindungen isolierbar sind (siehe Schema 1).

Endiolat-verbrückte Verbindungen vom Typ 2 wurden dabei vorzugsweise ausgehend von $\text{Cp}^*_2\text{ZrH}_2$ gefunden [5], während die bemerkenswerte Bildung der Endiolat-Struktur 4 erstmals von Bercaw und Mitarbeitern für das permethylierte Zirconocendimethyl nachgewiesen werden konnte [6]. Die Mechanismen der jeweils ablaufenden Formierungsreaktionen konnten für 2 durch die Isolierung und Charakterisierung von Zwischenverbindungen [7] bzw. für 4 durch MO-Rechnungen und Markierungsexperimente [8] weitestgehend verstanden werden. Die Bildung von Endiolat-Komplexen vom Typ 4 wurde zwischenzeitlich auch für Metallacyclobutane des Hafniums [9], des Zirconiums [10] und Titans [11] sowie im Fall von Organoactinid- [12] aber auch anderer Hafnocenorganyle [13] und von Aryloxyzirconium-Systemen [14] nachgewiesen.

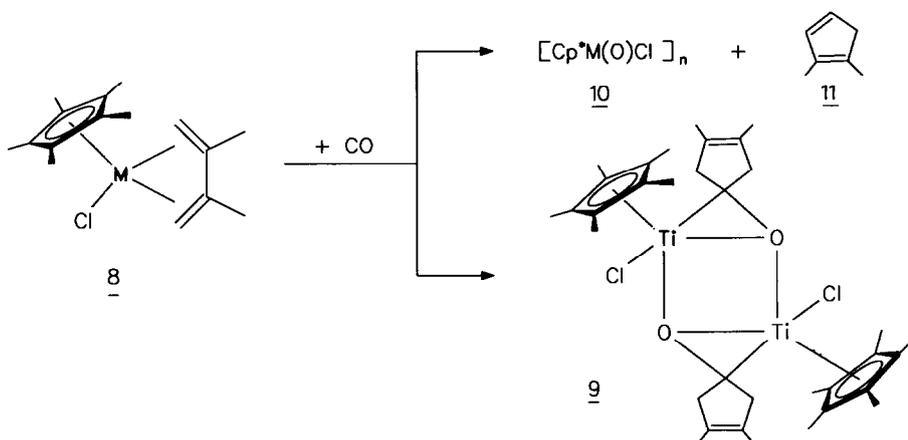
Im Unterschied zu den voranstehenden Umsetzungen ergeben Carbonylierungsreaktionen *nichtmethylierter* Metallocen-Dien Komplexe andere Produkte. So wird vorzugsweise ausgehend von $\eta^4\text{-}s\text{-cis}$ -Zirconocen-Dien-Komplexen 5 die Bildung von Cyclopentenonen gefunden (siehe Schema 2), während entsprechende $\eta^4\text{-}s\text{-trans}$ -konfigurierte Derivate 6 unter Ligandenaustausch zu 7 reagieren [15].

Hinweise auf Zwischenprodukte lassen sich aus Umsetzungen der stärker lewis-sauren Mono(pentamethylcyclopentadienyl)metall-Dien Komplexe 8 ableiten, wobei für $\text{M} = \text{Titan}$ der dimere Ketonkomplex 9 strukturanalytisch charakterisiert werden konnte [16]. Für $\text{M} = \text{Zirconium}$ und Hafnium hingegen, erfolgt eine

* Ergebnisse sind Bestandteil der Dissertation B (Habilitationsschrift) von R. Beckhaus, "Zur Chemie von Vinylverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle", Fakultät für Naturwissenschaften, TH Leuna-Merseburg, 1989, vgl. Lit. 1-4.



Schema 2.



Schema 3.

