

Abb. 2) und Schwingungsamplituden (ohne Entfernungen 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).

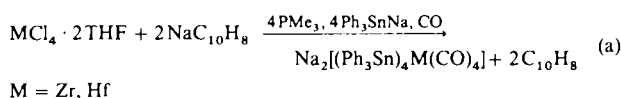
- [10] a) H. Bock, I. Göbel, unveröffentlicht. In 1-Azabicyclo[3.3.3]undecanhydrochlorid beträgt der C-N-C-Winkel noch 116° (A. H.-J. Wang, R. J. Mis-savage, S. R. Byrn, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7100). b) Die Protonenaffinitäten für Tri(*n*-propyl)amin und 1-Azabicyclo[3.3.3]undecan unterscheiden sich mit 988 und 977 kJ mol⁻¹ nur geringfügig [3 g]. c) Eine Einkristall-Strukturbestimmung für Tetrakis(dimethylamino)-ethen bei -30°C (H. Bock, H. Borrmann, K. Ruppert, A. Simon, unver-öffentlicht) ergibt ebenfalls weitgehend eingeebnete NC₃-Pyramiden.

Achtfach koordinierte Metallcarbonyle mit ausschließlich einzähnigen Liganden: Synthese und Struktur von $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{Ph}_3\text{Sn})_2]_2$, 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 Hexacarbonylmethylate(2-) von Zirkonium^[1,2] und Hafnium^[1] war nur bekannt, daß die η^5 - und η^6 -gebundenen Liganden C₅H₅, C₅Me₅^[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(dimethylphosphino)methyl)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 Zirkonium 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 Metallcarbonyle, die nur einzähnige Liganden enthalten.

Ihre Synthese ist schematisch in Gleichung (a) zusammengefaßt (C₁₀H₈ = 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 PMe₃ entscheidend für die Synthese und Stabilisierung der ersten Bis(aren)-Komplexe von Zr⁰ und Hf⁰^[8] war. Bei Versuchen, $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_4\text{Ti}(\text{CO})_4]^{2-}$ nach Gleichung (a) herzustellen, entstanden statt dessen Ph₆Sn₂ und die bekannte Ti⁰-Verbindung Na₂[(Ph₃Sn)₂Ti(CO)₅]^[9]. Der Kationen-

austausch mit Et₄NBr und *n*Pr₄NCl ergab gut kristallisierende Salze. Die IR-Spektren der Tetraalkylammoniumsalze (CH₃CN-Lösung oder Mineralöl-Verreibung) zeigen in der ν(CO)-Region nur eine starke Bande bei ungefähr 1880 cm⁻¹^[10]. Die ¹H-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren der Anionen waren unabhängig vom Gegenion und in Übereinstimmung mit der erwarteten Zusammensetzung^[11]. Die entsprechenden ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren der zu 99% mit ¹³CO angereicherten Verbindungen zeigten, daß fluktuierende Tetrastannyl-tetracarbonyl-Systeme^[12] vorliegen. Unabhängig davon zeigt auch das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum von nicht ¹³CO-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 ZrSn₄C₄) kann als ein Dodecaeder mit D_{2d}-Symmetrie beschrieben werden (Abb. 1), das aus zwei einander durch-

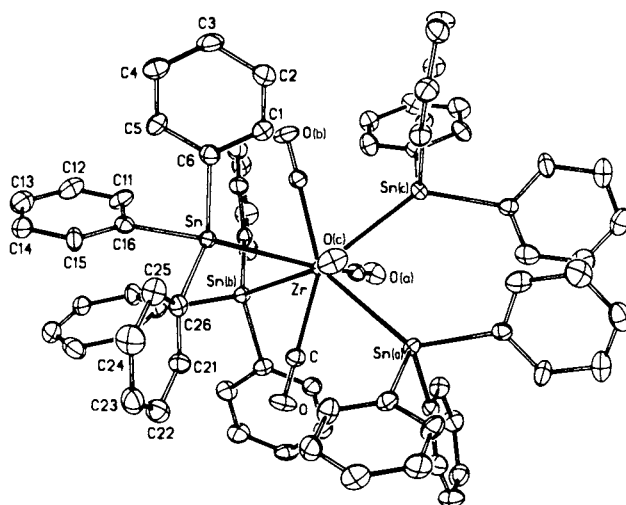


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. Wichtige Bindungslängen und -winkel siehe Tabelle 1.

dringenden Tetraedern aus Carbonyl- und Triphenylstannylgruppen^[14] aufgebaut ist. Die Ph₃Sn-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-

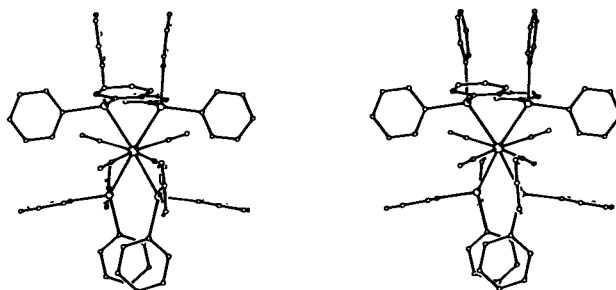


Abb. 2. Stereobild von 2 entlang der S₄(4)-Achse.

