

(1.173(7) Å) unterstrichen, welche deutlich länger bzw. kürzer als die entsprechenden in **3** sind (1.24(3) bzw. 1.21(3) Å)<sup>[1]</sup>. Darüber hinaus ist auch die Bindung C1–C20 relativ kurz, und der aromatische Ring ist nur um 24.2° aus der Ebene W, C1, C2, C20 herausgedreht, so daß eine effektive π-Elektronen-Delokalisierung möglich sein sollte. Die Tatsache, daß der Ketenylligand in **2** dem Metallzentrum mehr als ein Elektron zur Verfügung stellen kann, verwundert um so mehr, als auch im Inaminliganden die planare Geometrie am Stickstoffatom und der Interplanarwinkel C4, N, C7, C9/W, C4, C5 von nur 7.3° eine optimale p-Orbital-Überlappung ermöglichen<sup>[8]</sup>.

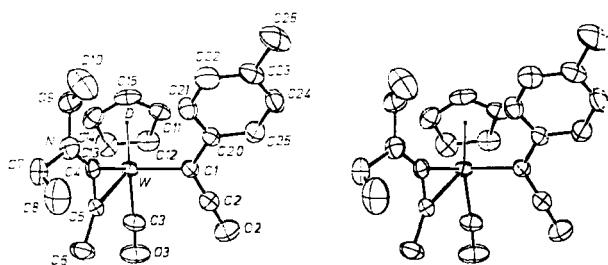


Abb. 1. Stereobild der Molekülstruktur von **2** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: W-C1 2.171(6), W-C3 1.963(6), W-C4 2.032(6), W-C5 2.038(6), C1-C2 1.301(8), C2-O2 1.173(7), C1-C20 1.467(8), C4-C5 1.339(8), C4-N 1.354(7), N-C7 1.462(9), N-C9 1.459(8), C3-O3 1.158(7); W-C1-C2 107.3(5), W-C1-C20 129.7(4), C1-C2-O2 179.5(7), W-C3-O3 175.9(7), C20-C1-C2 122.9(6), C4-C5-C6 140.7(6), N-C4-C5 136.7(6).

Unter der Annahme einer 18e-Konfiguration des Zentralmetallatoms war es bisher üblich, Acetylenliganden als 2e- oder 4e-Donoren zu klassifizieren<sup>[9–11]</sup>; dies sind aber, so scheint es, lediglich Grenzfälle, wobei das 4e-Donor-Extrem kaum jemals vollständig verwirklicht sein dürfte!

#### Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 0.48 g (1 mmol) **1** in 30 mL Toluol wird unter Argon mit 0.17 g (1.5 mmol) 1-Diethylamino-1-propin versetzt und ca. 2 h bei 25°C gehalten, wobei sich die Farbe der Lösung langsam von violett nach rotorange ändert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 10 mL Dichlormethan aufgenommen und der Komplex **2** mit Pentan ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dichlormethan/Pentan erhält man 0.42 g (81% Ausbeute) rote Kristalle.

Eingegangen am 4. März 1986 [Z 1689]

