

- [9] Die Ionen m/z 84 sind zum Teil durch Ladungsaustausch entstandene $C_6D_6^{+}$ -Molekülionen (vgl. m/z 78, $C_6H_6^{+}$; Tabelle 1).

[10] Die Ionen $^{13}C^{12}C_6HD_6^+$ (m/z 86, rel. Häufigkeit 0.066 [$^{12}C_6HD_6^+$]) werden nicht ejiziert und erzeugen daher ca. 1/16 der ohne Ejektion von m/z 85 gebildeten $C_6D_6^+$ -Ionen.

[11] $PA(C_6H_6) = 777 \text{ kJ mol}^{-1}$, $PA(C_6D_6) = 808 \text{ kJ mol}^{-1}$ (PA = Protonenaffinität); D. H. Aue, M. T. Bowers in M. T. Bowers (Hrsg.): *Gas Phase Ion Chemistry*, Vol. 2, Academic Press, New York 1979, S. 33.

[12] a) M. Jasinski, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2906; b) H. Zimmermann, *Angew. Chem.* 76 (1964) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 157.

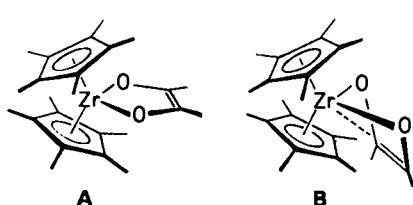
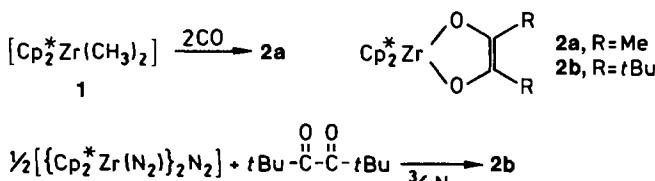
[13] Das proton-gebundene Dimer $[C_6H_6^+ \cdot C_6H_6]$ ist um $\Delta H = 46 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabiler als $C_6H_6^+$ und C_6H_6 ; M. Mautner, P. Hamlet, E. P. Hunter, F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5466.

Monomere, einkernige Endiolatokomplexe von Zirconium: Molekülstruktur und Elektronenverteilung der Produkte reduktiver CO-Kupplung am Metall**

Von *Peter Hofmann**, *Martin Frede*, *Peter Stauffert*,
Wiltraud Lasser und *Ulf Thewalt*

Professor Helmut Behrens zum 70. Geburtstag gewidmet

Insertionsreaktionen von CO in Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen wird großes Interesse entgegengebracht^[1]. Bei Dialkyl-bis(cyclopentadienyl)-Komplexen früher Übergangsmetalle $[\text{Cp}_2\text{MR}_2]$ und $[\text{Cp}^*\text{MR}_2]$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) führt die Carbonylierung über primär entstehende $\eta^2\text{-Acylkomplexe}$, deren Chemie experimentell^[2] und theoretisch^[3] intensiv untersucht ist, in einigen Fällen (z. B. **1 → 2a**) auch direkt, unter reduktiver Kupplung zweier CO-Bausteine zu einkernigen Endiolatokomplexen^[4].



Der Mechanismus dieser bemerkenswerten Aufbaureaktion ist noch nicht sicher bekannt^[5], zu seiner Klärung sind unter anderem Kenntnisse über Grundzustandsgeometrie und Elektronenstruktur der Komplexe 2 von Bedeutung; für 2a und 2b berichten wir hier über entsprechende Ergebnisse, die Aussagen von MO-Berechnungen bestätigen.

2a wurde nach Bercaw et al.^[4a] durch Carbonylierung von 1 synthetisiert. Die Röntgen-Strukturanalyse^[6] beweist den monomeren Bau der Verbindung (Abb. 1 links). Der

ZrO₂C₂-Chelatring von **2a** ist im Kristall nicht eben, sondern um die O—O-Achse gefaltet, so daß die ZrO₂- und die O₂C₂-Ebene einen Winkel von 16.8° bilden (Abb. 1 links unten).

