

Abb. 2) und Schwingungsamplituden (ohne Entferungen zu nicht direkt gebundenen Wasserstoffatomen) wurden bestimmt: C-H 109 und 7.9(3), C-N 146 und 4.9 (nicht verfeinert), C-C 154 und 5.9(3), N-C1 249, C1-C2 250, C-C' 252 und jeweils 8.2(2), C-C1' 305, C-C2' 312 und jeweils 12.1(11), C1-C1' 346, C-C1' 349 und jeweils 12.2(11), C-C2' 370 und 9.5(19), C2-C2' 396 und 16.9(38), C2-C1' 441, C1-C2' 452 und jeweils 10.6(25).

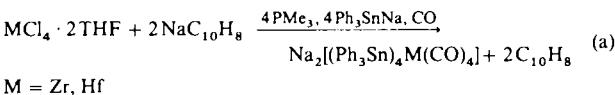
[10] a) H. Bock, I. Göbel, unveröffentlicht. In 1-Azabicyclo[3.3.3]undecan-hydrochlorid beträgt der C-N-C-Winkel noch 116° (A. H.-J. Wang, R. J. Missavage, S. R. Byrn, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7100). b) Die Protonenaffinitäten für Tri(*n*-propyl)amin und 1-Azabicyclo[3.3.3]undecan unterscheiden sich mit 988 und 977 kJ mol^{-1} nur geringfügig [3 g]. c) Eine Einkristall-Strukturbestimmung für Tetrakis(dimethylaminomethan) bei -30°C (H. Bock, H. Borrman, K. Ruppert, A. Simon, unveröffentlicht) ergibt ebenfalls weitgehend eingeebnete NC_3 -Pyramiden.

Achtfach koordinierte Metallcarbonyle mit ausschließlich einzähnigen Liganden: Synthese und Struktur von [$n\text{Pr}_4\text{N}$]₂[(Ph_3Sn)₄M(CO)₄], M = Zr, Hf**

Von John E. Ellis*, Kai-Ming Chi, Anthony-J. DiMaio, Scott R. Frerichs, Jason R. Stenzel, Arnold L. Rheingold und Brian S. Haggerty

Bis zu der vor kurzem erfolgten Synthese der Hexacarbonylmetallate(2-) von Zirconium^[1, 2] und Hafnium^[1] war nur bekannt, daß die η^5 - und η^6 -gebundenen Liganden C_5H_5 , C_5Me_5 ^[3, 4] bzw. 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol^[5] sowie die zwei- und dreizähnigen Phosphanliganden 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan^[6] bzw. 1,1,1-Tris(dimethylphosphinomethyl)ethan^[7] Carbonylverbindungen dieser Elemente stabilisieren. Wir berichten nun über eine neue Klasse von Zr- und Hf-Carbonylverbindungen, die nur durch Triphenylstannyl-Liganden stabilisiert werden. Diese Komplexe enthalten formal zweiwertiges Zirconium oder Hafnium und sind Dianionen der Zusammensetzung $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_4\text{M}(\text{CO})_4]^{2-}$ (M = Zr: 1, M = Hf: 2). Es sind die ersten achtfach koordinierten Metalcarbonyle, die nur einzähnige Liganden enthalten.

Ihre Synthese ist schematisch in Gleichung (a) zusammengefaßt (C_{10}H_8 = Naphthalin; weitere Einzelheiten: siehe *Experimentelles*).



Trimethylphosphan muß bei diesen Reduktionen zugesetzt werden, sonst schlägt der Carbonylierungsschritt fehl. Allerdings ist die genaue Rolle des Phosphans noch nicht geklärt. Cloke und Green hatten jedoch bereits gezeigt, daß PMe_3 entscheidend für die Synthese und Stabilisierung der ersten Bis(aren)-Komplexe von Zr^0 und Hf^0 ^[8] war. Bei Versuchen, $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_4\text{Ti}(\text{CO})_4]^{2-}$ nach Gleichung (a) herzustellen, entstanden statt dessen Ph_6Sn_2 und die bekannte Ti^0 -Verbindung $\text{Na}_2[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ti}(\text{CO})_5]$ ^[9]. Der Kationen-