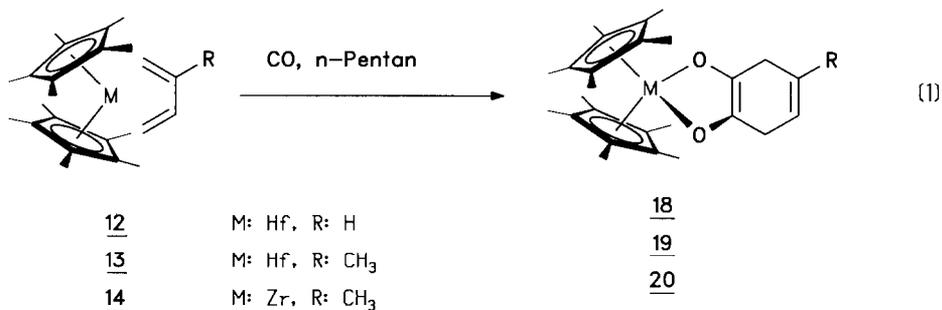
Spaltung des CO-Moleküls unter Bildung von **10** und Alkylcyclopentadienen **11** (siehe Schema 3) [16,17].

Aus der Kenntnis dieser subtilen Auswahlkriterien für den jeweils einzuschlagenden Reaktionskanal lag es nahe zu prüfen, wie sich *permethylierte* Metallocen-Dien-Komplexe im Vergleich zu erwähnten Umsetzungen nichtmethylierter $(C_5H_5)_2M$ -Derivate des Zirconiums und Hafniums verhalten.

Ergebnisse und Diskussion

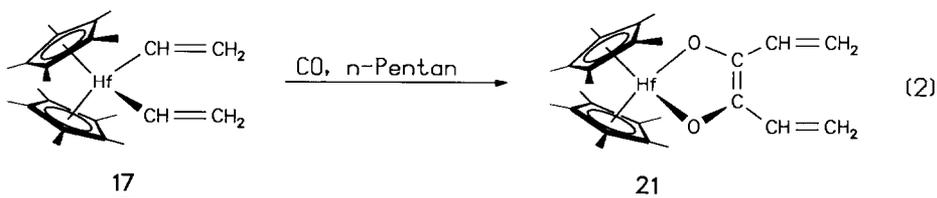
Carbonylierungsreaktionen von η^4 -*s-cis*-Dien-Komplexen

Läßt man Lösungen der Bis(π -pentamethylcyclopentadienyl)metall- η^4 -*s-cis*-Dienkomplexe **12**–**14** in *n*-Pentan als Lösungsmittel mit Kohlenmonoxid reagieren,



so beobachtet man bereits bei Temperaturen von -20 bis $+10^\circ\text{C}$ einen raschen Farbwechsel von gelborange nach dunkelrot bzw. ausgehend von **14** nach blauviolett. Durch Einengen und Umkristallisieren aus wenig *n*-Pentan lassen sich die einkernigen Metallocen-endiolat Komplexe **18–20** isolieren (Gl. 1).

Auf analoge Weise ergibt auch die Carbonylierung der Hafnocendivinyl-Verbindung **17**, synthetisiert durch Umsetzung von Vinylolithium mit Cp^*HfCl_2 [3], den Endiolatkomplex **21** (Gl. 2), womit deutliche Parallelen im Verhalten der permethylierten Metallocen-Dien-Komplexe **12–14** mit vergleichbaren σ -Organylederivaten aufgezeigt werden.



Bei den isolierten Endiolatkomplexen **18–21** handelt es sich um intensiv gefärbte, wohl kristalline Verbindungen. Sie sind in allen gängigen organischen Lösungsmitteln, einschließlich Chlorkohlenwasserstoffen leicht löslich, wobei sowohl in Lösung als auch in Substanz eine überraschend hohe Reaktivität gegenüber Luft und Feuchtigkeit vorliegt. Bei thermischer Belastung hingegen wird für **20** ein Schmelzpunkt von $120\text{--}123^\circ\text{C}$ beobachtet, während die Hafniumkomplexe **18** und **19** oberhalb von 150°C sublimieren, zersetzt sich **21** ab einer Temperatur von 200°C . Wesentliche makroskopische Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Entsprechend der gegebenen Flüchtigkeiten der Verbindungen im Vakuum, können die Molekülpeaks im Massenspektrum mit unterschiedlichen Intensitäten beobachtet werden. Das Fragmentierungsverhalten unterscheidet sich in der ersten Stufe dahingehend, daß im Fall der Hafniumkomplexe **18**, **19** und **21** zunächst ein Cp^* -Rest abgespalten wird (Differenz -137 m/e), wobei sich die jeweiligen Mono- Cp^*Hf -endiolat-Fragmente nachweisen lassen. Die Zirconiumverbindung **20**