[*] 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^[+], 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(ipso) (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 Zirkonium. 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 $\theta_A(\text{Sn})$ und 75° für $\theta_B(\text{C})$ ^[19] 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 $\text{NaCl}_{10}\text{H}_8$ (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 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{-Salzes}$ von **2** (5.1 g, 61%, befriedigende C,H,Sn-Analyse). Ähnliche Ausbeuten (50–60%) wurden für die $n\text{Pr}_4\text{N}^+\text{-Salze}$ erhalten (korrekte C,H-Analyse). Die gleiche Vorgehensweise ergab im Falle von **1** niedrigere Ausbeuten (25–45%) an ausreichend reinen $\text{Et}_4\text{N}^+\text{-}$ und $n\text{Pr}_4\text{N}^+\text{-Salzen}$ (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 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{-}$ oder $n\text{Pr}_4\text{N}^+\text{-Salze}$ der Anionen sind nahezu identisch und nur für die $\text{Et}_4\text{N}^+\text{-Verbindungen}$ [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 $n\text{Pr}_4\text{N}^+\text{-Salze}$ bei 0 °C innerhalb von 3–5 Tagen erhalten. Mit den weniger gut löslichen $\text{Et}_4\text{N}^+\text{-Salzen}$ konnten keine geeigneten Kristalle erhalten werden.

Eingegangen am 5. Oktober 1990 [Z 4230]

CAS-Registry-Nummern:

[Na]-**1**, 131323-19-8; $[\text{Et}_4\text{N}^+]$ -**1**, 131323-22-3; $[\text{nPr}_4\text{N}^+]$ -**1**, 131323-25-6; [Na]-**2**, 131323-20-1; $[\text{Et}_4\text{N}^+]$ -**2**, 131323-24-5; $[\text{nPr}_4\text{N}^+]$ -**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) C41.
- [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): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1886$ s, br Zr–CO; 1877 s, br Hf–CO; 1843 s, br Zr– ^{13}CO (99%); 1835 s, br Hf– ^{13}CO (99%).
- [11] (Signale der Kationen sind nicht angegeben.) ^1H -NMR (300 MHz, CD_3CN , 20 °C, TMS), **1** und **2**: $\delta = 7.4\text{--}6.9$ (m, Ph_3Sn); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz), **1**: $\delta = 242.0$ (s, CO), 154.7, 139.0, 127.5, 126.2 (Ph_3Sn); **2**: $\delta = 239.7$ (s, CO), 154.3, 139.7, 127.4, 126.3 (Ph_3Sn); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (112 MHz, Me_4Sn), **1**: $\delta = 337$ (s, $W_{1/2} = 6$ Hz); **2**: $\delta = 301$ (s, $W_{1/2} = 8$ 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, $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 100$ Hz; **2**: $\delta = 239.7$ (pseudo-quint), CO, $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 93$ 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 $J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ 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), $^2J(^{119}\text{Sn} - ^{13}\text{C}) = 102$ Hz; **2**: $\delta = 300$ (quint binomial), $^2J(^{119}\text{Sn} - ^{13}\text{C}) = 93$ 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_2^{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 $[\text{nPr}_4\text{N}^+]$ -**1**: tetragonal, $P4_2/c$ (Nr. 114), $a = 15.339(3)$, $c = 19.045(3)$ Å, $V = 4482(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.46$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 12.7$ cm⁻¹, $T = 293$ K. Von 4339 gesammelten Reflexen (zwei Oktanten, $h < k$, Nicolet R3m, $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$) waren 4105 unabhängig und 3490 beobachtet ($3\sigma F_o$). Zr liegt auf einer 4-Position und Na auf einer zweifachen Achse; die asymmetrische Einheitszelle besteht aus 1/4 der Strukturformel. Bei Konvergenz ist $R(F) = 0.0286$, $R_w(F) = 0.0361$. Phenylringe als starre Sechsecke. Einer der Phenylringe enthielt ein fehlgeordnetes o-Kohlenstoffatom an zwei Positionen (C35 und C37). 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). $[\text{nPr}_4\text{N}^+]$ -**2**: $a = 15.322(2)$, $c = 19.042(3)$ Å, $V = 4470(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.53$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 23.8$ cm⁻¹, $T = 293$ K. Von 2577 gesammelten Reflexen (ein Oktant, $h \leq k \leq l$, Nicolet R3m, $4 \leq 2\theta \leq 52^\circ$) waren 2440 unabhängig und 2114 beobachtet ($4\sigma F_o$). Die Verfeinerung wurde mit den Koordinaten der isomorphen Zr-Verbindung begonnen. Bei Konvergenz ist $R(F) = 0.0509$, $R_w(F) = 0.0569$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, 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.