

JOM 23900

Stabilisierung niederkoordinierter M(CO)-Bausteine: Synthese und Reaktivität von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{M}(\text{CO})$ (M = Ni, Co) *

Heinrich Lang, Mathias Herres und Wolfgang Imhof

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 19. Mai 1993)

Abstract

The synthesis and reactivity of the dinuclear compounds $\{L_2\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{M}(\text{CO})$ (L = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$; M = Ni: **III**; M = Co: **V**) are described. The organometallic diyne $\text{PhC}\equiv\text{C-L}_2\text{Hf-C}\equiv\text{CPh}$ (**I**) reacts with $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (**II**) or $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**IV**) to afford in high yields **III** or **V**, respectively. In **III** and **V**, both phenylethynyl units are η^2 -side-on coordinated to M(CO) building blocks. Along with the paramagnetic complex **V**, compound $L_2\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CPh})[\mu\text{-}(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (**VI**) can be isolated. Reaction of **VI** with more $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**IV**) yields the compound $L_2\text{Hf}[\mu\text{-}(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2$ (**VII**). The reaction of $L_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ (M = Hf, R = Ph: **Ia**; M = Ti, R = Ph: **Ib**; M = Ti, R = SiMe₃: **Ic**) with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**VIII**) yields $L_2\text{M}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$ (M = Hf, R = Ph: **IXa**; M = Ti, R = Ph: **IXb**; M = Ti, R = SiMe₃: **IXc**). In **IX** each of the two C≡CR groups is η^2 -side-on coordinated to the 16-electron fragment $\text{Fe}(\text{CO})_4$. When **III** is treated with $\text{P}(\text{OR})_3$ (R = CH₃: **Xa**; R = ¹C₃H₇: **Xb**) carbonyl substitution is observed to form $\{L_2\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]$ (R = CH₃: **XIa**; R = ¹C₃H₇: **XIb**). The identity of all new compounds is confirmed by analytical and spectroscopic (IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, ³¹P NMR, MS) data. Additionally, the structures of **I** and **V** were established by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

Die Synthese und Reaktivität der Zweikern-Komplexe $\{L_2\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{M}(\text{CO})$ (L = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$; M = Ni: **III**; M = Co: **V**) wird beschrieben. Das metallorganische Diin $\text{PhC}\equiv\text{C-L}_2\text{Hf-C}\equiv\text{CPh}$ (**I**) reagiert mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (**II**) oder $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**IV**) in sehr guter Ausbeute zu **III** bzw. **V**. In **III** und **V** sind beide Phenylethynyl-Einheiten η^2 -side-on an die entsprechenden M(CO)-Bausteine koordiniert. Als Nebenprodukt wird bei der Umsetzung von **I** mit **IV** neben dem paramagnetischen Komplex **V** die Verbindung $L_2\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CPh})[\mu\text{-}(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (**VI**) erhalten. Mit weiterem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**IV**) reagiert **VI** zu $L_2\text{Hf}[\mu\text{-}(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2$ (**VII**). Durch Umsetzung von $L_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ (M = Hf, R = Ph: **Ia**; M = Ti, R = Ph: **Ib**; M = Ti, R = SiMe₃: **Ic**) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**VIII**) wird $L_2\text{M}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$ (M = Hf, R = Ph: **IXa**; M = Ti, R = Ph: **IXb**; M = Ti, R = SiMe₃: **IXc**) gebildet. In **IX** sind die RC≡C-Liganden jeweils η^2 -side-on an das 16-Elektronen Komplex-Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_4$ koordiniert. Bringt man **III** mit $\text{P}(\text{OR})_3$ (R = CH₃: **Xa**; R = ¹C₃H₇: **Xb**) zur Reaktion, bildet sich unter Substitution der Nickel-ständigen Carbonyl-Gruppe $\{L_2\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]$ (R = CH₃: **XIa**; R = ¹C₃H₇: **XIb**). Alle neu dargestellten Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und spektroskopisch (IR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR, MS) charakterisiert. Der Bau von **I** und **V** wurde zusätzlich durch Röntgenstrukturanalyse belegt.

