

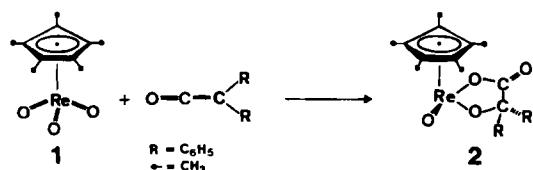
- [5] Übersicht: K. Levesen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77.
 [6] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907.
 [7] Übersichten: H. Schwarz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 31 (1983) 451; *Mass Spectrosc. (Tokyo)* 32 (1984) 3.
 [8] D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. P. Stewart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 838.
 [9] B. Ciommer, G. Frenking, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 57 (1984) 135.
 [10] J. L. Holmes, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* 15 (1980) 383.
 [11] Für eine detaillierte Diskussion dieser Aspekte siehe: a) D. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 280; b) R. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 91 (1979) 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 451.
 [12] Für eine theoretische Studie zur Existenz von Kontaktionenpaaren $\text{CCl}_3^{\oplus}/\text{Cl}^{\ominus}$ mit C_{2v} -Symmetrie und neutralen $\text{Cl}_2\text{C} \cdots \text{Cl}-\text{Cl}$ -Spezies siehe: A. E. Reed, F. Weinhold, R. Weiss, J. Macheleid, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 2688.

Neuartige C-O-Verknüpfung durch [3+2]-Cycloaddition von Diphenylketen an eine Dioxometall-Einheit**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Ulrich Küsthadt,
 Manfred L. Ziegler und Thomas Zahn

Der Re^{VII} -Komplex Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium 1 hat sich als wertvolles Edukt für höhervalente Organorhenium-Verbindungen erwiesen^[1-3]. Waren alle bisher beschriebenen Funktionalisierungen unter partieller Desoxygenierung des ReO_3 -Bausteins verlaufen, so ist uns jetzt eine neuartige Cycloaddition gelungen, bei der die Konstitution dieser Gruppierung erhalten bleibt.

Setzt man die Verbindung 1 in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur mit Diphenylketen im Überschuß um, so bildet sich rasch und nahezu quantitativ das violette Cycloaddukt 2^[4].



Eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse erbrachte das zunächst überraschende Ergebnis, daß das Heteroallen nicht wie im bekannten Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\eta^2\text{-O}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ ^[2b] über den CO-Baustein an eine ReO_2 -Gruppe, sondern über die CC-Doppelbindung an eine ReO_2 -Gruppe gebunden ist. Daraus resultiert ein nahezu ebener fünfgliedriger ReO_2C_2 -Metallacyclus (Winkelsumme 539.4°). Als Konsequenz der Knüpfung von zwei Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen [C1-O3, 133; C2-O2, 147 pm] kommt es zu einer Aufweitung der beiden beteiligten Sauerstoff-Rhenium-Bindungen, und zwar in sehr unterschiedlichem Ausmaße: Der $\text{Re}-\text{O}3$ -Abstand (202 pm) entspricht einer Einfachbindung, der $\text{Re}-\text{O}2$ -Abstand liegt

mit 184 pm zwischen dem einer Einfach- und einer Doppelbindung. Die exocyclische $\text{Re}-\text{O}1$ -Bindung hat die Länge einer typischen Doppelbindung (168 pm). Der C1-C2-Abstand ist als Folge der Cyclisierung im Vergleich zu dem in freien und π -koordinierten Keten (127–135 pm)^[5] stark aufgeweitet (151 pm) und damit am besten als Einfachbindung zu interpretieren; hiermit in Einklang setzt die Verbindung 2 bei der Feststoff-Thermolyse (180°C) Kohlendioxid frei. Die bisher bekannten MO_2C_2 -Metallacyclen weisen andersartige Verknüpfungssequenzen auf^[6].