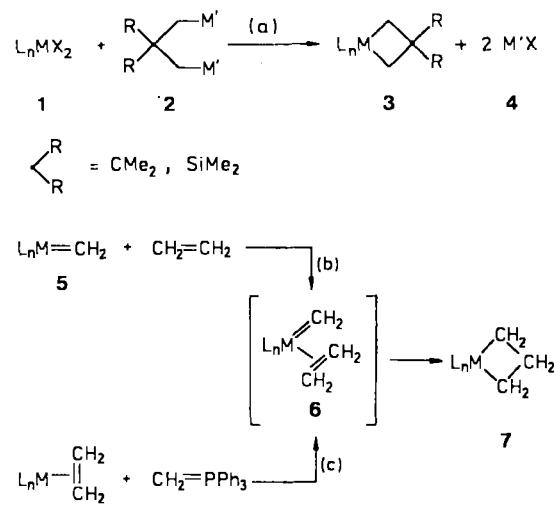
- [1] F. R. Kreißl, A. Frank, U. Schubert, T. L. Lindner, G. Huttner, *Angew. Chem.* 88 (1976) 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 632.
- [2] F. R. Kreißl, K. Eberl, W. Uedelhoven, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3782.
- [3] F. R. Kreißl, P. Friedrich, G. Huttner, *Angew. Chem.* 89 (1977) 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 102.
- [4] H. G. Viehe: *The Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York 1969.
- [5] Kristallstrukturdaten:  $C_{22}H_{25}NO_2W$ ,  $M_r = 519.3$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 8.138(1)$ ,  $b = 13.895(5)$ ,  $c = 18.104(3)$  Å,  $\beta = 98.23(1)$ °,  $V = 2026.1$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.702$  g/cm<sup>3</sup> für  $Z = 4$ , 22°C. 4720 gemessene Reflexe, von denen 4384 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.01$ ) und 3404 beobachtet mit  $I \geq 2.0 \sigma(I)$  ( $\theta - 2\theta$ -Scan,  $\omega = 1.0 + 0.35 \tan \theta$ ,  $1 \leq \theta \leq 27.4$ °,  $\pm h$ ,  $+k$ ,  $+l$ , MoK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å, Enraf-Nonius-CAD4). Lp und empirische Absorptionskorrektur (rel. Transmission: 50.7–99.8%). Lösung durch Patterson-Methoden,  $R = 0.027$ ,  $R_w = 0.029$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_0)$  (anisotrop, H konstant, 235 Parameter, SHEXL 76).  $\Delta\rho_{\text{fin.}}(\text{max./min.}) = +0.64/-1.06$  e/Å<sup>3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51869, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6]  $W=C=2.15(1)$  Å in  $[(CO)_2W=C(C_6H_5)_2]$ : C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2127.
- [7] Die Länge der  $W-\text{CH}_3$ -Bindung in  $[(C_6H_5)_2W(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5](\text{PF}_6)_2$  beträgt 2.25 Å: R. A. Forder, G. D. Gale, K. Prout, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 307.

- [8] Die angenäherte Colinearität und Coplanarität der C=C-Achse mit dem CO-Liganden (die Abweichung der Atome W, C3, O3, C4, C5 von der durch sie definierten „besten Ebene“ beträgt maximal 0.04 Å) ist ein häufiges Merkmal von CO-haltigen Alkinkomplexen und maximiert die Rückbindung zu diesen Liganden: B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 592. Vgl. [9].
- [9] L. Ricard, R. Weiss, W. E. Newton, G. J.-J. Chen, J. W. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1318.
- [10] B. Capelle, A. L. Beauchamp, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 566.
- [11] H. G. Alt, H. I. Hayen, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1030; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1008; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1364.

#### Metallacyclische Vierringssysteme: Zwei unabhängige Wege zu Bis(cyclopentadienyl)titanacylobutabenzo[\*\*]

Von Henricus J. R. de Boer, Otto S. Akkerman, Friedrich Bickelhaupt\*, Gerhard Erker\*, Peter Czisch, Richard Mynott, Julian M. Wallis und Carl Krüger

Metallacyclobutane der d-Elemente auf der linken Seite des Periodensystems<sup>[1]</sup> sind auf zwei prinzipiellen Wegen zugänglich (Schema 1): durch die Reaktion von Metalldihalogeniden mit geeignet substituierten 1,3-Propandiyl-Dianion-Äquivalenten [Weg (a)]<sup>[2]</sup> oder durch die elektrocyclic-



Schema 1. Cp=C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>

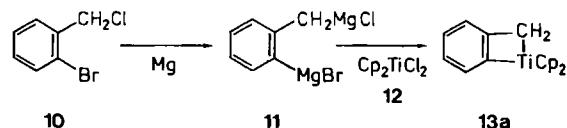
clische Ringschlußreaktion von Carben(olefin)-metall-Komplexen. Letztere werden „klassisch“ aus Carbenmetall-Komplexen und Olefinen [Weg (b)]<sup>[1c]</sup>, neuerdings aber auch aus organischen Alkylidendonoren und reaktiven (Olefin)-metallkomplexen [Weg (c)]<sup>[3]</sup> erhalten. Wir haben jetzt festgestellt, daß durch Varianten der Wege (a) und (c)

- [\*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Drs. H. J. R. de Boer, Dr. O. S. Akkerman  
Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit Amsterdam  
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam
- Prof. Dr. G. Erker [\*], Dipl.-Chem. P. Czisch, Dr. R. Mynott,  
Dr. J. M. Wallis, Prof. Dr. C. Krüger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