Key words: Nickel; Cobalt; Hafnium; Titanium; Silicon; Iron

1. Einleitung

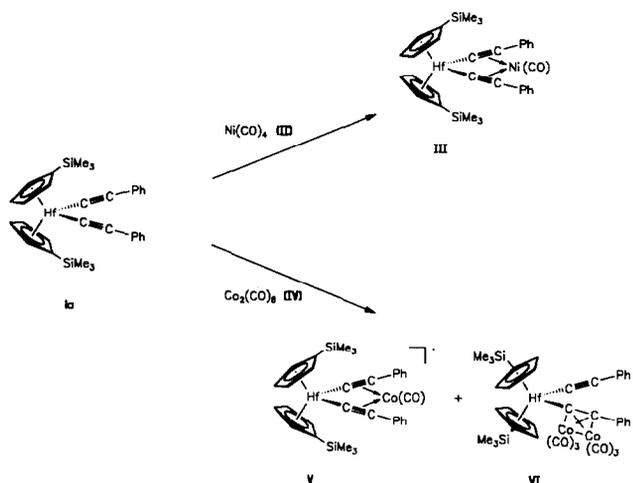
Vor kurzem haben wir über die Verwendung von Bis(alkinyl)-Titanocen-Komplexen, $L_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ (L = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$; R = Ph, SiMe₃), als metallorganische

Chelatliganden zur Stabilisierung niederkoordinierter M(CO)-Bausteine (M = Ni, Co) berichtet [1,2]. In diesen Verbindungen sind beide Alkinyl-Einheiten η^2 -side-on an die M(CO)-Fragmente koordiniert.

Wir berichten hier über die Umsetzung von $L_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ (M = Ti, Hf) mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bzw. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Die Reaktivität von $\{L_2\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$ gegenüber Lewis-Basen wird beschrieben.

Correspondence to: Priv.-Doz. Dr. H. Lang.

* Herrn Prof. Dr. W. Sundermeyer zum 65. Geburtstag gewidmet.



Schema 1. Umsetzung von I mit II bzw. IV [3].

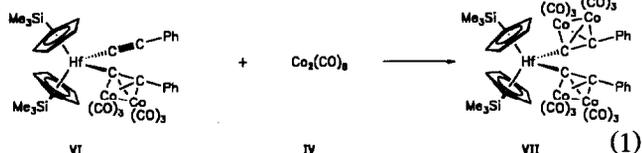
2. Ergebnisse und Diskussion

$L_2Hf(C\equiv CPh)_2$ (**Ia**) reagiert in *n*-Pentan/Toluol (1 : 1) bei 25°C mit äquimolaren Mengen $Ni(CO)_4$ (**II**) bzw. $Co_2(CO)_8$ (**IV**) unter starker CO-Entwicklung zu $\{L_2Hf(C\equiv CPh)_2\}M(CO)$ ($M = Ni$: **III**; $M = Co$: **V**) und $L_2Hf(C\equiv CPh)_2[\mu-(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]$ (**VI**) (Schema 1) [3]. Dabei wird eine Farbveränderung von gelb nach orange (Umsetzung von I mit II) bzw. dunkelbraun (Umsetzung von I mit IV) beobachtet.

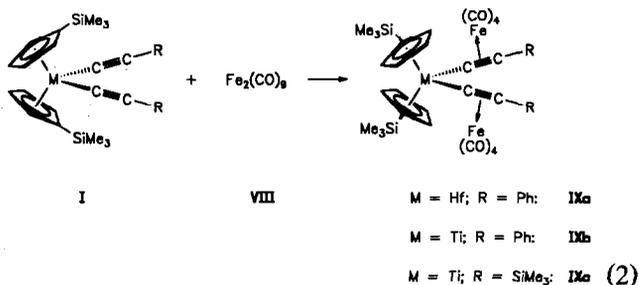
Die Komplexe **III**, **V** und **VI** lassen sich nach chromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel in guter Ausbeute als luftstabile Pulver isolieren; Kristalle von **V** können durch Kristallisation aus *n*-Pentan/Toluol-Lösungen bei -30°C erhalten werden.