Tabelle 1

Substanzeigenschaften der Endiolat-Komplexe **18–21**, sowie massenspektroskopische Daten (Meßbedingungen 70 eV, EI)

Habitat			MS-Daten	
Komplex	Farbe	Fp. (°C)	M^+ [m/e] (Intensität (%))	1. Fragmentpeak [m/e], (Intensität (%))
18	dunkelrot	167–170 ^a	560 (100)	423 (75)
19	weinrot	150–153 ^a	574 (100)	437 (90)
20	blauviolett	120–123	484 (40)	377 (100)
21	rot	> 200 ^b	560 (20)	423 (30)

^a Sublimiert. ^b Zersetzung.

hingegen fragmentiert im ersten Schritt unter Zerlegung der Endiolatstruktur, woraus das Metallocenfragment [$Cp^*_2Zr=O$] (377 m/e) als Basispeak resultiert.

In den NMR-Spektren von **18–21** erkennt man durchweg das Vorliegen des symmetrischen Metallocenfragmentes anhand der unaufgespaltenen Signale der Cp^*_2M -Reste (siehe Tab. 2). Besonders charakteristisch sind die ^{13}C -Signale der $C=C$ -Doppelbindung des Endiolatteils bei 136–137 ppm in **18–20** bzw. bei 148.5 ppm in **21**. Vergleichbare chemische Verschiebungen wurden auch für **26–29** gefunden (**26**, 148.2; **27**, 146.7; **28**, 157.9; **29**, 132.9 ppm; Strukturen siehe Tab. 3). Alle weiteren ^{13}C - und 1H -chemischen Verschiebungen entsprechen den Erwartungen (siehe auch nachfolgende Diskussion). Im IR-Spektrum wird im Bereich zwischen 1700–1600 cm^{-1} die $C=C$ -Streckschwingung des Endiolatteils für **18–21** gefunden, während typische Enolat- $C-O$ -Banden bei 1206 (**18**) bzw. 1268 cm^{-1} (**21**) nachweisbar sind (siehe Tab. 3).

Carbonylierungsreaktionen unter Beteiligung von η^4 -*s-trans*-Dien-Komplexen

Vergleicht man die Reaktivitäten der *cis*-konfigurierten Dienkomplexe **12–14** mit denen entsprechender *trans*-Dien-Derivate, so ergibt sich für erstere eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Kohlenmonoxid. Das wird besonders deutlich, wenn man das bei Raumtemperatur vorliegende *cis-trans*-Isomerengemisch des $Cp^*_2Hf(C_4H_6)$ -Komplexes, zusammengesetzt aus 66% **12** und 34% **15**, mit CO zur Reaktion bringt. Dabei läßt sich schon nach wenigen Minuten ein vollständiger Umsatz von **12** zu **18** erkennen (siehe Gl. 1), während **15** noch teilweise unumgesetzt vorliegt bzw. ein Monocarbonyladdukt bildet, welches im IR-Spektrum nur eine Bande aufweist (IR $\nu(CO)$, *n*-Heptan, 1941, Nujol 1943, 1932 cm^{-1} {Sch}). Gleichzeitig zeigen sich für den koordinierten Dien-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum 4 Signale die einer η^2 -Dien-Koordination entsprechend **22** zuzuordnen sind (siehe Tab. 2). Darüber hinaus sind die Signale der Carbonylgruppe bei 254.3 ppm sowie die der nichtäquivalenten Cp^* -Reste zu erkennen. Damit konnte ein η^2 -Dien-Hafnocen-Komplexe in Lösung nachgewiesen werden. Zum Vergleich seien die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen eines $L_2Pt(\eta^2-C_4H_6)$ -Komplexes angeführt, welcher für die nichtkoordinierte $-CH=CH_2$ -Gruppierung vergleichbare Werte von 148.6 (CH) und 101.1 (CH_2) ppm bzw. für den koordinierten Teil des Dienliganden von 46.4 (CH) und 29.9 (CH_2) ppm aufweist [18]. Die 1H -NMR-chemischen Verschiebungen von **22** weisen für den C_4 -Liganden ein typisches ABX-Aufspaltungsbild im Bereich von 4.8–6 ppm für die

Tabelle 2

^{13}C - und ^1H -NMR-Daten ausgewählter $\text{Cp}^*\text{M}(1,3\text{-Dien})$ -Komplexe und von Reaktionsprodukten mit Kohlenmonoxid (25°C , C_6D_6)

