

# ANGEWANDTE CHEMIE

101. Jahrgang 1989

Heft 4

Seite 411–550

## Metallocen-Carbenkomplexe und verwandte Verbindungen des Titans, Zirconiums und Hafniums

Von Gerhard Erker\*

Das Struktur- und Reaktivitätsspektrum von Carbenübergangsmetall-Komplexen lässt sich beträchtlich erweitern, wenn das Carbenmetall-Fragment zugleich Teil eines gewinkelten Metallocens des Titans, Zirconiums oder Hafniums ist. Aus Metallcarbylen und reaktiven (Butadien)-, (Arin)- oder (Olefin)MCp<sub>2</sub>-Komplexen wurden zahlreiche neue Fischer-Metalloxycarben-Komplexe der Elemente Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni und Rh synthetisiert. Es konnten auch Carbenkomplex-Analoga mit Titanocen-, Zirconocen- oder Hafnocen-Teilstruktur hergestellt werden: Hinweise für partielle Metall-Ligand- $\pi$ -Bindungen finden sich bei (Alkylidenedamido)metallocen-Komplexen [Cp<sub>2</sub>M(X)( $\cdots$ N=CRR')], Metallocen-Yliden [Cp<sub>2</sub>M(R)( $\cdots$ CH<sub>2</sub>PPH<sub>3</sub>)] sowie zweikernigen ( $\mu$ -Alkinyl)metallocen-Verbindungen [{Cp<sub>2</sub>M( $\cdots$ C≡CR)}<sub>2</sub>]. Metallocenkomplexe, in denen das Metallatom Teil eines Metallaoxiranans ist, Cp<sub>2</sub>M—CH<sub>2</sub>—O, verhalten sich chemisch ähnlich wie zweikernige  $\mu$ -Methylenkomplexe L<sub>n</sub>M—CH<sub>2</sub>—ML<sub>n</sub>. Die Methylengruppe von Metallaoxiranen des Zirconocens, die letztlich von Kohlenmonoxid stammt, wird thermisch unter CC-Verknüpfung zu Ethylen abgespalten. Mit Metallhydriden findet Methylenübertragung unter Insertion in die Metall-Wasserstoff-Bindung statt. In einem Fall kann sogar Methyleninsertion in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung beobachtet werden. Diese Reaktionen von Metallaoxiranen der d-Elemente der vierten Gruppe des Periodensystems könnten Modellcharakter für postulierte Einzelschritte der Fischer-Tropsch-Synthese haben.

### 1. Einleitung

Carbenkomplexe gehören zu den wichtigsten Organometall-Verbindungen. Die Darstellung von heteroatomstabilisierten Carbenkomplexen [L<sub>n</sub>M=CR(OR')] durch E. O. Fischer et al.<sup>[1]</sup> und von heteroatomfreien Alkylidemetall-Komplexen [L<sub>n</sub>M=CR<sub>2</sub>] durch R. R. Schrock et al.<sup>[2]</sup> schuf die Grundlage, reaktive Carbenkomplexe als entscheidende Zwischenprodukte bei vielen metallkatalysierten

Umwandlungen organischer Substrate zu erkennen<sup>[3]</sup>. Carbenkomplexe erlangen zunehmend Bedeutung als Reagenzien in der organischen Synthese. Nucleophile Schrock-Carbenkomplexe der Übergangselemente der linken Seite des Periodensystems besitzen Ylid-Charakter und haben sich als selektive Wittig-Reagentien bewährt<sup>[4]</sup>. Die CR(OR')-Einheiten der Fischer-Carbenkomplexe sind sehr erfolgreich als C<sub>1</sub>-Bausteine in templatgesteuerten CC-Verknüpfungssequenzen eingesetzt worden<sup>[5]</sup>. Die —C(=M)OR'-Einheit kann dabei ähnlich wie eine Estergruppe —C(=O)OR' den benachbarten Rest R aktivieren<sup>[6]</sup>. Nicht zuletzt kommt den Carbenkomplexen als einfachsten Organometall-Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff- $\pi$ -Bindung auch eine prinzipielle Bedeutung zu<sup>[7]</sup>.

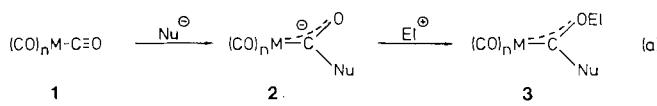
[\*] Prof. Dr. G. Erker  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Neuere Entwicklungen haben die Carbenkomplexe der Übergangsmetalle präparativ gut zugänglich gemacht und ihren Anwendungsbereich erheblich erweitert. Dabei spielten die gewinkelten Metallocene der d-Elemente der vierten Nebengruppe<sup>[18, 9]</sup> eine wichtige Rolle. Die Chemie der Titanocen-, Zirconocen- und Hafnocenverbindungen hat darüber hinaus eine Reihe neuartiger Typen von Organometall-Verbindungen hervorgebracht, die in ihren Bindungseigenschaften und Reaktionen herkömmlichen ein- oder mehrkernigen Carbenkomplexen ähneln und damit das Struktur- und Reaktivitätsspektrum dieser Substanzklasse beträchtlich erweitern. Ausgewählte Beispiele werden in diesem Aufsatz vorgestellt.

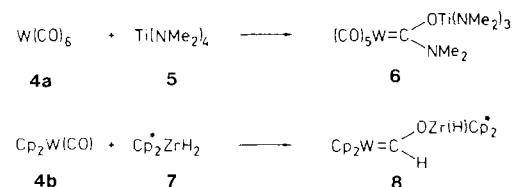
## 2. Synthese und Eigenschaften von Metalloxycarben-Komplexen

### 2.1. Die Fischer-Route

Bei der zweistufigen Umwandlung von Carbonylmetall-Komplexen in Carbenmetall-Komplexe nach *E. O. Fischer* et al. [Gl. (a)] wird zuerst ein Kohlenstoff-Nucleophil an die M—C≡O-Einheit von **1** unter Bildung eines Acylmetallat-Komplexes **2** addiert<sup>[1, 10]</sup>. Durch Umsetzung mit einem Elektrophil entsteht das Produkt **3**. Dabei sind vereinzelt auch Organometall-Verbindungen als Elektrophile, z. B. solche mit Elementen der vierten Nebengruppe, verwendet worden. Mit Titanocendichlorid wurden die beiden Titanoxycarben-Komplexe  $[(CO)_5Cr=C(CH_3)OTiClCP_2]$  und  $[(CO)_5Cr=C(CH_3)O_2TiCP_2]$  erhalten<sup>[11]</sup>.



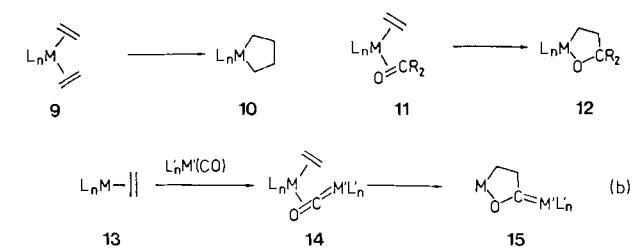
Dieser Weg zu Carbenkomplexen ist vielseitig anwendbar. Grenzen der Methode werden auf zweierlei Weise durch das Acylmetallat-Zwischenprodukt bestimmt. Einerseits ist eine hinreichende Stabilisierung dieser Spezies erforderlich, damit sie sich überhaupt bildet. Wird andererseits die negative Ladung zu sehr zur  $(CO)_nM$ -Gruppierung verschoben, kann dies den zweiten Schritt der Reaktionsfolge entscheidend beeinträchtigen – bei sehr stabilen Intermediaten **2** unterbleibt häufig die O-Alkylierung zum Carbenkomplex. Metall-Alkylierung oder Reaktion an einem anderen Liganden des Metallkomplexes liefern Acylkomplexe statt der gewünschten Fischer-Carbenkomplexe<sup>[12]</sup>. Will man die methodische Limitierung der Fischer-Synthese umgehen, scheint die Vertauschung der Reaktionsschritte in Gl. (a) am einfachsten zu sein. Als außerordentlich erfolgreich haben sich bei dieser Variante Titan- und Zirconium-Verbindungen erwiesen, die ein hinreichend elektrophiles Metallzentrum und daran gebundene nucleophile Liganden haben. So reagiert  $Ti(NMe_2)_4$  **5** mit  $W(CO)_6$  **4a** zum Carbenkomplex **6**. Andere Carbonylmetall-Komplexe ( $M = Mo, Fe, Ni$ ) reagieren



analog. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdihydrid **7** wurde zur Umwandlung von Carbonylmetall-Komplexen ( $M = Zr, Nb, Cr, Mo, W$  und Rh) in Zirconiumoxycarbene-Komplexe (z. B. **4b** → **8**) eingesetzt. In einigen Fällen ist die Addition des monomeren **7** reversibel<sup>[13]</sup>.

### 2.2. Synthese von Metalloxycarben-Komplexen unter Umgehung der nucleophilen Addition

Heteroatomstabilisierte Carbenkomplexe können auch unter Umgehung der nucleophilen Addition an einen Carbonylmetall-Komplex hergestellt werden. Beispiele sind die von *Lappert* et al. entwickelte  $L_nM$ -induzierte Spaltung elektronenreicher Olefine  $(R_2N)_2C=C(NR_2)_2$ <sup>[14]</sup> sowie Reaktionen von Metallat-Komplexen  $Na_2ML_n$  mit Vilsmeier-Salzen ( $RC(=NR_2)^+Cl^-$ ) zu den Carbenkomplexen  $[L_nM=CR(NR_2)_2]$ <sup>[15]</sup>. Schließlich kann man Carbenkomplexe noch durch Umsetzung von Carbonylmetall-Komplexen mit sehr reaktiven ( $\eta^2$ -Olefins)komplexen des Titanocens, Zirconocens oder Hafnocens erhalten. Zwar ähneln diese Reaktionen formal der ursprünglichen Reaktionssequenz von *E. O. Fischer*, doch unterscheiden sie sich vermutlich sehr im Mechanismus [Gl. (b)] von der „klassischen“ Umsetzung nach Gl. (a) und ergänzen sie deshalb vorteilhaft. Die Synthese von Metalloxycarben-Komplexen leitet sich von einer sehr häufig vorkommenden metallorganischen Grundreaktion ab, dem vermutlich konzertiert erfolgenden Ringschluß eines Bis(olefin)metall-Komplexes **9** zum Metallacyclopantan **10**<sup>[16]</sup>. Analog werden die Oxametallacyclopentane **12** [ $L_nM = Cp_2Ti, Cp_2Zr, Cp_2Hf$ ] aus ( $\eta^2$ -Keton)( $\eta^2$ -olefin)metall-Komplexen **11** gebildet. Ersetzt man in **11** die side-on-koordinierte organische Carbonylverbindung durch einen Carbonylmetall-Komplex, so liefert die analogen Ringschlußreaktionen direkt den metallacyclischen Metalloxycarben-Komplex **15** (**13** → **14** → **15**).

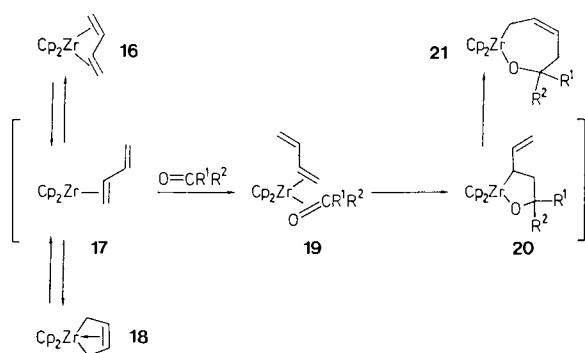


Zur praktischen Durchführung bieten sich als Edukte die wenigen isolierbaren Mono(olefin)metallocen-Komplexe der d-Elemente der vierten Gruppe an, z. B. (Ethylen)bis( $\eta$ -pentamethylcyclopentadienyl)titan oder (Ethylen)bis(indenyl)titan<sup>[17]</sup>. Wir haben (Butadien)bis(cyclopentadienyl)-zirconium und verwandte Verbindungen als auch in größeren Mengen auf einfache Weise zugängliche Edukte für Carbenkomplex-Synthesen nach Gl. (b) verwendet.

#### 2.2.1. Carbenkomplexe aus ( $\eta^4$ -Dien)metallocenen

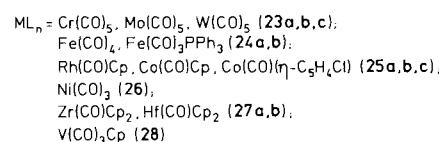
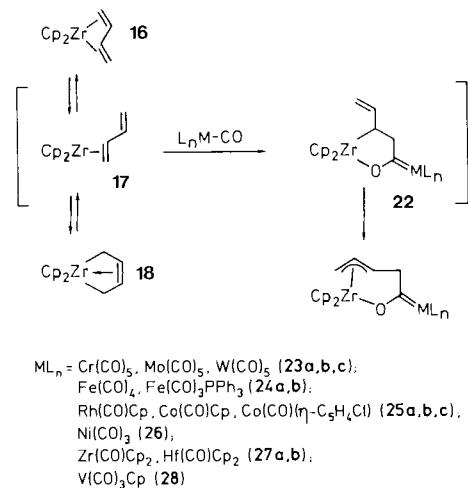
Von (Butadien)zirconocen existieren bei Raumtemperatur zwei isolierbare Isomere, die vereinfacht als (*s-trans*- und (*s-cis*- $\eta^4$ -Butadien)zirconocen **16** bzw. **18** bezeichnet werden können<sup>[18]</sup>. Das Gleichgewicht (**16**:**18** ≈ 1:1 bei 25 °C;  $\Delta G_{10.5\text{ C}}^\ddagger$  (**16** → **18**) = 22.7 kcal mol<sup>-1</sup>) stellt sich vermut-

lich über die koordinativ ungesättigte Zwischenstufe ( $\eta^2$ -Butadien)zirconocen **17** ein. Die Isomere **16** und **18** sind von sehr unterschiedlicher Reaktivität<sup>[19, 20]</sup>. Die (*s*-*cis*- $\eta^4$ -Dien)metallocene verhalten sich wie Alkylmetall-Komplexe: An organische Carbonylverbindungen addieren sie sich wie typische Kohlenstoff-Nucleophile. Dagegen erfolgen CC-Verknüpfungen der nicht nucleophilen, koordinativ gesättigten (*s*-*trans*- $\eta^4$ -Dien)metallocene über die leicht erreichbare ( $\eta^2$ -Dien)metallocen-Zwischenstufe **17**. Gegenüber einigen Ketonen hat sich überraschenderweise dieser Weg (über **17**) als günstiger als die direkte nucleophile Addition erwiesen: Unter kinetischer Kontrolle wird ausgehend von einem **16**/**18**-Gemisch sogar mit Ketonen im Überschuß ausschließlich Reaktion des (*s*-*trans*- $\eta^4$ -Butadien)zirconocens beobachtet. Über **19** und **20** entstehen dabei die Heterocyclen **21**. Das (*s*-*cis*- $\eta^4$ -Dien)ZrCp<sub>2</sub>-Isomer bleibt unverbraucht zurück, bis die Reaktionstemperatur so weit erhöht wird, daß die Isomerisierung **18** → **16** einsetzt<sup>[21]</sup>.