Im Vergleich zur Reaktion von $L_2Ti(C\equiv CPh)_2$ mit $Co_2(CO)_8$ [2] wird bei der Umsetzung von I mit IV neben dem paramagnetischen Komplex $\{L_2Hf(C\equiv CPh)_2\}Co(CO)$ (**V**) Verbindung $L_2Hf(C\equiv CPh)_2[\mu-(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]$ (**VI**) erhalten, in der eine der beiden Alkynyl-Einheiten ein Dicobalta-Tetrahedran-Fragment aufbaut (Schema 1).

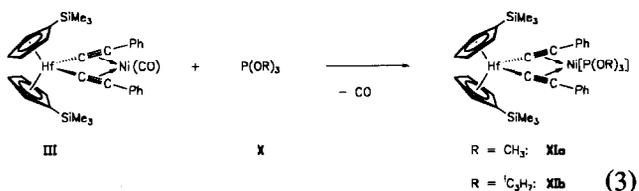
Die Umsetzung von VI mit weiterem $Co_2(CO)_8$ (**IV**) führt zur Bildung eines Produktgemisches: Neben $L_2Hf[\mu-(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]_2$ (**VII**) ist noch $Co_4(CO)_{12}$ und unumgesetztes VI nachweisbar. Eine Separation der einzelnen Komponenten gelingt nicht. Der Nachweis von VII basiert auf spektroskopischen Untersuchungen (Exp. Teil).



Mit $Fe_2(CO)_9$ (**VIII**) reagiert $L_2M(C\equiv CR)_2$ ($M = Hf$, $R = Ph$: **Ia**; $M = Ti$, $R = Ph$: **Ib**; $M = Ti$, $R = SiMe_3$: **Ic**) zu **IXa**. In **IX** sind die Alkynyl-Einheiten jeweils η^2 -side-on an ein $Fe(CO)_4$ -Fragment koordiniert.



Mit den Phosphiten $P(OR)_3$ ($R = CH_3$: **Xa**; $R = {}^iC_3H_7$: **Xb**) reagiert **III** in Toluol bei 25°C unter Substitution der Nickel-ständigen Carbonylgruppe in guter Ausbeute zu den Komplexen $\{L_2Hf(C\equiv CPh)_2\}Ni[P(OR)_3]$ ($R = CH_3$: **XIa**; $R = {}^iC_3H_7$: **XIb**). **XI** fällt nach Chromatographie an Kieselgur und Umkristallisation aus *n*-Pentan/Toluol bei -30°C in gelben Kristallen an (Exp. Teil). Die Komplexe **XI** sind im Vergleich zu **III** in *n*-Pentan wenig, dagegen in Toluol sehr gut löslich.



Die Elementaranalyse sowie die spektroskopischen Daten belegen die Zusammensetzung von **III**, **V**–**VII**, **IX** und **XI** eindeutig (Exp. Teil).

Den ersten Hinweis auf die koordinative Bindung der Alkynyl-Einheiten in I an niederkoordinierte Übergangsmetall-Komplex-Bausteine liefert—entsprechend den Beobachtungen, die bereits an den Komplexen $\{L_2Ti(C\equiv CR)_2\}ML_n$ ($L = \eta^5-C_5H_4SiMe_3$; $R = Ph$, $SiMe_3$; $ML_n = Ni(CO)$ [1], $Co(CO)$ [2], $FeCl_2$, $CuCl$ [4]) gemacht wurden—das IR-Spektrum: Für I wird die Streckschwingung der CC-Dreifachbindung bei $\nu = 2080\text{ cm}^{-1}$ gefunden [5]; in **III**, **V** und **XI** ist die $\nu(C\equiv C)$ -Bande langwellig verschoben und wird bei $\nu = 1880$ (**III**, **XIa**), 1872 (**V**) bzw. 1885 cm^{-1} (**XIb**) beobachtet (Exp. Teil) [3]. Dies deutet auf eine Abnahme der Bindungsordnung der CC-Dreifachbindung in **III**, **V** und **XI** hin und ist typisch für die η^2 -side-on Koordination von Alkinen an Übergangsmetall-Komplex-Fragmente [1–4,6]. Die $\nu(CO)$ -Schwingung der in **III** bzw. **V** vorhandenen Carbonyl-Gruppe wird bei 2009 cm^{-1} (**III**) bzw. 1986 cm^{-1} (**V**) gefunden (Exp.