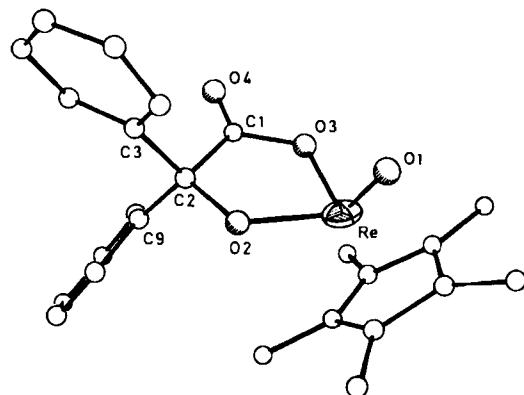
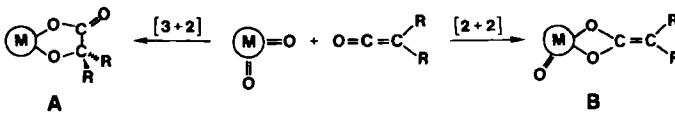


Abb. 1. Struktur des Metallacyclus 2 im Kristall (ohne Wasserstoffatome). – Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: $\text{Re}-\text{O}1$ 168(1), $\text{Re}-\text{O}2$ 184(1), $\text{Re}-\text{O}3$ 202(1), $\text{C}_2 \cdots \text{Re}$ 289.4, $\text{O}2-\text{C}2$ 147(2), $\text{C}1 \cdots \text{Re}$ 289.9, $\text{O}3-\text{C}1$ 133(2), $\text{O}4-\text{C}1$ 120(2), $\text{C}2-\text{C}3$ 155(2), $\text{C}2-\text{C}9$ 151(2), $\text{C}1-\text{C}2$ 151(2); $\text{O}2-\text{Re}-\text{O}3$ 79.7(4), $\text{O}2-\text{C}2-\text{C}1$ 107(1), $\text{C}3-\text{C}2-\text{C}9$ 110(1), $\text{C}1-\text{C}2-\text{C}3$ 107(1), $\text{C}2-\text{C}1-\text{O}3$ 113(1), $\text{C}2-\text{O}2-\text{Re}$ 122(1), $\text{C}1-\text{O}3-\text{Re}$ 118(1), $\text{P}2_1/\text{a}$; $a = 878.2(3)$, $b = 1383.1(6)$, $c = 1824.7(9)$ pm; $\beta = 101.12(4)$ °; $V = 2175 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$; $R_{\text{wiso}} = 0.098$, $R_{\text{w}} = 0.068$, $R_{\text{w}} = 0.059$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51476, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die hier beschriebene Reaktion ist das erste Beispiel einer [3+2]-Cycloaddition eines Ketens an eine metallorganische Dioxometall-Einheit und weist erneut auf die hohe Beständigkeit der Rhenium-Sauerstoff-Bindungen im Komplex 1 in Abwesenheit sauerstoffabstrahierender Reduktionsmittel (z. B. Phosphane^[2]) hin.

Die ausgeprägte Oxophilie von Rhenium in höheren Oxidationsstufen ermöglicht zwei Reaktionswege. Die [2+2]-Cycloaddition zum Vierring B wird offenbar nur dann realisiert, wenn das Metallzentrum noch eine höhere Koordinationszahl erreichen kann. Dies ist bei allen Umsetzungen der Re^{V} -Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2]_2$ der Fall^[2a], da diese in ihren Folgeprodukten stets als Einkernfragment $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2$ vorliegt. Demgegenüber hat 1 bereits die stabile, pyramidale ReO_3 -Baugruppe, deren Metallzentrum nicht ohne weiteres zugänglich ist und deshalb in der hier beschriebenen Reaktion den Typ A ergibt.



Trotz der sehr verschiedenen Geometrien in A und B weisen die Produkte stets ReO_3 -Baugruppen auf, die unter Berücksichtigung des π -gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden (verzerrte) trigonale Pyramiden bilden. Dabei bleiben die an Cycloadditionen unbeteiligten Oxo-Liganden in ihren Bindungsverhältnissen zum Übergangsmetall weitgehend unberührt (Doppelbindungen), während die in den

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, U. Küsthadt
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Prof. Dr. M. L. Ziegler, T. Zahn
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Hermann-Schlosser-Stiftung der Degussa AG (U. K.) sowie dem Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt. – 19. Mitteilung: M. Herberhold, B. Schmidkonz, U. Thewalt, A. Razavi, W. A. Herrmann, C. Hecht, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.