Signalzuordnung	^{13}C -NMR-Daten (ppm); ($^1J(\text{CH})$ (Hz))	^1H -NMR-Daten (ppm); ($J(\text{HH})$ (Hz))	Literatur
12			
$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	11.3 (q, 126)	1.80 (s, 30H)	19*
$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	116.6 (s)	–	
$=\text{CH}_2$	47.0 (t, 116, 129)	0.60 (d, 4H, 5.6)	
$-\text{CH}=\text{}$	129.4 (d, 158)	6.25 (t, 2H, 3.2)	
13			
$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	11.2 (q, 125)	1.79 (s, 30H)	19*
$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	116.4 (s)	–	
$-\text{C}_6\text{H}_4\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	51.4 (t, 126, 110)	0.63 (m, 2H)	
$-\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	125.5 (d, 145)	6.02 (m, 1H)	
$-\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	137.4 (s)	–	
$-\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	32.6 (q, 124)	1.90 (s, 3H)	
$-\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	49.5 (t, 121)	0.51 (s, 2H)	
14			
$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	11.8 (q, 126)	1.76 (s, 30H)	20
$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	117.0 (s)	–	
$-\text{C}_6\text{H}_4\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	49.9 (t, 123)	0.83 (m, 2H)	
$-\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	123.6 (d, 149)	5.76 (m, 1H)	
$-\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	139.1 (s)	–	
$-\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	31.3 (q, 127)	1.88 (s, 3H)	
$-\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	46.9 (t, 124)	0.71 (s, 2H)	
15			
$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	11.8 (q, 126)	1.67 (s, 30H)	19*
$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	108.9 (s)	–	
$=\text{CH}_2$	65.2 (t, 139, 153)	1.04 (d, 4H, 6.4)	
$-\text{CH}=\text{}$	99.4 (d, 146)	3.27 (q, 2H, 7.2)	
16			
$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	11.4 (q, 126)	1.60 (s, 30H)	20
$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	109.9 (s)	–	
$=\text{CH}_2$	66.2 (dd, 142, 153)	1.22 (<i>anti</i>); 2.65 (<i>syn</i>)	
$-\text{CH}=\text{}$	101.8 (d, 144)	2.18 (m, 2H)	
18			
$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	10.8 (q, 126)	1.90 (s, 30H)	
$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	119.7 (s)	–	
$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$	136.6 (s)	–	
$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$	34.5 (t, 130, 124)	3.06 (d, 4H, 1.6)	
$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$	124.6 (d, 156)	5.70 (t, 2H, 1.6)	
19			
$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	10.7 (q, 126)	1.90 (s, 30H)	
$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	119.6 (s)	–	
$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$	136.0 (s)	–	
$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$	34.4 (t, 130)	3.04 (m, 2H)	
$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$	131.3 (s)	–	
$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$	23.5 (q, 124)	1.86 (s, 3H)	
$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$	136.4 (s)	–	
$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$	39.1 (t, 125)	3.04 (m, 2H)	
$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$	119.4 (d, 149)	5.46 (m, 1H)	

terminale Vinylgruppierung auf. Weiterhin erscheinen die nichtäquivalenten Cp^* -Reste in **22** jeweils als Singulett gleicher Intensität. Darüber hinaus werden gleichzeitig für **18** (gebildet aus **12**) ein Singulett für die Cp^* - und Signale der CH - bzw. CH_2 -Gruppierungen des Endiolatringes gefunden. Erst bei Temperaturen

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Signalzuordnung	^{13}C -NMR-Daten (ppm); ($^1J(\text{CH})$ (Hz))	^1H -NMR-Daten (ppm); ($J(\text{HH})$ (Hz))	Literatur
20	$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	10.8 (q, 126)	1.86 (s, 30H)
	$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	120.6 (s)	–
	$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$	137.0 (s)	–
	$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$	34.5 (t, 129)	3.01 (m, 2H)
	$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$	131.4 (s)	–
	$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$	23.3 (q, 125)	1.82 (s, 3H)
	$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$	137.5 (s)	–
	$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$	39.2 (t, 129)	3.01 (m, 2H)
	$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$	119.0 (d, 153)	5.40 (m, 1H)
21	$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	10.6	1.85 (s, 30H)
	$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	120.9	–
	$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2-$	148.5	–
	$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2-$	130.6	6.60 (q, 6.4; 9.6)
	$-\text{O}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2-$	106.5	5.44 (dd; 3.2; 16) ^a , 4.89 (dd, 3.2; 9.6)
22	$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	10.8	1.63, 1.69 (s, 15H)
	$-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	108.1, 108.0	–
	$-\text{CO}$	254.8	–
	$-\text{h}^2-\text{CH}_2=\text{CH}-$	33.0	^b
	$-\text{h}^2-\text{CH}_2=\text{CH}-$	59.9	2.72 (m, 1H)
	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	144.9	5.32 (m, 1H)
	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	101.9	5.12 (m, 1H) 4.91 (m, 1H)