Teil). Die in IX an die Alkynyl-Einheiten gebundenen $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Bausteine zeigen das für diese Metall-Komplex-Fragmente typische $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsmuster [7] mit vier Banden im Bereich von $2070\text{--}1970\text{ cm}^{-1}$ (Exp. Teil).

Zur raschen Identifizierung von XIa, b erweisen sich die ^{31}P -NMR-Spektren: So findet man die ^{31}P -Resonanzsignale bei $\delta = 165.8\text{ ppm}$ (XIa) bzw. 159.2 ppm (XIb) (Exp. Teil). Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen $\text{P}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3$; Xa; $\text{R} = ^i\text{C}_3\text{H}_7$;

Xb) sind die ^{31}P -Resonanzen in XI Tieffeld-verschoben und entsprechen koordinativ gebundenen Phosphiten [1].

Die Substituenten der Cyclopentadienyl-, Alkynyl- und Phosphit-Bausteine in allen neu dargestellten Verbindungen sind ^1H -NMR-spektroskopisch eindeutig zu identifizieren und weisen keine Besonderheiten auf (Exp. Teil).

Stellvertretend für die Komplexe I, III, V–VII, IX und XI wurde für I und V eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt [8*] (Abb. 1).

I und V besitzen kristallographische C_2 -Symmetrie; die durch die C_2 -Achse erzeugten Atome sind mit dem Suffix a gekennzeichnet. Aus Abb. 1 wird ersichtlich, daß beide Phenylethynyl-Einheiten in V η^2 -side-on an den Cobaltmonocarbonyl-Baustein koordiniert sind. Die Atome Hf, Co, C(1), C(2), C(8), C(9), O(1) und damit auch die Symmetrie-erzeugten Atome C(1a), C(2a) und C(8a) liegen in einer Ebene (die Abweichung von einer durch diese Atome gelegten besten Ebene beträgt im Mittel nur 1.0 pm). Durch die π -Koordination der beiden Phenylethynyl-Einheiten an Co(CO) wird der C(1)–Hf–C(1a)-Winkel von 99.1° in I auf 86.2° in V verringert. Parallel dazu wird eine Deformation der Hf–C(1)–C(2)–C(8)-Einheit in V beobachtet (Abb. 1). Die bereits aus den IR-Daten (s.o.) abgeleitete Bindungsaufweitung der CC-Dreifachbindung in I durch η^2 -side-on Koordination der Phenylethynyl-Einheiten an Co(CO) in V wird durch die experimentell ermittelten C≡C-Abstände bestätigt [I: C(1)–C(2) 119 pm ; V: C(1)–C(2) 126.6 pm ; Abb. 1]. Dies entspricht den Beobachtungen, die bereits an den entsprechenden Titanocen-Verbindungen $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{M}(\text{CO})$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) gemacht wurden [1,2].

3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in absoluten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt.