Hexacarbonylchrom reagiert bei Raumtemperatur langsam (12 h) mit dem Gleichgewichtsgemisch von (*s*-*cis*- und (*s*-*trans*-Butadien)zirconocen **16**/**18** unter Bildung des ( $\eta^3$ -Allyl)zirconiumoxycarben-Komplexes **23a**. Reaktion von **16**/**18** mit Mo(CO)<sub>6</sub> und W(CO)<sub>6</sub> liefert die analogen Produkte **23b**, **c**<sup>[22]</sup>. Bei –20 °C bis 0 °C ist die Isomerisierung **16** ↔ **18** eingefroren. Nur (*s*-*trans*- $\eta^4$ -Butadien)zirconocen **16** reagiert unter diesen Bedingungen mit Fe(CO)<sub>5</sub> (sehr schnell). Als einziges Produkt wird der metallacyclische ( $\eta^3$ -Allyl)zirconiumoxycarben-Komplex **24a** gebildet. Auch in diesem Fall lagert sich die Zwischenstufe **22** mit  $\sigma$ -Allylmetallocen-Struktur offenbar sehr schnell in die stabilere  $\pi$ -Allyl-Form **24a** um. Die Umsetzung von [(CO)<sub>4</sub>Fe(PPh<sub>3</sub>)] mit dem **16**/**18**-Gemisch führt ebenso glatt zur Bildung des phosphan-substituierten Carbeneisen-Komplexes **24b**<sup>[23]</sup>. Unter den üblichen Bedingungen der Fischer-Synthese erfolgt die *O*-Alkylierung erst bei Verwendung von Nitrosylliganden oder sehr starken Alkylierungsmitteln ohne nennenswerte Anteile an Nebenprodukten. Alternativ lassen sich Carben-Übertragungen, z. B. von [Cp(CO)(NO)Mo=CRPh] auf photochemisch generiertes Fe(CO)<sub>4</sub>, zur Synthese einfacher Carben(tetracarbonyl)eisen-Komplexe nutzen<sup>[24]</sup>.

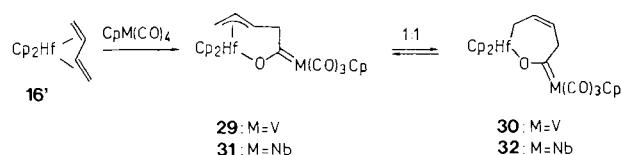
Die Synthese von Carbencobalt- und -rhodium-Komplexen nach Gl. (a) erfordert die Anwesenheit von Liganden zur Stabilisierung der Acylmetallat-Zwischenstufe<sup>[25, 26]</sup>. Carbenkomplexe mit dem ( $\eta$ -Cyclopentadienyl)cobalt- und -rhodium-Fragment sind daher auf anderem Wege hergestellt worden<sup>[13c, 15]</sup>. CpRh(CO)<sub>2</sub> reagiert mit dem Gleichgewichtsgemisch **16**/**18** bei Raumtemperatur zum Carbenkomplex **25a**. Bei tiefer Temperatur reagiert wiederum nur das *s*-*trans*-Isomer **16**<sup>[27]</sup>.



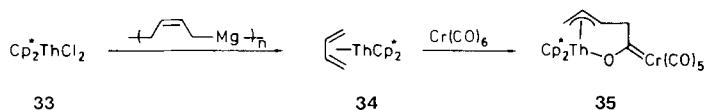
Der metallacyclische ( $\eta^3$ -Allyl)zirconiumoxycarben-Komplex **25b** kristallisiert beim Abkühlen eines Gemisches aus CpCo(CO)<sub>2</sub> und (Butadien)zirconocen. Bei Raumtemperatur in Lösung findet eine rasche Einstellung des Gleichgewichts zwischen Carbenkomplex und Ausgangskomponenten statt. Unter CC-Bindungsspaltung entsteht dabei in Umkehrung der Bildungsreaktion unter kinetischer Kontrolle zunächst neben CpCo(CO)<sub>2</sub> nur (*s*-*trans*- $\eta^4$ -Butadien)zirconocen **16**. Erst nachfolgend setzt sich dieses mit bekannter Geschwindigkeit ins Gleichgewicht (**16**:**18** = 45:55) mit dem bei diesen Carbenkomplex-Synthesen offenbar nur über den Umweg der Isomerisierung verwendbaren *s*-*cis*-Isomer **18**. Das Gleichgewicht zwischen Metallocycarbén-Komplex und Edukten läßt sich über die Einführung von Substituenten in den Co-gebundenen Cp-Liganden beeinflussen: Setzt man [ $(\eta-C_5H_5Cl)Co(CO)_2$ ] mit dem Zr-Reagens zum Zirconiumoxycarben-Komplex **25c** um, so kann <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch in Lösung bei Raumtemperatur kein Edukt mehr beobachtet werden<sup>[28]</sup>.

Die Isolierung des Carbennickel-Komplexes **26** wird durch rasche Einstellung des Gleichgewichtes mit den Edukten Ni(CO)<sub>4</sub> und (*s*-*trans*- $\eta^4$ -Butadien)metallocen **16** erschwert. In Lösung ist **26** in Gegenwart von Tetracarbonylnickel im Überschuß stabil<sup>[29a, b]</sup>. Unter ähnlichen Bedingungen wurden Cp<sub>2</sub>Zr(CO)<sub>2</sub> und Cp<sub>2</sub>Hf(CO)<sub>2</sub> in die Metallocycarbén-Komplexe **27a** bzw. **27b** umgewandelt<sup>[29]</sup>.

Carbenkomplexe des Vanadiums sind ausgesprochen selten, obwohl sie möglicherweise eine wichtige Rolle bei Vanadium-katalysierten Reaktionen spielen<sup>[115a, 30]</sup>. Umsetzung von CpV(CO)<sub>4</sub> mit (Butadien)zirconocen liefert den Carben-vanadium-Komplex **28**. In Lösung gebracht, erfolgt bei Raumtemperatur augenblicklich Gleichgewichtseinstellung mit den Edukten (**28**: Edukte ca. 1:1)<sup>[31]</sup>. Das Gleichgewicht läßt sich durch Verwendung von (Butadien)hafnocen **16'** vorteilhaft verschieben. Reaktion von CpV(CO)<sub>4</sub> mit **16'**<sup>[19, 20]</sup> bei Raumtemperatur ergibt den ( $\eta^3$ -Allyl)-metallocycarbén-Komplex **29**. In Lösung findet man jetzt keine Äquilibrierung mit den einkernigen Ausgangsmaterialien, statt dessen stellt sich relativ langsam ein Gleichgewicht (1:1 bei 25 °C) zwischen **29** und dem isomeren siebengliedrigen ( $\sigma$ -Allyl)metallocycarbén-Komplex **30**<sup>[31]</sup> ein. Ganz entsprechend verhält sich der Carbenniob-Komplex **31**, der aus **16'** und CpNb(CO)<sub>4</sub> erhalten wird<sup>[29a, 32]</sup>. Auch heteroatomstabilisierte Carbenkomplexe des Niobs sind ausgesprochen selten<sup>[13b, d, 33]</sup>.

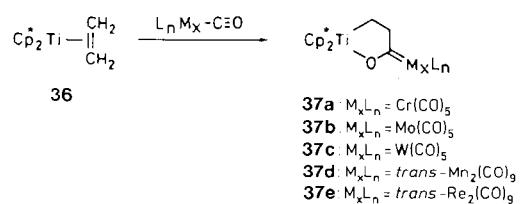


Die sehr reaktiven  $\eta^4$ -Dien-Komplexe des Actinoids Thorium eignen sich ebenfalls zur Synthese von Carbenkomplexen: ( $\eta$ -Butadien)ThCp<sub>2</sub>\* 34, erhältlich aus dem Dichlorid 33, reagiert schon bei 0 °C mit Hexacarbonylchrom zum Thoriumoxycarben-Komplex 35. Mit Mo(CO)<sub>6</sub> und W(CO)<sub>6</sub> liefert 34 entsprechende Produkte<sup>[34]</sup>.



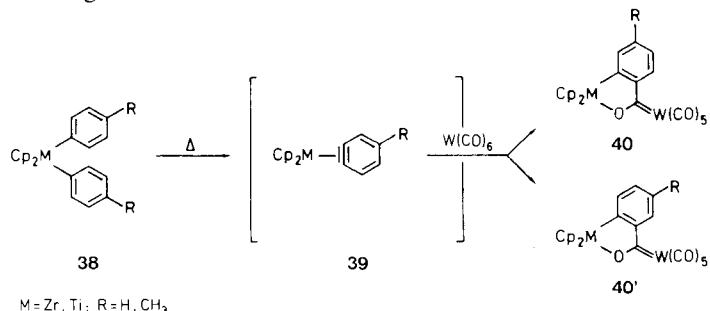
### 2.2.2. Carbenkomplexe aus ( $\eta^2$ -Olefin)- und ( $\eta^2$ -Arin)metallocenen

Takaya et al. benutzten das von Bercaw et al.<sup>[17a]</sup> beschriebene ( $\eta^2$ -Ethylen)bis( $\eta$ -pentamethylcyclopentadienyl)titan 36 zur Synthese von Carbenkomplexen. Aus den Carbonylkomplexen M(CO)<sub>6</sub> des Chroms, Molybdäns und Wolframs entstehen bei der Umsetzung mit 36 bei –20 °C die Titanoxycarben-Komplexe 37a–c. Durch Addition von 36 an jeweils einen Carbonylliganden von Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> und Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> werden die Titanoxycarben-Komplexe 37d bzw. 37e gebildet. Nach der Röntgenstrukturanalyse nimmt dabei im Carbenrhodium-Komplex 37e der metallacyclische Carbenligand die *trans*-Position am zweikernigen Carbonylmethall-Rest ein<sup>[35]</sup>. Auf der Fischer-Route aus Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> und Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> hergestellte Monocarbenkomplexe sind dagegen üblicherweise *cis*-konfiguriert<sup>[10]</sup>.



( $\eta^2$ -1,2-Didehydrobenzol)zirconocen und -titanocen 39 (M = Zr, R = H bzw. M = Ti, R = H) lassen sich bequem durch Thermolyse der Diphenylmetallocene 38 generieren. Ohne Abfangreagenten reagieren sie mit Arenen unter C–H-Insertion. Die (Arin)metallocene 39 addieren eine weite Palette organischer Verbindungen mit reaktiven  $\pi$ -Systemen unter Bildung fünfgliedriger benzoanellierte Metallacyclen. So reagiert bei 90 °C aus Diphenylzirconocen *in situ* generiertes (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)ZrCp<sub>2</sub> mit *cis*- und *trans*-Stilben stereospezifisch zu *cis*- bzw. *trans*-1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,3-diphenylzirconaindans<sup>[36]</sup>. Mit Hexacarbonylwolfram bildet das Zirconocen 38 (M = Zr, R = H) bei 90 °C den fünfgliedrigen metallacyclischen benzoanellierten Zirconiumoxycarben-Komplex 40. Ein Markierungsexperiment zeigt, daß dieser Carbenkomplex über die (Arin)metallocen-Zwischenstufe 39 entstanden ist. Bis(*p*-tolyl)zirconocen 38 (M = Zr, R = CH<sub>3</sub>) reagiert entsprechend mit W(CO)<sub>6</sub> zu den Zirconiumoxycarben-Komplexen 40 und 40' im Verhältnis 60:40<sup>[37]</sup>. Thermisch generiertes ( $\eta^2$ -Arin)titanocen rea-

giert mit Mo(CO)<sub>6</sub> bzw. W(CO)<sub>6</sub> glatt zu analogen Verbindungen<sup>[29c]</sup>.



### 2.3. Strukturen metallacyclischer Zirconiumoxycarben-Komplexe

Es wurden viele Zirconiumoxycarben-Komplexe durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert<sup>[13, 22, 27, 28, 31, 37]</sup>, aber nur wenige Metalloxycarben-Komplexe des Titans<sup>[35]</sup> oder Hafniums<sup>[32]</sup> (siehe Tabelle 1). Derartige Carbenkomplexe haben im Kristall die metallacyclische ( $\eta^3$ -Allyl)-metalloxycarben-Struktur, auch wenn in Lösung die Gleichgewichtseinstellung mit anderen Allylmetallocen-Isomeren nachgewiesen werden kann. ZrCr- und ZrW-Komplexe 23a bzw. 23c sind typische Beispiele<sup>[22]</sup>. Beide weisen eine unsymmetrisch an Zr gebundene  $\eta^3$ -Allylgruppe auf. Die Bindung zum terminalen Allyl-Kohlenstoffatom ist dabei kurz, der Abstand zu C-2 und C-3 der Kette wird zunehmend länger (23a/23c: Zr-C1 = 2.420(6)/2.421(14); Zr-C2 = 2.491(6)/2.497(12); Zr-C3 = 2.624(7)/2.621(15) Å). Auffällend ist der sehr kurze Sauerstoff-Kohlenstoff-Abstand im Carbenliganden. Ein Vergleich der O–C<sub>Carben</sub>-Bindungslänge in den metallacyclischen Zirconiumoxycarben-Komplexen und in herkömmlichen acyclischen Fischer-Carbenkomplexen demonstriert diesen allgemeinen Effekt sehr deutlich:  $d(\text{O}-\text{C}_{\text{Carben}}) = 1.254(5)$  Å bei 23a vs. 1.314(1) Å bei [H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>O–C(CH<sub>3</sub>)=Cr(CO)<sub>5</sub>]<sup>[10]</sup>. Zusammen mit den relativ langen C<sub>Carben</sub>-M- und Zr–O-Bindungen zeigt die kurze O–C<sub>Carben</sub>-Bindung einen deutlichen Acylmetallat-Charakter dieser Zirconiumoxycarben-Komplexe an<sup>[38]</sup> (A ↔ B).



Ein ausgeprägter Acylcharakter findet sich bei allen bisher bekannten Komplexen des Typs [Cp<sub>2</sub>M(X)OC{=M'L<sub>n</sub>}R] (M = Ti, Zr, Hf). Ersatz der O-Alkylgruppen bei den Fischer-Carbenkomplexen durch ein sehr oxophiles Metallkomplex-Fragment mit starken  $\sigma$ -Donoreigenschaften führt also zu einer erheblichen Polarisierung des [M–OC(R)=M(CO)<sub>n</sub>]–Bausteins (siehe B)<sup>[39]</sup>.

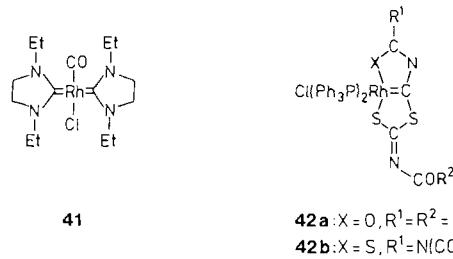
Fischer-Carbenkomplexe haben eine schwach ausgeprägte Übergangsmetall-Kohlenstoff- $\pi$ -Bindung; experimentelle Kriterien für Metallaolefin-Eigenschaften sind z. B. eine kurze M=C-Bindung, eine erhöhte Aktivierungsbarriere der Rotation um die M=C-Achse und eine stabile Vorzugsgeometrie des –O–C(R)=ML<sub>n</sub>-Systems. Die Zusammenset-

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen  $d$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebung  $\delta$  des Carben-C-Atoms von Metalloxycarben-Komplexen [ $\{\text{M}^1\}\text{O}-\text{C}(\text{R})=\text{M}^2\text{L}_n(\text{CO})_m$ ] [a].

Verb.	$\text{M}^2\text{L}_n(\text{CO})_m$	$d(\text{O}-\text{C}) [\text{\AA}]$	$d(\text{C}-\text{M}^2) [\text{\AA}]$	$\delta [\text{b}]$	Lit.
23a	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	1.254(5)	2.063(4)	363.7	[22]
23c	$\text{W}(\text{CO})_5$	1.262(11)	2.198(10)	342.2	[22, 29 c]
40a	$\text{W}(\text{CO})_5$	1.21(2) [c]	2.250(8) [c]	329.7	[37]
		1.36(2) [c]	2.25(1) [c]		
25c	$\text{Co}(\text{CpCl})\text{CO}$	1.286(6)	1.829(5)	311.9	[28b]
25b	$\text{Co}(\text{Cp})\text{CO}$	1.287(4)	1.815(4)	311.8	[28a]
25a	$\text{Rh}(\text{Cp})\text{CO}$	1.278(4)	1.925(3)	300.8	[27]
28	$\text{V}(\text{CO})_3\text{Cp}$	1.270(4)	2.102(3)	—	[31]
31	$\text{Nb}(\text{CO})_3\text{Cp}$	1.247(7)	2.216(6)	—	[32]

[a]  $\{\text{M}^1\} = \text{Cp}_2\text{Zr}$  mit Ausnahme von 31 ( $\text{Cp}_2\text{HF}$ ),  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_6$  ( $\pi$ -Allyl-Form) mit Ausnahme von 40a ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4$ ). [b] Standard: TMS in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . [c] Kristallographisch unabhängige Einheiten.

zung vieler Fischer-Carbenkomplexe erschwert oder verhindert allerdings die Abschätzung der  $\text{M}=\text{C}$ -Bindungsstärke durch solche Kriterien. So führt z. B. die hohe lokale Symmetrie des  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragmentes generell zu niedrigen  $\text{M}-\text{C}$ -Rotationsbarrieren bei den Carbenkomplexen [ $\text{R}'\text{O}-\text{C}(\text{R})=\text{M}(\text{CO})_5$ ]<sup>[40]</sup>. Für den heteroatomstabilisierten Carbenkomplex 41, bei dem solche symmetriebedingten Effekte weitgehend entfallen, ermittelten Lappert et al. eine  $\text{Rh}=\text{C}$ -Rotationsbarriere von  $\Delta G_{55^\circ\text{C}}^+ \approx 16 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[41]</sup>. Ähnlich aufgebaute Carbenrhodium-Komplexe zeichnen sich durch sehr kurze Rh-C<sub>Carben</sub>-Bindungen aus (42a: 1.930(6) Å; 42b: 1.930(11) Å). Die Rhodium-Kohlenstoff-Bindung im acyclischen Carbenkomplex  $[\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{P})_2\text{Rh}=\text{C}(\text{H})\text{NMe}_2]$  ist mit 1.961(11) Å deutlich länger<sup>[42]</sup>.