^a *trans*-bezüglich Methinprotonen der Vinylgruppe. ^b Verdeckt.

von über 60 °C erfolgt in Gegenwart von CO eine schnelle Umwandlung von **22** in das Dicarboxylderivat **23**. Für den entsprechenden *trans*-Dien-Komplex des Zirconiums **16** kann unter analogen Reaktionsbedingungen ein Monocarbonyl-Dien-Komplex als Zwischenstufe nicht nachwiesen werden (Gl. 3).

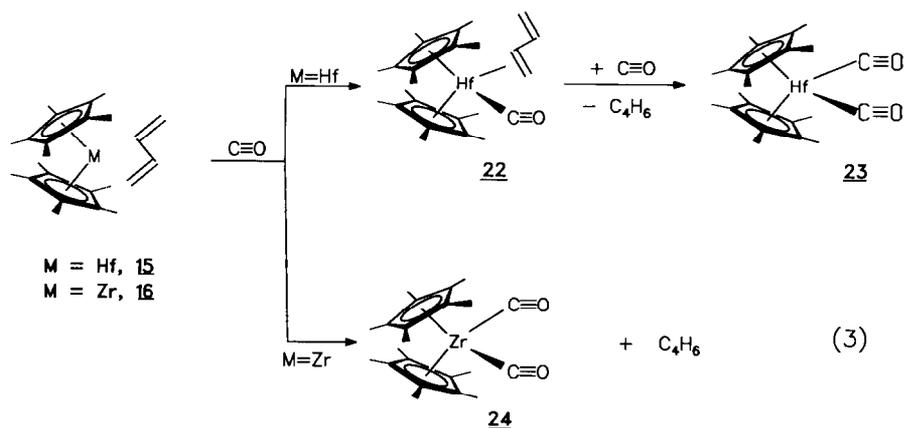
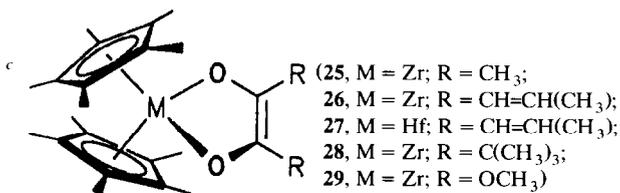


Tabelle 3

Ausgewählte IR- und UV-Daten er Endiolatkomplexe **18–21** und vergleichbarer Verbindungen

Zuordnung	IR (cm ⁻¹)	UV (nm)	ϵ (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Literatur	
18	C=C	1647 ^a	433	325	
		1597 ^a			
	O-C=	1206 ^a			
19	C=C	1685 ^b	439	145	
		1648 ^b			
20	C=C	1685 ^b	488	138	
		1635 ^b			
21	C=C	1594 ^a	454		
		1593 ^a			
	O-C=	1268 ^a			
25 ^c	C=C	–	495	299	6
26 ^c	C=C	1636	–	–	13
		1523			
27 ^c	C=C	1631	–	–	13
		1528			
28 ^c	C=C	1700	570	120	8b
29 ^c	C=C	1600	475	1600	21

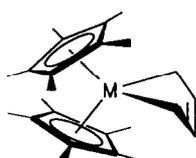
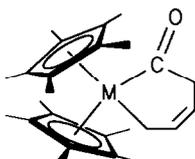
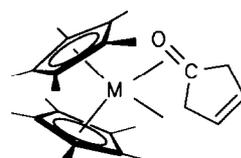
^a Nujol. ^b n-Heptan.