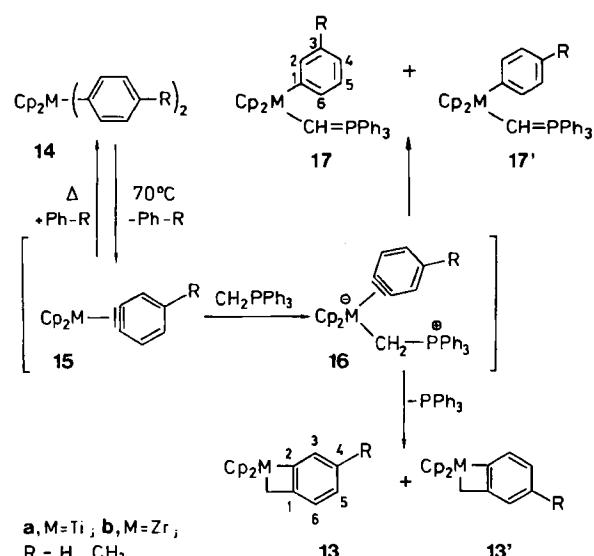
- [+] Neue Adresse:  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

- [\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (G. E.) sowie von der Stiftung für Chemische Forschung in den Niederlanden (SON) mit einer Subvention der niederländischen Organisation für Grundlagenforschung (ZWO) (H. J. R. de Boer) gefördert.

sonst schwer zugängliche, bisher nur in Ausnahmefällen beschriebene Metallacyclobutabenzol-Verbindungen<sup>[4]</sup> hergestellt werden können. Dies konnten wir am Beispiel von Bis(cyclopentadienyl)titanacyclobutabenzol **13a** zeigen.



Das neue, doppelte Grignard-Reagens **11** wird aus *o*-Brombenzylchlorid und Magnesium in Tetrahydrofuran (THF) erhalten. Umsetzung einer THF-Suspension von **11** mit  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  (**12**, äquimolar) bei  $-20^\circ\text{C}$  liefert das Titanacyclobutabenzol **13a**<sup>[5]</sup>. Diese Verbindung kann jedoch auch auf dem Cycloadditionsweg (c) (Schema 1) hergestellt werden. Thermisch aus Diphenylzirconocen generiertes  $(\text{Arin})\text{ZrCp}_2$  **15b** reagiert mit  $\text{CH}_2=\text{PPh}_3$  zum Metallocen-substituierten Ylid **17b**<sup>[6]</sup>. Im analogen Titanocen-System tritt konkurrierend zum H-Transfer die Übertragung der gesamten Methylengruppe des Reagens unter Bildung von **13a** und  $\text{PPh}_3$  auf ( $17\text{a} : 13\text{a} = 2 : 1$ )<sup>[7]</sup>. Ein Markierungsexperiment zeigt, daß beide Produkttypen nach einem Arinmechanismus gebildet werden<sup>[8]</sup> (Schema 2).



Schema 2. Die (unsystematische) Numerierung dient lediglich zur Zuordnung der NMR-Signale.

**17a** wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert (Abb. 1)<sup>[9]</sup>: Es zeigt wie **17b** im Kristall bevorzugt eine Konformation, die eine maximale  $\pi$ -Wechselwirkung des formal koordinativ ungesättigten Metallzentrums<sup>[10]</sup> mit dem trigonal-planaren Ylid-Kohlenstoffatom ermöglicht. Der Ti-C7-Abstand ( $2.033(6)$  Å) ist auffallend kurz<sup>[11]</sup>. Bei der Titanverbindung **17a** ist die Metall-C(Ylid)- $\pi$ -Wechselwirkung ( $\Delta d(\text{M}) = d[\text{M}-\text{C}] - d[\text{M}-\text{C}']$ ;  $\Delta d(\text{Ti}) = 0.22$  Å) stärker als bei der analogen Zirconiumverbindung **17b** ( $\Delta d(\text{Zr}) = 0.18$  Å). In Lösung zeigen **17a** und **17b** dynamische NMR-Spektren: In **17a** ist die Aktivierungsbarriere für die Rotation um die M-C7-Bindung mit  $\Delta G_{34^\circ\text{C}}^+ = 12.0 \pm 0.2$  kcal/mol erheblich höher als bei **17b** ( $\Delta G_{102^\circ\text{C}}^+ = 8.6 \pm 0.3$  kcal/mol)<sup>[6]</sup>, was für eine stärkere  $\pi$ -Wechselwirkung in **17a** spricht. Die Methylen-Übertragung zu **13** würde durch eine ähnlich erhöhte M- $\pi$ -Wechselwirkung im Zwischenprodukt **16** begünstigt.