Obgleich das Carben-Kohlenstoffatom im metallacyclischen Carbenrhodium-Komplex 25a nur ein Heteroatom trägt, ist die Rh-C<sub>Carben</sub>-Bindung mit 1.925(3) Å noch kürzer als bei 42a,b. Die Carbenmetall-Einheit in 25a hat die für ein Heteroolefin erwartete Struktur. Die vier Substituenten O1, C12, C16, D3 (Schwerpunkt des Cp-Ringes C17-C21; Atombezeichnung analog der des Carbencobalt-Komplexes 25c, Abb. 1) und die Rh=C-Einheit befinden sich annähernd in einer Ebene (max. Abweichung von der „besten“ Ebene: –0.09 Å für C12). Im Kristall liegt nur ein Isomer vor. Dieses ist durch Z-Stellung des sperrigen Cp-Substituenten am Rhodiumatom und der OZr-Gruppierung am Carben-Kohlenstoffatom charakterisiert<sup>[27]</sup>. Der Carbencobalt-Komplex 25b hat eine ganz ähnliche Struktur. Die zentrale Co=C-Bindung (1.815(4) Å) ist viel kürzer als in den offenkettigen Carbenen  $[(\text{CO})_3(\text{GePh}_3)\text{Co}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OC}_2\text{H}_5]$  (1.913(11) Å)<sup>[25]</sup>,  $[\text{Cp}(\text{PhS})\text{Co}=\text{C}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)]$  (1.902(3) Å) und  $[(\text{PPPh}_3)(\text{NO})(\text{CO})\text{Co}=\text{C}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)]$  (1.974(15) Å)<sup>[43]</sup>. Auch bei 25b findet sich im Kristall nur das „Doppelbindungsisomer“, bei dem der an das Cobaltatom gebundene CO-Ligand E-ständig zur OZr-Gruppierung am Carben-Kohlenstoffatom ist.

28 ist der erste Carbenvanadium-Komplex, für den eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt (Abb. 2). Die Einbindung

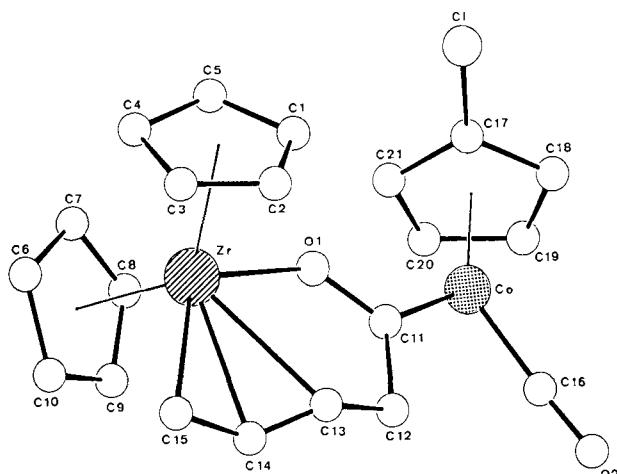


Abb. 1. Struktur von 25c im Kristall [28b].

in einen Metallacyclus hat die bei derartigen Komplexen typische Verzerrung der  $\eta^3$ -Allyl-Einheit in Richtung auf eine ( $\sigma, \pi$ -Allyl)ZrCp<sub>2</sub>-Struktur zur Folge. Die C-O-Bindung des Carbenliganden ist kurz ( $d(\text{C}1-\text{O}1) = 1.270(4)$  Å), d. h. 28 hat einen ausgeprägten Acylmetallat-Charakter. Der V-C<sub>Carben</sub>-Abstand beträgt 2.102(3) Å und ist deutlich länger als  $d(\text{V}-\text{C}_{\text{Co}})$  ( $\approx 1.90$  Å). Im analogen Carbenniob-Komplex 31 beträgt der Nb-C<sub>Carben</sub>-Abstand 2.216(6) Å.

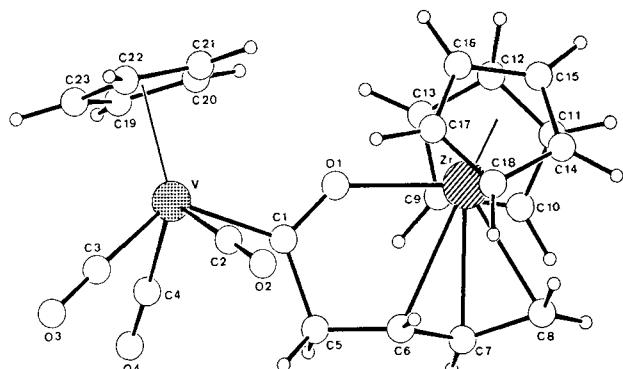


Abb. 2. Struktur von 28 im Kristall [31].

Auch beim Carbenwolfram-Komplex 40a deutet die sehr kurze C<sub>Carben</sub>-O-Bindung (1.21(2) Å) auf einen ausgeprägten Acylmetallat-Charakter hin. Bemerkenswert ist, daß dieser Komplex im Kristall als metallorganisches Oligomer vorliegt (Abb. 3). Dabei sind die einzelnen Untereinheiten durch die zum Carbenliganden trans-ständige Carbonylgruppe am Wolframatom verknüpft. Das Carbonyl-O-Atom (O6) ist im Addukt als Donorligand an das Zr-Atom der nächsten Monomer-Einheit gebunden. Das Zirconiumzentrum erreicht auf diese Weise formal die 18-Elektronen-Konfiguration. Durch Fortsetzung dieser gegenüber der Zr-O-Bindung im Fünfring [ $d(\text{Zr1}-\text{O}1) = 2.16(2)$  Å] schwächeren „intermolekularen“ Bindung [ $d(\text{Zr2}-\text{O}6) = 2.49(2)$  Å;  $d(\text{Zr1}-\text{O}26) = 2.40(2)$  Å] entsteht ein helicales Organometall-Oligomer<sup>[37]</sup>.

#### 2.4. Reaktivität von Metalloxycarben-Komplexen

Die Metalloxycarben-Synthese ist eine nützliche Ergänzung zur klassischen Synthese von Carbenkomplexen aus

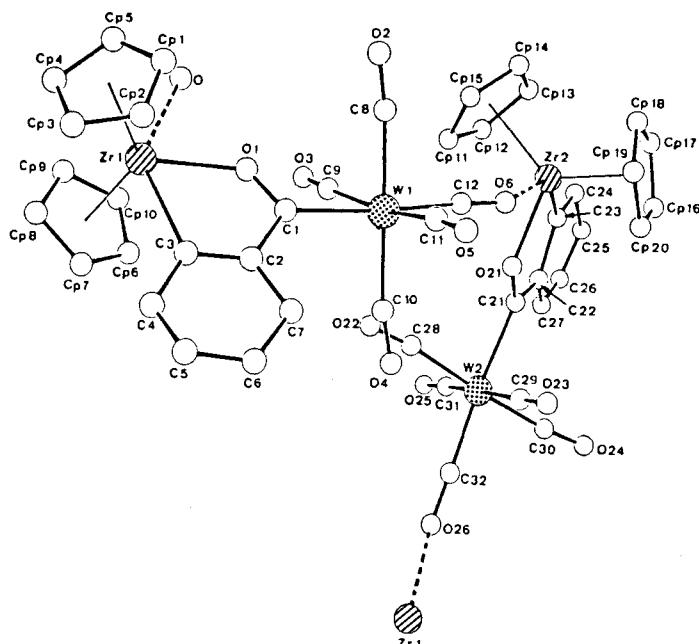
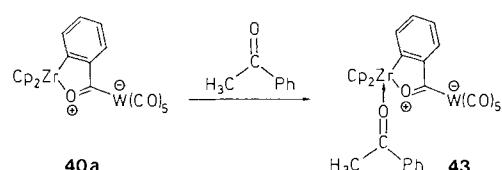


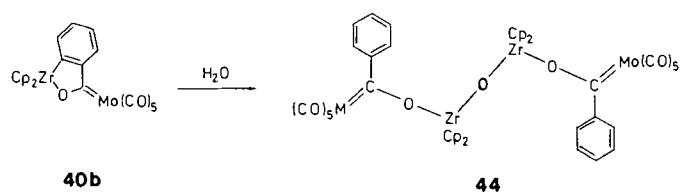
Abb. 3. Struktur von **40a** im Kristall: asymmetrische Einheit mit den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen. Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Zr<sub>2</sub> und O<sub>6</sub> sowie Zr<sub>1</sub> und O<sub>26</sub> sind angedeutet [37].

Metallicarbonylen nach E. O. Fischer et al. Es ist zu erwarten, daß viele Reaktionen von herkömmlichen Fischer-Carbenkomplexen auch mit den metallacyclischen Metallocy-carben-Komplexen durchgeführt werden können. Es haben sich aber auch Ansatzpunkte dafür gezeigt, daß sich aus der Anbindung des elektropositiven „frühen“ Übergangsmetallatoms am Carben-Sauerstoffatom eine sehr spezifische, zum Teil recht ungewöhnliche Chemie (z. B. der Zirconiumoxycarbene-Komplexe) entwickeln kann.

Die ungewöhnliche Festkörperstruktur des Zirconiumoxycarbene-Komplexes **40a** läßt eine solche Eigenschaft erkennen. Der monomere Carbenkomplex fungiert im Kristall als metallorganische Lewis-Säure<sup>[44]</sup>. Tatsächlich addiert **40a** in Lösung Donorliganden, z. B. Methylamin. Die dynamische <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zeigt den raschen Austausch von koordiniertem Amin und freier Base<sup>[28a]</sup>. Organische Carbonylverbindungen werden an **40a** unter Bildung von 1:1-Addukten angelagert. Mit Acetophenon entsteht so **43** (IR:  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1647 \text{ cm}^{-1}$  vs.  $1684 \text{ cm}^{-1}$  beim freien Ketton)<sup>[38, 45]</sup>. Durch dynamische <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie kann wiederum Austausch des Liganden registriert werden; die chemische Verschiebung des Carbonyl-C-Atoms von gebundenem und freiem Acetophenon bei  $-80^\circ\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  beträgt  $\delta = 208.4$  bzw. 198.2.



Mit  $\text{H}_2\text{O}$  werden aus den sehr hydrolyseempfindlichen metallacyclischen Carbenkomplexen die offenkettigen, mehrkernigen, M-O-M-verbrückten Biscarbenkomplexe (z. B. **40b** → **44**) erhalten. Im Kristall zeigt **44** die ungewöhn-



liche antiperiplanare Anordnung der raumerfüllenden O-C(Ph)=Mo(CO)<sub>5</sub>-Substituenten an der linearen zentralen  $\mu$ -Oxo(biszirconocen)-Einheit (Abb. 4)<sup>[46]</sup>.

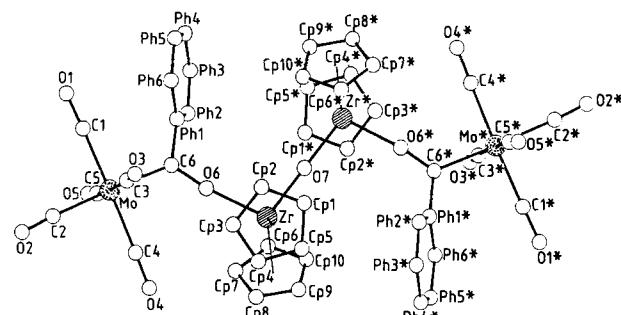
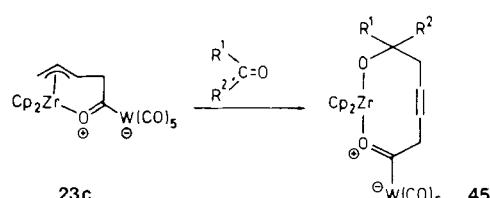


Abb. 4. Struktur des Biscarbenkomplexes **44** im Kristall [46].

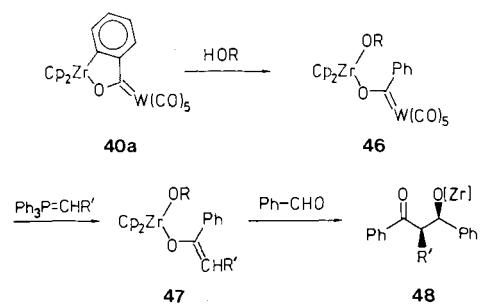
Der Carbenwolfram-Komplex **23c** reagiert mit Ketonen schon unter milden Bedingungen unter CC-Verknüpfung der  $\pi$ -Allyl-Einheit und der Carbonylgruppe. Mit Benzophenon, Aceton, Acetophenon und Pinacolon wird regioselektive Addition des terminalen Allyl-C-Atoms gefunden. Der resultierende Metallanonacyclus **45** hat eine chirale Ringkonformation. Bei Einbau prochiraler Ketone werden deshalb diastereomere Produkte gebildet, was sich NMR-spektroskopisch zeigen läßt<sup>[47]</sup>.



Die C=ML<sub>n</sub>-Gruppe in einem Fischer-Carbenkomplex hat Ähnlichkeit mit der C=O-Gruppe organischer Carbonylverbindungen<sup>[5, 6]</sup>. Casey et al. haben gezeigt, daß  $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{OCH}_3]$  mit nichtstabilisierten Phosphor-Yilden eine formal der Wittig-Olefinition analoge (mechanistisch aber vermutlich verschiedene) Reaktion eingeht. Mit  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  werden so  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{OCH}_3$  und  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{PPPh}_3)]$  erhalten<sup>[48]</sup>.

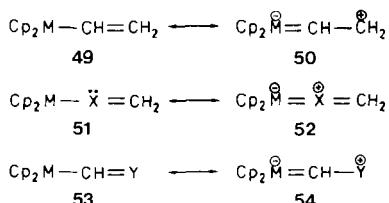
In **40a** schirmt das *ortho*-Wasserstoffatom die reaktive Zr-C- $\sigma$ -Bindung sehr effektiv gegen Elektrophile ab<sup>[36]</sup>. Nur durch Protonen konnte bisher diese Bindung gespalten werden. Mit Alkoholen erhält man dabei die Alkoxyzirconiumoxycarbene-Komplexe **46**. Auf diese Weise sind Carbenkomplexe mit chiralen Hilfsgruppen am Zirconiumatom hergestellt worden. Der Carbenkomplex **46** reagiert mit  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  schon bei Raumtemperatur unter glatter Bildung des entsprechenden Zirconium-Enolates **47**. Auch Phosphor-Ylide mit einer Alkylgruppe am Ylid-Kohlenstoffatom reagieren noch<sup>[38]</sup>. Formal ist diese Reaktion als Analogon einer Carboxylat-Wittig-Olefinition aufzufassen

– einer Reaktion, die wegen mangelnder Carbonylaktivität der Salze von Carbonsäuren nicht direkt realisiert werden kann. Die Zirconium-Enolate **47** reagieren schon bei tiefen Temperaturen mit Benzaldehyd in einer *syn*-selektiven Aldoladdition<sup>[49]</sup> zu **48**.



