

**[Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>(η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]: durch Insertion von C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Einheiten in die Metall-Metall-Bindungen von [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] zum ersten Ru<sub>3</sub>C<sub>3</sub>-Ring\*\***

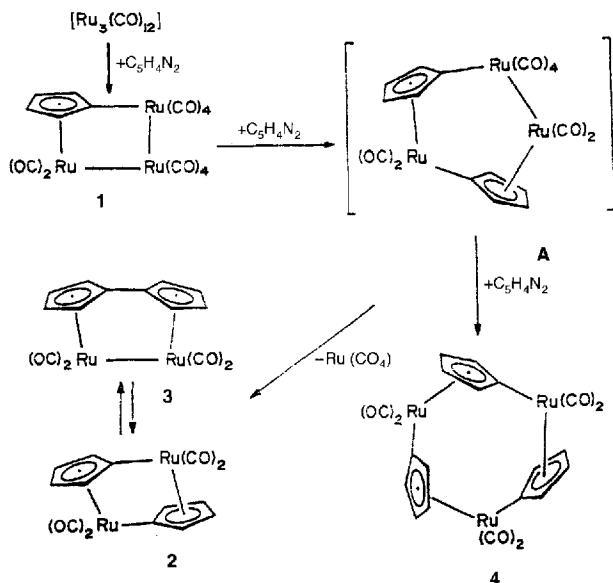
Alejandro J. Arce\*, Ysaura De Sanctis, Jorge Manzur und Mario V. Capparelli

Der Cyclopentadienyl-Ligand spielte bei der Entwicklung der Organometallchemie eine Schlüsselrolle<sup>[1]</sup>, und von vielen Übergangsmetallen sind Cyclopentadienyl-Komplexe, in denen der Ligand  $\pi$  oder  $\sigma$  an ein oder an zwei Metallzentren gebunden ist, bekannt<sup>[2]</sup>. Einkernige Cyclopentadienyl-Komplexe von Metallen der Gruppe 8 sind eine gut untersuchte Verbindungsklasse; dagegen sind nur wenige entsprechende mehrkernige Cyclopentadienyl-Komplexe bekannt; kürzlich wurden neue Verbindungstypen synthetisiert<sup>[3]</sup>.

Die einkernigen Cyclopentadienyl-Komplexe sind von großem praktischen Wert; eine Vielzahl dieser Verbindungen ist katalytisch aktiv<sup>[4]</sup>, ihr volles Potential ist jedoch noch nicht ausgeschöpft worden. Cyclopentadienyl(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)- und Cyclopentadienyliden(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-Brücken in mehrkernigen Komplexen zogen bisher nur wenig Aufmerksamkeit auf sich<sup>[5]</sup>. Mit Diazocyclopentadien (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) als Ausgangsverbindung sind Komplexe mit Monohalogencyclopentadienyl- und mehrfach substituierten Cyclopentadienyl-Liganden bequem zugänglich<sup>[6]</sup>. Diazocyclopentadien reagiert mit Metall-Metall-Dreifachbindungen, wie beispielsweise die Umsetzung mit [Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[7]</sup> zeigt, unter Eliminierung von CO und N<sub>2</sub> zum entsprechenden Cyclopentadienyliden-Komplex, in diesem Fall zu [Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(η<sup>5</sup>-Cp)<sub>2</sub>(μ-η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)]. In dieser Verbindung ist die Cyclopentadienyliden-Einheit als terminaler σ-Alkyl-Ligand an [(η<sup>5</sup>-Cp)Mo(CO)<sub>2</sub>] gebunden, und als aromatisches Elektronensystem η<sup>5</sup> an [(η<sup>5</sup>-Cp)Mo(CO)], woraus insgesamt ein zwei Metallkomplexfragmente-verbrückender 6-Elektronen-Donor-Ligand resultiert.

