

Organometall-Verbindungen mit intramolekularer π -Olefin-Metall-Koordination

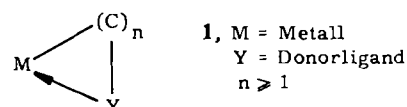
Von Iwao Omae*

In diesem Aufsatz werden Komplexe vom Typ X_nM-R zusammenfassend beschrieben, in denen ein σ -gebundener organischer Ligand R zusätzlich durch eine Olefin- π -Bindung mit dem Metall M verknüpft ist. Mit anderen Worten: Die Komplexe enthalten Metallacyclen mit dreieinhalb, viereinhalb, fünfeinhalb usw. Gliedern. Fünfeinhalbgliedrige Ringsysteme kennt man hauptsächlich mit 4-Pentenyl-, 1,4-Pentadienyl-, Allylnorbornyl-, Allylnorbornenyl-, Cyclooctenyl- und *endo*-Dicyclopentadienyl-Liganden. Metallacyclen dieser Größe sind spannungsfrei und stabil. Donorliganden wie Amine oder Phosphane können die koordinierte Doppelbindung des π -Liganden vom Metall verdrängen. Diese C=C-Doppelbindung wird durch die Koordination von ca. 133 pm auf 136 bis 146 pm verlängert.

1. Einleitung

Nach Bähr und Müller^[1] sind intramolekulare Organometall-Koordinationsverbindungen durch 1, $n=3$ oder 4, definiert. Nachdem viele Analoga mit $n=1, 2, 5$ usw. beschrieben worden sind, stellten wir^[2-6] ein erweitertes Einteilungsprinzip in Abhängigkeit vom Donorliganden Y zur Diskussion^[2-5]:

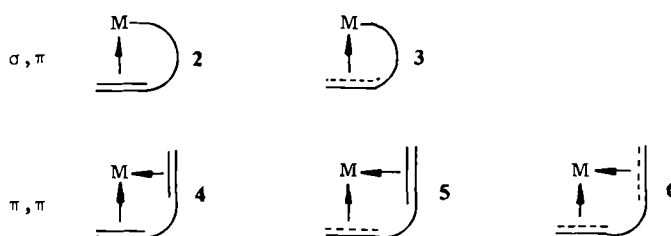
Verbindungen mit 1) Sauerstoff-Liganden (Carbonyl-, Alkoxy-, Phenoxygruppen etc.); 2) Stickstoff-Liganden (Aminogruppen etc.); 3) Liganden mit Mehrfachbindungen (Alkenyl-, Cyclopentadienyl-, Phenylgruppen etc.); 4) anderen Liganden (mit Halogen, Schwefel, Phosphor etc.).



Intramolekulare Koordinationsverbindungen mit σ -metallgebundenem Donorliganden Y sollen hier als „ σ -Koordinationsverbindungen“ bezeichnet werden (Beispiele für Liganden: Carbonyl- und Aminogruppen sowie Halogenatome), Analoga mit π -metallgebundenem Donorliganden als „ π -Koordinationsverbindungen“ (Beispiele für Liganden: Alkenyl-, Cyclopentadienyl- und Phenylgruppen).

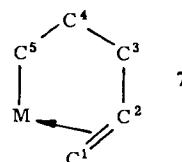
Die σ -Koordinationsverbindungen enthalten als Donoratome hauptsächlich Elemente der 5. und 6. Hauptgruppe, zumeist N, P, As, O oder S, und tendieren zur Bildung von Fünfring-Strukturen, besonders wenn das Donoratom wie Stickstoff oder Sauerstoff kein d-Elektron im Grundzustand hat^[6a, c, d]. Fast alle σ -Koordinationsverbindungen enthalten auch eine echte M—C-Einfachbindung (Ausnahmen vgl. ^[6a]). Die π -Koordinationsverbindungen lassen sich in die fünf Gruppen 2–6 unterteilen. Im folgenden werden nur Verbindungen des Typs 2 behandelt, also π -Koordinationsverbindungen mit M—C- σ -Bindung. Wir wollen zeigen, daß Organometall-Verbindungen mit intramolekularer π -Olefin-Metall-Koordination vorzugsweise fünfeinhalbgliedrige Ringe bilden, in Ausnahmefällen

auch viereinhalb- und dreieinhalbgliedrige Ringe und Ringe anderer Größe. Außerdem werden Systematik, Synthese, Reaktivität und Reaktionsmechanismen dieser Metallacyclen diskutiert.



2. Verbindungen mit fünfeinhalbgliedrigen Ringen

Intramolekulare σ -Koordinationsverbindungen neigen zur Bildung von fünfgliedrigen Ringen. π -Koordinationsverbindungen, speziell vom Typ 2, streben ähnliche Ringgrößen an, allerdings mit $n+0.5$ Ringgliedern (n =ganze Zahl). So enthält z. B. eine Verbindung vom Typ 7^[1] einen nahezu spannungsfreien fünfeinhalbgliedrigen Ring. Die C-Atome können einfach oder doppelt aneinander gebunden und auch Teile von Ringsystemen sein.



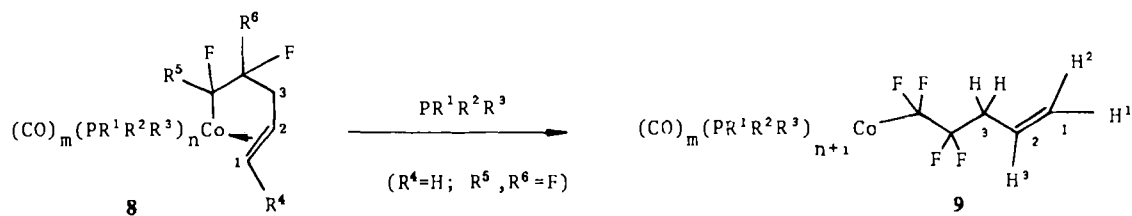
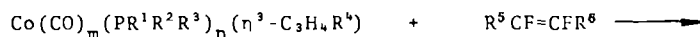
2.1. 4-Pentenyl-Verbindungen

η^3 -Allylcobalt-Komplexe bilden durch Insertion von Fluorolefinen in die η^3 -Allyl-Cobalt-Bindung die fünfeinhalbgliedrigen π -Koordinationsverbindungen 8^[7, 8].

Daß sich η^3 -Allyl(tricarbonyl)cobalt-Komplexe bei Raumtemperatur, die entsprechenden Phosphan- und Phosphit-Komplexe aber erst beim Erhitzen umsetzen, wird dadurch erklärt, daß sich die Elektrophilie von Cobalt durch Bindung der Phosphorliganden verringert. Mo-

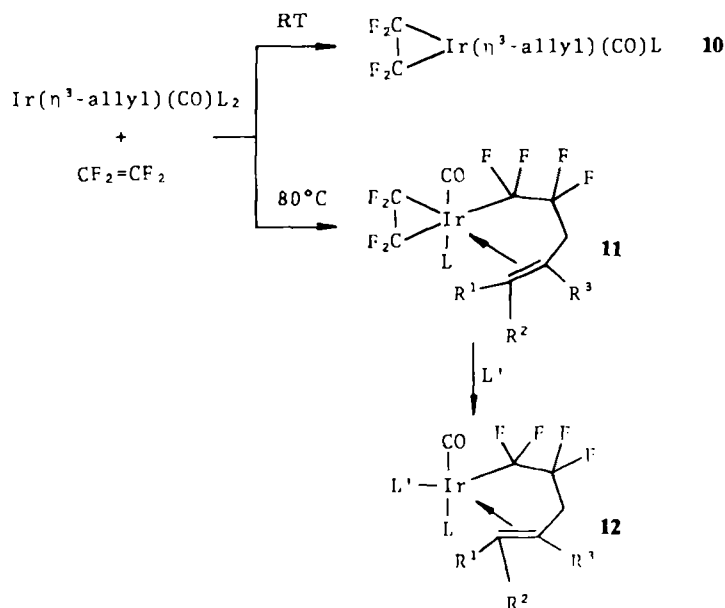
[*] Dr. I. Omae
Central Research Institute, Teijin Limited
Asahigaoka, Hino, Tokyo, 191 (Japan)

[1] Die C-Atome der Liganden in 7–9, 93, 100–103 und Figur 1 sind unsystematisch numeriert.



$\text{R}^1\text{-R}^3 = \text{Me, Ph, OMe}; \text{R}^4 = \text{H, Ph, Me}; \text{R}^5, \text{R}^6 = \text{F, CF}_3; n + m = 3; \mathbf{8a}, \text{R}^1\text{-R}^3 = \text{Me}; \text{R}^4 = \text{H}; \text{R}^5, \text{R}^6 = \text{CF}_3; n = 1$

nophosphan- und -phosphit-substituierte Produkte **8** können mit weiteren Donorliganden unter Ringöffnung zu **9** reagieren (Nachweis unter anderem durch ^1H - und ^{13}C -NMR).



$\eta^3\text{-allyl} = 1\text{-MeC}_3\text{H}_4, 2\text{-MeC}_3\text{H}_4; \text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3; \text{L}' = \text{PPh}_3, \text{CO}; \text{R}^1\text{-R}^3 = \text{H, Me}$

Figur 1 zeigt die Struktur des Produkts **8a** aus Octafluor-2-buten und η^3 -Allyldicarbonyl(trimethylphosphit)co-

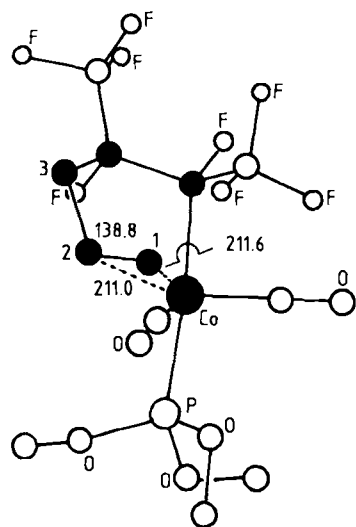
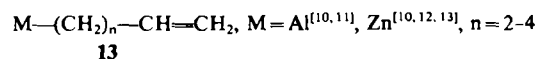


Fig. 1. Struktur von **8a** im Kristall. Bindungslängen in pm [7].

balt^[7]. In dieser trigonal-bipyramidalen Struktur stimmen die Bindungslängen Co-C^1 und Co-C^2 überein; somit ist die endständige CC-Doppelbindung olefinisch gebunden. Die Pentenylkette bildet den charakteristischen fünfeinhalbgliedrigen Ring unter Einbeziehung des Metalls.

Geringe Aktivität gegenüber Tetrafluorethylen zeigen auch Triphenylphosphan- und Triphenylarsan-substituierte η^3 -Allylcarbonyliridium-Komplexe. Bei Raumtemperatur wird lediglich ein Ligand zum Komplex **10** ausgetauscht; erst beim Erhitzen bilden sich Insertionsprodukte **11**. Das koordinierte Tetrafluorethylen läßt sich anschließend mit Kohlenmonoxid oder Triphenylphosphan leicht verdrängen (**12**), ohne daß Ringöffnung eintritt^[9].

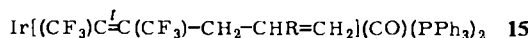
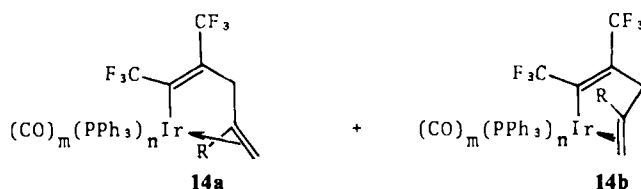
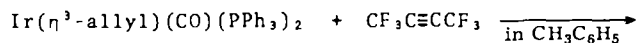
Wechselwirkungen zwischen Hauptgruppenmetallatom und terminalen CC-Doppelbindungen untersuchten Oliver et al.^[10-16a] an Verbindungen **13**:



Demnach haben nur 4-Pentenyl-Verbindungen ($n = 3$) eine Ringstruktur (NMR-Nachweis). Solche fünfeinhalbgliedrigen Ringsysteme mit 4-Pentenyl-Skelett sind auch aus ω -olefinischen Grignard-Reagentien und η^5 -Cyclopentadienyl-Derivaten^[16b,c] sowie auf anderen Wegen zugänglich^[16d,e].