### 3. Komplexe mit Ligand-Metallocen- $\pi$ -Bindungen

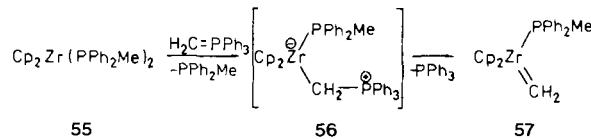
Bei den im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Carbenkomplexen fungiert die Metalloceneinheit in erster Linie als eine Hilfsgruppe, die die Synthese erleichtert oder erst ermöglicht hat und die in geringerem Maße die Eigenschaften der heteroatomstabilisierten Carbenkomplexe modifiziert. Andererseits kann natürlich das Zentralmetall der gewinkelten Metalloceneinheit selbst an einen Carbenliganden gebunden sein. Die Anbindung von einfachen Alkylideneinheiten =CR<sub>2</sub> an z. B. Titanocene Cp<sub>2</sub>Ti oder Zirconocen Cp<sub>2</sub>Zr kann zu Verbindungen mit einem erheblichen M=C- $\pi$ -Bindungsanteil führen<sup>[71]</sup>. Prinzipiell können Komplexe mit Cp<sub>2</sub>M=L- $\pi$ -Bindungscharakter auch durch Kombination der Metalloceneinheit mit konjugationsfähigen organischen Liganden resultieren. Bei Anbindung einfacher  $\sigma$ -Alkenyl- oder -Alkinylliganden an die Cp<sub>2</sub>M-Einheit liegen allerdings bisher keine Hinweise auf eine ausgeprägte  $\pi$ -Wechselwirkung vor<sup>[50]</sup>. Vermutlich ist bei den einfachen einkernigen Komplexen **49** die Ladungstrennung (mesomere Grenzstruktur **50**) zu ungünstig. Bei Einführung geeigneter Heteroatome in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Position zum Metall wird der Einfluß dieses ungünstigen Effektes erniedrigt. Bei einer Reihe von Komplexen der allgemeinen Struktur **51** oder **53** wurde dementsprechend ein erheblicher  $\pi$ -Charakter der Cp<sub>2</sub>M=L-Bindung festgestellt.



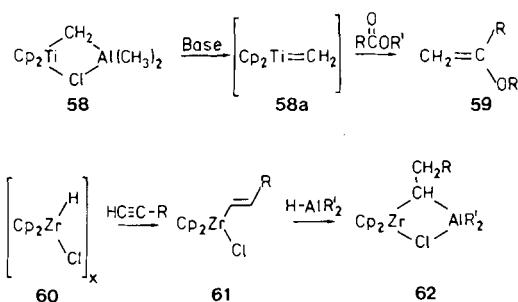
#### 3.1. (Alkyliden)metallocen-Komplexe

Die in der Hauptebene angeordneten Valenzorbitale der gewinkelten Metalloceneinheit können mit dem sp<sup>2</sup>- und dem p-Orbital des Alkylidenliganden in Wechselwirkung treten<sup>[81]</sup>. Modellrechnungen ergaben für X<sub>2</sub>Ti=CH<sub>2</sub> Metallaolefin-Charakter<sup>[51]</sup>. Die Cp<sub>2</sub>M=CR<sub>2</sub>-Komplexe zeichnen sich durch ein sehr elektrophiles Metallzentrum aus.

Eine Stabilisierung kann durch Besetzung des noch verfügbaren Acceptororbitals am Metall, z. B. durch ein Phosphan, erreicht werden. Dies verhindert bei (Alkyliden)zirconocen-Komplexen die Dimerisierung zu den sehr stabilen 1,3-Dimetallacyclobutanen. Durch Umsetzung von Bis(cyclopentadienyl)bis(phosphan)zirconium(II) **55** mit einem Ylid erhält man die Phosphan-stabilisierten (Carben)zirconocen-Komplexe **57**<sup>[52]</sup>.



Weitauß bedeutsamer ist jedoch die Stabilisierung der koordinativ ungesättigten Cp<sub>2</sub>M=CHR'-Einheit durch 1:1-Komplexbildung mit Aluminiumhalogeniden wie bei **58** (Tebbe-Reagens) oder **62**<sup>[53]</sup>.

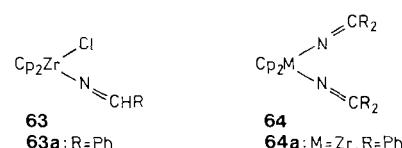


Die aus diesen Addukten freigesetzten (Alkyliden)-metallocen-Komplexe haben ein nucleophiles Carben-Kohlenstoffatom. Sie fungieren gegenüber organischen Carboonylverbindungen als selektive Wittig-Olefinitionsreaktienten (z. B. **58a** → **59**)<sup>[54]</sup>. Mit Olefinen liefert **58a** Metallocacyclobutane, die durch formale [2 + 2]-Cycloreversion wieder (Alkyliden)metallocen-Komplexe freisetzen können<sup>[55]</sup>.

#### 3.2. $\pi$ -Konjugation bei Metallocen-Komplexen

##### 3.2.1. (Alkylidenamido)metallocen-Komplexe

Alkylidenamido-Komplexe [M]—N=CR<sub>2</sub> mit merklichem M-N- $\pi$ -Charakter gibt es von einer Reihe von Übergangsmetallen<sup>[56]</sup>. Die Zirconocen-Komplexe **63** sind durch Hydrozirconierung von Nitrilen<sup>[57]</sup>, die Bis(alkylidenamido)metallocen-Komplexe **64** durch Umsetzung von Lithiumalkylidenamiden mit Metallocendihalogeniden erhältlich<sup>[58]</sup>. Ein Bis(alkylidenamido)-Komplex ist durch N-N-spaltende oxidative Addition von Benzophenonazin an in situ generiertes Zirconocen hergestellt worden<sup>[59]</sup>. Nach einer Röntgenstrukturanalyse hat **63a** eine nahezu lineare Zr—N=CHPh-Einheit (Zr-N-C 170.5(5) $^{\circ}$ )<sup>[57b]</sup> und die (bisher) kürzeste Zr—N-Bindung [*d*(Zr-N) = 2.013(5) Å]. **63a** hat die stereochemischen Eigenschaften eines Heteroalolens<sup>[57b]</sup>.



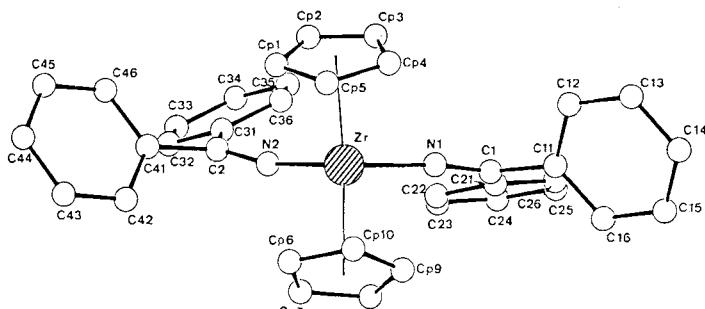
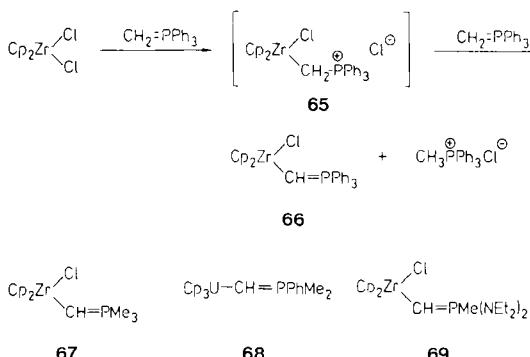


Abb. 5. Struktur von **64a** im Kristall [59].

Der Bis(alkylenamido)-Komplex **64a** hat eine ähnliche Struktur (Abb. 5). Die Zr-N-Abstände sind mit Zr-N1 = 2.058(2) Å und Zr-N2 = 2.063(2) Å nur wenig größer als bei **63a**. Die gegenüber der Einheit Zr-N1-C1 (173.7(2)°) etwas größere Winkelung von Zr-N2-C2 (164.1(2)°) könnte auf eine bei dieser Verbindung erleichterte Umlagerung zum rein  $\sigma$ -gebundenen N=CPh<sub>2</sub>-Liganden deuten. Tatsächlich findet in Lösung bei **64a** ein äußerst rascher Austausch innen- und außenständiger Arylgruppen an den C-Termini statt<sup>[59]</sup>.

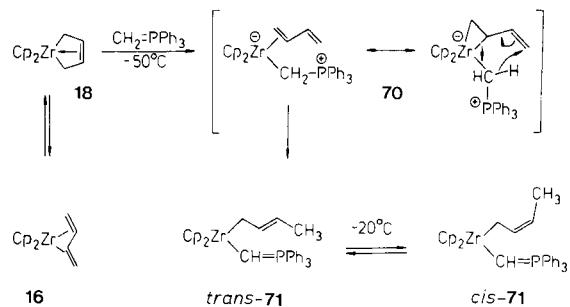
### 3.2.2. Metallocen-Ylide

Die Metallocen-Ylide **66**–**69** sind Beispiele für Verbindungen des Typs **53** mit X=PR<sub>3</sub><sup>[60]</sup>. Kaska et al. erhielten das Zirconocen-Ylid **66** und sein Hafnium-Analogon durch Umsetzung der Metallocendichloride mit Methylentriphenylphosphoran im Überschuss<sup>[61]</sup>. Intramolekulare Umylidierungen machen metallsubstituierte Ylide mit mindestens einer Alkylgruppe (meist Methyl) am Phosphoratom sehr bequem zugänglich<sup>[62]</sup>.

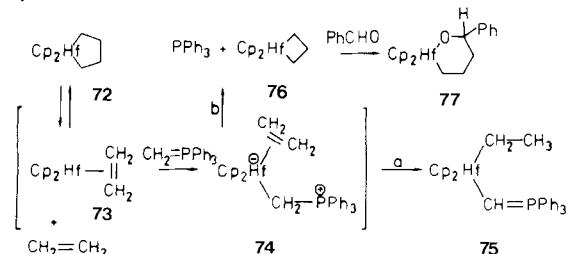


Verbindungen des Typs [Cp<sub>2</sub>M(R)(CH=PPh<sub>3</sub>)] (R = Alkyl oder Aryl) können durch Umsetzung von Methylentriphenylphosphoran mit reaktiven (Olefin)metallocen-Komplexen unter C-H-Aktivierung und Wasserstoffwanderung erhalten werden<sup>[63]</sup>. Aus einer 1:1-Mischung von (*s*-*cis*- und (*s*-*trans*- $\eta^4$ -Butadien)hafniocen reagiert unter kinetischer Kontrolle bei +10 °C nur das *s*-*trans*-Isomer mit dem Ylid. Es findet Spaltung einer C–H-Bindung am Ylid-Kohlenstoffatom unter Wanderung des Wasserstoffatoms zum Ende der Dienkette statt. Stereoselektive Bildung von (*trans*- $\sigma$ -2-Butenyl)Cp<sub>2</sub>Hf(CH=PPh<sub>3</sub>) wird beobachtet, das sich erst oberhalb 35 °C mit dem *cis*-Isomer ins Gleichgewicht setzt. Eine zusätzliche stereochemische Information erhält man bei der Reaktion des (*s*-*cis*-/*s*-*trans*- $\eta^4$ -Butadien)zirconocen-Gemisches **16**/**18** mit CH<sub>2</sub>=PPh<sub>3</sub>. Schon bei

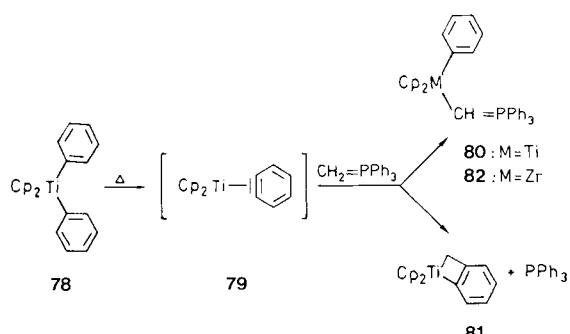
–50 °C reagiert das *s*-*cis*-Isomer **18** selektiv zum (*trans*- $\sigma$ -2-Butenyl)metallocen-Ylid **71**. Dies könnte auf eine möglicherweise konzertierte Wasserstoffverschiebung in einem metallorganischen System hindeuten, die analog der Homo-1,5-H-Verschiebung bei rein organischen Methylvinylcyclopropan → Hexadien-Umlagerungen verläuft. Bei –20 °C äquilibriert *trans*-**71** mit *cis*-**71**.



Aus Bis(cyclopentadienyl)zirconacyclopentan bildet sich bei Raumtemperatur in Gegenwart von CH<sub>2</sub>=PPh<sub>3</sub> unter Ethylenabspaltung [Cp<sub>2</sub>Zr(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CHPPh<sub>3</sub>)]; ( $\eta^2$ -Benzophenon)zirconocen reagiert analog zu [Cp<sub>2</sub>Zr(OCHPh<sub>2</sub>)(CHPPh<sub>3</sub>)]. Aus Bis(cyclopentadienyl)hafnacyclopentan **72** wird bei 90 °C durch Ethylenabspaltung (reversibel) ( $\eta^2$ -Ethylen)hafniocen **73** generiert, das auf zweierlei Weise mit dem Ylid reagieren kann. Addition und intramolekulare Wasserstoffverschiebung liefern [Cp<sub>2</sub>Hf(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CHPPh<sub>3</sub>)] **75** (Weg a). Konkurrierend erfolgt Transfer der Methylenegruppe des Ylids auf das reaktive Organometall-Intermediat. Unter Freisetzung von Triphenylphosphan entsteht Bis(cyclopentadienyl)hafnacyclobutan **76** (Weg b; a:b ≈ 2). Anders als bei den Titanacyclobutanen findet beim Hafnacyclobutan **76** auch bei erhöhter Temperatur keine Spaltung zu (Methylen)metallocen und Ethylen statt. Mit Benzaldehyd z. B. wird daher kein Wittig-Olefinsierungsprodukt, sondern ausschließlich das Aldehyd-Insertionsprodukt **77** gebildet<sup>[64]</sup>.



Das thermisch aus Diphenyltitanocen **78** generierte ( $\eta^2$ -1,2-Didehydrobenzol)titanocen **79** reagiert mit Methylentriphenylphosphoran zu **80** und **81** (70:30 bei 80 °C)<sup>[63e, 65]</sup>. Das analoge (Arin)zirconocen liefert mit CH<sub>2</sub>=PPh<sub>3</sub> nur das Zirconocen-Ylid **82**.



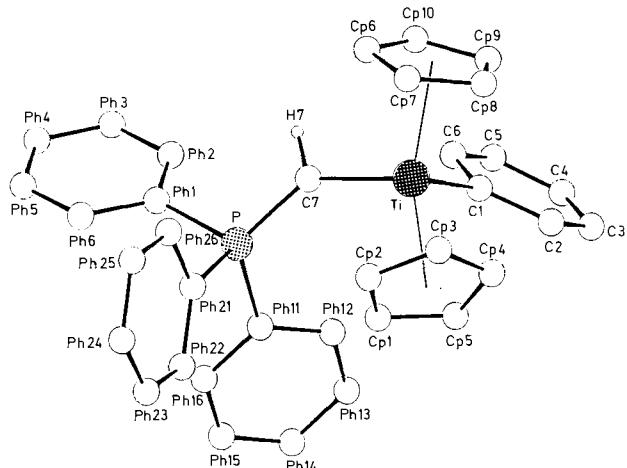


Abb. 6. Struktur des Titanocen-Ylids **80** im Kristall.