austausch mit Et_4NBr und $n\text{Pr}_4\text{NCl}$ ergab gut kristallisierte Salze. Die IR-Spektren der Tetraalkylammoniumsalze (CH_3CN -Lösung oder Mineralöl-Verreibung) zeigen in der $\nu(\text{CO})$ -Region nur eine starke Bande bei ungefähr 1880 cm^{-1} ^[10]. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren der Anionen waren unabhängig vom Gegenion und in Übereinstimmung mit der erwarteten Zusammensetzung^[11]. Die entsprechenden ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren der zu 99 % mit ^{13}CO angereicherten Verbindungen zeigten, daß fluktuiierende Tetrastannyl-tetracarbonyl-Systeme^[12] vorliegen. Unabhängig davon zeigt auch das ^{119}Sn -NMR-Spektrum von nicht ^{13}CO -angereichertem 2, daß in Lösung vier äquivalente Zinnatome vorhanden sind: Nach einer Pulsdauer von ca. 12 h (50°C) wird ein 1:10:1-Triplett mit $J(^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 1100 \pm 50\text{ Hz}$ gefunden^[13].

Die zentrale Metall-Liganden-Einheit von 1 (d. h. die Einheit ZrSn_4C_4) kann als ein Dodecaeder mit D_{2d} -Symmetrie beschrieben werden (Abb. 1), das aus zwei einander durch-

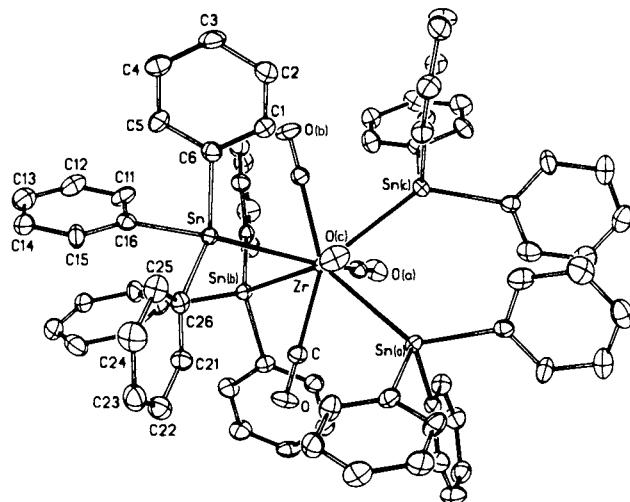


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. Wichtige Bindungslängen und -winkel siehe Tabelle 1.

dringenden Tetraedern aus Carbonyl- und Triphenylstannylgruppen^[14] aufgebaut ist. Die Ph_3Sn -Einheiten bilden ein gestrecktes Tetraeder (A-Positionen), während das "Carbonyl-Tetraeder" beträchtlich gestaucht ist (B-Positionen), um die Abstoßungskräfte zwischen den Liganden zu minimieren^[15]. Das Stereobild des isostrukturellen Hafnium-Komplexes 2 (Abb. 2) betont die relativ hohe Symmetrie dieser dodecaedrischen Verbindung. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 1 und 2 sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und scheinen keine Besonderheiten aufzuweisen. Kationen und Anionen sind im Kristallgitter deutlich voneinander getrennt. Wie aufgrund von Untersuchungen an isostrukturel-

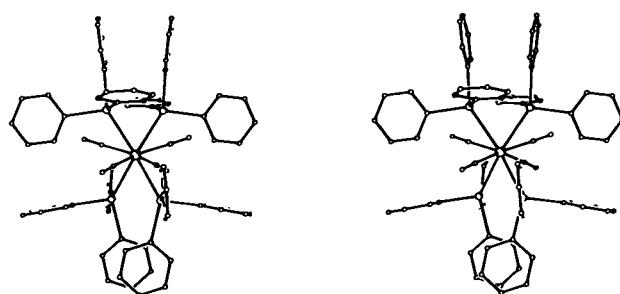


Abb. 2. Stereobild von 2 entlang der $S_4(4)$ -Achse.