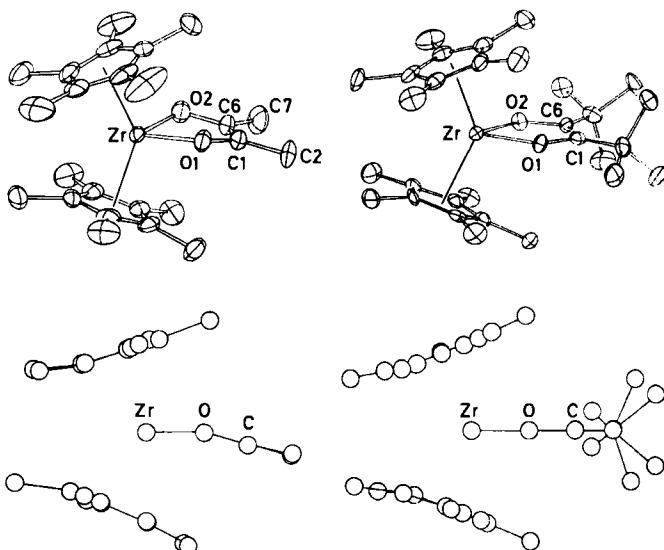


Abb. 1. Links: Struktur von **2a** im Kristall, oben Aufsicht, unten Seitenansicht. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Zr—O1 2.031(4), Zr—O2 2.048(6), O1—C1 1.371(10), O2—C6 1.367(9), C1—C6 1.315(13), Zr—C(C₅Mes) 2.519—2.570, C—C (C₅-Ringe) 1.357—1.435; O1—Zr—O2 79.2(2), Zr—O1—C1 111.2(5), Zr—O2—C6 110.0(6), O1—C1—C6 117.3(7), O2—C6—C1 118.7(8), Z1—Zr—Z2 137.0(3) (Z1, Z2: Zentren der C₅-Ringe). Rechts: Struktur von **2b** im Kristall, oben Aufsicht, unten Seitenansicht. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Zr—O1 2.022(6), Zr—O2 2.011(6), O1—C1 1.372(11), O2—C6 1.400(11), C1—C6 1.357(13), Zr—C(C₅Mes) 2.525—2.616, C—C (C₅-Ringe) 1.372—1.458; O1—Zr—O2 75.9(2), Zr—O1—C1 118.4(5), Zr—O2—C6 118.0(5), O1—C1—C6 114.9(9), O2—C6—C1 113.5(8), Z1—Zr—Z2 136.1(4) (Z1, Z2: Zentren der C₅-Ringe).

2a zeigt also analog zu Endithiolatokomplexen^[7] oder *s-cis*-Dienkomplexen^[8] von $d^0\text{-Cp}_2\text{Zr}$ -Fragmenten eine deutlich von **A** und σ^2 -Struktur in Richtung auf **B** und σ^2,π -Bindungsmodus abweichende Geometrie. Wir schließen aus diesem Befund am weniger Lewis-aciden und sterisch die Ringsfaltung mehr erschwerenden Cp_2^*Zr , daß dies auch ein allgemeines Strukturmerkmal für monomere $d^0\text{-Cp}_2\text{M}$ -Endiolatokomplexe^[9] ist^[10]. MO-Modellrechnungen^[11] für **2a** ergeben bei planarer Ringgeometrie entsprechend Abbildung 2 das π -Orbital der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung als HOMO (b_2) und ein MO mit y^2 -Charakter (a_1) am Metall als LUMO.

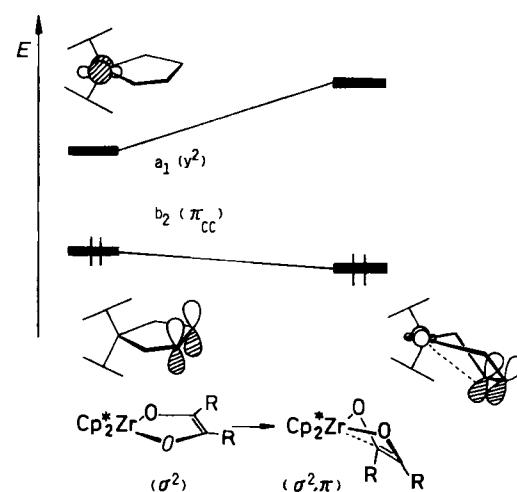


Abb. 2. Grenzorbitalenergien für σ^* - und σ^*, π -Geometrien von **2** (nur Hauptbeiträge der Wellenfunktionen im C=C-Teil und an Zr gezeigt).