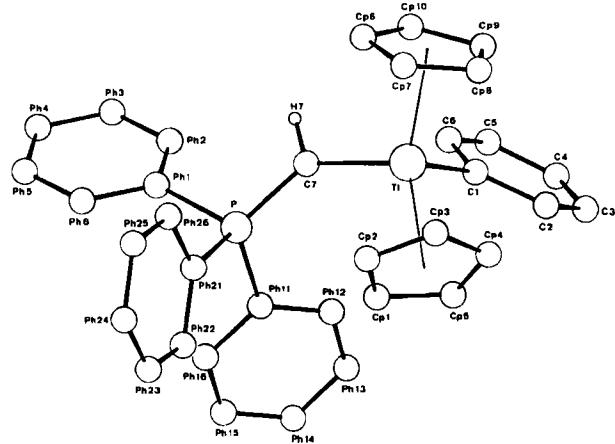


Abb. 1. Struktur von **17a**, R=H, im Kristall.

### Arbeitsvorschrift

Unter Stickstoff wird zu doppelt sublimiertem Magnesium (576 mg, 24 mmol, Korngröße 1–2 mm) in THF (4 mL) Dibromethan (21 mg, 0.1 mmol) zugefügt und 15 min gerührt. Dann wird innerhalb von 2 h eine Lösung von **10** (492 mg, 2.4 mmol) [12] in THF (30 mL) zugetropft und noch 1 h weitergerührt. Zur Trennung von überschüssigem Magnesium wird das Reaktionsgemisch durch Glaswolle filtriert. Man erhält einen grauen Niederschlag in einer grünlichgelben Lösung suspendiert; der größte Teil der Organomagnesiumverbindung befindet sich im Niederschlag. Die Ausbeute an **11** ist nahezu quantitativ. Dies ergibt sich durch Hydrolyse und Titration der Base und der Magnesium-Ionen mit HCl bzw. Ethyldiamintetraacetat (EDTA) sowie durch Bestimmung von  $\alpha,\alpha$ -Dideuteriotoluol (99%) nach Deuterolyse (GC/MS). Auch die Derivatisierung mit  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  oder  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  lieferte die erwarteten Disubstitutionsprodukte in 92–94% Ausbeute.

Zur Darstellung von **13a** wird in einem abgeschmolzenen Glassystem bei  $-20^\circ\text{C}$  **12** (198 mg, 0.795 mmol) zur THF-Suspension von einem Moläquivalent **11** (0.0199 M) gefügt und 2 h gerührt. Hierbei löst sich der graue Niederschlag auf, und es bildet sich eine tiefrote Lösung. Diese wird nach Abdampfen von THF bei  $4^\circ\text{C}$  mit Dioxan (10 mL) versetzt; nach 15 min Rühren und Abfiltrieren eines weißen Niederschlags (Magnesiumsalze) wird das Filtrat eingedampft. Der Rückstand ist praktisch reines **13a** als rotes Pulver (93% Ausbeute,  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt mit Cyclopentan als Standard).

Eingegangen am 4. März,  
veränderte Fassung am 15. Mai 1986 [Z 1690]