[*] Prof. Dr. J. E. Ellis, K.-M. Chi, A.-J. DiMaio, S. R. Frerichs, J. R. Stenzel
Department of Chemistry, University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)

Prof. Dr. A. L. Rheingold^[14], B. S. Haggerty
Department of Chemistry, University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)

[†] Röntgenstrukturanalysen

[**] Hochreduzierte Organometallverbindungen, 29. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society gefördert. – 28. Mitteilung: [1].

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in 1 und 2.

	Zr(1)	Hf(2)
Bindungslängen		
M – C	2.232(5)	2.162(12)
M – Sn	3.086(1)	3.063(1)
C – O	1.155(6)	1.189(16)
Sn – C(<i>ipso</i>) (Durchschnitt)	2.22(2)	2.22(1)
Bindungswinkel		
M – C – O	177.9(4)	176.8(4)
Sn – M – Sn(a)	125.7(1)	125.6(1)
Sn – M – Sn(b)	80.3(1)	80.5(1)
C – M – C(a)	93.6(1)	94.0(2)
C – M – C(b)	151.1(3)	149.2(6)
C – M – Sn	89.4(1)	88.1(3)
C – M – Sn(a)	66.0(1)	66.6(3)
C – M – Sn(b)	68.2(1)	68.2(3)
C – M – Sn(c)	142.0(1)	143.3(3)

len Zr- und Hf-Komplexen^[16] zu erwarten war, sind die Bindungen von Kohlenstoff und Zinn zum Hafnium etwas kürzer als die entsprechenden Bindungen zum Zirconium. In $[(\eta\text{-Toluol})_2\text{Hf}(\text{SnMe}_3)_2]$ ^[17], der einzigen bisher strukturell charakterisierten Verbindung mit Bindungen eines schweren Metalls der Gruppe 4 zu Zinn, sind die Hf-Sn-Bindungen mit 2.953(1) Å wesentlich kürzer als in 2, vielleicht weil im Bis(aren)-Komplex die Umgebung des Hafniums sterisch weniger belastet ist. Die M-C-Bindungen sind in 1 und 2 etwas länger als in $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}(\text{CO})_2]$ (Zr-C = 2.145(9), Hf-C = 2.14(2) Å)^[18], entsprechen jedoch den Bindungslängen, die wir kürzlich im oktaedrischen $[\text{M}(\text{CO})_6]^{2-}$ (Zr-C = 2.210(4), Hf-C = 2.178(3) Å)^[11] fanden. Die Metall-Carbonyl-Einheiten sind *nahezu linear*. Die Bindungswinkel Sn-M-Sn(b) und C-M-C(b) für 1 und 2 betragen im Schnitt 80.4(2) bzw. 150(1)°, was Dodecaeder-Formparameter von 40.2° für $\theta_{\text{A}}(\text{Sn})$ und 75° für $\theta_{\text{B}}(\text{C})$ ^[15] ergibt. Diese Werte sind typisch für Dodecaeder-Geometrien^[19]. Ob es möglich ist, analoge Carbonylverbindungen der Metalle der Gruppe 3 herzustellen und zu isolieren, wird im Augenblick untersucht.