Bildung und Reaktivität der Metallocenendiolat-Komplexe

Die spontane Bildung der Endiolatkomplexe **18–20** aus **12–14** weicht überraschend vom bekannten Reaktionsverhalten von *cis*-Dienkomplexen gegenüber Kohlenmonoxid ab (vgl. Schema 2). Offensichtlich ermöglicht die höhere Tendenz zur Ausbildung monomerer Strukturen, permethylierter im Vergleich zu einfachen Metallocenkomplexen, eine zweifache CO-Insertion. Darüber hinaus liegt für die Dien-Koordination in **12–14** ein ungewöhnlich hoher σ -Bindungsanteil vor, was aus den Kopplungskonstanten (¹J(CH) 116–126 Hz, siehe Tab. 2) für die terminalen Methylengruppen des Dienliganden zu entnehmen ist [19*]. Damit läßt sich das Reaktionsverhalten von **12–14** mit der mesomeren Metallacyclopentenstruktur **30** beschreiben. Unter dieser Voraussetzung erscheint die Übertragung des für die Carbonylierung von Cp^{*}₂Zr(CH₃)₂ bewiesenen Reaktionsablaufes als zweckmäßig. Die sich aus dem Hofmann'schen Mechanismus [8a] ableitenden Intermediate, wie das Monoinsertionsprodukt **31** oder der Ketonkom-

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

plex **32**, konnten im Unterschied zu Reaktionen an permethylierten Hafnacyclopentanderivaten [13b], ausgehend von den verwendeten Dienkomplexen nicht nachgewiesen, oder durch Phosphanzusatz stabilisiert werden.

303132

Gleichzeitig zeigt sich, daß die Bildung der Metallendiolate **18–20** im Unterschied zur Bercaw'schen Formierung von **25** schon unterhalb von 0°C quantitativ abläuft.

Für die Struktur von **18–21** muß aufgrund der gefundenen spektroskopischen Daten eine Faltung entlang der O–O-Achse angenommen werden, was die Bildung von Envelope-Strukturen zur Folge hat. Als besonders aussagekräftig erweisen sich dabei die IR- und UV/VIS-Spektren (siehe Tab. 3). Die Bandenlagen der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Valenzschwingungen des Endiolatteils zeigen an, daß Elektronendichte auf das Metallzentrum übertragen wird. Dadurch wird die C=C-Doppelbindung geschwächt und zu geringeren Wellenzahlen im IR-Spektrum verschoben. Dieses belegt der Vergleich von IR-Daten mit diffraktometrisch ermittelten Molekülgeometrien von **28** (durch t-Butyl-Substitution erzwungene planare Struktur [8a]) und **29** (gewinkelte Struktur), wobei Werte von 1700 und 1600 cm^{-1} gefunden werden [8b].

Aus den NMR-Spektren lassen sich bei Raumtemperatur keine Hinweise auf Ringfaltungen ziehen. Offensichtlich liegt eine schnelle Ringinversion vor, da diese selbst bei Temperaturen bis -100°C nicht ausgefroren werden kann. Im Gegensatz erfolgt bei Endithiolat-Komplexen [22], oder bei Diazadien-Komplexen der Metallocene des Titans, Zirconiums und Hafniums [23] (Verbindungen mit starker Faltung an der Achse der metallgebundenen Heteroatome im Festzustand) die Koaleszenz der Signale im Temperaturbereich um 0°C .

Die UV/VIS-Spektren machen den elektronischen Zustand der aufgezeigten Endiolatkomplexe deutlich. So wird für die planare Verbindung **28** [8b] eine langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums gefunden. Für die weniger raumfüllend substituierten Derivate **18–21** bzw. **25** und **29** resultiert eine langwellige Verschiebung, was einer (σ^2, π) -Koordination und der damit verbundenen Faltung des Ringes zuzuschreiben ist.