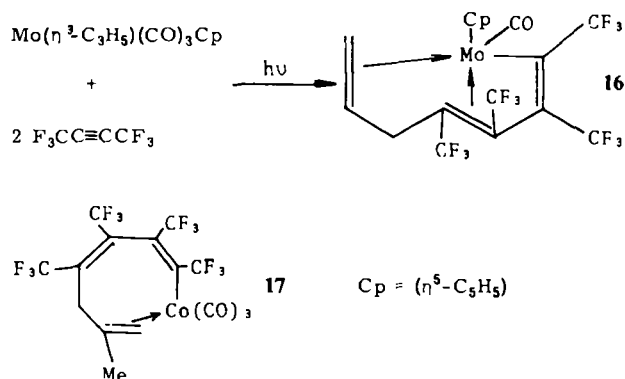
2.2. 1,4-Pentadienyl-Verbindungen

Wie Olefine reagieren auch Acetylene mit η^3 -Allyliridium-Komplexen zu *cis*-insertierten Dien-Verbindungen **14a** und **14b**. Neben Polymerisaten des Acetylens treten noch kleinere Anteile der offenkettigen *trans*-Insertionsprodukte **15** auf^[17].



$\eta^3\text{-allyl} = \text{C}_3\text{H}_5, 2\text{-MeC}_3\text{H}_4;$
 $\text{R} = \text{H, Me};$
 $m, n = 1, 2; m + n = 3$

Zu **14** analoge Produkte sind photochemisch aus η^1 -Allylcarbonyl-eisen-^[18] oder -cobalt-Komplexen^[18b] z. B. mit Hexafluor-2-buten zugänglich. Dagegen entsteht aus einem ähnlichen Molybdän-Komplex das Bisinsertionsprodukt **16**.



Wiederum durch doppelte Insertion des Fluoralkins bildet Tricarbonyl- η^3 -methallylcobalt den Metallacyclus **17** mit siebeneinhalbgliedrigem Ring (in niedriger Ausbeute neben Polymeren)^[8].

2.3. Norbornyl- und Norbornenyl-Verbindungen

Viele η^3 -Allylkomplexe **18** reagieren mit cyclischen Olefinen, z. B. Norbornen, Norbornadien, deren Derivaten und Bicyclo[2.2.2]octen zu einer Vielzahl von Insertionsprodukten **19–26**, die alle fünfeinhalbgliedrige Ringe enthalten^[19–22].

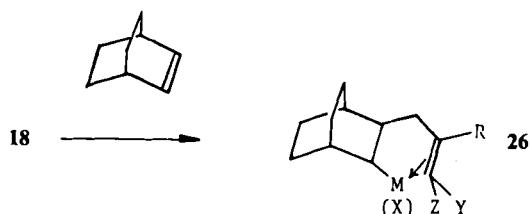
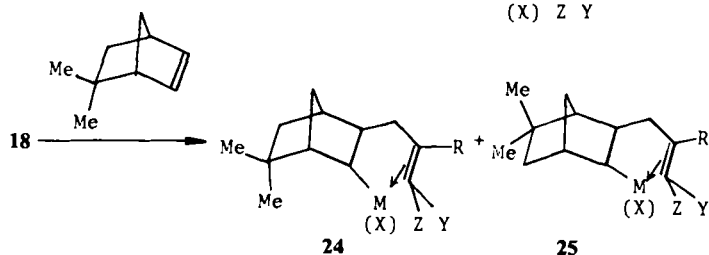
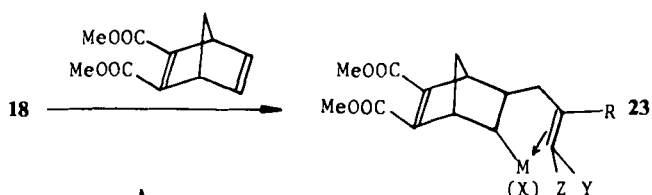
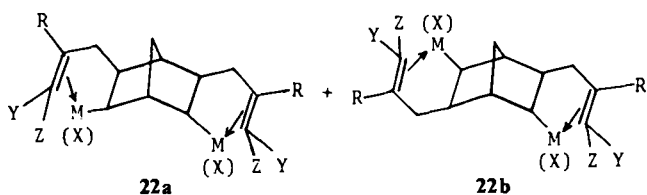
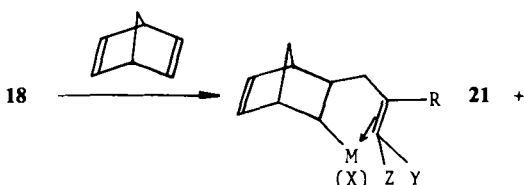
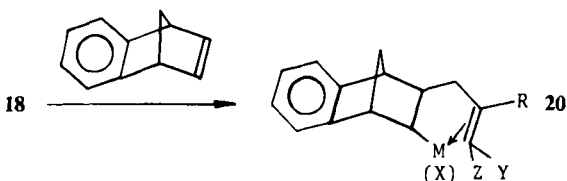
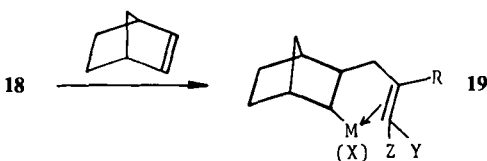
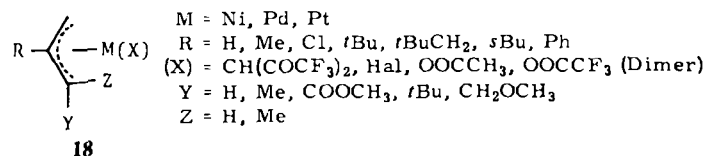
η^3 -Allylnickel-Komplexe **18** z. B. setzen sich unter milden Bedingungen mit Norbornen um – zunächst vermutlich zu gewöhnlichen π -Komplexen –, die mit Natrium^[23] oder Kaliumacetat^[24] zu den Acetato-verbrückten Nickel-Verbindungen **19** reagieren. Die Bindungslängen dieser Norbornyl- und Norbornenyl-Komplexe lassen auf einen ausgeprägten „trans-Effekt“ schließen^[22, 25–29].

2.4. Cyclooctenyl-Verbindungen

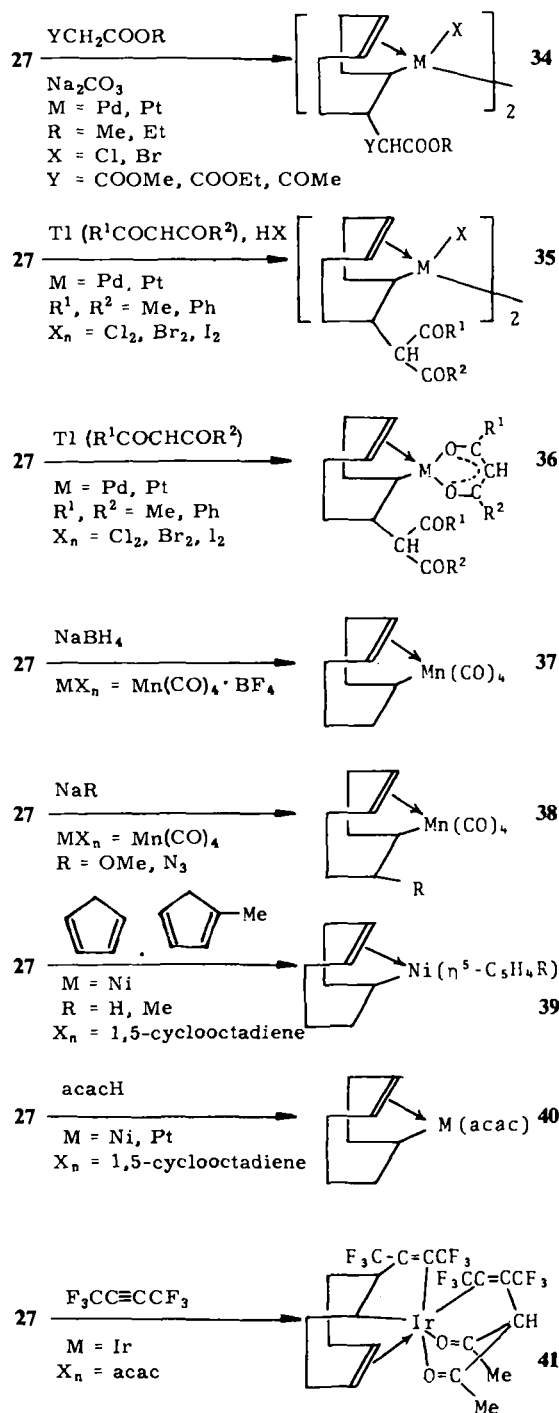
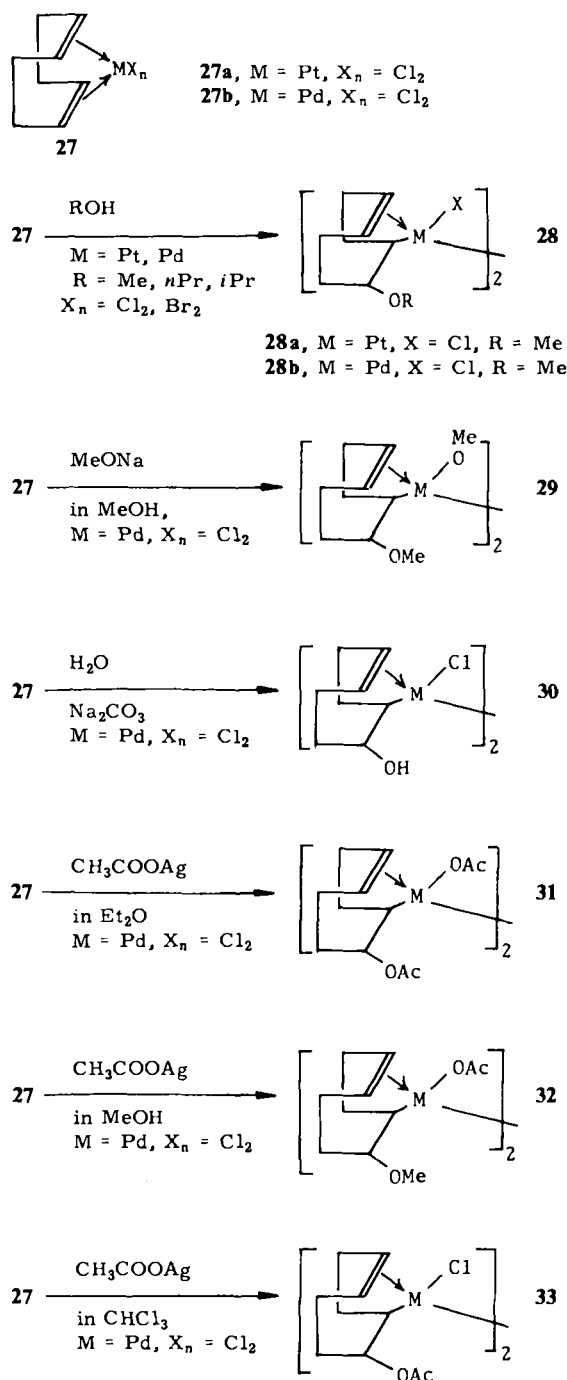
1957 synthetisierten *Chatt* et al. 1,5-Cyclooctadienplatin(II)-chlorid **27a**^[30, 31] und *Schultz* das zweikernige Methoxy-Derivat **28a**^[32]. Während **27a** aus 1,5-Cyclooctadien und Na_2PtCl_4 herstellbar ist, kann **28a** durch Methanolyse von **27a** in Gegenwart wasserfreien Natriumcarbonats erhalten werden. In Analogie dazu führen Umsetzungen von 1,5-Cyclooctadien-Komplexen **27** mit anderen Alkoholen^[33], Natriummethanolat^[34], Wasser^[35], Silberacetat^[36], Malonaten^[37], Acetoacetaten^[37, 38] und Thallium- β -dionaten^[39, 40] zu Verbindungen vom Typ **28** bis **36**. Komplexe mit Aminen ließen sich bisher nicht isolieren^[41].

Durch Hydrid-Addition an das kationische Tetracarbonyl-1,5-cyclooctadienmangan(I) mit NaBH_4 gelangt man über die Hydrierung einer der beiden CC-Doppelbindungen des Edukts zum Metallacyclus **37**. Umsetzung des Kations mit Natriummethanolat oder -azid ergibt Methyl-ether bzw. Azide **38**^[42].