Vier- bzw. Fünfringstrukturen **B** bzw. **A** inkorporierten Re-O-Bindungen aufgeweitet sind und Einfachbindungen nahekommen. Die Bedeutung der [2+3]-Cycloaddition des hier erstmals beschriebenen Typs darf in der Oxidation von CC-Mehrfachbindungssystemen gesehen werden, wie sie bisher mit Oxo-Derivaten des höhervalenten Osmiums durchgeführt wird^[7].

Eingegangen am 29. Mai,
in veränderter Fassung am 24. Juli 1985 [Z 1316]

CAS-Registry-Nummern:

1: 12130-88-0 / 2: 98051-12-8 / Diphenylketen: 525-06-4.

- [1] W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 383; vgl. W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 300 (1985), im Druck.
- [2] a) W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthadt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 55; b) W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthadt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, T. Zahn, *Angew. Chem.* 96 (1984) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 515; c) W. A. Herrmann, R. Serrano, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, B. Nuber, *ibid.* 97 (1985) 50 bzw. 24 (1985) 50; d) W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthadt, E. Guggolz, B. Nuber, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* 287 (1985) 329.
- [3] a) R. Dagani, *Chem. Eng. News* 62 (1984) Nr. 30, S. 28; b) A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, *Organometallics* 3 (1984) 1313.
- [4] Waschen mit *n*-Hexan, Umkristallisation aus THF/*n*-Hexan, Ausbeute ca. 90% analysenreine violette, luftbeständige Kristalle, $F_p = 138\text{--}142^\circ\text{C}$. - IR (KBr [cm^{-1}]): 1722 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1495 (m), 1447 (m), $\nu(\text{ReO})$ -Schwingungen im Bereich 900–1000 cm^{-1} nicht zuzuordnen. - $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 270 MHz, 29°C): $\delta = 1.92$ (s, 15 H, CH_3), 7.2–7.5 (m, 10 H, C_6H_5). - EI-MS (Varian MAT CH7, $T_q = 150$, $T_c = 200^\circ\text{C}$; ^{183}Re): m/z 564 (M^+ , 18%), 520 ($[\text{M} - \text{CO}_2]^+$, 54), 354 ($[\text{C}_5\text{Me}_3\text{ReO}_2]^+$, 51), 338 ($[\text{C}_5\text{Me}_3\text{ReO}]^+$, 100).
- [5] A. D. Redhouse, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 88 (1976) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 615.
- [6] a) J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golic, E. Dinjus, D. Walther, *J. Organomet. Chem.* 224 (1982) 81; b) H. Hoberg, B. W. Oster, *ibid.* 266 (1984) 321, zit. Lit.
- [7] R. J. Collin, J. Jones, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1094.

Polymorphie bei einer Organolithium-Verbindung: Dilithium-1,2-diphenyl-benzocyclobutadien-diid · 2 Tetramethylethyldiamin**

Von Gernot Boche*, Heinz Etzrodt, Werner Massa und
Gerhard Baum

Professor Karl Dimroth zum 75. Geburtstag gewidmet

Cyclobutadien-Übergangsmetall-Komplexe sind in großer Zahl bekannt und charakterisiert^[1]; die ersten Derivate von Dilithium-cyclobutadien-diid wurden jedoch erst kürzlich hergestellt^[2]. Wir berichten nun über Röntgen-Strukturuntersuchungen an Dilithium-1,2-diphenylbenzocyclobutadien-diid · 2tmeda **1** (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin). Zum ersten Mal konnte bei Organolithium-Verbindungen Polymorphie beobachtet werden, wobei besonders die Li-Atome und die TMEDA-Moleküle in den Modifikationen I und II von **1** unterschiedliche Positionen („Lithiotropie“) einnehmen. Die beiden Phenyl-Substituenten an C1 und C1' sind in beiden Modifikationen abgebogen (Abb. 1). Dies wurde in vergleichbaren Organolithium-Verbindungen nicht beobachtet.