Bei den Metallocen-Ylidien kann von den Hafnium- über die Zirconium- zu den Titanverbindungen ein deutlich zunehmender Carbenkomplex-Charakter festgestellt werden. Der von der Hafnium- zur Titanverbindung zunehmende  $\pi$ -Charakter der  $M-C_{Ylid}$ -Bindung wird in der Serie **75**, **82**, und **80** in den NMR-Spektren an erheblich zunehmenden Tieffeld-Verschiebungen der Signale der CH-Gruppe des  $Ph_3PCH$ -Liganden kenntlich [ $^1H/^{13}C$ :  $\delta = 3.72/91.6$  (**75**);  $5.65/106.2$  (**82**);  $8.78/165.2$  (**80**)]<sup>[63d]</sup>. Bei allen Metallocen-Ylidien wird durch Röntgenstrukturanalyse nahezu coplanare Anordnung der vier Substituenten (zwei Cp-Liganden, Wasserstoff und  $PPh_3$ ) an der zentralen  $M-C_{Ylid}$ -Einheit gefunden (siehe Abb. 6). Aus den dynamischen NMR-Spektren (Koaleszenz der Signale der diastereotopen Cp-Liganden) ergeben sich in Abhängigkeit vom Zentralmetall unterschiedliche  $\Delta G_{rot}^*$ -Werte für die Rotation um die  $M-CHPPh_3$ -Achse: Die Rotationsbarriere steigt beim Übergang von Hf (**75**) über Zr (**82**) zu Ti (**80**) an (siehe Tabelle 2). Zugleich ist durch Röntgenstrukturanalysen eine deutlich zunehmende Verkürzung  $\Delta d$  der  $M-C_{Ylid}$ -Bindung (bezogen auf einen geeigneten intramolekularen Standard) festgestellt worden.

Nach diesen Daten weist die  $M-C_{Ylid}$ -Bindung der Hafniumverbindung **75** eine vergleichsweise geringe  $\pi$ -Komponente auf. Beim Zirconium-Ylid **82** ist dies schon ausgeprägter. Titan-Ylide haben bereits deutlichen Carbenkomplex-Charakter; **80** lässt sich daher am besten durch die mesomere Grenzstruktur **54** ( $M = TiPh$ ,  $Y = PPh_3$ ) beschreiben.

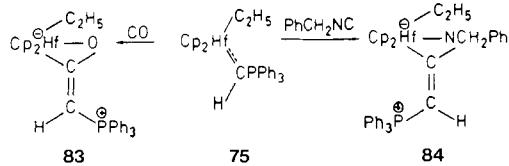
Der abgestufte Carbenkomplex-Charakter findet seine Entsprechung im Reaktionsverhalten der Metallocen-Ylide. Während der „Carbenkomplex“ **80** unter Standardbedingungen z. B. Acetophenon nicht mehr ins Enolat umwandelt und als koordinativ gesättigte Verbindung auch nicht mit Kohlenmonoxid oder Benzylisocyanid reagiert, wirken die

Tabelle 2. Charakteristische Daten der  $M-C(Ylid)$ -Bindungen in den Metallocen-Ylidien **75**, **82** und **80** [63].

<b>75</b> ( $M = Hf$ )	<b>82</b> ( $M = Zr$ )	<b>80</b> ( $M = Ti$ )
$dM-C(Ylid)$ [Å]	2.149(6)	2.157(4)
$\Delta d$ [Å][a]	0.10	0.18
$\Delta G_{rot}^*(T)$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	< 8 (< -100 °C)	8.4 (-102 °C)
		12.0 (-34 °C)

[a] Verkürzung der  $M-C(Ylid)$ -Bindung durch  $\pi$ -Wechselwirkung jeweils bezogen auf eine im gleichen Molekül vorhandene  $M-C-\sigma$ -Bindung als Standard.

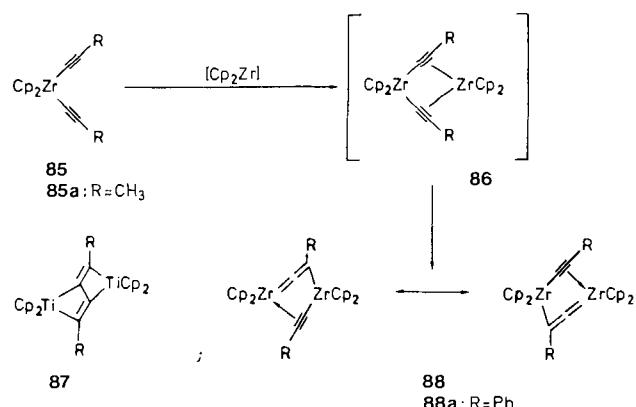
$Ph_3PCH$ -Liganden der Zirconocen- und insbesondere der Hafnocen-Ylide als Kohlenstoff-Basen. Mit CO oder  $PhCH_2NC$  reagiert sowohl **82** als auch das noch reaktivere **75** ausschließlich unter Einschiebung in die formal stärkere  $M-CHPPh_3$ -Bindung<sup>[61, 63g]</sup>.



### 3.2.3. $\pi$ -Konjugation bei zweikernigen Alkinylmetallocen-Komplexen

Die Röntgenstrukturanalyse des Bis(propinyl)zirconocens **85a** deutet nicht auf eine konjugative Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -System des  $\sigma$ -gebundenen Liganden und dem Acceptororbital am Zirconiumatom. **85a** ist eine „normale“ pseudotetraedrisch koordinierte Zirconium(IV)-Verbindung mit einem  $Cp-Zr-Cp$ -Winkel von 132°. Die beiden linearen  $\sigma$ -Propinyl-Liganden bilden mit dem Zr-Atom einen Winkel von 103.6(1)°. Es liegen normale CC-Dreifachbindungen vor ( $d = 1.206(4)$  Å), und die Zr–C- $\sigma$ -Bindungen zu den Alkinylliganden sind nicht verkürzt ( $d = 2.249(3)$  Å)<sup>[50, 66]</sup>.

Anders ist es bei den formal d<sup>1</sup>-konfigurierten Verbindungen  $[Cp_2M-C\equiv CR]$ . So liefert die Reaktion von  $(Cp_2TiCl)_2$  mit  $NaC\equiv CPh$  die zweikernige diamagnetische Titanverbindung **87**, bei der eine CC-Verknüpfung der  $\sigma$ -Alkinylliganden zu einem überbrückenden substituierten Butadiinliganden stattgefunden hat<sup>[67]</sup>. Ersatz der Titanocen-Gruppierungen durch Zirconocen oder Hafnocen liefert strukturell völlig andere zweikernige Komplexe (keine CC-Kupplung) der Zusammensetzung  $[Cp_2M(CCR)]_2$ . So wird **88** durch Umsetzung der einkernigen Bis(alkinyl)metallocen-Komplexe **85** mit einer Zirconocenquelle –  $Cp_2Zr$ (butadien) oder  $Cp_2Zr(CO)_2$  – erhalten. Dabei lagert sich das Primärprodukt **86** unter  $\sigma$ -Alkinylligand-Wanderung zu **88** um. Entsprechend lassen sich Hafnium-Analoga von **88** synthetisieren.



Anders als im einkernigen Bis(alkinyl)zirconocen **85a** ist im zweikernigen **88a** (Abb. 7) die  $C\equiv C$ -Bindung des Alkinylliganden deutlich verlängert ( $dC1-C2 = 1.261(2)$  Å). Die Zr–C2-Bindung ist sehr kurz (2.188(2) Å), und die Abstände Zr–C1\* und Zr–C2\* betragen 2.407(2) bzw. 2.431(2) Å;

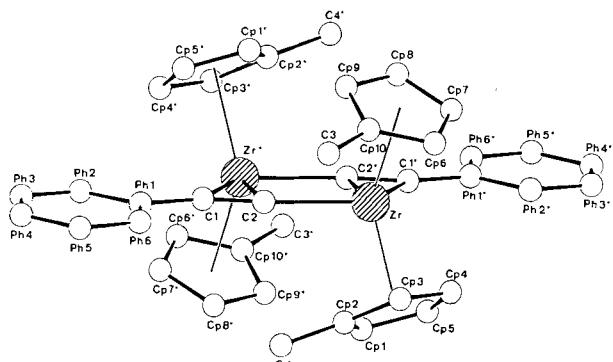


Abb. 7. Struktur von **88a** im Kristall [68].

eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung schließt der große  $\text{Zr} \cdots \text{Zr}$ -Abstand ( $3.506(1)$  Å) aus. Die Beschreibung dieser zweikernigen diamagnetischen Verbindung durch gleichwertige Resonanzformeln mit partiellem Carbenkomplex-Charakter des  $\mu$ -Alkinylliganden erscheint somit ge rechtfertigt<sup>[68]</sup>.

Metall-Kohlenstoff- $\pi$ -Konjugation scheint bei den (Alkinyl)metallocenen dann eine Rolle zu spielen, wenn für eine Kompensation der daraus resultierenden ungünstigen Ladungsverteilung gesorgt wird. Bei den zweikernigen Bis(alkinylmetallocen)-Komplexen **88** geschieht dies durch die Kopf-Schwanz-Verknüpfung von zwei Molekülen des gleichen einkernigen Metallocens<sup>[69]</sup>.

Laut Röntgenstrukturanalyse ist der  $\text{Zr}-\text{C}$ -Abstand in dem Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu-\text{CH}=\text{CHPh})(\mu-\text{Cl})\text{ZrCp}_2]$  ebenfalls sehr kurz (2.194(7) Å). Möglicherweise muß auch hier eine Beteiligung der Resonanzform mit Carbenkomplex-Charakter zur Beschreibung der Strureigenschaften der zweikernigen (Alkenyl)metallocen-Verbindung angenommen werden<sup>[70]</sup>.

#### 4. Metallocenkomplexe mit Metallaoxiran-Struktur

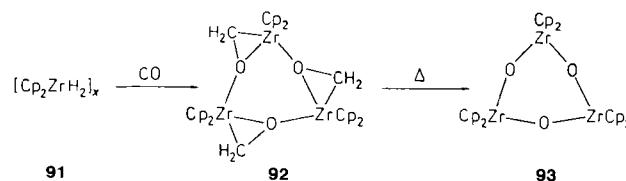
Bei der Fischer-Tropsch-Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und  $\text{H}_2$  spielen, so nimmt man heute an, Methylengruppen auf der Oberfläche des aktiven heterogenen Katalysators eine wichtige Rolle. Insbesondere eine Serie einfacher Experimente von *R. Pettit* et al. hat diesen ursprünglichen Vorschlag zum Fischer-Tropsch-Mechanismus<sup>[71]</sup> gestützt; andere Formulierungen<sup>[72]</sup> des Reaktionsablaufs sind mit den Ergebnissen nicht in Einklang. *Pettit* et al. ließen unter verschiedenen Bedingungen Diazomethan auf einen aktiven Fischer-Tropsch-Katalysator einwirken; Abspaltung von  $\text{N}_2$  führt dabei vermutlich zur Bildung von Methylenkomplexen an der Katalysatoroberfläche. In Abwesenheit von Wasserstoff wird rasch und ausschließlich Ethylen gebildet. Mit Wasserstoff unterbleibt die Methylen-dimerisierung; statt dessen inseriert  $\text{CH}_2$  in die Metall-H-Bindungen an der Katalysatoroberfläche. Über die resultierenden oberflächengebundenen Methylengruppen setzt das Wachstum zu Alkylketten ein. Nach Ablösung vom Katalysator wird ein sehr ähnlich zusammengesetztes Gemisch von Kohlenwasserstoffen wie bei der Fischer-Tropsch-Synthese erhalten. Eine detaillierte Produktanalyse hat gezeigt, daß bei diesem Prozeß oberflächengebundene Methylengruppen

sowohl an der Initiierung als auch am Kettenwachstum entscheidend beteiligt sind. Eine schematische Darstellung findet sich in Abschnitt 4.4<sup>[73]</sup>.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Modelle für dieses Geschehen auf der Basis molekularer Organometall-Verbindungen zu entwickeln. Dabei hat man in vielen Fällen versucht, mehrkernige Metallkomplexe mit direkter Metall-Metall-Bindung, sozusagen „Ausschnitte“ aus einer Metalloberfläche, durch Methylenliganden zu verbrücken. Zweikernige Methylenkomplexe („Dimetallacyclopropane“) sind in großer Zahl hergestellt worden. Eine Reihe dieser Komplexe geht in der Tat auch Reaktionen ein, die Ähnlichkeiten mit Teilschritten der Fischer-Tropsch-Synthese aufweisen<sup>[74, 75]</sup>. Prinzipiell ist jedoch nicht gesichert, daß es sich bei den durch *Pettits* Experimente untersuchten Teilschritten der Fischer-Tropsch-Synthese wirklich um die Chemie des Methylens an einer Metalloberfläche handelt. Da in typischen Fischer-Tropsch-Katalysatoren neben der reduktiv wirkenden Komponente (meist Eisen oder Cobalt) zusätzlich ein schwer reduzierbares Metalloxid (Thoriumoxid, Zirconiumoxid, Titanoxid) anwesend ist<sup>[72b]</sup>, könnten die Reaktionsschritte, an denen  $\text{CH}_2$  beteiligt ist, auch an einer Metalloxidoberfläche ablaufen. Molekulare Modelle dafür weisen statt der Dimetallacyclopropan-Einheit **89** die Metallaoxiran-Einheit **90** auf.



Metallaoxirane können schrittweise mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid aufgebaut werden: Metallocendihydride kann man aus  $\text{Cp}_2\text{M}$ -Vorläufern und  $\text{H}_2$  erhalten<sup>[76]</sup>. Die Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_x$  **91** mit CO liefert trimeres ( $\eta^2$ -Formaldehyd)zirconocen **92**, eine Verbindung mit einer Metallaoxiran-Struktur. Thermolyse dieses Metallkomplexes führt zur Abspaltung aller drei Methylengruppen unter Zurücklassen des „Metalloxids“  $(\text{Cp}_2\text{ZrO})_3$  **93**. Dieses Beispiel zeigt, daß Metallaoxirane des Zirconocens im chemischen Verhalten einen Bezug zur Fischer-Tropsch-Chemie aufweisen<sup>[77]</sup>.



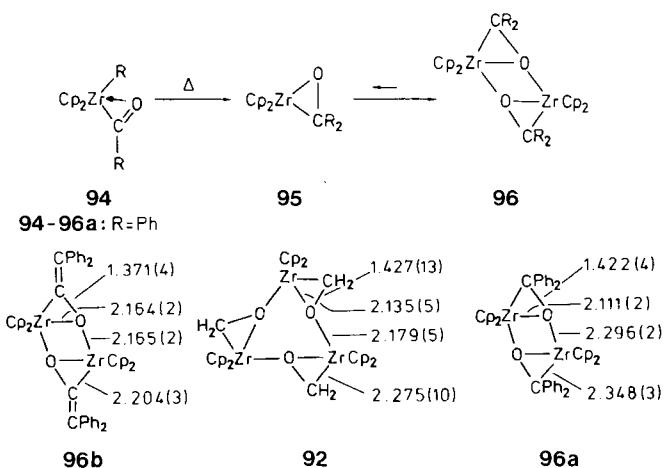
#### 4.1. Darstellung von Metallaoxiranen

##### 4.1.1. ( $\eta^2$ -Keton)- und ( $\eta^2$ -Aldehyd)metallocen-Komplexe

Bei vielen Metallen der rechten Seite des Periodensystems können Komplexe mit seitlich koordinierten Ketonen oder Aldehyden durch Umsetzung koordinativ ungesättigter Metallkomplex-Fragmente mit Carbonylverbindungen erhalten werden. Zur Synthese von  $\eta^2$ -Keton- und  $\eta^2$ -Aldehyd-Komplexen (Metallaoxiranen) der Metallocene des Titans, Zirconiums und Hafniums kann diese Methode meist nicht angewendet werden, da die resultierenden Verbindungen mit metallacyclischer Dreiringstruktur zu reaktiv sind. Sie addieren oftmals sehr leicht ein weiteres Molekül  $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{O}$ , gefolgt von Ringerweiterung unter CC-Verknüpfung.