Bis(1,5-cyclooctadien)metall-Spezies reagieren mit Cyclopentadien (oder Methylcyclopentadien^[43]) bzw. Acetylaceton^[44] unter Austausch eines der beiden Liganden zu



den Komplexen **39** bzw. **40**. In **40** ist Nickel nahezu quadratisch-planar koordiniert; obwohl die CC-Doppelbindung 7 pm kürzer ist als jede andere CC-Bindung im Ring, überrascht doch ihre Länge (142 pm)^[44a].



Gibt man Hexafluor-2-buten zu 1,5-Cyclooctadieniridium-acetylacetonat, so lagert sich das Alkin an beide Liganden zum Additionsprodukt **41** an (Röntgen-Strukturanalyse)^[45].

Arylpalladiumchloride reagieren unter Umgehung der monomeren 1,5-Cyclooctadienstufe mit 1,5-Cyclooctadienen direkt zu den zweikernigen Cyclooctenylkomplexen **42**, die sich leicht zu Arylcyclooctanen reduzieren lassen^[46]. Ebenso direkt setzt sich K_2PdCl_4 mit 1,5-Cyclooctadien und Bromid-Ionen zu **43** um^[47].

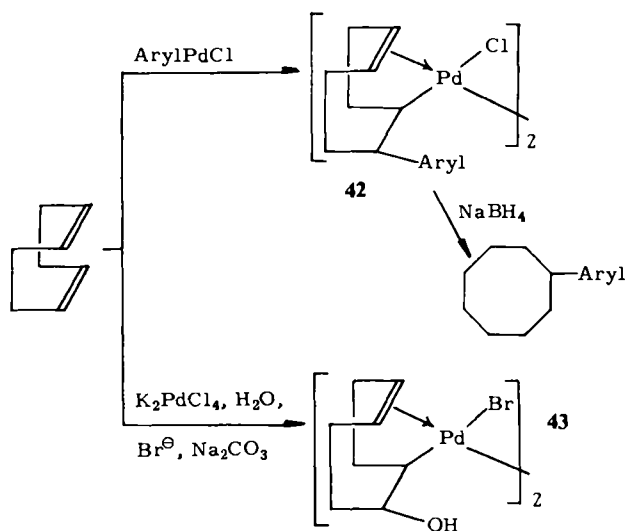
Durch Chlorübertragung vom Palladium zum Liganden bildet sich das stabile Dimer **44** aus *Z-cis*-Bicyclo[5.1.0]oct-3-en und Bis(benzonitril)dichloropalladium^[48].

Halogenverbrückte Cyclooctenylkomplexe vom Typ **45** (Beispiele: **28**, **30**, **33–35**, **43**) reagieren mit Donorliganden wie Aminen, Phosphanen, Phosphiten und Arsa-

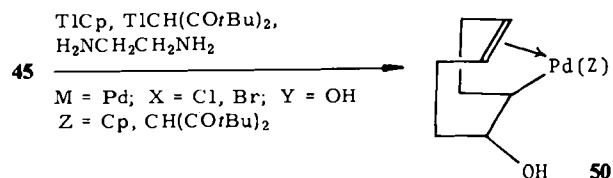
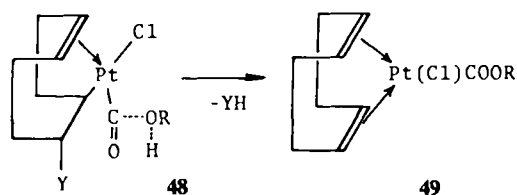
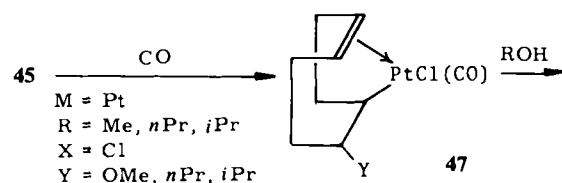
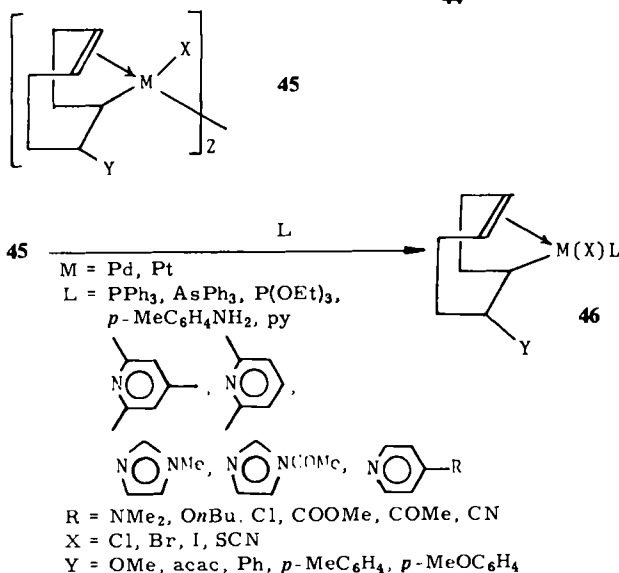
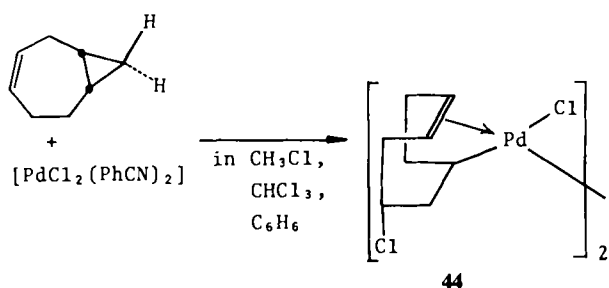
nen^[30,31,41,49–51]. Unter Spaltung der Halogenbrücken entstehen die einkernigen Komplexe **46**.

Auch Kohlenmonoxid spaltet die Dimere **45**. Im Falle von **45**, Y = OR, entsteht zunächst das instabile Carbonyl-Derivat **47**, das mit Alkoholen sofort zu Alkoxy-carbonyl-Verbindungen **49** weiterreagiert. Nucleophiler Angriff des Alkohols an der Carbonylgruppe und nachfolgende Abspaltung der Alkoxygruppe Y führen zur Bildung der zweiten koordinierten CC-Doppelbindung^[33a,52].

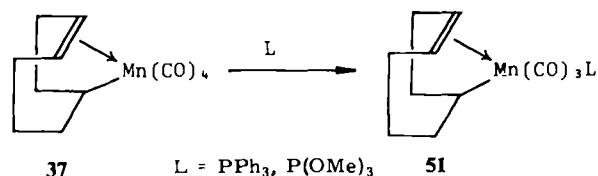
Thalliumcyclopentadienid^[47,53], 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionathallium^[47] oder auch Ethylendiamin^[54] reagieren mit **45** ebenfalls unter Bruch der Halogenbrücke zu **50**. Ein einfacher Ligandenaustausch findet dagegen bei **37** mit Donorliganden statt^[42].



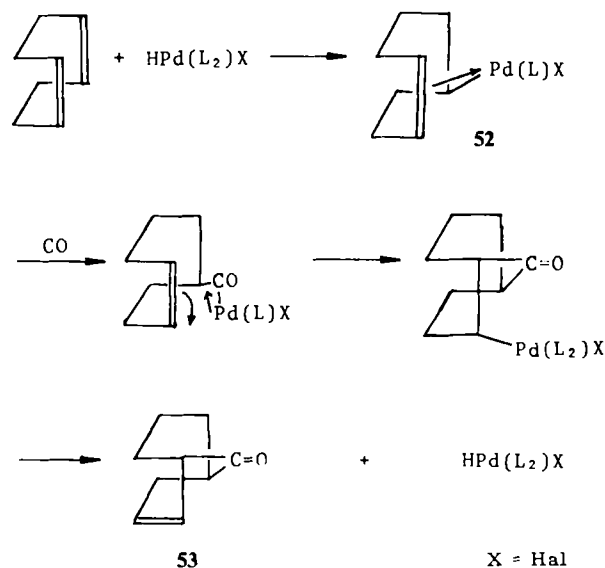
Aryl = C₆H₅, *p*-MeC₆H₄, *p*-MeOC₆H₄



Brewis und Hughes konnten Bicyclo[3.3.1]non-2-en-9-on **53** aus 1,5-Cyclooctadien und Kohlenmonoxid in Gegenwart von 1% Diiodobis(triphenylphosphan)palladium(II) herstellen (150 °C, 1000 bar)^[55]. Die Bildung des trans-anularen Additionsproduktes **53** legt den Weg über **52** mit nachfolgender Carbonylinserterion nahe.

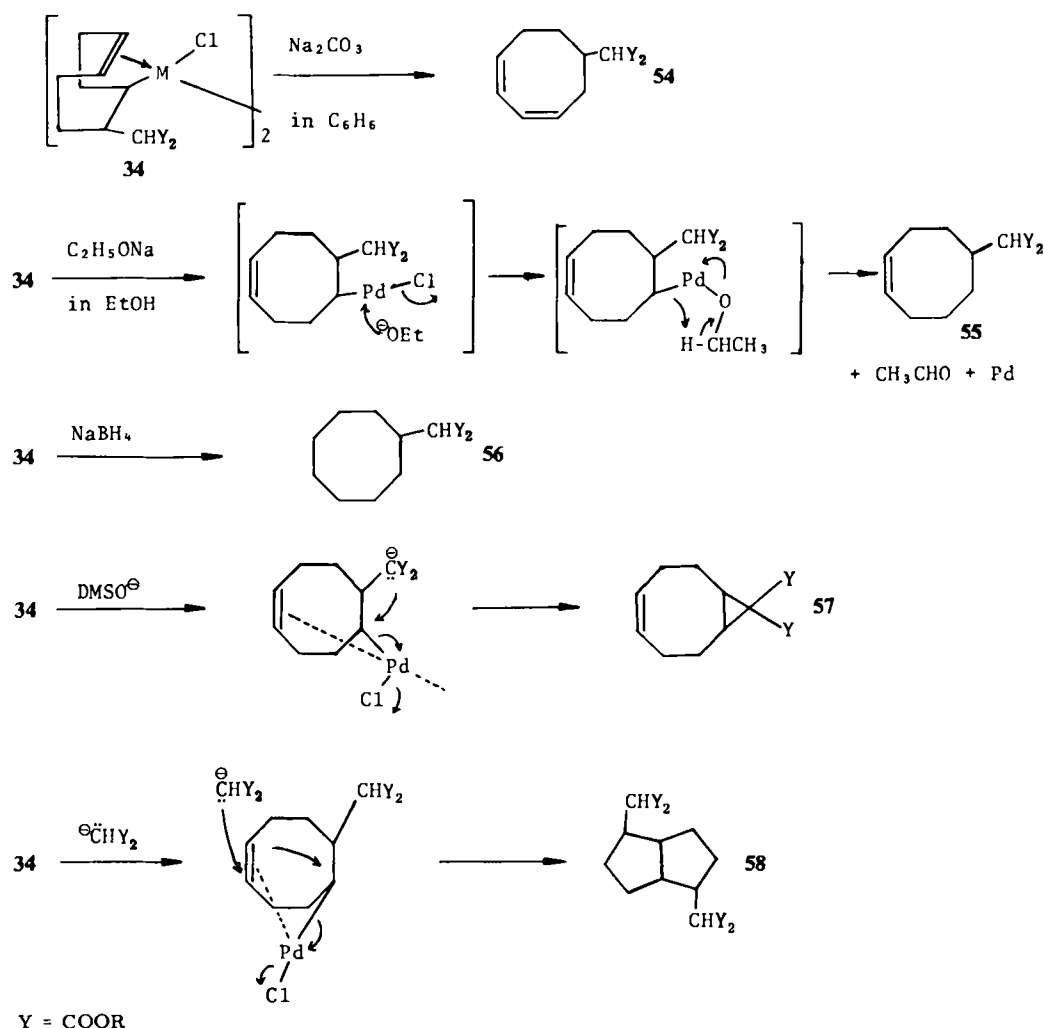


Die Methanolyse zweikerniger 2-Methoxycyclooctenylpalladium-Komplexe, z. B. vom Typ **28** und **29** führt zu einem breiten Produktspektrum (siehe ^[32,34]), während die Carbonylierung des analogen Hydroxy-Derivats **30** nur das β -Lacton *trans*-(*Z*)-4-Cycloocten-1,8-carbolacton ergibt^[35,56]. Basische Methanolyse und Methylierung führen