- [1] a) J. B. Lee, G. L. Gajda, W. P. Schaefer, T. R. Howard, T. Ikariya, D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7358; a. K. Rappe, W. A. Goddard III, *ibid.* **104** (1982) 297; W. R. Tikkannen, J. W. Egan, Jr., J. L. Petersen, *Organometallics* **3** (1984) 1646; b) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, D. W. Overall, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5074; T. R. Howard, J. B. Lee, R. H. Grubbs, *ibid.* **102** (1980) 6876; D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Mol. Catal.* **28** (1985) 9; c) K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J. R. Stille, D. A. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 1733, zit. Lit.
- [2] a) J. W. F. L. Seetz, B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Mol. Catal.* **28** (1985) 71, zit. Lit.; B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5191; *Organometallics* **4** (1985) 1141; b) W. R. Tikkannen, J. Z. Liu, J. W. Egan, Jr., J. L. Petersen, *ibid.* **3** (1984) 825; c) weitere Bildungsweisen von Metallacyclobutanen: P. Foley, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2732; M. Ephritikhine, M. L. H. Green, R. E. MacKenzie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 619.
- [3] G. Erker, P. Czisch, C. Krüger, J. M. Wallis, *Organometallics* **4** (1985) 2059.
- [4] T. H. Tulip, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2448; L. Dahlenburg, V. Sinnwell, D. Thoenes, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3367; V. F. Traiven, M. Yu. Eismont, V. V. Redchenko, B. I. Stepanov, *Zh. Obshch. Khim.* **50** (1980) 2007; *Chem. Abstr.* **94** (1981) 29681z; T. Behling, G. S. Girolami, G. Wilkinson, R. G. Somerville, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 877; J. A. Stotler, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *ibid.* **1984**, 1731; R. Neidlein, A. Rufinska, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* **98** (1986) 643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) Nr. 7.
- [5] **13a**: MS (70 eV):  $m/z$  268 ( $M^+$ ), 178 ( $\text{Cp}_2\text{Ti}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (Numerierung siehe Schema 2):  $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 5.85$  (s, 10 H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.17 (s, 2 H;  $\text{CH}_2$ ), 7.06, 7.28 (d, jeweils  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, je 1 H;  $\text{H}_3, \text{H}_6$ ), 6.90 (m, 2 H;  $\text{H}_4$ ),

- H<sub>5</sub>);  $\delta$ (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 5.50 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 3.30 (CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 111.8 (d,  $^1J_{\text{CH}}$  = 174 Hz; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 63.4 (t,  $^1J_{\text{CH}}$  = 140 Hz; CH<sub>2</sub>), 105.1 (s; C1), 208.9 (s; C2), 128.9 (d; C6), 132.6 (d,  $^1J_{\text{CH}}$  = 157 Hz; C3), 125.5, 125.2 (d,  $^1J_{\text{CH}}$  = 158 Hz; C4, C5).
- [6] a) G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Organometallics* 4 (1985) 1310; b) weitere Beispiele dieses Verbindungstyps: G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1177; H. Schmidbaur, R. Pichl, *ibid.* 352; R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. W. Gilje, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2466; K. I. Gell, J. Schwartz, *ibid.* 19 (1980) 3207; c) J. C. Baldwin, N. L. Keder, C. F. Strouse, W. C. Kaska, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1289.