3.1. Synthese von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{-Co}(\text{CO})\}$ (V) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CPh})[\mu\text{-}(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (VI)

Zu 0.6 g (0.92 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (I) [5] in 100 ml Toluol werden bei 25°C tropfenweise 0.28 g (0.92 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (IV) in 60 ml n-Pentan/Toluol (1:1) gegeben. Man beobachtet unter heftiger CO-Entwicklung einen Farbwechsel von gelb nach dunkelbraun. Man rührt 2 h bei 25°C und entfernt

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

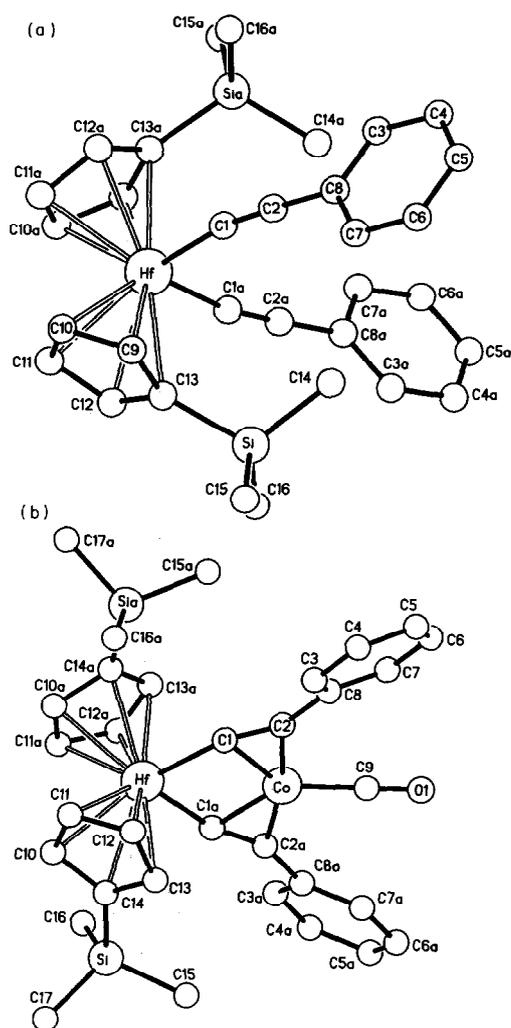


Abb. 1. Molekülstruktur von I (a) und V (b) im Kristall [8*]. I und V besitzen kristallographische C_2 -Symmetrie; Symmetrie-erzeugte Atome sind mit dem Suffix a gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (Grad) (Zahlen in Klammern: Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle): I: Hf–C(1) $220(1)$, C(1)–C(2) $119(2)$, C(2)–C(8) $145(1)$; C(1)–Hf–C(1a) $99.1(6)$, Hf–C(1)–C(2) $168(1)$, C(1)–C(2)–C(8) $178(1)$. V: Hf–Co $293.3(2)$, Hf–C(1) $217.8(3)$, C(1)–C(2) $126.6(4)$, Co–C(1) $200.4(3)$, Co–C(3) $199.4(2)$, Co–C(9) $176.8(6)$; C(1)–Hf–C(1a) $86.2(2)$, Hf–Co–C(9) 180 , Hf–C(1)–C(2) $159.9(3)$, C(1)–C(2)–C(8) $149.7(3)$, Hf–C(1)–Co $89.0(1)$, C(1)–C(2)–Co $72.0(2)$.

danach alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum. Der erhaltene dunkle Feststoff wird an 25 cm Kieselgel bei -30°C chromatographiert (Säulendurchmesser: 1.5 cm; n-Pentan). Mit n-Pentan/Toluol (10/1–5/1) eluiert man eine rotbraune Zone, die V enthält. Mit n-Pentan/Toluol (5/1–1/1) kann eine tiefrote Zone, die VI enthält, eluiert werden. Aus diesen Fraktionen kann durch Kristallisation bei -30°C analytisch reines V bzw. VI erhalten werden.

Ausbeuten: V: 0.10 g (22% bez. auf eingesetztes I); VI: 0.28 g (50% bez. auf eingesetztes I) [3].

V: Anal. Gef.: C, 53.76; H, 4.99. $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{CoHfOSi}_2$ (742.25) ber.: C, 53.40; H, 4.89%. IR [CH_2Cl_2 , CaF_2]: $\nu(\text{CO})$ 1986s; $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1872w. Magnetische Waage: $\mu_{\text{eff}} = 3.9$ B.M. (entspricht drei ungepaarten Elektronen).