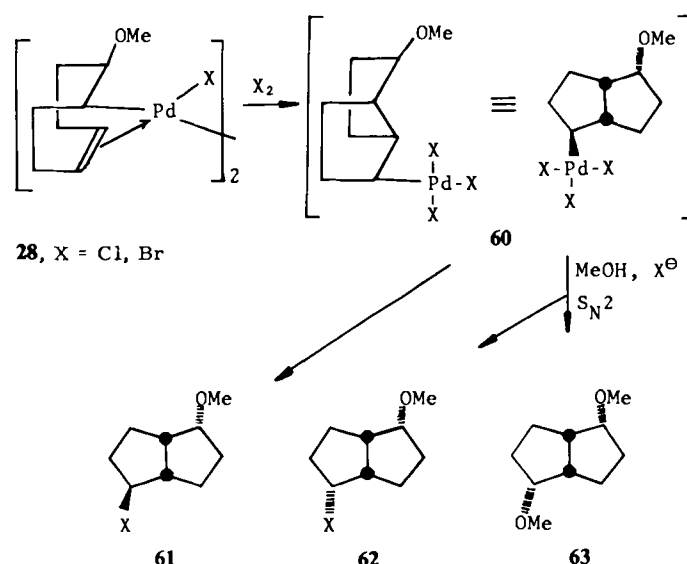
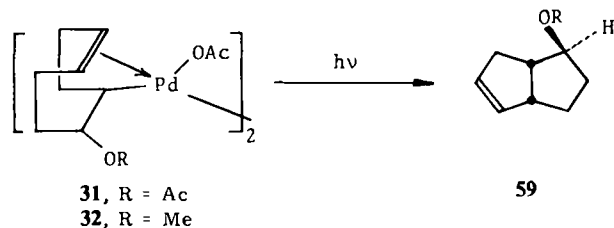
zum *trans*-(*Z*)-Methoxyester^[57]. Durch Thermolyse von **30** entsteht das γ,δ -ungesättigte Keton 4-Cyclooctenon; es ist als Produkt der Wacker-Oxidation von 1,5-Cyclooctadien zu erwarten, die über σ -gebundene β -Hydroxyalkylpalladium-Zwischenstufen verläuft^[58].

Malonester-substituierte Cyclooctenylkomplexe **34**^[37,38] spalten beim Erhitzen unter Rückfluß mit schwachen Basen wie Triethylamin oder wasserfreiem Natriumcarbonat 3,5-Cyclooctadienylmalonate **54** ab. Mit Natriummethanolat gelingt die reduktive Spaltung der Pd—C- σ -Bindung zum 4-Cyclooctenylmalonsäurediethylester **55**.



Reduktion von **34** mit NaBH₄ in Ether ergibt Cyclooctylmalonsäureester **56**. Stärkere Basen dagegen sollten das aktivierte Wasserstoffatom des Malonesters abspalten. So reagiert **34** mit dem Dimethylsulfoxid-(DMSO-)Anion schon bei Raumtemperatur zu Bicyclo[6.1.0]non-4-en-9,9-dicarbonsäureestern **57**. Mit Malonat bildet **34** in transanularer Reaktion Bicyclo[3.3.0]octan-2,6-dimalonate **58**^[37,38].

Ebenfalls transanulare Reaktionsprodukte resultieren photochemisch aus **31**; neben 55% **59** entstehen 10% des gesättigten Bicyclus. Entsprechend verhält sich die Methoxy-Verbindung **32**^[59].

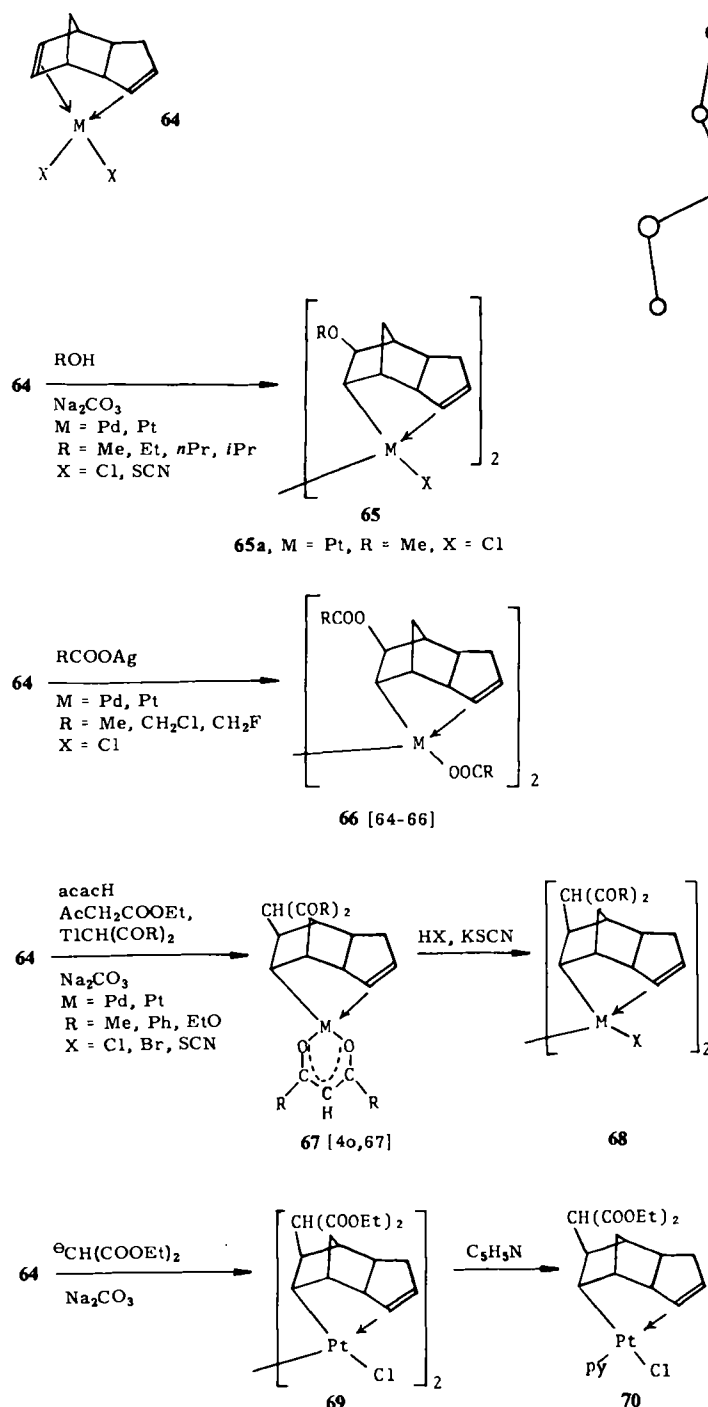


2.5. endo-Dicyclopentadien-Verbindungen

Die Bicyclen **61–63** bilden sich bei der Halogenierung der Komplexe **28**. Wong und Stille^[60] diskutieren eine oxidative Addition via **60** mit nachfolgender reduktiver Eliminierung (Protonierung und andere Reaktionen von Cyclooctenyl-Komplexen siehe ^[61]).

1908 synthetisierten Hofmann und Narbutt den ersten intramolekular koordinierten Dicyclopentadien-Komplex^[62]. Sie setzten endo-Dicyclopentadien mit K₂PtCl₄ in wässrigem Methanol um und gelangten so ohne Umweg über den Diolefin-Komplex **64** direkt zu **65a**. Allerdings

fehlte noch jeglicher Hinweis auf intramolekulare Koordination. *Chatt* et al. erhielten 1957 die gleiche Verbindung aus **64** und schlugen eine Struktur mit intramolekularer Koordination vor^[30,31]. *Whittle* et al. wiesen 1966 durch Röntgen-Strukturanalyse den sehr starken *trans*-Effekt nach (siehe Fig. 2)^[63].



Aus **64** sind zahlreiche Komplexe mit intramolekularer Koordination synthetisiert worden, z. B. vom Typ **65**–**70**^[64-67].

Analoge von **69** und **70** mit aromatischen Substituenten am Ring sind hingegen direkt aus Arylpalladiumchlorid und *endo*-Dicyclopentadien zugänglich. Aus **71** bildet sich das Pyridin-substituierte Monomer **72** ohne Aufhebung der intramolekularen σ, π -Koordination^[46].

Generell können verbrückte Dimere **73** unter Brücken-austausch reagieren, z. B. mit Bromid-, Iodid-, Ethanthio-lat- oder Thiocyanat-Ionen zu **74**^[30,31]. Amine, Phosphane und Isocyanate dagegen induzieren die Spaltung zu Einkern-Komplexen **75**^[30,31,53,68-71].

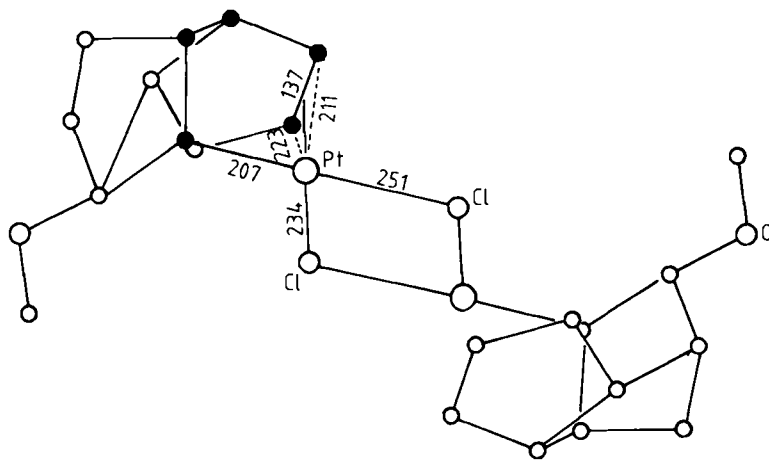
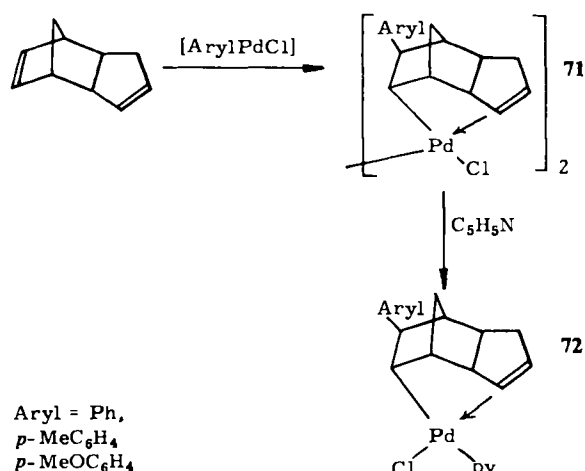


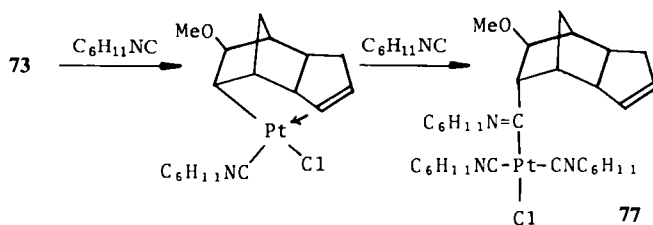
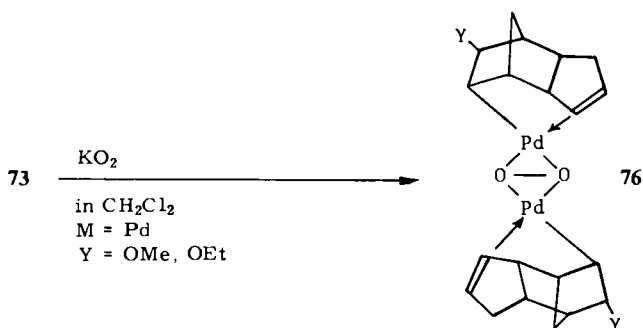
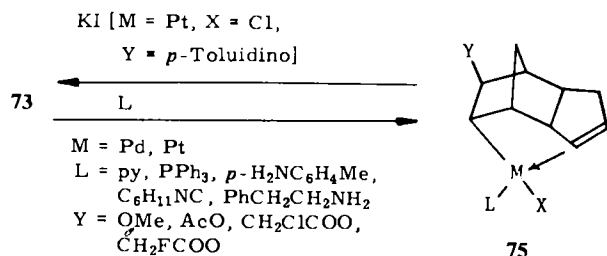
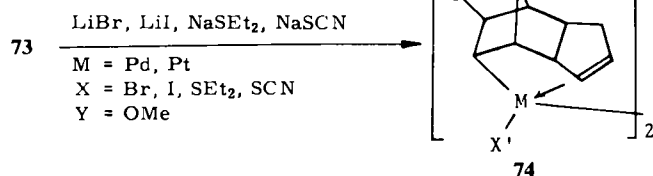
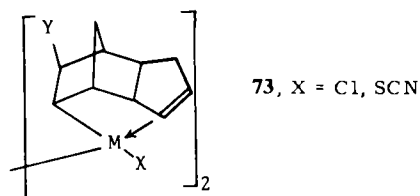
Fig. 2. Struktur von **65a** im Kristall. Bindungslängen in pm [63].