Experimentelles

Zur Synthese von 2 wurde bei einem üblichen Ansatz eine kalte (–60 °C) Lösung von $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ (1.30 g, 8.6 mmol) in 80 mL DME (1,2-Dimethoxyethan) unter Argon mit einer Kanüle zu einer mechanisch gerührten Suspension von $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ (2.0 g, 4.3 mmol) und PMe_3 (1.8 mL, 18 mmol) in 70 mL DME bei –60 °C gegeben. Zu der entstandenen rotbraunen Lösung gab man eine kalte (–60 °C) Lösung von NaSnPh_3 (6.42 g, 17.2 mmol) in 100 mL DME, wobei die Farbe spontan nach dunkelgrün umschlug. Argon wurde durch CO (1 atm) ersetzt, das Reaktionsgemisch 12 h unter CO gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Aus der entstandenen dunkelroten Lösung erhielt man nach Filtration und Kationenaustausch mit Et_4NBr nach Zugabe von Ethanol im Überschuß einen roten Feststoff. Umkristallisation des Produktes aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Toluol}$ ergab dunkelrote Kristalle des Et_4N^+ -Salzes von 2 (5.1 g, 61%, befriedigende C,H,Sn-Analyse). Ähnliche Ausbeuten (50–60%) wurden für die $n\text{Pr}_4\text{N}^+$ -Salze erhalten (korrekte C,H-Analyse). Die gleiche Vorgehensweise ergab im Falle von 1 niedrigere Ausbeuten (25–45%) an ausreichend reinen Et_4N^+ - und $n\text{Pr}_4\text{N}^+$ -Salzen (C,H,Sn-Analyse). Unter Stickstoff sind diese Verbindungen bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar. Über 150 °C zersetzen sie sich, ohne zu schmelzen. Die spektroskopischen Daten für die Et_4N^+ - oder $n\text{Pr}_4\text{N}^+$ -Salze der Anionen sind *nahezu identisch* und nur für die Et_4N^+ -Verbindungen [10–12] angegeben. Komplexe, die zu 99% mit ^{13}CO angereichert sind, wurden analog dargestellt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Acetonitril-Lösung der $n\text{Pr}_4\text{N}^+$ -Salze bei 0 °C innerhalb von 3–5 Tagen erhalten. Mit den weniger gut löslichen Et_4N^+ -Salzen konnten keine geeigneten Kristalle erhalten werden.

Eingegangen am 5. Oktober 1990 [Z 4230]

CAS-Registry-Nummern:

[Na]-1, 131323-19-8; [Et_4N]-1, 131323-22-3; [$n\text{Pr}_4\text{N}$]-1, 131323-25-6; [Na]-2, 131323-20-1; [Et_4N]-2, 131323-24-5; [$n\text{Pr}_4\text{N}$]-2, 131323-26-7; $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$.

21959-01-3; $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{THF}$, 21959-05-7; Ph_3SnNa , 42451-63-8; Sn, 7440-58-6; Hf, 7440-31-5; Zr, 7440-67-7.