VI: Die analytischen und spektroskopischen Daten von VI sind in Lit. 3 aufgeführt.

3.2. Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{M}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$ (IX)

Je 1.0 g $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (I) (Ia: M = Hf, R = Ph [5]: 1.53 mmol; Ib: M = Ti, R = Ph [9]: 1.91 mmol; Ic: M = Ti, R = SiMe₃ [9]: 1.93 mmol) wird in 100 ml Toluol gelöst und mit äquimolaren Mengen an $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (VIII) [10] in einer Portion versetzt. Man rührt 3 h bei 25°C . Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum entfernt, der verbleibende Rückstand in Ether aufgenommen und durch Kieselgur (7 cm \times 2.5 cm) filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum erhält man die Komplexe IX als tiefrote Pulver. Durch Kristallisation aus n-Pentan/Toluol bei -30°C erhält man analysenreines IX.

IXa: Ausbeute: 1.2 g (79% bez. auf eingesetztes Ia). Anal. Gef.: C, 48.58; H, 3.92. $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Fe}_2\text{HfO}_8\text{Si}_2$ (991.896) ber.: C, 48.48; H, 3.66%. Schmp. 66°C (Zers.). IR [CH_2Cl_2 , CaF_2]: $\nu(\text{CO})$ 2071m, 2034s, 2011s, 1998s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): $\delta = 0.35$ (s, 18H, SiMe₃); 6.3 (m, 4H, C₅H₄); 6.4 (m, 4H, C₅H₄); 7.3–7.8 (m, 10H, Ph).

IXb: Ausbeute: 0.57 g (68% bez. auf eingesetztes Ib). IXb kristallisiert mit einem Molekül Toluol. Anal. Gef.: C, 59.29; H, 4.66. $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{Si}_2\text{Ti}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ (952.63) ber.: C, 59.16; H, 4.77%. Schmp. $>120^\circ\text{C}$ (Zers.). IR [CH_2Cl_2 , CaF_2]: $\nu(\text{CO})$ 2057s, 2022vs, 1992m, 1970s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): $\delta = 0.30$ (s, 18H, SiMe₃); 6.2–7.8 (m, 18H, C₅H₄/Ph).

IXc: Ausbeute: 0.52 g (65% bez. auf eingesetztes Ic). Anal. Gef.: C, 47.36; H, 5.72. $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{Si}_4\text{Ti}$ (852.64) ber.: C, 47.89; H, 5.20%. Schmp. 83°C (Zers.). IR [CH_2Cl_2 , CaF_2]: $\nu(\text{CO})$ 2068m, 2025vs, 2000s, 1982s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): $\delta = 0.31$ (s, 36H, SiMe₃); 6.5 (m, 8H, C₅H₄).

3.3. Synthese von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]$ (XI)

Je 500 mg (0.67 mmol) $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$ (III) [3] werden in 150 ml Toluol gelöst und in einer Portion mit 0.15 g (1.2 mmol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ (Xa) bzw. 0.2 g (0.96 mmol) $\text{P}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ (Xb) versetzt. Die Reaktion wird unter IR-Kontrolle durchgeführt: Nach 16 h ist die $\nu(\text{CO})$ -Bande des nickelständigen Carbonyls vollständig verschwunden. Danach wird das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt und das erhaltene gelbbraune Pulver an Kieselgur (Säulendimension: 15 cm \times 1.5 cm; n-Pentan) bei -20°C chromatographiert. Mit n-Pentan eluiert man überschüssiges $\text{P}(\text{OMe})_3$ bzw. $\text{P}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ (Nachweis: $^{31}\text{P-NMR}$). Danach wird mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (3:1) eine gelbe Fraktion, die Verbindung XI enthält, ausgewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum erhält man XI als hellbraunes Pulver.