Zur Bildung des neuartigen Disauerstoff-Komplexes **76** durch Anionenaustausch führt die Umsetzung von chlorverbrücktem **73** mit dem Hyperoxid-Ion O_2^{2-} ^[72]. Die ziemlich labile Disauerstoffbrücke wird allerdings schon beim Erwärmen in CH_2Cl_2 durch Chlor ersetzt, d. h. man erhält **73** quantitativ zurück. Mit Methanol bei Raumtemperatur bildet **76** den methoxoverbrückten Komplex und Wasserstoffperoxid.

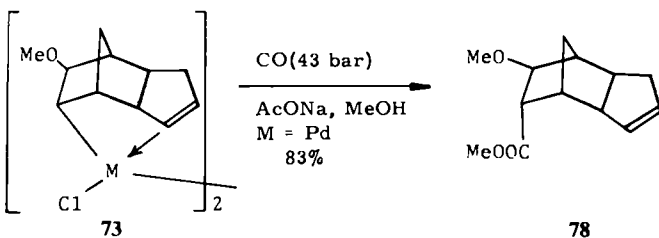
Mit Cyclohexylisocyanid ergibt **73** zunächst das Monomer, das sich unter Aufhebung der Metallkoordination und Isocyanid-Insertion in die Pt–C- σ -Bindung in den *trans*-Komplex **77** umwandelt^[69] (vgl. [73]).



Während **73**, $\text{M} = \text{Pt}$, unter milden Bedingungen zur intramolekular koordinierten Spezies vom Typ **75** carbonyliert wird ($\text{L} = \text{CO}$), führt die Hochdruckcarbonylierung von **73**, $\text{M} = \text{Pd}$, zum metallfreien Ester **78**^[57].



Triphenylphosphan-substituierte Platin-Komplexe **79** reagieren mit Kohlenmonoxid zu den Carbonyl-Derivaten



80^[74]. Bei **79**, M = Pd, kann **80** nicht isoliert werden; es läßt sich aber in Ketone **81a** oder den Aldehyd **81b** umwandeln^[75].

2.6. Cyclooctatriendimetall-Verbindungen

King synthetisierte 1963 die Verbindung C₈H₁₀Fe₂(CO)₆ aus 1,3,5-Cyclooctatrien und Fe₃(CO)₁₂ und stellte dafür die Struktur **82** zur Diskussion^[76]. Kurz darauf leiteten Emerson et al. aus Mößbauer-Untersuchungen die Struktur **83** ab^[77]. Cotton und Edwards fanden 1969 durch dreidimensionale Röntgen-Strukturanalyse für den festen Zustand die unsymmetrische Struktur **84**^[78]. Das Molekül hat keine Symmetrieebene; die Metallatome sind nicht äquivalent. Während die eine Fe(CO)₃-Einheit allylisch an C³, C⁴ und C⁵ gebunden ist, koordiniert die andere die olefinische Doppelbindung und ist mit C⁶ durch eine Einfachbindung verknüpft (Fig. 3)^[78].

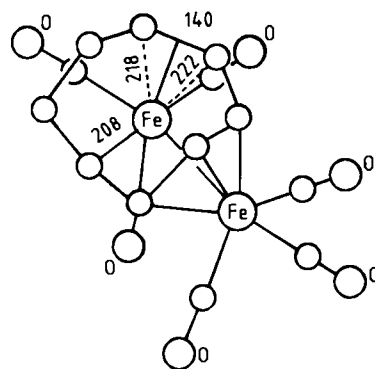
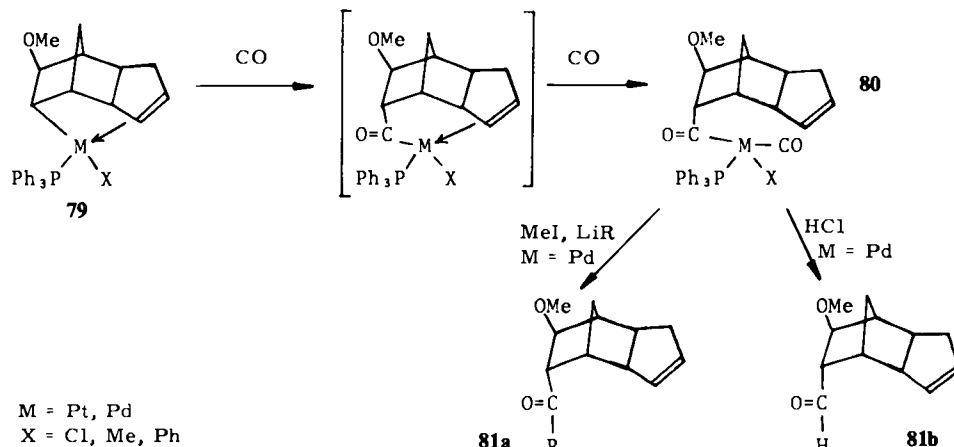
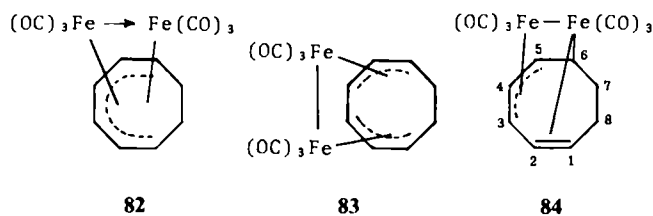


Fig. 3. Struktur von **84** im Kristall. Bindungslängen in pm [78].





Zweikernige Carbonylverbindungen mit ähnlichem Skelett gibt es nicht nur mit Eisen^[78-86], sondern auch mit Ruthenium^[87-89] und Rhodium^[90]. Das Baumuster der Verbindung **84** taucht auch bei *o*-anellierten Cyclooctatrienen auf (Drei-^[84, 85], Vier-^[79, 80], Sechsringe (Benzol)^[86], andere Ringe^[88]).

Cotton et al.^[83] fanden durch ¹³C-NMR-Spektroskopie, daß **84** in Lösung fluktuiert. Unter -65 °C ist das ¹³C-NMR-Spektrum noch in Einklang mit der Festkörperstruktur (Fig. 3). Zwischen -65 und etwa 8 °C zeigen sich erste Abweichungen. Durch minimale Bewegungen der Fe₂(CO)₆-Einheit wandeln sich die beiden enantiomeren Formen des Moleküls ineinander um. Dieser "Twitching process" kann NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Gleichzeitig findet unter den CO-Gruppen der η³-Allyl-gebundenen Fe(CO)₃-Einheit rascher Platzwechsel statt. Oberhalb 8 °C beginnt die Gleichverteilung der CO-Gruppen des anderen Eisenatoms.



Der „Twitching process“.

2.7. Andere Komplexe mit fünfeinhalbgliedrigen Ringen

Von den Carbonsäurechloriden CH₂=CH-(CH₂)_n-COCl mit terminaler CC-Doppelbindung reagiert nur 4-Pentenoylchlorid (n=2) mit NaCo(CO)₄^[91a] zu Komplexen mit intramolekularer Koordination. Die Stabilität der fünfeinhalbgliedrigen Ringstruktur zeigt sich auch bei einigen Komplexen, die mehrere CC-Doppelbindungen enthalten und bei denen Metall-Ligand-Koordination auch zu anderen Ringgrößen möglich wäre^[91b, c]. Weitere Beispiele für Verbindungen dieser Art sind bekannt^[92-106].

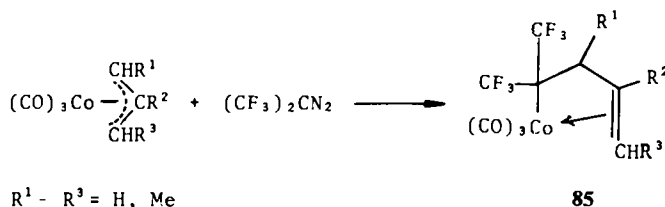
3. Verbindungen mit viereinhalbgliedrigen Ringen

Diese Metallacyklen, die im allgemeinen weniger stabil als die fünfeinhalbgliedrigen Analoga sind, erhält man durch Insertion von Alkinen; Zugang bieten aber auch Norbornadien-Metalldihalogenide (vgl. dazu Abschnitt 2.4 und 2.5).

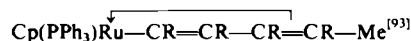
3.1. 3-Butenyl- und 1,3-Butadienyl-Verbindungen

Olefine schieben sich in allylische Bindungen von Komplexen zu meist fünfeinhalbgliedrigen π-Koordinationsverbindungen ein (siehe Abschnitt 2). Entsprechend führt die Insertion einer C₁-Einheit (aus Hexafluor-2-diazopropan)

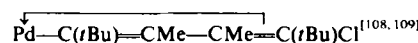
zu viereinhalbgliedrigen Metallacyklen wie den extrem luftempfindlichen Cobalt-Verbindungen **85**^[107].



Alkine neigen ebenfalls zur Einschiebung in M—C-, M—Hal- und M—H-Bindungen. Beispiele sind die Insertion zweier Moleküle RC≡CR (R=CF₃, CO₂Me) in die Ru—C-σ-Bindung von RuMe(PPh₃)₂Cp. Dabei entsteht der viereinhalbgliedrige Metallacyclus

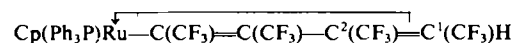


Analog bilden sich aus Pd(Cl)₂(PhCN)₂ und *t*BuC≡CMe („Chloropalladierung“) Komplexe mit der Teilstruktur



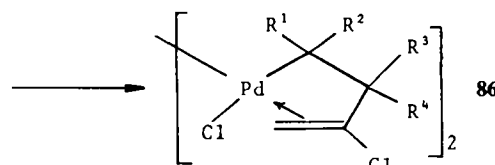
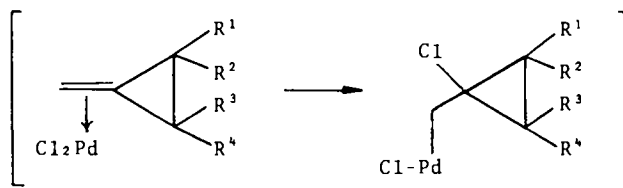
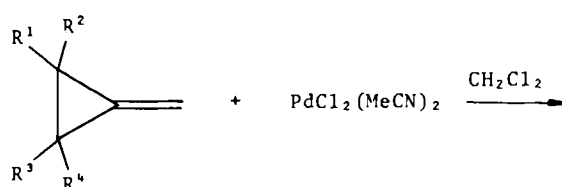
Die Einschiebung erfolgt hier in die M—Cl-Bindung. Wird Pd(Cl)₂(PhCN)₂ zugleich mit dem Alkin PhC≡CR (R=Mesityl) und dem Olefin CH₂=CH*t*Bu umgesetzt, entsteht das gemischte Endprodukt^[110].

Äquivalente Einschiebungen in M—H-Bindungen sind ebenfalls möglich. Aus RuH(PPh₃)₂Cp und Hexafluor-2-buten z. B. entsteht neben dem Bis-Insertionsprodukt mit viereinhalbgliedrigem Ring



auch das acyclische Mono-Insertionsprodukt^[111, 112].