- [1] J. E. Ellis, K.-M. Chi, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6022.
[2] K.-M. Chi, S. R. Frerichs, S. B. Philson, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1190.
[3] B. A. Kelsey, J. E. Ellis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 331; B. A. Kelsey, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1344; siehe auch D. J. Sikora, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.* 25 (1986) 318.
[4] S. R. Frerichs, J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* 359 (1989) C 41.
[5] F. G. N. Cloke, M. F. Lappert, G. A. Lawless, A. C. Swain, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1667.
[6] B. K. Stein, S. R. Frerichs, J. E. Ellis, *Organometallics* 6 (1987) 2017; R. P. Beatty, S. S. Wreford, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3139.
[7] D. W. Blackburn, K.-M. Chi, S. R. Frerichs, M. L. Tinkham, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* 100 (1988) 408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 437.
[8] F. G. N. Cloke, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 127.
[9] K.-M. Chi, S. R. Frerichs, J. E. Ellis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1013.
[10] IR (CH_3CN): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1886\text{ s}, \text{br Zr-CO}; 1877\text{ s}, \text{br Hf-CO}; 1843\text{ s}, \text{br Zr-}^{13}\text{CO}$ (99%); 1835 s, br Hf- ^{13}CO (99%).
[11] (Signale der Kationen sind nicht angegeben.) $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN , 20 °C, TMS), 1 und 2: $\delta = 7.4\text{--}6.9$ (m, Ph,Sn); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz), 1: $\delta = 242.0$ (s, CO), 154.7, 139.0, 127.5, 126.2 (Ph,Sn); 2: $\delta = 239.7$ (s, CO), 154.3, 139.7, 127.4, 126.3 (Ph,Sn); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (112 MHz, Me_4Sn), 1: $\delta = 337$ (s, $W_{1/2} = 6\text{ Hz}$); 2: $\delta = 301$ (s, $W_{1/2} = 8\text{ Hz}$).
[12] (Signale der Kationen sind nicht angegeben.) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CD_3CN , 50 °C, TMS), 1: $\delta = 242.0$ (pseudo-quint), CO, $^2J(^{13}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 100\text{ Hz}$; 2: $\delta = 239.7$ (pseudo-quint), CO, $^2J(^{13}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 93\text{ Hz}$. Die Pseudo-quintetts hatten relative Intensitäten von ungefähr 1:6:16:6:1. Dies ist in zufriedenstellender Übereinstimmung mit dem berechneten Intensitätsverhältnis von 1:7:19:7:1 der fünf stärksten Banden des Nonetts, das durch Kopplung der vier magnetisch äquivalenten Stannylgruppen mit ^{13}C entsteht, wenn identische Werte für $J(^{15,17,19}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ und eine gesamte relative Häufigkeit von NMR-aktiven Sn-Kernen von 16.54% angenommen wird. Die äußeren vier Linien des Nonetts hatten eine zu geringe Intensität, um aufgelöst zu werden. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (112 MHz, CD_3CN , 50 °C, Me_4Sn), 1: $\delta = 337$ (quint binomial), $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 102\text{ Hz}$; 2: $\delta = 300$ (quint binomial), $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 93\text{ Hz}$. Bei Temperaturen unter 40 (1) oder 50 °C (2) verbreitern sich die ^{13}C - und ^{119}Sn -Resonanzsignale und werden stark temperaturabhängig. Weitere Details siehe K.-M. Chi, *Dissertation*, University of Minnesota 1989.
[13] Rudolph et al. zeigten, daß (durch $^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}$ -Kopplungen hervorgerufene) ^{119}Sn -"Triplet"-Signale mit relativen Intensitäten von 1:6.25:1, 1:8.3:1 oder 1:12.5:1 in Clustern erwartet werden, die fünf, vier bzw. drei äquivalente Sn-Atome enthalten. Die $^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstanten (1224 Hz) für das Zintl-Anion Sn_4^{2-} sind den entsprechenden Werten, die wir bei 2 beobachtet haben, sehr ähnlich. Siehe: R. W. Rudolph, W. L. Wilson, R. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2480.
[14] Kristalldaten für $[\text{nPr}_4\text{N}] \cdot 1$: tetragonal, $P42_1c$ (Nr. 114), $a = 15.339(3)$, $c = 19.045(3)$ Å, $V = 4482(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.46\text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 12.7\text{ cm}^{-1}$, $T = 293\text{ K}$. Von 4339 gesammelten Reflexen (zwei Oktanten, $h < k$, Nicolet R 3m, $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$) waren 4105 unabhängig und 3490 beobachtet ($3\sigma F_0$). Zr liegt auf einer 4-Position und N auf einer zweizähligen Achse; die asymmetrische Einheitszelle besteht aus 1/4 der Strukturformel. Bei Konvergenz ist $R(F) = 0.0286$, $R(wF) = 0.0361$. Phenylringe als starre Sechsecke. Einer der Phenylringe enthält ein fehlgeordnetes σ -Kohlenstoffatom an zwei Positionen (C 35 und C 37). Der Rogers-Test bestätigt die Richtigkeit des dargestellten Enantiomers. Alle anderen Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; Wasserstoffatome in idealisierten Lagen. Software: SHELXTL, Nicolet, Madison, WI (USA). $[\text{nPr}_4\text{N}] \cdot 2$: $a = 15.322(2)$, $c = 19.042(3)$ Å, $V = 4470(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.53\text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 23.8\text{ cm}^{-1}$, $T = 293\text{ K}$. Von 2577 gesammelten Reflexen (ein Oktant, $'h \leq 'k \leq 'l$, Nicolet R 3m, $4^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$) waren 2440 unabhängig und 2114 beobachtet ($4\sigma F_0$). Die Verfeinerung wurde mit den Koordinaten der isomorphen Zr-Verbindung begonnen. Bei Konvergenz ist $R(F) = 0.0509$, $R(wF) = 0.0569$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerorschungen können beim Direktor des Cambridge Crystalllographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1 EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
[15] J. L. Hoard, J. V. Silverton, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 235.
[16] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Wiley, New York 1988, S. 776–778.
[17] F. G. N. Cloke, K. P. Cox, M. L. H. Green, J. Bashkin, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 117.
[18] D. J. Sikora, M. D. Rausch, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1265.
[19] S. J. Lippard, *Prog. Inorg. Chem.* 8 (1967) 109.