Die Nutzung dieser selektiven C–C-Kopplungsreaktion, beispielsweise zur Gewinnung von α -Diketonen (durch Oxidation) oder von α -Hydroxyketonen (durch Protolyse) aus den Metallendiolaten wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der beschriebenen Verbindungen erfolgte unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden einer Ketyltrocknung unterworfen bzw. mit Diethylaluminumbutoxid behandelt und jeweils frisch vor Verwendung destilliert. Das eingesetzte Kohlenmonoxid wurde intensiv über H_2SO_4 , Molsieb 5 Å sowie 13X getrocknet und mittels MnO von Sauerstoffspuren befreit.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an Geräten der Firmen Tesla (80 MHz), Bruker (400 MHz) und Varian (300 MHz). Die Massenspektren wurden an einem Gerät des Typs HP 5985 B GC/MS-System im Direkteinlaßverfahren aufgenommen (EI-Parameter: 70 eV, Quelltemperatur 200 °C), wobei zur Isotopenanalyse ein Basicprogramm des integrierten Rechners HP 1000 genutzt wurde. Die IR-Daten wurden an einem Spektrometer des Typs M80 der Firma "Carl Zeiss Jena" bestimmt.

Die verwendeten Ausgangsstoffe wurden, soweit nicht extra aufgeführt, nach bewährten Literaturvorschriften synthetisiert und NMR-spektroskopisch auf Reinheit untersucht ($\text{Cp}^*_2\text{MCl}_2$, M = Zr [24], M = Hf [25]; "Magnesiumbutadien" * [26], "Magnesiumisopren" [27], $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ [3]; $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(s\text{-}cis\text{-}1,3\text{-isopren})$, $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(s\text{-}trans\text{-}1,3\text{-butadien})$ [20]).

Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\text{C}_4\text{H}_6)$ (**12**, **15**)

Zu einer Lösung von 3 g (5.8 mmol) $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ in 70 ml Tetrahydrofuran gibt man bei einer Temperatur von -78°C 1.3 g (5.8 mmol) Magnesiumbutadien und läßt die Mischung unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die Reaktion setzt bei etwa 0°C ein, wobei sich eine klare gelbe Lösung bildet. Man rührt weitere 2 h lang bei Raumtemperatur, engt zur Trockene ein, extrahiert den erhaltenen Rückstand mit 80 ml n-Pentan, filtriert das verbleibende Magnesiumhalogenid ab und engt erneut zur Trockene ein. Dabei erhält man 2.5 g (4.9 mmol, 85%) $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\text{C}_4\text{H}_6)$ als leuchtend gelbes Kristallpulver, welches bei Raumtemperatur in Lösung als Gemisch bestehend aus 66% **12** (*s-cis*)- und 34% **15** (*s-trans*)-Isomeren vorliegt. Die NMR-Daten sind in Tabelle 2 angeführt. Oberhalb einer Temperatur von 60°C tritt vollständige Isomerisierung zu **12** ein. (Gef.: C, 56.20; H, 7.17; Hf, 35.52; $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Hf}$ ber.: C, 57.30; H, 7.21; Hf, 35.48%).

Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\text{C}_5\text{H}_8)$ (**13**)

Entsprechend der voranstehenden Vorschrift werden 2 g (3.8 mmol) $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ mit 0.97 g Magnesiumisopren umgesetzt, wobei man 1.6 g (3.1 mmol, 81%) **13** erhält. Die NMR-Daten sind in Tabelle 2 angeführt. **13** liegt bei Raumtemperatur in Lösung ausschließlich als *cis*-Isomeres vor. (Gef.: C, 57.98; H, 7.38; Hf, 34.50; $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{Hf}$ ber.: C, 58.07; H, 7.40; Hf, 34.52%).

Darstellung der Metallendiolate **18–21**

Allgemeine Vorgehensweise: Man löst ca. 1 mmol des betreffenden Metallo-*cen*organyl-Komplexes (**12–14** bzw. **17**) in 50 ml n-Pentan, kühlt auf eine Temperatur von -78°C ab und überführt die Reaktionslösung in eine Kohlenmonoxidatmosphäre. Danach erwärmt man langsam auf Raumtemperatur, wobei sich intensiv dunkelrote bis violette Lösungen bilden. Nach 2–3 h Reaktionszeit ist die Umsetzung vollständig. Durch Einengen und Kühlen bis -50°C lassen sich die

* But(2)-en-(1,4)-diyl-magnesium-2-Tetrahydrofuran.

Metallendiolate **18–21** in 80–90%-iger Ausbeute isolieren. Die NMR-Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

18 (C, 55.70; H, 6.38; Hf, 31.93; C₂₆H₃₆O₂Hf ber.: C, 55.86; H, 6.49; Hf, 31.92%).

19 (C, 56.60; H, 6.64; Hf, 31.07; C₂₇H₃₈O₂Hf ber.: C, 56.58; H, 6.68; Hf, 31.14%).