- [7] Aus 3.6 g (10.9 mmol) Cp<sub>2</sub>TiPh<sub>2</sub> und 3.3 g (12 mmol) H<sub>2</sub>C=PPh<sub>3</sub> in 250 mL Heptan werden nach 7 h bei 70°C und anschließender Kristallisation 3.6 g (95%) reines **17a** erhalten. Die Lösung enthält zu 80–90% reines **13a** zusammen mit PPh<sub>3</sub> (1 : 1). **17a**:  $F_p$  = 163°C; korrekte Elementaranalyse; MS (70 eV):  $m/z$  530 ( $M^{+}$ ), 453 ( $M^{+}$  – Ph), 275 (CH<sub>2</sub>Ph<sub>3</sub><sup>+</sup>); IR (KBr):  $\nu$  = 3040, 1430, 1100, 800 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 920 (C–P) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; Numerierung siehe Schema 2):  $\delta$  = 5.71 (s, 10 H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 8.78 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 5 Hz, 1 H; CH=P), 6.85–7.20 und 7.40–7.85 (m, 20 H; 4C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 108.8 (d,  $^1J_{\text{CH}}$  = 173 Hz; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 165.2 (dd,  $^1J_{\text{CH}}$  = 122 Hz,  $^2J_{\text{CP}}$  = 20 Hz; CH=P), 187.7 (s; C1), 144.0 (d,  $^1J_{\text{CH}}$  = 156 Hz; C2), 125.5 (d,  $^1J_{\text{CH}}$  = 153 Hz; C3), 121.5 (d,  $^1J_{\text{CH}}$  = 157 Hz; C4). Signale der PPh<sub>3</sub>-Gruppe:  $\delta$  = 133.7 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 80.5 Hz; i-C), 133.7 (dd,  $^1J_{\text{CH}}$  = 163 Hz,  $^2J_{\text{CP}}$  = 9.2 Hz; o-C), 128.8 (dd,  $^1J_{\text{CH}}$  = 163 Hz,  $^3J_{\text{CP}}$  = 11.1 Hz; m-C), 131.4 (dd,  $^1J_{\text{CH}}$  = 160 Hz,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.6 Hz; p-C).
- [8] Ausgehend von Bis(*p*-tolyl)titanocen erhält man die Aryltitanocen-Ylide **17a** (Methyl an C3) und **17a'** (Methyl an C4) im Verhältnis 60 : 40 sowie ein 55 : 45-Gemisch der substituierten Titanacyclobutabenzole **13a** (Methyl an C5) und **13a'** (Methyl an C4). In diesem Fall ist die H-Übertragung gegenüber dem CH<sub>2</sub>-Transfer im Verhältnis 3 : 1 begünstigt.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **17a**:  $a$  = 10.872(1),  $b$  = 17.928(3),  $c$  = 28.643(4) Å;  $V$  = 5583.1 Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.26 g · cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 3.79 cm<sup>-1</sup>,  $Z$  = 8; Raumgruppe *Pbca*, 2151 von 6290 unabhängigen Reflexen beobachtet, 458 Parameter verfeinert,  $R$  = 0.049,  $R_w$  = 0.042. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ti–C1 2.254(5), Ti–C7 2.033(6), P–C7 1.709(6); C1–Ti–C7 95.5(2), Ti–C7–P 138.5(3); C6–C1–Ti–C7 31.5, C1–Ti–C7–P 99.5. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51937, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Zu den besonderen stereoelektronischen Eigenschaften der gewinkelten Metalloceneinheit siehe J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1729; G. Erker, F. Rosenfeldt, *Angew. Chem.* 90 (1978) 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 605.
- [11] Praktisch identisch mit *d*(Ti–C) in Dicarbonyltitanocen (2.030(11) Å): J. L. Atwood, K. E. Stone, H. G. Alt, D. C. Hrncir, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 132 (1977) 367; Ti–C-Bindungsängen: W. E. Hunter, J. L. Atwood, G. Fachinetti, C. Floriani, *ibid.* 204 (1981) 67; I. W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia, G. Chiccola, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3787; J. L. Calderon, F. A. Cotton, B. G. De Boer, J. Takats, *ibid.* 93 (1971) 3592; G. P. Pez, *ibid.* 98 (1976) 8072.
- [12] Dargestellt aus *o*-Brombenzylalkohol nach D. Landini, F. Monetari, F. Rolla, *Synthesis* 1974, 37.