Metallaokirane des Zirconocens können aus ( $\eta^2$ -Acyl)metallocen-Komplexen **94** hergestellt werden, bei denen die Dreiringstruktur schon vorgebildet ist. Aus ( $\eta^2$ -Acetyl)zirconocenchlorid wird durch  $\alpha$ -Deprotonierung der Ketenkomplex [ $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-O}=\text{C}=\text{CH}_2)$ ] (isoliert als Dimer) erhalten<sup>[78]</sup>. ( $\eta^2$ -Keton)metallocene stellt man häufig durch Addition eines Kohlenstoff-Nucleophils an die Carbonylgruppe des ( $\eta^2$ -Acyl)metallocens dar. Eine im Metallkomplex vorhandene  $\sigma$ -gebundene Alkyl- oder Arylgruppe kann dabei als Nucleophil (intramolekulare Addition) fungieren. Die Bildung von ( $\eta^2$ -Benzophenon)zirconocen **95a** (bei Raumtemperatur als Dimer **96a** isoliert) ist ein typisches Beispiel (siehe Schema 1)<sup>[63f, 79]</sup>.

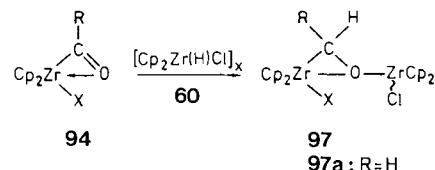
Metallaoxirane mit dem Bis(cyclopentadienyl)zirconocen-Fragment bilden leicht Oligomere. Dabei erfolgt die Verknüpfung der Dreiringe durch Brückenbildung zwischen dem Sauerstoff- (Donor) und dem Metallatom (Acceptor) in der Ringebene<sup>[80]</sup>. Durch diese Verknüpfung werden Dimere oder Trimere mit planarem ( $M-O-C$ )<sub>n</sub>-Gerüst erhalten. Die Bindung zwischen den monomeren Einheiten kann dabei sehr unterschiedlich stark sein (Schema 1). Beim cyclodimeren ( $\eta^2$ -Diphenylketen)zirconocen **96b** liegt z. B. ein zentraler  $Zr_2O_2$ -Vierring mit vier annähernd gleichen Metall-Sauerstoff-Abständen vor<sup>[78b]</sup>. Beim cyclotrimeren ( $\eta^2$ -Formaldehyd)zirconocen **92** sind die Bindungen zwischen den monomeren Untereinheiten bereits länger als die Zr–O-Bindungen im Dreiring<sup>[77]</sup>. Cyclodimeres ( $\eta^2$ -Benzophenon)zirconocen **96a** ist nur noch ein lockeres Addukt; bei erhöhter Temperatur können bereits im Gleichgewicht erhebliche Anteile des monomeren Metallaoxirans **95a** festgestellt werden<sup>[63f, 79]</sup>.



Schema 1. Bildung und Struktureigenschaften von ( $\eta^2$ -Keton)- und ( $\eta^2$ -Aldehyd)zirconocen-Komplexen (Bindungslängen in Å).

Intermolekulare Addition von Nucleophilen an ( $\eta^2$ -Acyl)metallocene liefert ebenfalls Metallaoxirane. Insbesondere haben sich Metallocenhydride zur Synthese von ( $\eta^2$ -RCHO)MCp<sub>2</sub>-Komplexen bewährt. Dabei resultieren im allgemeinen direkt mehrkernige Metallocen-Komplexe mit verbrückendem Cp<sub>2</sub>M-O-CHR-Bauelement. Ein typisches Beispiel ist die Reaktion von ( $\eta^2$ -Acyl)alkyl- oder -halogenodizirconocen-Komplexen **94** (X = Alkyl oder Cl) mit dem Hydrozirconierungsreagens **60**, die zu den aldehydverbrückten zweikernigen Metallaoxiranen **97** führt. Isoliert werden bei diesen Reaktionen meist Folgeprodukte, entstanden aus

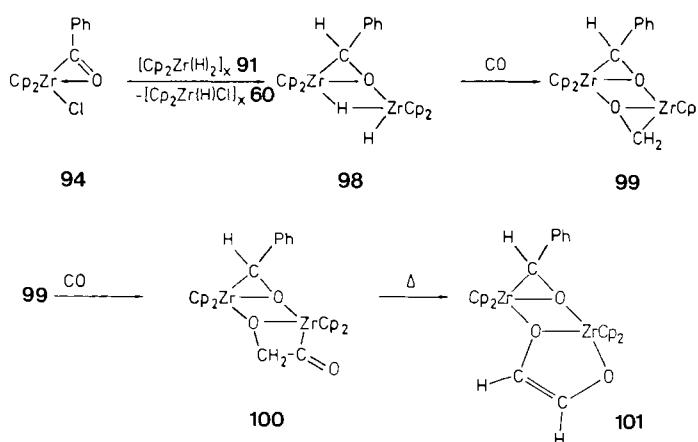
**97** durch Umlagerung (z. B. intramolekulare Alkylenverschiebung, siehe Abschnitt 4.2) und/oder Halogen-/Hydrid-Ligandenaustausch mit **60**<sup>[81]</sup>.



Eine Sonderstellung nimmt die Synthese von Verbindungen mit dem  $\text{Cp}_2\overline{\text{M}-\text{O}-\text{CH}_2}$ -Baustein ein, da von den Metallen der vierten Nebengruppe einkernige Formylkomplexe als Ausgangsmaterialien nicht zur Verfügung stehen. ( $\eta^2$ -HCHO)MCp<sub>2</sub>-Komplexe können aber durch die direkte Carbonylierung einiger (Hydrido)metallocen-Komplexe erhalten werden. Floriani et al. haben schon 1978 gezeigt, daß die Carbonylierung des oligomeren **60** den zweikernigen ( $\mu-\eta^1:\eta^2$ -Formaldehyd)zirconocen-Komplex **97a** (X = Cl, R = H) mit Metallaoxiran-Struktur liefert<sup>[82]</sup>. Ganz ähnlich führt die Carbonylierung des ebenfalls oligomeren **91** zum bereits beschriebenen Cyclotrimer **92**<sup>[77]</sup>.

Der verbrückte ( $\eta^2$ -Benzaldehyd) $Cp_2Zr$ /( $\eta^2$ -Formaldehyd) $Cp_2Zr$ -Komplex **99** entsteht aus ( $\eta^2$ -Benzoyl)zirconocenchlorid **94** durch Hydrozirconierung, Cl/H-Liganden-austausch und Carbonylierung. Der zweikernige ( $\eta^2$ -Benzaldehyd)zirconocen/Dihydrido zirconocen-Komplex **98** wird als Zwischenstufe isoliert<sup>[81]</sup>.

In einigen Fällen zeigt die methylenüberbrückte Zr-O-Einheit eine Carbonylierungsschemie, wie sie ähnlich bei einigen zweikernigen  $\mu$ -Methylen-Komplexen auftritt. So reagiert bei erhöhter Temperatur **99** unter CO-Druck zum Insertionsprodukt **100**. Nachfolgende Thermolyse liefert den zweikernigen Endiolato-Komplex **101**, bei dem letztlich, ausgehend von **98**, zwei Moleküle Kohlenmonoxid über die Zwischenstufe eines Metallaoxirans reduktiv gekuppelt werden.<sup>[81b]</sup>



Auch die Bildung von Endiolato-Komplexen aus Alkylmetall-Verbindungen scheint über Zwischenstufen mit Mettallaoxiran-Charakter (d. h. über ( $\eta^2$ -Keton)metallocene) zu verlaufen. So werden von dem sehr reaktiven Alkylmetallocen 1,1-Bis(cyclopentadienyl)hafnacyclobutan **76** unter Normalbedingungen genau 1.5 Äquivalente CO aufgenommen. Man erhält die Verbindung **102** (Abb. 8), ein 1:1-Addukt aus Mono- und Biscarbonylierungsprodukt, bei der die

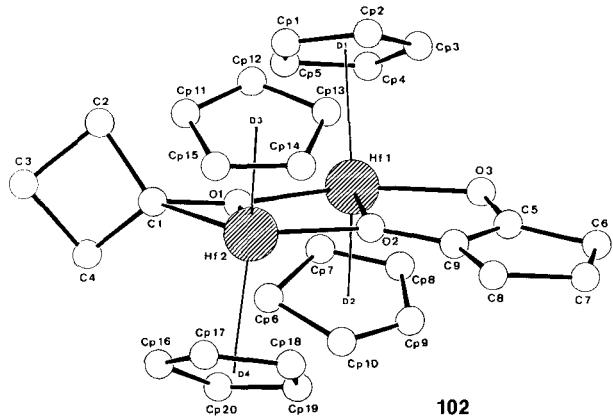
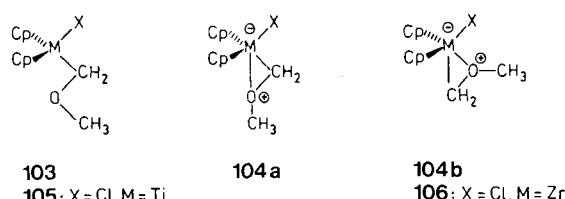


Abb. 8. Struktur des ( $\eta^2$ -Keton)hafnocen/(Endiolato)HfCp<sub>2</sub>-1:1-Adduktes 102 im Kristall.

Komplexbildung mit dem Endiolat das vermutliche Zwischenprodukt, ein ( $\eta^2$ -Keton)hafnocen, vor Weiterreaktion mit Kohlenmonoxid bewahrt hat<sup>[83]</sup>.

#### 4.1.2. $\alpha$ -Metallierte Ether mit Metallaoxiranstruktur

Wie die ( $\eta^2$ -Acyl)métallocen-Komplexe<sup>[84]</sup> weisen  $\alpha$ -Métallocenyl-substituierte Ether vermutlich drei lokale Minima auf der (Cp<sub>2</sub>MX)-CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>-Hyperfläche auf [Orientierung des CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>-Liganden:  $\eta^1$ -O-aussen (103),  $\eta^2$ -O-aussen (104a) und  $\eta^2$ -O-innen (104b)].



Die Reaktion von Titanocendichlorid mit ClMgCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> liefert den  $\eta^1$ -Komplex 105 mit O-aussen-Orientierung. Im Gegensatz dazu reagiert Zirconocendichlorid mit dem gleichen Grignard-Reagens zum  $\eta^2$ -Komplex 106 mit O-innen-Orientierung [ $d(\text{Zr}-\text{C}1) = 2.271(5)$  Å;  $d(\text{Zr}-\text{O}) = 2.204(3)$  Å;  $d(\text{C}1-\text{O}) = 1.414(6)$  Å] (Abb. 9)<sup>[85]</sup>.

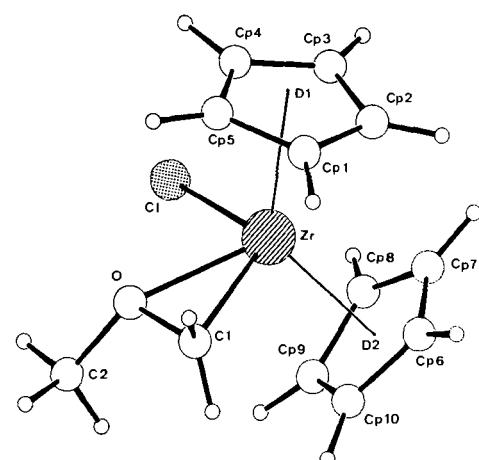
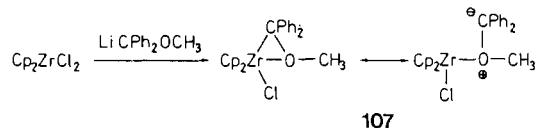


Abb. 9. Struktur von 106 im Kristall.

Den zu 106 analogen Komplex 107 erhält man durch Reaktion von Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> mit lithiiertem Benzhydrylmethylether. In diesem Falle ist die Zr-C-Bindung im Dreiring mit 2.395(6) Å sogar erheblich länger als die Zr-O-Bindung (2.215(4) Å; Beteiligung der Oxonium-Ylid-Grenzstruktur).

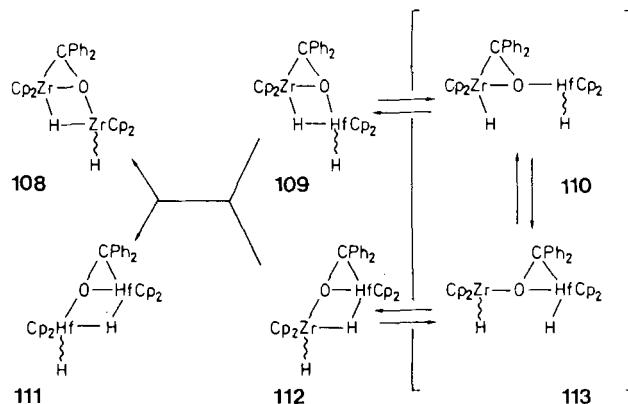
Die Verbindungen des Typs [Cp<sub>2</sub>Zr(X)CRR'OR"] kann man als intern durch Metallaoxiranbildung stabilisierte Oxonium-Ylide auffassen<sup>[86]</sup>. Der zweikernige ( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^2$ -Formaldehyd)zirconocen-Komplex 97a ist ein weiteres Beispiel für diese Substanzklasse.



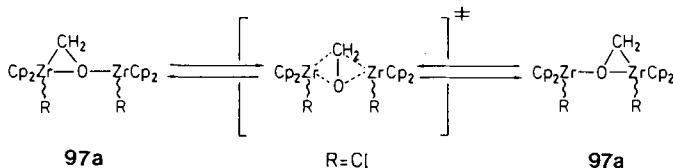
#### 4.2. Dynamisches Verhalten der Metallaoxirane – intramolekulare Alkylidewanderungen

Eine notwendige Voraussetzung für CC-Verknüpfungen von Methylenieinheiten an den heterogenen Fischer-Tropsch-Katalysatoren ist die Mobilität dieser Einheiten auf der Oberfläche. Es ist schwierig, diese wichtige dynamische Eigenschaft an einer einfachen molekularen Organometall-Verbindung zu simulieren. Man benötigt dazu größere Molekülergerüste. Der kleinste mögliche Ausschnitt aus einer Metallocidoberfläche, an der noch eine Wanderung stattfinden kann, ist die M-O-M-Einheit. Durch Liganden abgesättigt und mit einer einzigen M-O-Bindung überbrückenden Alkylideneinheit versehen, ergeben sich daraus ( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^2$ -O=CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)Métallocen-Komplexe wie 96, 97 und 98 (siehe Abschnitt 4.1.1).

Schnelle thermisch induzierte intramolekulare Alkylidewanderungen am M-O-M-Gerüst sind bei Komplexen mit Zr-CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-O-Zr-Fragment die Regel. Beispielsweise setzt sich das dimere ( $\eta^2$ -Benzophenon)zirconocen 96a mit (Cp<sub>2</sub>HfH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> bei Raumtemperatur zur zweikernigen ( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^2$ -O=CPh<sub>2</sub>)-Hydrid-überbrückten Zr/Hf-Verbindung 109 um. Bei 60 °C äquilibriert dieser Komplex mit dem Isomer 112, bei dem formal die Metallatome ihren Platz getauscht haben. Oberhalb 80 °C sind die Metallatome statistisch verteilt (108, 109, 111, 112). Die Umlagerung 109  $\rightleftharpoons$  112 verlangt zunächst die Öffnung der Hydridbrücke (Bildung von 110). In 110 kann nun offenbar eine rasche Wanderung der Diphenylcarben-Einheit am Zr-O-Zr-Gerüst stattfinden. Schließen der Hydridbrücke aus dem Umlagerungsprodukt 113 liefert das Isomer 112<sup>[63f]</sup>.



Die Umlagerung durch Alkylenwanderung erfolgt viel rascher, wenn nicht erst in einer geschwindigkeitsbestimmenden vorgelagerten Reaktion eine Hydrid-Verbrückung der beteiligten Metallzentren aufgehoben werden muß, wie NMR-Spektren des offenkettigen ( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^2$ -Formaldehyd)zirconocen-Komplexes **97a** zeigen. Aus der Äquilibrierung der  $^1\text{H}$ -NMR-Cyclopentadienyl-Resonanzen bei  $-140^\circ\text{C}$  wurde für die Wanderung der  $\text{CH}_2$ -Gruppe entlang der Zr-O-Zr-Einheit in diesem Komplex eine Aktivierungsbarriere von  $\Delta G_{-140^\circ\text{C}}^+ \approx 7 \text{ kcal mol}^{-1}$  abgeschätzt<sup>[87]</sup>.