20 (C, 66.34; H, 7.93; Zr, 18.52; C₂₇H₃₈O₂Zr ber.: C, 66.75; H, 7.88; Zr, 18.77%).

21 (C, 55.90; H, 6.40; Hf, 31.50; C₂₆H₃₆O₂Hf ber.: C, 55.86; H, 6.49; Hf, 31.92%).

Dank

Für zahlreiche Diskussionen zur vorliegenden Problematik sind wir besonders Herrn Prof. Dr. P. Hofmann (TU München) zu Dank verpflichtet. Darüber hinaus dankt R. B. dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) und insbesondere der Alexander von Humboldt-Stiftung (Sonderforschungsstipendium) für Förderungen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Literatur und Bemerkungen

- 1 R. Beckhaus und K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) C7; R. Beckhaus und K.H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 23.
- 2 R. Beckhaus, S. Flatau, S. Trojanov und P. Hofmann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 3 R. Beckhaus, K.-H. Thiele und D. Ströhl, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 43.
- 4 R. Beckhaus und K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 315.
- 5 P.T. Wolczanski und J.E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 121.
- 6 J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2716.
- 7 (a) P.T. Barger, B.D. Santarsiero, J. Armantrout und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5178; (b) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1690; (c) K. Moloy und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 7051; (d) G. Erker, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 103.
- 8 (a) P. Hofmann, P. Stauffert, M. Frede und K. Tatsumi, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1559; (b) P. Hofmann, M. Frede, P. Stauffert, W. Lasser und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 693; (c) K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, P. Stauffert und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4440; (d) P. Hofmann, *NATO ASI Ser., Ser. C*, 176 (1986) 253.
- 9 G. Erker, P. Czisch, R. Schlund, K. Angermund und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 356.
- 10 J.L. Petersen und J.W. Egan Jr., *Organometallics*, 6 (1987) 2007.
- 11 D.A. Strauss, Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, 1983; entnommen [8a].
- 12 K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, R. Hoffmann, K.G. Moloy und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4467.
- 13 (a) C. McDade und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* 279 (1985) 281; (b) D.M. Roddick und J.E. Bercaw, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1579.
- 14 L.D. Durfee, A.K. McMullen und I.P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 1463.
- 15 G. Erker, K. Engel, C. Krüger und A.-P. Chiang, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3311.
- 16 B. Hessen, J. Blenkins, J.H. Teuben, G. Helgesson und S. Jagner, *Organometallics*, 8 (1989) 2809.
- 17 (a) B. Hessen und J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 135; (b) J. Blenkins, H.J. de Liefde Meijer und J.H. Teuben, *Organometallics*, 2 (1983) 1483.
- 18 R. Benn, P.W. Jolly, T. Joswig, R. Mynott und K.-P. Schick, *Z. Naturforsch., Teil B*, 41 (1986) 680.
- 19 Zum Vergleich, für Cp₂M(*s-cis*-C₄H₆) werden im ¹³C-NMR-Spektrum ¹J(CH)-Werte für die CH₂-Gruppe von 140 (M = Hf) und von 144 Hz (M = Zr) gefunden; G. Erker, C. Krüger und G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 1.
- 20 Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, M. Akita, H. Yasuda und A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 3735.
- 21 M. Frede, Dissertation, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der TU München, 1989.

- 22 (a) T. Klapötke und H. Köpf, *J. Organomet. Chem. Libr.*, 20 (1988) 343; (b) H. Köpf und T. Klapötke, *Z. Naturforsch., Teil B*, 40 (1985) 1338.
- 23 J. Scholz, M. Dlikan, D. Ströhl, A. Dietrich, H. Schumann und K.-H. Thiele, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 2279.
- 24 J.M. Manriquez, D.R. McAllister, S.I. Chan und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3078.
- 25 D.M. Roddick, M.D. Fruzuk, P.F. Seidler, G.L. Hillhouse and J.E. Bercaw, *Organometallics*, 4 (1985) 97.
- 26 B. Hein, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer und D. Walther, *Anorganische Synthesechemie*, Springer Verlag, Berlin, 1986.
- 27 H. Yasuda, Y. Nakano, K. Natsukawa und H. Tani, *Macromolecules*, 11 (1978) 589.