XIa: Ausbeute 450 mg (73% bez. auf eingesetztes III). Anal. Gef.: C, 50.57; H, 5.64. $\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{HfNiO}_3\text{PSi}_2$ (836.068) ber.: C, 50.16; H, 5.41%. Schmp. 239°C (Zers.). IR [CH_2Cl_2 , CaF_2]: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1880 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): $\delta = 0.35$ (s, 18H, SiMe₃); 3.56 (d, 9H, $J_{\text{PH}} = 11$ Hz, CH₃); 6.3 (m, 4H, C₅H₄); 6.4 (m, 4H, C₅H₄); 7.3–7.6 (m, 10H, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 81.015 MHz): $\delta = 165.8$ (s, 1P).

XIb: Ausbeute: 480 mg (78% bez. auf eingesetztes III). Anal. Gef.: C, 53.14; H, 6.51. $\text{C}_{41}\text{H}_{57}\text{HfNiO}_3\text{PSi}_2$ (922.196) ber.: C, 53.40; H, 6.23%. Schmp. 217°C (Zers.). IR [CH_2Cl_2 , CaF_2]: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1885 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): $\delta = 0.33$ (s, 18H, SiMe₃); 1.3 (m, 18H, CH₃); 4.7 (m, 3H, CH); 6.5 (m, 8H, C₅H₄); 7.3–7.8 (m, 10H, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 81.015 MHz): $\delta = 159.2$ (s, 1P).

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Huttner, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Fiedler und Herrn Th. Jannack sind wir für die Aufnahme der MS-Spektren dankbar.

Literatur

- 1 H. Lang und W. Imhof, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1307, und dort zit. Lit.
- 2 H. Lang und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 406 (1991) C5.
- 3 H. Lang, M. Herres und L. Zsolnai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66 (1993) 429.
- 4 H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) C7.
- 5 H. Lang und D. Seyferth, *Appl. Organomet. Chem.*, 4 (1990) 599.
- 6 (a) D.W. Macomber und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 105

- (1983) 5325; (b) H. Lang und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 259, und dort zit. Lit.
- 7 z.B. H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23, und dort zit. Lit.
- 8 Kristallstrukturdaten von I und V: Einkristalle von I wurden durch Abkühlen einer Etherlösung von I auf -30°C erhalten; V kristallisiert bei -30°C aus n-Pentan/Toluol. Automatisiertes Vierkreisdiffraktometer R3m/V der Firma Siemens (Nicolet). Lösungsmethode (Programmsystem: SHELXTL-Plus (G. Sheldrick, Universität Göttingen, 1986): Direkte Methoden.
- I: $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$, $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{HfSi}_2$ (MW = 655.30); $T = 213\text{ K}$; C_{cc2} (Nr. 37), orthorhombisch, $a = 1818(1)$, $b = 1897.6(6)$, $c = 860.4(6)$ pm; $V = 2967(3) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$. $R = 0.037$, $R_w = 0.037$ für 1753 Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]. Scan-Technik: ω -Scan; 2θ -Bereich: $2 \leq 2\theta \leq 44^{\circ}$; Scan-Geschwindigkeit: $2.4 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^{\circ} \text{ min}^{-1}$, $\Delta\omega = 0.7^{\circ}$. Verfeinerte Parameter: 140.
- V: $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\text{Co}(\text{CO})$, $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{CoHfOSi}_2$ (MW = 742.25); $T = 217\text{ K}$; $\text{C}_{2/c}$ (Nr. 15), monoklin, $a = 2200(1)$, $b = 1063.5(5)$, $c = 1352.0(8)$ pm; $V = 3127(3) \times 10^6$ pm³, $Z = 8$. $R = 0.021$, $R_w = 0.020$ für 2809 Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]. Scan-Technik: ω -Scan; 2θ -Bereich: $2 \leq 2\theta \leq 52^{\circ}$; Scan-Geschwindigkeit: $2.3 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^{\circ} \text{ min}^{-1}$, $\Delta\omega = 0.8^{\circ}$. Verfeinerte Parameter: 156. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57291, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 H. Lang und D. Seyferth, *Z. Naturforsch.*, 45B (1990) 212.
- 10 G. Brauer, *Handbuch der präp. anorg. Chemie*, Teil C, S. 19, achte Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1968.