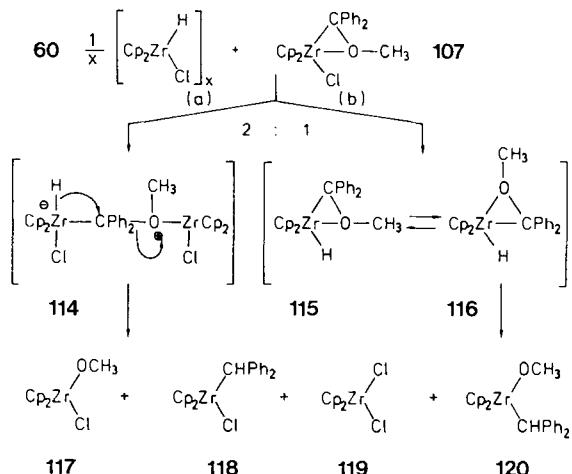


$\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^2$ -Aldehyd-Komplexe dieses Strukturtyps zeigen allgemein eine schnelle Automerisierung (z. B.  $[\text{Cp}_2\text{ZrPh}(\text{CH}_2-\text{O})\text{ZrPhCp}_2]$ :  $\Delta G_{-80^\circ\text{C}}^+ \approx 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{CHMe}-\text{O})\text{ZrClCp}_2]$ :  $\Delta G_{-8^\circ\text{C}}^+ \approx 13 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Experimentelle Untersuchungen zum Mechanismus der Alkylenwanderung bei diesen zweikernigen Metallocen-Komplexen<sup>[81, 87]</sup> deuten auf eine konzertiert verlaufende „dyotrope“ Umlagerung hin<sup>[88]</sup>. Vielleicht haben schnelle dyotrope Umlagerungen bei Molekülverbindungen Modellcharakter für Fragment-Wanderungen an Oberflächen.

#### 4.3. Alkyldentransfer-Reaktionen

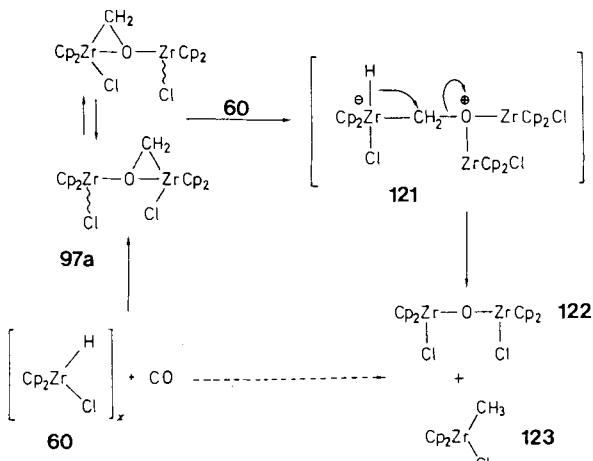
Einige Metallocenkomplexe mit Metallaoxiran-Struktur gehen thermisch induzierte Alkylen-Kupplungen ein. So zersetzt sich **107** schon bei  $40^\circ\text{C}$  unter formaler Abspaltung von Diphenylcarben zu  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{OCH}_3]$  und Tetraphenylethylen. Der methylen-überbrückte Komplex **106** ist thermisch stabiler; er zersetzt sich erst bei ca.  $200^\circ\text{C}$  zu  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{OCH}_3]$  und  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ <sup>[85]</sup>.

Alkylen-Einheiten von Metallaoxiranen können unter Insertion in Metall-H-Bindungen auf Hydrido-Komplexe als Aczeptoren übertragen werden. So reagiert **107** bei  $40^\circ\text{C}$  mit **60** unter  $\text{CPh}_2$ -Übertragung zum Insertionsprodukt Benzhydrylzirconocenchlorid **118** und zu **117** [Weg (a)]. Vermutlich erleichtert die Nucleophilie des Alkylen-Koh-



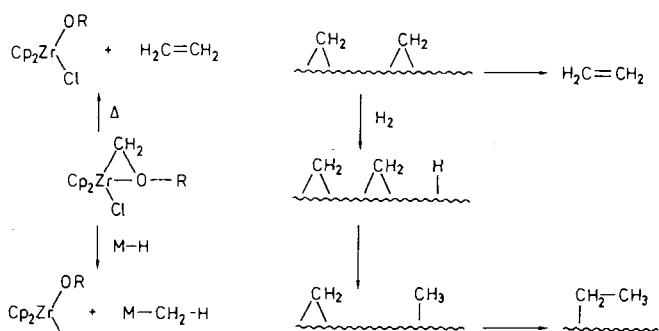
lenstoffatoms von **107** (nach einer Röntgenstrukturanalyse hat diese Verbindung Oxonium-Ylid-Charakter, vgl. Abschnitt 4.1.2) die Bildung des zur Hydridwanderung befähigten Intermediates **114**. Die zusätzlich auftretenden Nebenprodukte **119** und **120** können als Resultat der nach  $\text{Cl}/\text{H}$ -Ligandaustausch möglichen, intramolekularen Variante dieser Alkylen-Insertion aufgefaßt werden [Weg (b)].

Ähnlich leicht reagiert die Methylengruppe des Metalla-oxirans **106** mit  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]_x$  **60** zu Methylzirconocenchlorid **123**. Auch der zweikernige Komplex **97a**, dessen die Zr-O-Einheit überbrückende  $\text{CH}_2$ -Gruppe ja letztlich aus  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  stammt, geht diese Insertionsreaktion ein. Bei  $40^\circ\text{C}$  werden in einer langsamen Umsetzung ausschließlich **123** und das „Metalloxid“ **122** gebildet<sup>[86a]</sup>.



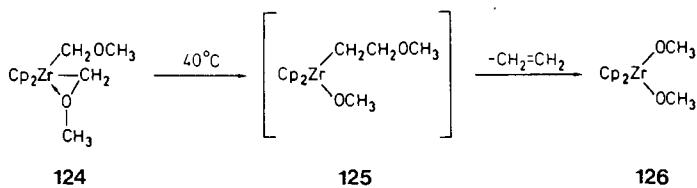
#### 4.4. Haben Reaktionen von Metallaoxiranen des Zirconocens einen Bezug zur Fischer-Tropsch-Chemie?

Was die Bildung der Methylen-Einheiten aus  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  am Fischer-Tropsch-Katalysator betrifft, ist diese Frage zu verneinen. Die oberflächengebundenen  $\text{CH}_2$ -Einheiten entstehen dort vermutlich aus Kohlenmonoxid nach dissoziativer Adsorption über die Hydrierung von Carbidzwischenstufen<sup>[72b]</sup>. Die insbesondere nach den Experimenten von *Pettit et al.* für die Fischer-Tropsch-Katalyse als charakteristisch anzunehmenden Folgereaktionen des oberflächengebundenen Methylen<sup>[73]</sup> finden jedoch Entsprechungen in der Chemie der Metallaoxirane. Zu nennen sind hier besonders die Dimerisierung zum Olefin und die Alkylen-Insertion in M–H-Bindungen. Diese Reaktionen entsprechen zumindest formal zwei wichtigen Reaktionsschritten des Methylen am Katalysator (Schema 2).



Schema 2. Gegenüberstellung von Metallaoxiran-Reaktionen (links) und vermuteten Einzelschritten der  $\text{CH}_2$ -Chemie an Katalysatoroberflächen (rechts).

Zwar bietet die Chemie der Metallaoxirane bisher keine einfachen Beispiele für den eigentlichen CC-verknüpfenden Schritt der Methylen-Insertion in die Metall-Kohlenstoff-Bindung am Katalysator, doch verläuft vermutlich die thermisch induzierte Ethylenabspaltung aus **124** über diese intramolekulare Insertion<sup>[89]</sup>. Der weitere Kettenaufbau durch intermolekulare CH<sub>2</sub>-Insertion wird hier durch rasche β-OCH<sub>3</sub>-Eliminierung unter Freisetzung von Ethylen verhindert.



Ähnlich zusammengesetzte α-metallierte Thioether-Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CR}_2\text{SCR}')_2]$  zersetzen sich vermutlich nach demselben Mechanismus zu  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SR}')_2]$  und  $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ <sup>[90]</sup>.

## 5. Ausblick

Nur wenige moderne Arbeitsrichtungen haben sich über die Jahre so stetig fortentwickelt wie die Chemie der Carbenkomplexe. Wie Beispiele in diesem Aufsatz zeigen, finden sich Strukturmerkmale der „klassischen“ Fischer-Carbenkomplexe zunehmend auch bei anderen Klassen von Organometall-Verbindungen. Daher ist zu erwarten, daß viele Reaktionen der klassischen Carbenkomplexe auch von diesen verwandten Verbindungen eingegangen werden. Nachdem sich Carbenübergangsmetall-Komplexe in der organischen Synthese auf vielfältige Weise etabliert haben, können sie nun dabei helfen, Grenzgebiete zwischen homogener und heterogener Katalyse experimentellen Untersuchungen zugänglich zu machen. Einen von vielen möglichen Ansatzpunkten dazu bieten die hier vorgestellten mechanistisch orientierten Untersuchungen zur Chemie von Metallaoxiranen.

Die beschriebenen eigenen Arbeiten wurden von einer Gruppe talentierter Mitarbeiter durchgeführt, deren Namen im Literaturverzeichnis genannt sind. Ihnen gilt mein besonderer Dank für eine engagierte Zusammenarbeit, die viel Freude gemacht hat. Ein Teil der Ergebnisse wurde während eines Aufenthaltes als Gast am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr erzielt. Für die großzügige Unterstützung danke ich Herrn Professor Dr. G. Wilke. Den Leitern und Mitarbeitern der Arbeitsgruppen des Institutes gilt mein herzlicher Dank für viele Diskussionen, Hilfe und Zusammenarbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, der Fritz-Thyssen-Stiftung, der Stiftung Volkswagenwerk und der Alfred-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung danke ich für die Förderung meiner Arbeiten.

Eingegangen am 16. Februar,  
veränderte Fassung am 22. Juni 1988 [A 712]

- [1] E. O. Fischer, A. Maasböhl, *Angew. Chem.* **76** (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 580; *Chem. Ber.* **100** (1967) 2445; *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 1.
- [2] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 6796; R. R. Schrock, J. D. Fellmann, *ibid.* **100** (1978) 3359.
- [3] T. J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.* **16** (1977) 283; N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, *ibid.* **17** (1979) 449; H. W. Turner, R. R. Schrock, J. D. Fellmann, S. J. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4942; K. J. Ivin: *Olefin-Metathesis*, Academic Press, London 1983; R. H. Grubbs in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 499.
- [4] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 98; T. Kauffmann, R. Abeln, S. Welke, D. Wingbermühle, *Angew. Chem.* **98** (1986) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 909.
- [5] C. P. Casey in H. Alper (Hrsg.): *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 1, Academic Press, New York 1976, 190; F. J. Brown, *Prog. Inorg. Chem.* **27** (1980) 1; K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 587; W. D. Wulff, P.-C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 434, 1132; C. P. Casey, N. L. Hornung, W. P. Kosar, *ibid.* **109** (1987) 4908; M. Brookhart, W. B. Studabaker, *Chem. Rev.* **87** (1987) 411; R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1287; A. Parlier, H. Rudler, N. Platzer, M. Fontanille, A. Soum, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1041.
- [6] K. S. Chan, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5229; Y.-C. Xu, W. D. Wulff, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 3263.
- [7] C. N. Wilker, R. Hoffmann, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* **7** (1983) 535; *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 632; J. Ushio, H. Nakatsuji, T. Yonezawa, *ibid.* **106** (1984) 5892; E. A. Carter, W. A. Goddard III, *ibid.* **108** (1986) 4746.
- [8] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1729.
- [9] J. L. Petersen, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2248; *ibid.* **97** (1975) 6416, 6422; J. L. Petersen, D. L. Lichtenberger, R. F. Fenske, L. F. Dahl, *ibid.* **97** (1975) 6433; H. H. Brintzinger, L. S. Bartell, *ibid.* **92** (1970) 1105; H. H. Brintzinger, L. L. Lohr, Jr., K. L. Tang Wong, *ibid.* **97** (1975) 5146; J. H. Osborne, A. L. Rheingold, W. C. Troglar, *ibid.* **107** (1985) 7945; L. Zhu, N. M. Kostic, *J. Organomet. Chem.* **335** (1987) 395.
- [10] Zusammenfassung: U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiss, K. H. Dötz, F. R. Kreissl: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [11] E. O. Fischer, S. Fontana, *J. Organomet. Chem.* **40** (1972) 159; H. G. Raubenheimer, E. O. Fischer, *ibid.* **91** (1975) C23; siehe auch C. P. Casey, R. E. Palermo, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 549.
- [12] C. M. Jensen, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5926; E. O. Fischer, V. Kiener, D. S. P. Bunbury, E. Frank, P. F. Lindley, O. S. Mills, *Chem. Commun.* **1968**, 1378; W. Wong, K. W. Chiu, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc.* **1983**, 1557; A. W. Parkinson, E. O. Fischer, G. Huttner, D. Regler, *Angew. Chem.* **82** (1970) 635; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 633.
- [13] a) W. Petz, *J. Organomet. Chem.* **72** (1974) 369; J. Pebler, W. Petz, *Z. Naturforsch.* **B29** (1974) 658; b) R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2650; c) P. T. Barger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **3** (1984) 278; *J. Organomet. Chem.* **201** (1980) C39; G. S. Ferguson, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 8293; d) P. T. Wolczanski, R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *ibid.* **101** (1979) 218; e) P. T. Barger, B. D. Santarsiero, J. Armantrot, J. E. Bercaw, *ibid.* **106** (1984) 5178.
- [14] M. F. Lappert, A. J. Oliver, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 65; M. F. Lappert, P. L. Pyl, *ibid.* **1977**, 2172.
- [15] a) A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 348; M. J. Doyle, M. F. Lappert, P. L. Pyl, P. Terreros, *ibid.* **1984**, 2355, zit. Lit.; b) M. F. Lappert, A. J. Oliver, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 274; c) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 65; d) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, A. J. Oliver, *ibid.* **1974**, 68.
- [16] A. Stockis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2952; neuere Arbeiten: E. Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tour, J. A. Miller, *ibid.* **107** (1985) 2568; G. Erker, U. Dorf, A. L. Rheingold, *Organometallics* **7** (1988) 138; S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2544; W. A. Nugent, D. L. Thorn, R. L. Harlow, *ibid.* **109** (1987) 2788, zit. Lit.
- [17] a) S. A. Cohen, P. R. Auburn, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1136; b) H. Lehmkuhl, R. Schwickardi, *J. Organomet. Chem.* **303** (1986) C43.
- [18] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6344.
- [19] a) G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3300; G. Erker, K. Engel, C. Krüger, A.-P. Chiang, *ibid.* **115** (1982) 3311; U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Organometallics* **2** (1983) 462; G. Erker, K. Engel, C. Krüger, G. Müller, *ibid.* **3** (1984) 128; C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf, K. Engel, *ibid.* **4** (1985) 215; G. Erker, K. Engel, U. Korek, P. Czisch, H. Berke, P. Caubere, P. Vanderesse, *ibid.* **4** (1985) 1531; G. Erker, T. Mühlenernd, R. Benn, A. Rufińska, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **97** (1985) 336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 321; G. Erker, T. Mühlenernd, A. Rufińska, R. Benn, *Chem. Ber.* **120** (1987) 507; b) H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* **1** (1982) 388; Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, K. Mashima, K. Nagasuna, H. Yasuda, A. Nakamura, *J. Chem.*