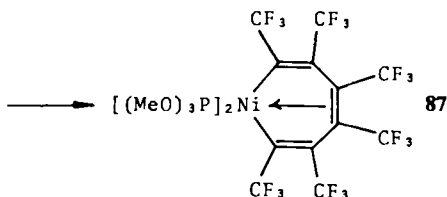
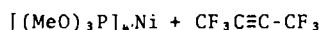
Unter Ringöffnung reagiert Methylcyclopropan mit Chloropalladium-Komplexen zum Dimer **86**^[113-115].



$R^1 - R^4 = H, D, COOMe, Ph$

Ein Ruthenium-Komplex mit viereinhalbgliedrigem Ring bildet sich überraschenderweise durch Einschubung des Alkins in eine C—H- und nicht in die Ru—C-Bindung^[111, 112, 116].

Als cyclometalliertes Alkin-Trimer sei **87** erwähnt, das zwei viereinhalbgliedrige Ringe enthält^[117]. Interessanter-

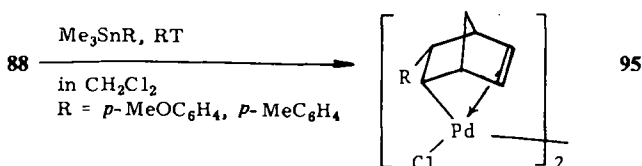
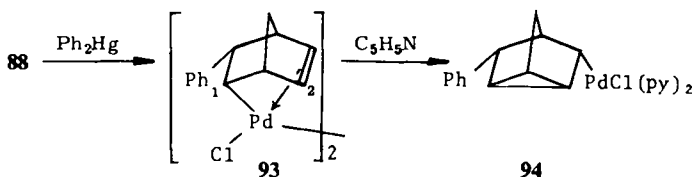
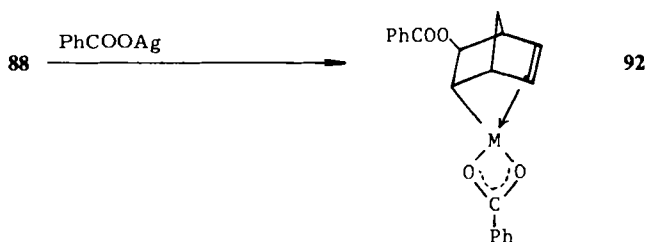
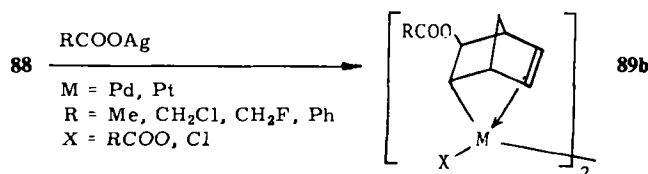
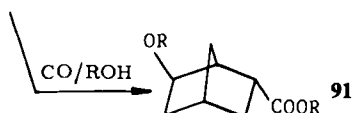
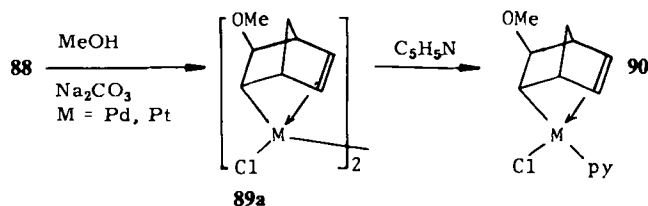
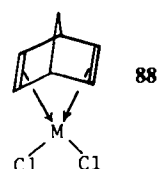


weise pyrolysiert das Cyclohexylphosphan-Analogon von **87** zu Hexakis(trifluormethyl)benzol^[118] (Ringöffnung und andere Reaktionen der 3-Butenyl- und 1,3-Butadienyl-Verbindungen siehe ^[119-122]).

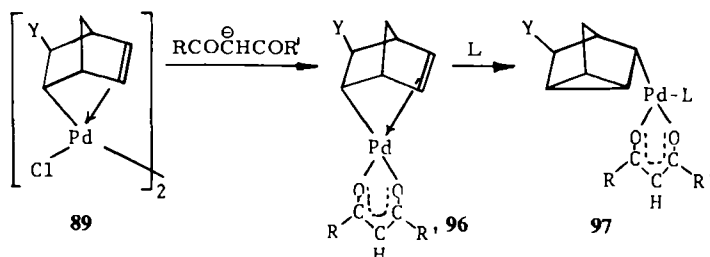
3.2. Norbornenyl-Verbindungen

Norbornadien-metalldihalogenide **88** bieten sich ähnlich umfassend zur Synthese intramolekularer Koordinationsverbindungen an wie die Cyclodien-metalldihalogenide **27** und **64**.

So sind aus **88** über dimere Methoxy-Derivate **89a**^[53, 57, 123] Pyridin-substituierte viereinhalbgliedrige Einkern-Komplexe **90** erhältlich^[71]; die gleiche Brückenspaltung tritt bei der Carbonylierung von **89a** (in Methanol) zum Nortricyclan-Derivat **91**^[124, 125] ein. Umsetzung von **88** mit Silbercarboxylaten gibt in den meisten Fällen Spezies **89b** mit Carboxylato-Brücken neben chloroverbrücktem $[\text{AcOC}_7\text{H}_8\text{PdCl}]_2$ und Pd- oder Pt-Carboxylaten wie **92**^[64].



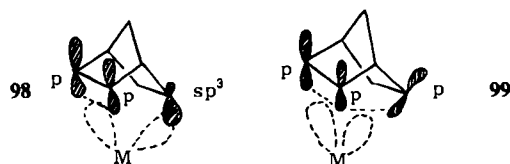
Dichloro(norbornadien)palladium **88**, $\text{M} = \text{Pd}$, reagiert außerdem mit Diphenylquecksilber^[125, 126] oder Aryltrime-thylzinn^[127] zu den chloroverbrückten Zweikern-Komple-xen **93** bzw. **95**, die im Gegensatz zu **89a** *endo*-Struktur ha-ben (Röntgen-Strukturanalyse von **93** siehe ^[125]).



$\text{L} = \text{py}, \text{PPh}_3, \text{PPhMe}_2, \text{SbPh}_3, \text{AsPh}_3$; $\text{R}, \text{R}' = \text{CF}_3, \text{Ph}$;
 $\text{Y} = \text{OMe}, \text{CH}_3\text{COO}$

Die dimeren Norbornenyl-Komplexe vom Typ **89** rea-gieren mit mehrzähligen Liganden zu den Spaltprodukten **96**. Neutrale Donorliganden bilden daraus die metallier-ten Nortricyclan-Derivate **97**, Monoolefine oder 1,3-Diene führen zu analogen Derivaten^[128] (vgl. auch ^[60, 73]).

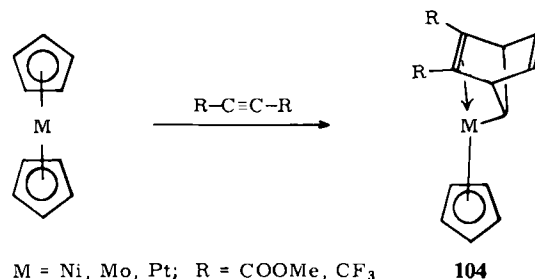
Alle diese Norbornenyl-Komplexe haben viereinhalbgliedrige Ringe, die relativ hohe Ringspannung erwarten lassen. Die Komplexe sollten sogar instabil sein, da sich die CC-Doppelbindung nach Modellbetrachtungen nicht orthogonal an das Zentralatom koordinieren kann. Trotz-dem sind fast alle diese Verbindungen ohne großen Auf-wand zugänglich. *Green* und *Hancock* schlugen vor, daß anstelle der viereinhalbgliedrigen metallacyclischen Form **98** die homoallylische π -Koordination **99** bevorzugt ist^[123].



Veranlassung dazu gab die signifikante Entschirmung des Protons *CHPd* ($\delta = 4.20$) im Methoxynorbornenyl-Komplex **89a**; zum Vergleich: im *endo*-Dicyclopentadien-Komplex **65**, $M = Pd$, $X = Cl$, $R = Me$, absorbiert das Proton *CHPd* bei $\delta = 3.47$. Auch der Befund, daß Norbornenyl-Komplexe sehr leicht Nortricyclane bilden (z. B. **91**, **94**, **97**), könnte als Argument zugunsten der homoallylischen π -Koordination gelten. Bis jetzt ist diese Frage noch nicht endgültig beantwortet^[125, 129].

In diesem Zusammenhang haben *Hughes* und *Powell* die Komplexe **100–103** ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht^[129] (Tabelle 1). Auch sie bevorzugten für **100** die π -homoallylische Koordination. Ihre Argumente: $J(Pt-C^1)$ von **100** ist deutlich kleiner als in den Komplexen **101–103**. Dies legt nahe, daß die C^1-Pt -Bindung mehr „p-Orbital-Charakter“ als eine typische Norbornyl- $Pt-\sigma$ -Bindung hat. C^2 und C^3 in **100** müssen sich in ihrer Wechselwirkung mit dem Metall drastisch unterscheiden, denn ihre Kopplungskonstanten differieren um etwa 160 Hz! Aufgrund des starren Kohlenstoffgerüsts kann die Doppelbindung mit dem Bindungsvektor zum Metall keinen rechten Winkel bilden, sondern wird näher bei C^3 asymmetrisch geschnitten. Außerdem weist die deutliche Hochfeldverschiebung der Signale von C^1 und C^2 in **100** im Vergleich zu den entsprechenden Signalen der Enyl-Komplexe **101–103** auf größere Abschirmung dieser beiden Kerne in **100** hin. C^3 hat in allen Verbindungen ähnliche chemische Verschiebungen.

dinationsverbindungen (Röntgen-Strukturanalyse von **104**, $M = Ni$, $R = COOMe$, siehe ^[131]). Außer zum η^5 -Cyclopentadienring bestehen Metall-Ligand-Bindungen zum Brücken-C-Atom (196.4 pm) und zur substituierten CC-Doppelbindung (Abstand zum Mittelpunkt 183 pm). Mit 145.0 pm ist diese Ring-Doppelbindung wesentlich länger als eine normale Olefinbindung (133.0 ± 2.1 pm)^[131].



4. Verbindungen mit dreieinhalbgliedrigen Ringen

Aus Natriumtetracarbonylcobaltat und Allylbromid gut zugänglich ist der η^3 -Allylcobalt-Komplex **105**. Mit Acryloylchlorid erhält man dagegen den Komplex **106** mit π -koordinierter Doppelbindung^[91a]. An weiteren Acryloyl-Verbindungen^[139–141] hervorzuheben ist **107**, das mit nahezu gleichen C^1-C^2 - und C^2-C^3 -Bindungslängen^[142] zwischen einem η^3 -Allyl-System mit Sauerstoffatom und einer η^2 -Olefin-, η^1 -Acyl-Anordnung steht.

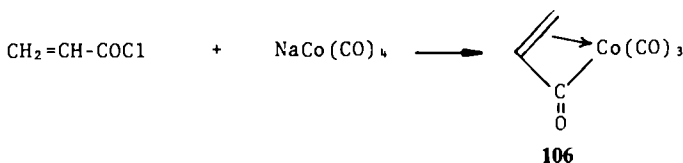
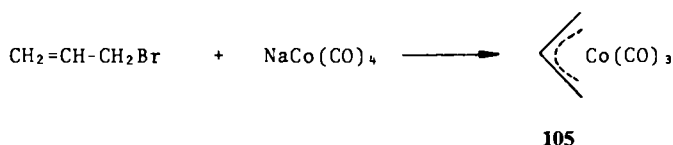
Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe **100–103**. X = Hexafluoracetylacetonat.

	100	101	102	103
$\delta(C^1)$	0.3	25.9	32.8	37.4
$J(C^1-H)$ [Hz]	160	145	150	—
$J(Pt-C^1)$ [Hz]	470	730	782	758
$\delta(C^2)$	61.3	77.9	87.9	87.0
$J(C^2-H)$ [Hz]	178	157	170	157
$J(Pt-C^2)$ [Hz]	132	255	250	277
$\delta(C^3)$	79.2	82.2	85.4	56.2
$J(C^3-H)$ [Hz]	181	154	168	159
$J(Pt-C^3)$ [Hz]	296	260	259	305

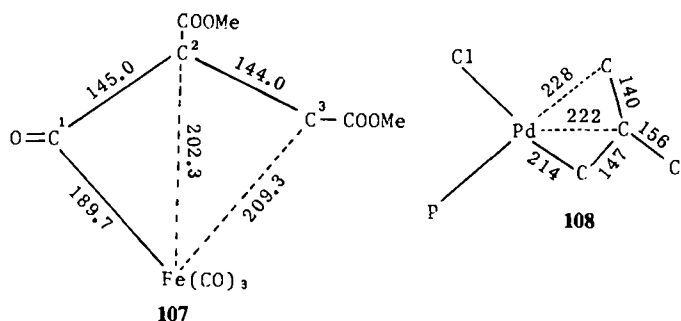
Neben diesen Befunden zugunsten der homoallylischen π -Koordination vom Typ **99** gibt es aber auch solche, die Gegenargumente stützen.