## Nickelacyclobutabenzol-Verbindungen durch oxidative Addition von Cyclopropabenzol an Nickel(0)-Verbindungen\*\*

Von Richard Neidlein\*, Anna Rufińska, Harald Schwager und Günther Wilke\*

Professor Hans-Herloff Inhoffen  
zum 80. Geburtstag gewidmet

Metallacyclobutane, die bislang nur von wenigen Übergangsmetallen bekannt sind<sup>[1]</sup>, haben sich aufgrund ihrer Bedeutung als Zwischenstufen der Olefin-Metathese zu einer wichtigen Klasse metallorganischer Verbindungen entwickelt<sup>[2]</sup>. Metallacyclobutene dagegen sind bisher noch nicht isoliert worden, wohl aber Metallacyclobutabenzol-

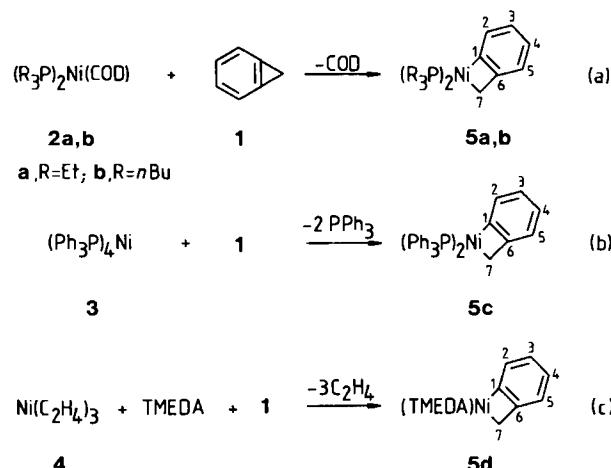
[\*] Prof. Dr. G. Wilke, Dr. A. Rufińska, Dipl.-Chem. H. Schwager  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Prof. Dr. R. Neidlein  
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Verbindungen einiger Übergangsmetalle<sup>[3]</sup>, nicht jedoch von Nickel. Höhergliedrige, mehrfach ungesättigte Metallacyclen lassen sich beispielsweise durch oxidative Addition von Biphenylen an Nickel(0)-Verbindungen erhalten, wobei eine durch Ringspannung aktivierte CC- $\sigma$ -Bindung gespalten wird<sup>[4]</sup>. Wie wir kürzlich zeigten, entsteht durch oxidative Addition von Cyclopropabenzol **1** an [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ni(cod)] (COD = *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien) unter gleichzeitiger C-C-Verknüpfung ein bis-methanoüberbrücktes Nickel[12]annulen<sup>[5]</sup>. Bei diesen Untersuchungen stießen wir auf einen neuartigen und variationsreichen Zugang zur Verbindungsklasse der Metallacyclobutabenzole.

Setzt man **1**<sup>[6]</sup> mit den Nickel(0)-Komplexen **2<sup>a,b</sup>** und **3**<sup>[9]</sup> [Gl. (a) bzw. (b)] oder mit einem 1 : 1-Gemisch von Trisethennickel(0) **4**<sup>[10]</sup> und Tetramethylethylenediamin (TMEDA)<sup>[11]</sup> um [Gl. (c)], so bilden sich nicht die entsprechenden Nickelannulene<sup>[5]</sup>. Vielmehr entstehen durch Insertion eines Ni-Atoms in eine CC- $\sigma$ -Bindung des Dreirings von **1** in hohen Ausbeuten die in kristalliner Form isolierbaren Nickel(II)-Verbindungen **5**, d.h. Nickelacyclobutabenzol-Derivate. Die freigesetzten Liganden lassen sich durch Umkristallisieren oder im Hochvakuum entfernen. Die Komplexe mit den Liganden (nBu)<sub>3</sub>P und Ph<sub>3</sub>P (**5b** bzw. **5c**) sind bei Raumtemperatur stabil, während sich die mit den Liganden Et<sub>3</sub>P und TMEDA (**5a** bzw. **5d**) langsam unter Schwarzfärbung zersetzen<sup>[12]</sup>.



Die Kernresonanzspektren sind mit den angegebenen Strukturen vereinbar<sup>[13]</sup> (Tabelle 1 und 2). Für jede der Verbindungen **5a–c** gilt: Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum wird das Aufspaltungsmuster eines AX-Spinsystems beobachtet; im <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H)-NMR-Spektrum ist das Signal des Ni-gebundenen C-Atoms der Methylengruppe (C-7) ein Doppeldublett bei hohem Feld; aus den unterschiedlich großen Kopplungskonstanten <sup>2</sup>J(P,C-1) und <sup>2</sup>J(P',C-1) (sowie <sup>2</sup>J(P,C-7) und <sup>2</sup>J(P',C-7)) (Tabelle 2) kann auf eine quadratisch-planare Anordnung am Ni-Atom geschlossen werden; das C-6-Atom des aromatischen Rings liefert ein Signal bei auffallend tiefem Feld ( $\delta$  = 158–160); im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erkennt man die nichtäquivalenten, aromatischen Protonen (H-2 bis H-5) als ABCD-Spinsystem; die Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppe erscheinen als verbreitertes Signal um  $\delta$  = 0. In **5d** nimmt bei  $T$  = -120°C der Chelatligand eine Vorzugskonformation ein. Dadurch wird das Ni-Atom zu einem Chiralitätszentrum, und die Protonen an C-7 sind diastereotop ( $\delta$  = -0.24 bzw. -0.34, <sup>2</sup>J = 9 Hz). Die NMR-Spektren von **5d** unterscheiden sich von denen von **5a–c** durch eine deutliche Hochfeldverschiebung der Signale der direkt Ni-gebundenen Atome C-1 und C-7 sowie der Protonen H-7. Dies führt auf die stärkere Abschirmung dieser Kerne als Folge erhöhter Elektronendichte