- Soc. Chem. Commun.* 1982, 191; c) R. Bechthaus, K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* 268 (1987) C7; d) R. Benn, G. Schroth, *ibid.* 228 (1982) 71.
- [20] Zusammenfassungen: a) G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 1; b) H. Yasuda, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 120; H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* 99 (1987) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 723.
- [21] a) G. Erker, K. Engel, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* 95 (1983) 506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 494; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 675; G. Erker, U. Dorf, *Angew. Chem.* 95 (1983) 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 777; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1066; b) H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, A. Nakamura, *Chem. Lett.* 1981, 671; M. Akita, H. Yasuda, A. Nakamura, *ibid.* 1983, 217.
- [22] G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.-D. Reinhardt, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7649.
- [23] G. Erker, R. Lecht, *J. Organomet. Chem.* 311 (1986) 45.
- [24] a) E. O. Fischer, F. R. Kreißl, E. Winkler, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* 105 (1972) 588; b) M. F. Semmelhack, R. Tamura, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4099, zit. Lit.; E. O. Fischer, H. J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller, E. Winkler, *Chem. Ber.* 105 (1972) 162.
- [25] Vgl. [24a]; D. J. Dahrensbourg, M. Y. Dahrensbourg, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1691; F. Carre, G. Cerveau, E. Colomer, R. J. P. Corriu, J. C. Young, *J. Organomet. Chem.* 179 (1979) 215; *ibid.* 205 (1981) 31; Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Bill. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 3691.
- [26] H. Werner, W. Paul, R. Feser, R. Zolk, P. Thometzek, *Chem. Ber.* 118 (1985) 261; D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5870; H. C. Clark, K. J. Reimer, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2133; P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 760; P. R. Branson, R. A. Cable, M. Green, M. K. Lloyd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 364; P. Hong, N. Nishii, K. Sonogashira, N. Hagihara, *ibid.* 1972, 993.
- [27] G. Erker, R. Lecht, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1763.
- [28] a) G. Erker, R. Lecht, J. L. Petersen, H. Bönnemann, *Organometallics* 6 (1987) 1962; b) G. Erker, R. Lecht, C. Krüger, Y.-H. Tsay, H. Bönnemann, *J. Organomet. Chem.* 326 (1987) C75.
- [29] a) R. Lecht, *Dissertation*, Universität Würzburg 1987; b) J. L. Simunic, A. R. Pinhas, *Organometallics* 6 (1987) 1358; c) U. Dorf, *Dissertation*, Universität Bochum 1985.
- [30] J. Martin, C. Moise, J. Tirouflet, *C. R. Séances Acad. Sci. Ser. 2*, 292 (1981) 1143.
- [31] G. Erker, R. Lecht, R. Schlund, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* 99 (1987) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 666.
- [32] Röntgenstrukturanalyse: E. Herdtweck, unveröffentlicht.
- [33] Vgl. M. F. Lappert, C. R. C. Milne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 925.
- [34] G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Rufińska, *Organometallics* 5 (1986) 402.
- [35] K. Mashima, K. Jyodoi, A. Ohyoshi, H. Takaya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1145; *Organometallics* 6 (1987) 885.
- [36] a) K. Kropp, G. Erker, *Organometallics* 1 (1982) 1246; b) G. Erker, K. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3659; *J. Organomet. Chem.* 194 (1980) 45; c) S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7411.
- [37] G. Erker, U. Dorf, R. Mynott, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 584.
- [38] G. Erker in A. de Meijere, H. tom Dieck (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1987, S. 143; *Polyhedron* 7 (1988) 2451.
- [39] P. M. Fritz, M. Steinmann, W. Beck, *Chem. Ber.* 120 (1987) 253, zit. Lit.
- [40] C. G. Kreiter, V. Formacek, *Angew. Chem.* 84 (1972) 155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 141; E. O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F. R. Kreißl, G. Huttner, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3467.
- [41] M. J. Doyle, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 679.
- [42] M. Cowie, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 552; K. Itoh, I. Matsuda, F. Ueda, Y. Ishii, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2118; M. J. Doyle, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, J. McMeeking, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1494; A. W. Coleman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. K. Maskell, H. J. Müller, *J. Organomet. Chem.* 296 (1985) 173; C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, J. Silvestre, R. Hoffmann, *Organometallics* 5 (1986) 1733; P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, A. J. Oliver, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 68; B. Cetinkaya, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, K. Turner, *ibid.* 1974, 1591.
- [43] D. W. Macomber, R. D. Rogers, *Organometallics* 4 (1985) 1485; A. W. Coleman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. K. Maskell, H. J. Müller, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) C9.
- [44] a) M. Appel, W. Sacher, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 333 (1987) 237; *ibid.* 322 (1987) 351; M. Appel, W. Beck, *ibid.* 319 (1987) C1; b) S. F. Pedersen, J. C. Dewan, R. R. Eckman, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1279; M. T. Reetz, M. Hüllmann, T. Seitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 477; H. Hartmann, A. F. Abdel Hady, K. Sartor, J. Weetman, G. Helmchen, *ibid.* 99 (1987) 1188 bzw. 26 (1987) 1143; T. Poll, J. O. Metter, G. Helmchen, *ibid.* 97 (1985) 116 bzw. 24 (1985) 112; c) T. R. Kelly, A. Whiting, N. S. Chandrasekaran, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3510; S. Danishefsky, J. F. Kerwin, Jr., S. Kobayashi, *ibid.* 104 (1982) 358.
- [45] G. Erker, M. T. Ashby, M. Aulbach, unveröffentlicht; vgl. B. P. Susz, P. Chalandon, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1332.
- [46] G. Erker, U. Dorf, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Organometallics* 6 (1987) 680.
- [47] G. Erker, F. Sošna, unveröffentlicht.
- [48] T. J. Burkhardt, C. P. Casey, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6543.
- [49] G. Erker, P. Czisch, unveröffentlicht; vgl. Y. Yamamoto, K. Maruyama, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4607; D. A. Evans, L. R. McGee, *ibid.* 21 (1980) 3975; M. T. Reetz, R. Peter, *ibid.* 22 (1981) 4691.
- [50] D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston: *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*, Wiley, New York 1986; P. C. Wailes, R. S. P. Coutts, H. Weigold: *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium*, Academic Press, New York 1974.
- [51] R. J. Goddard, R. Hoffmann, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7667; A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *ibid.* 104 (1982) 297; M. M. Francl, W. J. Pietro, R. F. Hout, Jr., W. J. Hehre, *Organometallics* 2 (1983) 281, 815; M. M. Francl, W. J. Hehre, *ibid.* 2 (1983) 457; T. E. Taylor, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1576; D. S. Marynick, C. M. Kirkpatrick, *ibid.* 107 (1985) 1993; A. R. Gregory, E. A. Mintz, *ibid.* 107 (1985) 2179.
- [52] J. Schwartz, K. I. Gell, *J. Organomet. Chem.* 184 (1980) C1.
- [53] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3611; E. V. Ansyn, R. H. Grubbs, *ibid.* 109 (1987) 4880; S. M. Clift, J. Schwartz, *ibid.* 106 (1984) 8300; F. M. Hartner, Jr., S. M. Clift, J. Schwartz, T. H. Tulip, *Organometallics* 6 (1987) 1346.
- [54] K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. F. Cannizzo, L. E. Clawson, S. Ho, J. D. Meinhardt, J. R. Stille, D. Strauss, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1733; S. H. Pine, R. Zahler, D. A. Evans, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3270; S. H. Pine, R. J. Pettit, G. Geib, S. G. Cruz, C. H. Gallego, T. Tijerina, R. D. Pine, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 1212; W. A. Kinney, M. J. Coghlan, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7352; T. Okazoe, K. Takai, K. Oshima, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4410; siehe auch G. M. Smith, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1854.
- [55] F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 990.
- [56] a) M. Kilner, *Adv. Organomet. Chem.* 10 (1972) 162; b) ausgewählte Beispiele: R. E. Cramer, K. Panchanatheswaran, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1853; M. Green, R. J. Mercer, C. E. Morton, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 422; J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* 5 (1986) 443; I. A. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 377; M. Bochmann, L. M. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1610; H. Werner, W. Knaup, M. Dziallas, *Angew. Chem.* 99 (1987) 277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 248; R. F. Jordan, C. S. Baigur, W. E. Dasher, A. L. Rheingold, *Organometallics* 6 (1987) 1041; E. J. Roskamp, S. F. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3152; D. S. Richeson, J. F. Mitchell, K. H. Theopold, *ibid.* 109 (1987) 5868.
- [57] a) P. Etievant, G. Tainturier, G. Gaucher, *C. R. Séances Acad. Sci. Ser. C* 283 (1976) 233; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1978, 292; b) G. Erker, W. Frömling, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* 96 (1984) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 68; W. Frömling, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) 343.
- [58] a) K. Farmery, M. Kilner, *J. Organomet. Chem.* 16 (1969) P51; H. R. Keable, M. Kilner, *Chem. Commun.* 1971, 349; W. Clegg, R. Snaith, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1309; b) M. R. Collier, M. F. Lappert, J. McMeeking, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7 (1971) 689.
- [59] G. Erker, W. Frömling, C. Krüger, E. Raabe, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2400.
- [60] W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* 48 (1983) 1.
- [61] J. C. Baldwin, N. L. Keder, C. E. Strouse, W. C. Kaska, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1289.
- [62] H. Schmidbaur, W. Scharf, H.-J. Füller, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 858; W. Scharf, D. Neugebauer, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 90 (1978) 628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 601; K. I. Gell, J. Schwartz, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3207; G. W. Rice, G. B. Ansell, M. A. Modrick, S. Zentz, *Organometallics* 2 (1983) 154; H. Schmidbaur, R. Pichl, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 352; H. Schmidbaur, R. Pichl, G. Müller, *ibid.* B41 (1986) 395; *Angew. Chem.* 98 (1986) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 574; *Chem. Ber.* 120 (1987) 39.
- [63] a) G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1177; b) G. Erker, P. Czisch, C. Krüger, J. M. Wallis, *Organometallics* 4 (1985) 2059; c) G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *ibid.* 4 (1985) 1310; d) G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* 334 (1987) 91; e) H. J. R. de Boer, O. S. Akerman, F. Bickelhaupt, G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, J. M. Wallis, C. Krüger, *Angew. Chem.* 98 (1986) 641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 639; f) G. Erker, U. Dorf, P. Czisch, J. L. Petersen, *Organometallics* 5 (1986) 668; g) G. Erker, U. Korek, J. L. Petersen, *J. Organomet. Chem.* 355 (1988) 121.
- [64] Vgl. W. R. Tikkkanen, J. L. Petersen, *Organometallics* 3 (1984) 1651.
- [65] Vgl. R. Neidlein, A. Rufińska, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* 98 (1986) 643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 640; C. Krüger, K. Laakmann, G. Schröth, H. Schwager, G. Wilke, *Chem. Ber.* 120 (1987) 471; A. R. Bulls, W. P. Schaefer, M. Serfas, J. E. Bercaw, *Organometallics* 6 (1987) 1219.

- [66] W. Frömberg, *Dissertation*, Universität Bochum 1986; Röntgenstrukturanalyse: C. Krüger, E. Raabe, W. Frömberg, unveröffentlicht.
- [67] J. H. Teuben, H. J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* 17 (1969) 87; D. G. Sekutowski, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1376.
- [68] G. Erker, W. Frömberg, R. Mynott, B. Gabor, C. Krüger, *Angew. Chem.* 98 (1986) 456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 463; G. Erker, *Jahrb. Akad. Wiss. Göttingen* 1985, 19.
- [69] J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. L. Wyada, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4115; W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* 2 (1983) 709; B. Schubert, E. Weiss, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3212; N. A. Bell, I. W. Nowell, G. E. Coates, H. M. M. Shearer, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) 179; P. N. V. P. Kumar, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 125.
- [70] G. Erker, K. Kropp, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* 2 (1983) 1555.
- [71] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst. Chem.* 7 (1926) 97; *Chem. Ber.* 59 (1926) 830.
- [72] a) J. Kummer, P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 5177; H. Pichler, H. Schultz, *Chem. Ing. Tech.* 42 (1970) 1160; b) H. H. Storch, N. Goulobic, R. B. Anderson: *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, Wiley, New York 1951; R. Eisenberg, D. E. Hendriksen, *Adv. Catal.* 28 (1979) 79; E. L. Mutterties, J. Stein, *Chem. Rev.* 79 (1979) 479; W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117; C. K. Roser-DePoorter, *Chem. Rev.* 81 (1981) 447; C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 61; G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* 88 (1976) 144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 136; J. Falbe (Hrsg.): *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer, Berlin 1980; E. L. Kugler, F. W. Steffgen (Hrsg.): *Hydrocarbon Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen* (*Adv. Chem. Ser.* 178 (1979)).
- [73] R. C. Brady III, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6181; *ibid.* 103 (1981) 1287.
- [74] C. E. Sumner, Jr., P. E. Riley, R. E. Davis, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1754; W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 159; *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 319; K. H. Theopold, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 464; M. Cooke, N. J. Forrow, S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2435; J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* 83 (1983) 135; P. M. George, N. R. Avery, W. H. Weinberg, F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1393; J. E. Hahn, *Prog. Inorg. Chem.* 31 (1984) 205; H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, J. Schmid, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1546; I. M. Saez, N. J. Meanwell, A. Nutton, K. Isobe, A. Vázquez de Miguel, D. W. Bruce, S. Okeya, D. G. Andrews, P. R. Ashton, I. R. Johnstone, P. M. Maillis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 1565.
- [75] G.-W. Wang, H. Hattori, H. Itoh, K. Tanabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1256; D. R. Fahey, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 136; S.-S. Sung, R. Hoffmann, *ibid.* 107 (1985) 578; K. Maruya, A. Inaba, T. Maehashi, K. Domen, T. Onishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 487; M. H. Chisholm, *J. Organomet. Chem.* 334 (1987) 77; I. M. Saez, P. M. Maillis, *ibid.* 334 (1987) C14; vgl. J. C. Hayes, G. D. N. Pearson, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4648; R. Köster, M. Yalpani, *Angew. Chem.* 97 (1985) 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 572; H. Werner, H. Kletzin, A. Höhn, W. Paul, W. Knaup, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* 306 (1986) 227; R. McCrindle, G. J. Arsenault, R. Farwaha, M. J. Hampden-Smith, A. J. McAlees, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 943; P. M. Loggenberg, L. Carlton, R. G. Copperthwaite, G. J. Hutchings, *ibid.* 1987, 541.
- [76] S. Couturier, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* 157 (1978) C61; J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6733.
- [77] K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3353.
- [78] a) R. M. Waymouth, B. D. Santarsiero, R. J. Coots, M. J. Bronikowski, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1427; b) G. S. Bristow, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 162.
- [79] F. Rosenfeldt, G. Erker, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1637; G. Erker, F. Rosenfeldt, *J. Organomet. Chem.* 224 (1982) 29; *Tetrahedron* 38 (1982) 1285.
- [80] H. Takaya, M. Yamakawa, K. Mashima, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1283; S. Stella, C. Floriani, *ibid.* 1986, 1053; B. M. Martin, S. A. Matchett, J. R. Norton, O. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7952.
- [81] a) G. Erker, K. Kropp, C. Krüger, A.-P. Chiang, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2447; b) G. Erker, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 103; P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *ibid.* 13 (1980) 121.
- [82] G. Fachinetti, C. Floriani, A. Roselli, S. Pucci, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 269; Röntgenstrukturanalyse: S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1690.
- [83] a) J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2716; F. Rosenfeldt, *Dissertation*, Universität Bochum 1981; P. Hofmann, M. Frede, P. Stauffert, W. Lasser, U. Thewalt, *Angew. Chem.* 97 (1985) 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 712; siehe auch C. D. Wood, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5422; b) G. Erker, P. Czisch, R. Schlund, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* 98 (1986) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 364; c) J. D. Meinhart, B. D. Santarsiero, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3318.
- [84] P. Hofmann, P. Stauffert, K. Tatsumi, A. Nakamura, R. Hoffmann, *Organometallics* 4 (1985) 404; *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4440.
- [85] a) G. Erker, C. Krüger, R. Schlund, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 1009; G. Erker, R. Schlund, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 338 (1988) C4; b) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1403.
- [86] a) G. Erker, U. Dorf, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2251; b) G. Erker, F. Rosenfeldt, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1379.
- [87] a) G. Erker, K. Kropp, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2437; b) K. I. Gell, G. M. Williams, J. Schwartz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 550.
- [88] Zusammenfassung: M. T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.* 16 (1977) 33.
- [89] G. Erker, R. Schlund, unveröffentlicht.
- [90] A. S. Ward, E. A. Mintz, M. R. Ayers, *Organometallics* 5 (1986) 1585; A. S. Ward, E. A. Mintz, M. P. Kramer, *ibid.* 7 (1988) 8.