[*] Prof. Dr. P. Hofmann, Dipl.-Chem. M. Frede, Dipl.-Chem. P. Stauffert
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Dipl.-Chem. W. Lasser, Prof. Dr. U. Thewalt
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Erst die Faltung des Ringes^[12] ermöglicht Wechselwirkung von π - und π^2 -Orbital und damit eine Vergrößerung des Grenzorbitalabstandes, wobei die mit zunehmender Deplanarisierung des Chelattrings einhergehende Abnahme der π -Rückbindung der einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff zum Metall dem grenzorbitalbedingten Trend zur σ^2, π -Geometrie entgegenwirkt. Die für d^0 -Systeme (Zr^{IV}) ungewöhnliche Farbe des in Lösung tiefvioletten **2a** ($\lambda_{max}(\text{Pentan}) = 495 \text{ nm}$, $\epsilon = 299$, Bande bis weit ins Sichtbare auslaufend) sollte einem Elektronenübergang aus dem HOMO (π) ins LUMO (π^2) zuzuschreiben sein und nach Abbildung 2 bei um so größerer Wellenlänge liegen, je weniger gefaltet der ZrO_2C_2 -Ring ist. Um dies zu testen, und weil explizite Rechnungen für **2a** nur Energiedifferenzen von wenigen kcal zwischen A und selbst stark gefaltetem B ergeben, haben wir versucht, ein Modellsystem mit planarem Chelatring und reiner σ^2 -Bindung des Endiolatliganden zu verwirklichen. Dazu wurde **2b** aus dem Stickstoffkomplex **3**^[2a] und dem Diketon **4** hergestellt. **2b** fällt in Form intensiv blauer Kristalle an^[13], sein Elektronenspektrum weist ein im Vergleich zu dem von **2a** erheblich bathochrom verschobenes langwelliges Maximum ($\lambda_{max}(\text{Pentan}) = 570 \text{ nm}$, $\epsilon = 120$) auf, und die Röntgen-Strukturanalyse^[14] (Abb. 1 rechts) zeigt im Kristall einen sterisch erzwungenen vollständig planaren Metallacyclus. Die Abstände zwischen den C-Atomen der Doppelbindung und Zr sind dabei 0.11 Å länger als im nicht planaren **2a**. Damit ist experimentell nachgewiesen, daß σ^2, π -Strukturen an d^0 - Cp_2M - oder - Cp_2^*M -Fragmenten auch für Endiolatliganden elektronisch bevorzugt, aber in ihrer Ausprägung leicht beeinflussbar sind. Die Bevorzugung nichtplanarer Grundzustandsgeometrien dürfte Bedeutung für Stereochemie und Mechanismus der CO-Kupplung am Metall haben.

Eingegangen am 26. März 1985 [Z 1240]

- [1] a) F. Calderazzo, *Angew. Chem. 89* (1977) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16* (1977) 299; b) J. P. Collman, L. S. Hegedus: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA 1980, S. 259 ff.
- [2] a) P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res. 13* (1980) 21; b) G. Erker, *ibid. 17* (1984) 103, zit. Lit.
- [3] a) P. Hofmann, P. Stauffert, K. Tatsumi, A. Nakamura, R. Hoffmann, *Organometallics 4* (1985) 404; b) K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, P. Stauffert, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [4] a) J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc. 100* (1978) 2716; b) die Reaktion verläuft entsprechend für Cp statt Cp^* : G. Erker, persönliche Mitteilung; c) für $R = CH_2SiMe_3$, und Th, U: J. M. Manriquez, P. J. Fagan, T. J. Marks, C. S. Day, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc. 100* (1978) 7112; d) auch das Hydridochlorid (Cp_2ZrHCl), läßt sich zu einem (allerdings dimeren) Endiolatokomplex vom Typ **2** ($R = H$, Cp statt Cp^*) carbonylieren: S. Gambarotta, C. Fiorani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc. 105* (1983) 1690.
- [5] Crossover-Experimente mit $[Cp_2^*Zr(CH_3)_2]$ und $[Cp_2^*Zr(CD_3)_2]$ belegen jedoch den streng intramolekularen Ablauf der Reaktion **1** → **2a**: P. Hofmann, P. Stauffert, unveröffentlicht.
- [6] P_1 , $a = 13.732(4)$, $b = 10.375(2)$, $c = 9.760(2)$ Å, $\alpha = 114.12(2)$, $\beta = 104.46(2)$, $\gamma = 98.89(3)$ °, $Z = 2$; $R = 0.068$, $R_w(F) = 0.075$ für 2906 Reflexe (Philips-PW-1100-Einkristalldiffraktometer, $MoK\alpha$ -Strahlung; $F_0 \geq 2\sigma(F_0)$, $\theta \leq 23$ °). J. Riede danken wir für technische Hilfe. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51296, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] A. Kutoglu, *Acta Crystallogr. Sect. B 29* (1973) 2891.
- [8] a) C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf, K. Engel, *Organometallics 4* (1985) 215, zit. Lit.; b) K. Tatsumi, H. Yasuda, A. Nakamura, *Isr. J. Chem. 23* (1983) 145.
- [9] Bei zu **2a** analogen Cp -Derivaten ist unter Umständen Dimerisierung (wie in [4d] beschrieben) zu erwarten; dies würde die Tendenz zu σ^2, π -Koordination und die tiefe Farbe der Systeme aufheben.
- [10] Die σ^2, π -artige Koordination sollten daher auch Endiamid- und Endamidatokomplexe dieses Typs aufweisen; vgl. hierzu: A. K. McMullen, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc. 107* (1985) 1072.
- [11] Vom Extended-Hückel-Typ; Parameter siehe [3a].