Segnitz, *Bailey* und *Maitlis* fanden für C^1-C^2 in **93** einen Abstand von 235 pm und betrachteten diesen als zu lang für homoallylische Konjugation. Sie diskutierten die π -Koordination lediglich als Übergangszustand oder instabile Zwischenstufe auf dem Weg von **93** nach **94**^[125].

Sandwich-Verbindungen wie Nickelocen setzen sich mit Alkinen zu den Halbsandwich-Komplexen **104** um^[130–138]. Durch Diels-Alder-Reaktion des Alkins mit einem der Cyclopentadienringe entstehen viereinhalbgliedrige π -Koor-



Methallylpalladiumchlorid und Triphenylphosphan reagieren miteinander zu Methallyl(triphenylphosphan)palladiumchlorid **108**. Auch diesem Komplex schrieben Shaw et al. anhand von NMR-Befunden intramolekulare Koordination zu^[143] – zu Recht, wie durch Röntgenbeugung gezeigt wurde^[144]. Der π -Allyl-Charakter ist in **108** wesentlich weniger ausgeprägt als in **107**.



Aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und Octafluor-1,3- oder -1,4-cyclohexadien bildet sich ein einkerniger Eisenkomplex^[145]; die Röntgen-Strukturanalyse legt eine σ, π -Bindung zwischen Metall und Ligand und die in Figur 4 gezeigte Konformation des komplexierten Cyclohexadiens nahe^[146]. Analoge Verbindungen nicht nur mit Eisen^[147–150], sondern auch mit Ruthenium^[151], Cobalt^[147, 152–158], Chrom^[159], Molybdän^[160], Wolfram^[160], Rhodium^[161] etc. sind bekannt. Diese beiden Arten von Beispielen demonstrieren, daß dreieinhalbgliebrige Ringstrukturen eher als π -allylsche Systeme zu beschreiben sind; mit normalen σ, π -Bindungen wären sie zu stark gespannt (weitere Beispiele siehe^[162–166]).

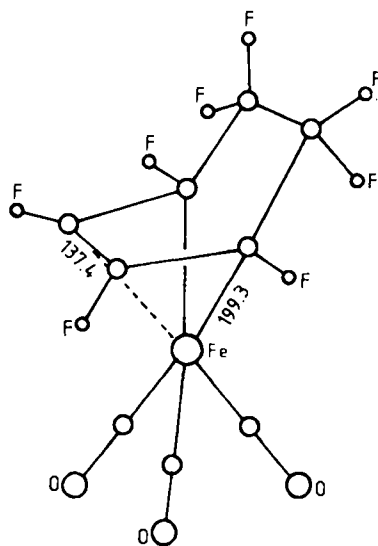
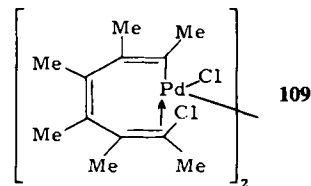


Fig. 4. Struktur von Tricarbonyl(octafluor-1,3-cyclohexadien)eisen im Kristall. Bindungslängen in pm [146].

5. Andere metallacyclische Verbindungen

Über Komplexe mit größeren als fünfeinhalbgliebrigen Ringen ist wenig bekannt. Als Beispiel sei das Produkt der Umsetzung von Dichlorbis(benzonitril)palladium mit 2-Butin erwähnt. Der zweikernige Komplex **109** scheint einen sechseinhalbgliebrigen Ring aufzuweisen^[167, 168] (größere Metallacyklen siehe^[169–171]).



Für die kritische Durchsicht des Manuskripts bedankt sich der Autor bei Dr. Ikuzo Tanaka und bei Dr. Sumio Chubachi.

Eingegangen am 19. Juni 1980,
ergänzt am 30. März 1982 [A 435]
Übersetzt von Josef Weichmann, Frankfurt am Main

- [1] G. Bähr, G. E. Müller, *Chem. Ber.* **88** (1955) 251.
- [2] I. Omai, *Rev. Silicon, Germanium, Tin Lead Compds.* **1** (1972) 59.
- [3] I. Omai, *Chem. Rev.* **79** (1979) 287.
- [4] I. Omai, *Coord. Chem. Rev.* **28** (1979) 97.
- [5] I. Omai, *J. Jpn. Chem. (Kagaku No Ryoiki)* **33** (1979) 767.
- [6] a) I. Omai, *Coord. Chem. Rev.* **32** (1980) 235; b) **42** (1982) 31; c) *J. Synth. Org. Chem. Jpn. (Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi)* **40** (1982) 147; d) *Coord. Chem. Rev.* **42** (1982) 239.
- [7] M. Bottrill, R. Goddard, M. Green, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1671.
- [8] A. Greco, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3476.
- [9] M. Green, S. H. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1128.
- [10] M. J. Albright, J. N. St. Denis, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **125** (1977) 1.
- [11] T. W. Dolzine, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1737.
- [12] J. St. Denis, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **71** (1974) 315.
- [13] J. St. Denis, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **44** (1972) C32.
- [14] G. Hata, A. Miyake, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 3237.
- [15] J. St. Denis, T. Dolzine, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8260.
- [16] a) T. W. Dolzine, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **78** (1974) 165; b) H. Lehmkuhl, A. Rufinska, R. Benn, G. Schroth, R. Mynott, *ibid.* **188** (1980) C36; c) H. Lehmkuhl, J. Grundke, R. Benn, G. Schroth, R. Mynott, *ibid.* **217** (1981) C5; d) G. Hata, *Chem. Commun.* **1968**, 7; e) A. C. L. Su, *Adv. Organomet. Chem.* **17** (1979) 269.
- [17] M. Green, S. H. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1142.
- [18] a) J. L. Davidson, M. Green, F. G. A. Stone, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2044; b) M. Bottrill, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart, P. Woodward, *ibid.* **1980**, 292; c) J. P. Williams, A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 3116.
- [19] R. P. Hughes, J. Powell, *J. Organomet. Chem.* **60** (1973) 387.
- [20] R. P. Hughes, J. Powell, *J. Organomet. Chem.* **30** (1971) C45.
- [21] D. G. Cooper, R. P. Hughes, J. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 9244.
- [22] M. Zocchi, G. Tieghi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 944.
- [23] M. C. Gallazzi, T. L. Hanlon, G. Vitulli, L. Porri, *J. Organomet. Chem.* **33** (1971) C45.
- [24] M. C. Gallazzi, L. Porri, G. Vitulli, *J. Organomet. Chem.* **97** (1975) 131.
- [25] M. Zocchi, G. Tieghi, A. Albinati, *J. Organomet. Chem.* **33** (1971) C47.
- [26] M. Zocchi, G. Tieghi, A. Albinati, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 883.
- [27] a) J. A. Sadowick, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 2659; b) S. J. Lippard, S. M. Morehouse, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2504; c) *ibid.* **94** (1972) 6956.
- [28] G. Tieghi, M. Zocchi, *J. Organomet. Chem.* **57** (1973) C90.
- [29] M. Zocchi, G. Tieghi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1740.
- [30] J. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2496.
- [31] J. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3413.
- [32] R. G. Schultz, *J. Organomet. Chem.* **6** (1966) 435.
- [33] a) A. Vitagliano, *J. Organomet. Chem.* **81** (1974) 261; b) H. C. Clark, A. B. Goel, S. Goel, *ibid.* **216** (1981) C25.
- [34] C. B. Anderson, B. J. Burrenson, J. T. Michalowski, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 1990.
- [35] J. K. Stille, D. E. James, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 674.
- [36] C. B. Anderson, B. J. Burrenson, *J. Organomet. Chem.* **7** (1967) 181.
- [37] J. Tsuji, H. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 3275.
- [38] H. Takahashi, J. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 2387.
- [39] B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. S. Subramanian, *Chem. Commun.* **1966**, 117.
- [40] B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. S. Subramanian, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1993.
- [41] R. Palumbo, A. D. Renzi, A. Panunzu, G. Paiaro, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3874.