Die Li-Atome in **1-I** (Abb. 1, vgl. auch Abb. 2 links) sind bemerkenswert unsymmetrisch ober- und unterhalb des Vierring-angeordnet. Die Abstände zu C1 und C1' sind etwas verschieden und beide deutlich kürzer als diejenigen zu C2 und C2'. Die Li-Atome liegen praktisch ober- und

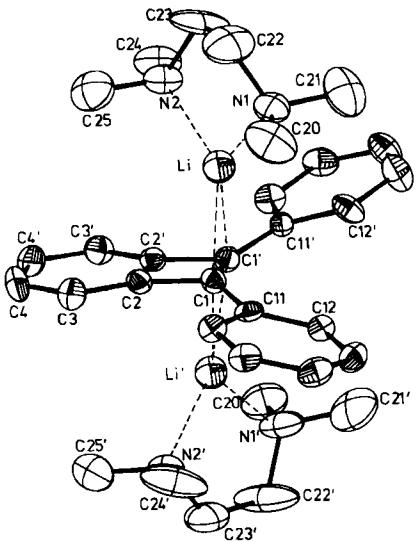


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von **1-I** im Kristall (Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Atomebezeichnung trägt der Pseudo- C_2 -Symmetrie Rechnung, P_2/n , $a = 17.05(1)$, $b = 19.73(1)$, $c = 20.20(1)$ Å, $\beta = 113.5(1)^\circ$, $V = 6232$ Å 3 , $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.071$ g/cm 3 bei 213 K. Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71069$ Å. 6003 unabhängige Reflexe, davon 3165 mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$, Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius). Direkte Methoden (MULTAN 80 [3]), anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome außer Li (isotrop) und H (auf berechneten Positionen), SHELX76 [4]. $w = 1.9/\sigma^2(F_0)$, $R_w(F) = 0.058$, $R_k(F^2) = 0.058$. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei unabhängige symmetrieloze Moleküle vor, deren Symmetrie jedoch C_2 nahe kommt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51563, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

unterhalb der C1C1'-Bindung^[5,6b]. Die Phenylringe treten deutlich aus der nahezu idealen Ebene (maximale Abweichung 0.02(2) Å) der „Benzocyclobutadien-diid“-C-Atome heraus: C11 liegt 0.27(2) Å unterhalb und C11' 0.32(2) Å oberhalb dieser Ebene. Dies bedeutet, daß die Phenylringe von dem C1 bzw. C1' jeweils näheren Li-Atom weggebogen sind. Berechnungen an 1,2-Dilithioethan ergaben, daß dessen C_{2h} -Struktur, die diesen Verhältnissen entspricht, die stabilste ist^[7]. Den beiden Li-Atomen sollte bei diesen Bindungsverhältnissen besondere Bedeutung zukommen, da in Neutralverbindungen vom „*cis*-Stilben“-Typ die beiden Phenylringe den gegenseitigen sterischen Hinderungen stets durch Torsion der Ringe (40–70°) ausweichen^[8,9] und MNDO-Rechnungen für 1,2-Diphenyl-benzocyclobutadien-diid eine Verdrillung der Phenylringe um 22° ergeben^[2a]. In den TMEDA-Molekülen verlaufen die N–N-Bindungen näherungsweise parallel zu den beiden Vierring-Diagonalen.

In **1-II** (Abb. 2 rechts^[12]) unterscheiden sich die Abstände der Li-Atome zu den Vierring-C-Atomen weniger als bei **1-I**; sie liegen in **1-II** eher über dem Zentrum des Vierrings. Auch bei **1-II** deutet sich eine „Unsymmetrie“ der Li-Atome bezüglich C1 und C1' an. Die Phenylringe an C1 und C1' sind wiederum von dem näheren Li-Atom weggebogen: C11' bzw. C11 liegen je 0.24(1) Å ober- bzw. unterhalb der Vierringebene. Die N–N-Achsen der TMEDA-Moleküle verlaufen annähernd parallel zur C1-C1'-Richtung.

Rechnungen legen nahe, daß die Potentialhyperfläche für die Lage von Lithium-Ionen auf delokalisierten „Carbanionen“ sehr flach ist^[5a,6d-f,13]. Dadurch sollten Packungseffekte im Kristall die Struktur von Organolithium-Verbindungen besonders beeinflussen können. Die bei **1** gefundene Polymorphie und Lithiotropie sind der erste ex-

[*] Prof. Dr. G. Boche, Dr. H. Etzrodt, Priv.-Doz. Dr. W. Massa, G. Baum
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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