- [12] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc. 98* (1976) 1729.
- [13] Arbeitsvorschrift: Zu 1.8 g **3** in 40 mL Toluol werden bei -60 °C 0.75 g **4**, gelöst in 20 mL Toluol, getropft. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur setzt N_2 -Entwicklung ein, und die Farbe der Lösung schlägt von violettblau nach dunkelblau um. Das nach Einengen auf 10 mL bei -80 °C auskristallisierende Rohprodukt wird aus Pentan umkristallisiert oder sublimiert (120–130°C, 10^{-4} Torr). Ausbeute 1.7 g (76%); $F_p = 150$ °C (Zers.); korrekte C,H-Analyse; 1H -NMR (60 MHz, C_6H_6): $\delta = 1.4$ (s, 18 H), 1.9 (s, 30 H); IR (Nujol): $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$ ($C=C$).
- [14] P_2/n , $a = 15.288(2)$, $b = 18.937(3)$, $c = 9.980(1)$ Å, $\beta = 96.96(1)$ °, $Z = 4$; $R = 0.072$, $R_w(F) = 0.073$ für 2477 Reflexe, ($F_0 \geq \sigma(F_0)$; $\theta \leq 23$ °); siehe auch [6].

Entscheidende Steigerung der Regioselektivität bei radikalischen Substitutionen:

Minisci-Reaktion im Zweiphasensystem**

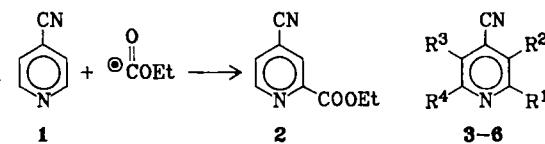
Von Gottfried Heinisch* und Gerhard Lötsch

Professor Franz Vieböck zum 85. Geburtstag gewidmet

Protonierte π -Mangel-N-Heteroarene werden von nucleophilen Kohlenstoffradikalen ausgeprägt regioselektiv angegriffen (Minisci-Reaktion^[1]). Das Verfahren ist dann von hohem präparativem Wert, wenn das Heteroaren nur über eine freie, durch Radikale angreifbare Position verfügt. Andernfalls tritt, sofern nicht der erste radikalisch eingeführte Substituent das Ringsystem deaktiviert, in erheblichem Ausmaß Polysubstitution ein; dies wird bei homolytischen Acylierungen^[2] und vor allem bei Alkoxy carbonylierungen^[3,4] beobachtet. Wir fanden nun eine einfache Methode, die eine deutliche Steigerung der Regioselektivität radikalischer Ethoxycarbonylierungen ermöglicht und somit einen rationellen Zugang zu wertvollen heteroaromatischen Synthesebausteinen eröffnet.

Nach Minisci et al.^[5] wird 4-Pyridincarbonitril **1** von Ethoxycarbonyl-Radikalen beim Verhältnis **1** : Peroxid = 3 : 1 bevorzugt am α -Kohlenstoffatom angegriffen; neben Ethyl-4-cyan-2-pyridincarboxylat **2** wurden auch **3** und nicht näher definierte Disubstitutionsprodukte nachgewiesen^[5]. Durch Umkehr des Verhältnisses von **1** zu Peroxid ließ sich zwar der Umsatz von **1** auf 76% steigern (vgl. Tabelle 1), erwartungsgemäß trat aber hier – wie die vermehrte Bildung der Pyridintricarbonsäurederivate **4** bis **6** zeigt^[6] – die Disubstitution in den Vordergrund.

Da nun allgemein ein alkoxy carbonyliertes Heteroaren erhöhte Lipophilie bei verminderter Basizität aufweisen sollte, untersuchten wir (vgl. [4]) homolytische Ethoxycar-



R^1	R^2	R^3	R^4
3	COOEt	H	H
4	COOEt	H	H
5	H	COOEt	H
6	H	H	COOEt

[*] Prof. Dr. G. Heinisch, Mag. pharm. G. Lötsch
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
Währingerstraße 10, A-1090 Wien (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien unterstützt. Wir danken Herrn G. Zinsberger für die gaschromatographischen Analysen.