- [42] P. J. Harris, S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) 327.
- [43] K. W. Barnett, *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) 477.
- [44] a) O. S. Mills, E. F. Paulus, *Chem. Commun.* 1966, 738; b) B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 1; c) M. Green, D. M. Grove, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 2228.
- [45] A. C. Jarvis, R. D. W. Kemmitt, B. Y. Kimura, D. R. Russell, P. A. Tucker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 797.
- [46] A. Kasahara, T. Izumi, K. Endo, T. Takeda, M. Ookita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47 (1974) 1967.
- [47] D. A. White, *J. Chem. Soc. A* 1971, 145.
- [48] G. Albello, G. Wiger, M. F. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4510.
- [49] J. Soulie, J. C. Chottard, D. Mansuy, *J. Organomet. Chem.* 171 (1979) 113.
- [50] G. Bombieri, E. Forsellini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 525.
- [51] D. G. Cooper, J. Powell, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 142.
- [52] A. Vitagliano, G. Paiaro, *J. Organomet. Chem.* 49 (1973) C49.
- [53] J. K. Stille, R. A. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5135.
- [54] R. Pietropaolo, F. Cusmano, E. Rotondo, *J. Organomet. Chem.* 155 (1978) 117.
- [55] S. Brewis, P. R. Hughes, *Chem. Commun.* 1966, 6.
- [56] J. K. Stille, D. E. James, *J. Organomet. Chem.* 108 (1976) 401.
- [57] L. F. Hines, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 485.
- [58] I. I. Moiseev, M. N. Vargaftik, *Dokl. Chem.* 166 (1966) 81.
- [59] a) C. B. Anderson, B. J. Burreson, *Chem. Ind. (London)* 1967, 620; b) M. Akbarzadeh, C. B. Anderson, *J. Organomet. Chem.* 197 (1980) C5.
- [60] P. K. Wong, J. K. Stille, *J. Organomet. Chem.* 70 (1974) 121.
- [61] a) J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 510; b) E. Mulliez, J. Soulie, J.-C. Chottard, C. Sanchez, J. Guilhem, *J. Chem. Res. (S)* 1982, 38; c) M. F. Retting, D. E. Wilcox, R. S. Fleischer, *J. Organomet. Chem.* 214 (1981) 261; d) G. Parpker, A. Salzer, H. Werner, *ibid.* 67 (1974) 131.
- [62] K. A. Hofmann, J. V. Narbutt, *Chem. Ber.* 41 (1908) 1625.
- [63] W. A. Whitla, H. M. Powell, L. M. Venanzi, *Chem. Commun.* 1966, 310.
- [64] S. J. Betts, A. Harris, R. N. Haszeldine, R. V. Parish, *J. Chem. Soc. A* 1971, 3699.
- [65] M. N. S. Hill, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2341.
- [66] S. J. Betts, A. Harris, R. N. Haszeldine, R. V. Parish, *J. Chem. Soc. A* 1971, 3699.
- [67] J. K. Stille, D. B. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1274.
- [68] G. Paiaro, A. Panunzi, A. D. Renzi, *Tetrahedron Lett.* 1966, 3905.
- [69] R. Zanello, G. Carturan, M. Graziani, U. Belluco, *J. Organomet. Chem.* 65 (1974) 417.
- [70] J. K. Stille, R. A. Morgan, D. D. Whitehurst, J. R. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3282.
- [71] R. N. Haszeldine, R. V. Parish, D. W. Robbins, *J. Organomet. Chem.* 23 (1970) C33.
- [72] a) H. Suzuki, K. Mizutani, Y. Morooka, T. Ikawa, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 748; b) R. Sugimoto, H. Eikawa, H. Suzuki, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 2849.
- [73] G. Carturan, *J. Organomet. Chem.* 82 (1974) 421.
- [74] G. Carturan, M. Graziani, U. Belluco, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2509.
- [75] G. Carturan, M. Graziani, R. Ros, U. Belluco, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 262.
- [76] R. B. King, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 807.
- [77] G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Pettit, R. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3590.
- [78] F. A. Cotton, W. T. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 843.
- [79] F. A. Cotton, B. A. Frenz, *J. Organomet. Chem.* 50 (1973) 227.
- [80] F. A. Cotton, D. L. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5739.
- [81] F. A. Cotton, T. J. Marks, *J. Organomet. Chem.* 19 (1969) 237.
- [82] G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Pettit, R. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3590.
- [83] F. A. Cotton, D. L. Hunter, P. Lahuerta, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1046.
- [84] G. Deganello, *J. Organomet. Soc.* 60 (1973) 323.
- [85] G. Deganello, *J. Organomet. Soc.* 132 (1977) 265.
- [86] H. W. Whitlock, Jr., H. Stucki, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8594.
- [87] F. A. Cotton, W. T. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5412.
- [88] R. Goddard, A. P. Humphries, S. A. R. Knox, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 508.
- [89] a) A. C. Szary, S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 662; b) F. A. Cotton, A. Davison, T. J. Marks, A. Musco, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 6598; c) J. D. Edwards, S. A. R. Knox, V. Riera, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 552.
- [90] J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, R. Watt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 2368.
- [91] a) R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1097; b) J. L. Rouston, J. Benaim, C. Charrier, J. Y. Mérou, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1953; c) M. I. Bruce, R. C. F. Gardner, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, M. Welling, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 621.
- [92] M. I. Bruce, R. C. F. Gardner, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* 40 (1972) C39.
- [93] M. I. Bruce, R. C. F. Gardner, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 906.
- [94] P. E. Riley, R. E. Davis, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2507.
- [95] R. Pettit, *J. Organomet. Chem.* 100 (1975) 205.
- [96] T. Hosokawa, C. Calvo, H. B. Lee, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4914.
- [97] M. R. Churchill, B. G. DeBoer, J. J. Hackbarth, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2098.
- [98] A. Bond, M. Bottrill, M. Green, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 2372.
- [99] a) D. A. Young, *J. Organomet. Chem.* 70 (1974) 95; b) P. M. Maitlis, *ibid.* 200 (1980) 161.
- [100] M. Bottrill, R. Goddard, M. Green, R. P. Hughes, M. K. Lloyd, B. Lewis, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 253.
- [101] a) M. Bottrill, R. Davies, R. Goddard, M. Green, R. P. Hughes, B. Lewis, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1252; b) J. K. Stille, R. Divakaruni, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 3474.
- [102] A. Konietzny, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 78.
- [103] G. Wiger, G. Albello, M. F. Rettig, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 2242.
- [104] R. Aumann, H. Wörmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* 88 (1976) 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1976) 609.
- [105] R. Greatrex, M. M. Greenwood, P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* 13 (1968) 533.
- [106] a) A. Guinot, P. Cadiot, J. L. Rouston, *J. Organomet. Chem.* 128 (1977) C35; b) M. S. Delaney, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 849; c) *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1341; d) R. Taube, U. Schmidt, H. Schwind, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458 (1979) 273.
- [107] J. Clemens, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 93.
- [108] E. A. Kelley, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 167.
- [109] E. A. Kelley, G. A. Wright, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 178.
- [110] S. Staicu, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu, M. Avram, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) C69.
- [111] T. Blackmore, M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *Chem. Commun.* 1971, 852.
- [112] T. Blackmore, M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 106.
- [113] M. Green, R. P. Hughes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 686.
- [114] M. Green, R. P. Hughes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1880.
- [115] R. Goddard, M. Green, R. P. Hughes, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1890.
- [116] L. E. Smart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 390.
- [117] J. Browning, M. Green, B. R. Penford, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 31.
- [118] H. C. Clark, A. Shaver, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 3462.
- [119] T. R. Jack, C. J. May, J. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5057.
- [120] C. J. May, J. Powell, *J. Organomet. Chem.* 184 (1980) 385.
- [121] P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 735.
- [122] D. R. Russell, P. A. Tucker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 841.
- [123] M. Green, R. I. Hancock, *J. Chem. Soc. A* 1976, 2054.
- [124] J. K. Stille, L. F. Hines, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1798.
- [125] A. Segnitz, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 698.
- [126] a) A. Segnitz, E. Kelly, S. H. Taylor, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* 124 (1977) 113; b) F. J. McQuillin, *Tetrahedron* 30 (1974) 1661.
- [127] C. Eaborn, K. J. Odell, A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 357.
- [128] E. Ban, R. P. Hughes, J. Powell, *J. Organomet. Chem.* 69 (1974) 455.
- [129] R. P. Hughes, J. Powell, *J. Organomet. Chem.* 60 (1973) 427.
- [130] M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 6193.
- [131] L. F. Dahl, C. H. Wei, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 713.
- [132] D. W. McBride, E. Dubeck, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.* 1964, 1752.
- [133] K. W. Barnett, *J. Organomet. Chem.* 78 (1974) 139.
- [134] M. M. Hunt, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 480.
- [135] H. C. Clark, D. G. Ibbott, N. C. Payne, A. Shaver, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3555.
- [136] a) D. M. Moe, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.* 20 (1969) P1; b) T.-Y. Luth, C. L. Lung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 57.
- [137] D. M. Roe, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.* 23 (1970) 547.
- [138] M. Green, R. B. L. Osborn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* 1968, 3083.
- [139] W. Beck, H. Brix, F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* 121 (1976) 211.
- [140] T. Mitsudo, H. Nakanishi, T. Inubushi, I. Morishima, Y. Watanabe, Y. Takegami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 416.
- [141] T. Mitsudo, Y. Watanabe, H. Nakanishi, I. Morishima, T. Inubushi, Y. Takegami, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1298.
- [142] K. Nakatsu, Y. Inai, *J. Organomet. Chem.* 159 (1978) 111.
- [143] J. Powell, S. D. Robinson, B. L. Shaw, *Chem. Commun.* 1966, 78.
- [144] R. Mason, D. R. Russell, *Chem. Commun.* 1965, 26.

- [145] H. H. Hoehn, L. Pratt, K. F. Watterson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1961, 2738.
 [146] M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. R. Soc. A* 301 (1967) 433.
 [147] R. Burt, M. Cooke, M. Green, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2981.
 [148] J. L. Boston, D. W. A. Sharp, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1962, 3488.
 [149] P. Dodman, T. A. Hamor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1010.
 [150] D. L. Smith, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 1743.
 [151] M. I. Bruce, J. R. Knight, *J. Organomet. Chem.* 12 (1968) 411.
 [152] J. E. Sheats, G. Hlatky, *J. Organomet. Chem.* 173 (1979) 107.
 [153] M. Gerloch, R. Mason, *Proc. R. Soc. A* 279 (1964) 170.
 [154] R. S. Dickson, G. Wilkinson, *Chem. Ind. (London)* 1963, 1432.
 [155] M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. Chem. Soc.* 1964, 226.
 [156] M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. R. Soc. A* 279 (1964) 191.
 [157] M. R. Churchill, *J. Organomet. Chem.* 4 (1965) 258.
 [158] N. A. Bailey, M. Gerloch, *Nature* 201 (1964) 72.
 [159] K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* 140 (1977) 177.
 [160] A. Greco, F. Pirinoli, B. Dall'asta, *J. Organomet. Chem.* 60 (1973) 115.
 [161] M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. Chem. Soc.* 1963, 365.
 [162] B. E. Mann, A. Keasey, A. Sonoda, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 338.
 [163] K. K. Joshi, *J. Chem. Soc. A* 1966, 594.
 [164] Z. Kanda, Y. Nakamura, S. Kawaguchi, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 910.
 [165] U. Giannini, E. Pellino, M. P. Lachi, *J. Organomet. Chem.* 12 (1968) 551.
 [166] a) A. Efraty, *J. Organomet. Chem.* 57 (1973) 1; b) E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Angew. Chem.* 93 (1981) 821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 787; c) *ibid.* 93 (1981) 822 bzw. 20 (1981) 788; d) *J. Organomet. Chem.* 218 (1981) 41; e) D. L. Davies, A. F. Dyke, S. A. R. Knox, M. J. Morris, *ibid.* 215 (1981) C30; f) J. C. Jeffery, I. Moore, H. Razay, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1255.
 [167] a) H. Dietl, H. Reinheimer, J. Moffat, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2276; b) H. Reinheimer, J. Moffat, P. M. Maitlis, *ibid.* 92 (1970) 2285.
 [168] P. M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 93.
 [169] J. Levisalles, H. Rudler, D. Villemin, *J. Organomet. Chem.* 146 (1978) 259.
 [170] H. Reinheimer, H. Dietl, J. Moffat, D. Wolff, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5321.
 [171] J. A. Bertrams, C. L. Aldridge, S. Husebye, H. B. Jonassen, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 790.

ZUSCHRIFTEN

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

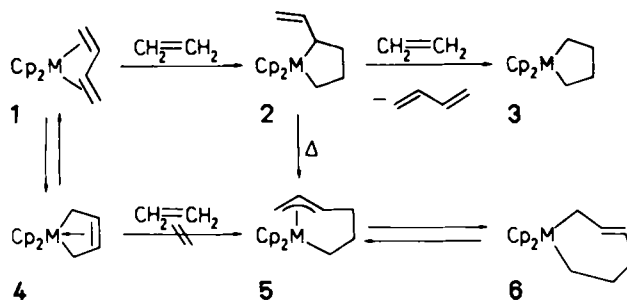
Die Reaktion von (Butadien)zirconocen und -hafnocen mit Ethylen**

Von Gerhard Erker*, Klaus Engel, Ulrich Dorf, Jerry L. Atwood und William E. Hunter

Bei der Verknüpfung olefinischer Substrate an Elementen der linken Hälfte der Übergangsreihen können Reaktionswege über Metallacyklen den üblichen Olefin-Insertionsmechanismen überlegen sein^[1b]. Eine solche Konkurrenzsituation sollte unterschiedliches Verhalten der (*s-trans*-Butadien)- **1** und (*s-cis*-Butadien)metallocene **4** – Isomere mit deutlich verschiedenem σ -Komplexcharakter^[2] – gegenüber Ethylen bewirken.

Wir fanden nun, daß im Gleichgewichtsgemisch **1a** \rightleftharpoons **4a** unter milden Bedingungen ausschließlich (*s-trans*- η^4 -Buta-

dien)zirconocen **1a** mit Ethylen reagiert; es entstehen das Zirconacyclopentan **3a**^[5] und (1-3:6- η -Hexenyl)zirconocen **5a** (Fig. 1) in einem von der Reaktionstemperatur abhängigen Verhältnis.



a, M = Zr; b, M = Hf; Cp = η^5 -C₅H₅

(*s-cis*-Butadien)hafnocen **4b** setzt sich bis 120 °C nicht mit Ethylen um. Dagegen reagiert **1b** mit Ethylen schon bei –10 °C im Molverhältnis 1 : 1 zum cyclischen σ -Allylkomplex **2b**^[6]. Bei Raumtemperatur wird mit weiterem Ethylen **3b**^[5b] gebildet und Butadien freigesetzt. Bei 25 °C lagert sich **2b** in Abwesenheit von Ethylen rasch zum isomeren π -Allylkomplex **5b** um.

Die dynamischen NMR-Spektren der π -Allylkomplexe **5** legen ein Gleichgewicht mit den σ -Allylverbindungen **6** nahe. Für die Automerisierung von **5** über **6** wird eine Gibbs-Aktivierungsbarriere von $\Delta G_{50^\circ\text{C}}^+(\mathbf{5b}) = 17.6$ kcal mol^{–1} [$\Delta G_{114^\circ\text{C}}^+(\mathbf{5a}) = 21.0$ kcal mol^{–1}] aus der Koaleszenz der Cp-Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

Der Befund, daß **5** nicht durch direkte Ethylen-Einschiebung aus **4** zugänglich ist, sondern nur ausgehend von **1** via **2**, weist darauf hin, daß auch bei der Verknüpfung von Ethylen mit Butadien ein Weg über einen Metallacyclus dem „klassischen“ Insertionsmechanismus^[8] überlegen sein kann.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, K. Engel, U. Dorf

Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Prof. Dr. J. L. Atwood, Dr. W. E. Hunter
Department of Chemistry, University of Alabama
University, AL 35486 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.