Keten H<sub>2</sub>C=C=O und [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] reagieren unter Spaltung der C=C-Bindung von Keten zum Komplex [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>(μ-CH<sub>2</sub>)]<sup>[8]</sup>. Dieselbe Verbindung kann auch durch Reaktion von [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>(CH<sub>3</sub>CN)] mit Diazomethan erhalten werden<sup>[9]</sup>. Wir versuchten, mit Diazocyclopentadien und Trirutheniumclustern C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-verbrückte Cluster zu synthetisieren, d.h. μ,η<sup>1</sup>-Cyclopentadienyliden-Komplexe wie [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)], die, wie im Fall des Produktes der Reaktion von Diazomethan mit Triosmiumclustern, möglicherweise eine Dimetallacyclopropan-Einheit enthalten würden. Das Resultat waren jedoch Produkte mit einem anderen Bindungstyp.

Wie in Schema 1 dargestellt, reagiert [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] mit C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> in siedendem THF zu den Komplexen **1**, **3** und **4** in 46, 20 bzw. 25% Ausbeute. Die Verbindungen **1** und **4** bilden sich unter gleichzeitiger Eliminierung von N<sub>2</sub> und CO und sind thermisch stabil. Alle Produkte wurden durch <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert, und die Strukturen der Verbindungen **1** und **4** wurden röntgenstrukturanalytisch ermittelt<sup>[10]</sup>.



Schema 1.

Verbindung **3** ist auch aus [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] und Dihydrofulvalen zugänglich<sup>[11]</sup> und kann in THF unter Einwirkung von Sonnenlicht durch photolytische Spaltung der Ru-Ru-Bindung in Verbindung **2** umgewandelt werden. Unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen wandelt sich **2**, wie bereits beschrieben, thermisch in **3** um. Die Verbindungen **2** und **4** können auch direkt durch Reaktion von **1** und Diazocyclopentadien in siedendem THF erhalten werden, wobei die Umwandlung nach 20 Minuten vollständig ist. Wir nehmen an, daß im Verlauf der Reaktion zuerst **A**, eine offene Ru<sub>3</sub>-Verbindung, gebildet wird (Schema 1), die sich in Gegenwart von Diazocyclopentadien leicht in das neue Cyclotrimer **4** umwandelt. Die Abspaltung einer Ru(CO)<sub>4</sub>-Einheit aus der Zwischenverbindung **A** führt zu **3**, das sich zum Cyclodimer **2** umlagert. Dessen <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Daten stimmen mit den entsprechenden Literaturwerten überein (siehe *Experimentelles*)<sup>[11]</sup>. Kürzlich beobachteten Vahrenkamp und Heineke bei der Reaktion von Ph<sub>3</sub>P=C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> mit [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] die Insertion einer C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Einheit in eine Metall-Metall-Bindung<sup>[12]</sup>; bei dieser Umsetzung konnte **1** spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Kristallstrukturanalyse von Verbindung **1**<sup>[10a]</sup> (Abb. 1) zeigte, daß es sich um einen offenen Ru<sub>3</sub>-Cluster mit zwei Metall-Metall-Bindungen handelt, wobei die äußeren Ru-Atome durch einen η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Liganden verbunden sind. Dies macht **1** zu einem Cluster mit 50 Valenzelektronen. Das Molekül hat eine Symmetrieebene, die durch die drei Ru-Atome, vier CO-Gruppen und C1 definiert ist. Die Metallatome sind maximal um 0.003 Å aus der Ebene ausgelenkt, während die mittlere Auslenkung aller 12 Atome, die die Ebene definieren, 0.061 Å beträgt<sup>[13]</sup>. Diese Festkörperstruktur ist ein Beispiel für ein achirales Molekül, das in einer chiralen Raumgruppe kristallisiert.

Zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse in **4** wurde ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die kristallographische Untersuchung<sup>[10b]</sup> (Abb. 2) zeigte, daß diese Verbindung ein neuartiges, durch Insertion von C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Einheiten in die Ru-Ru-Bindungen entstandenes, cyclisches Trimer ohne Metall-Metall-Bindungen ist, wobei die Ru(CO)<sub>2</sub>-Fragmente durch η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Liganden verknüpft sind. Der entstehende Ru<sub>3</sub>C<sub>3</sub>-Metallacyclus hat eine verdrehte Boot-Konformation, wobei Ru1 und C1c 0.79 bzw. 0.53 Å von der mittleren Ebene durch Ru2, Ru3, C1a und C1b entfernt sind.

\* Dr. A. J. Arce, M. Sc. Y. De Sanctis, Dr. M. V. Capparelli  
Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC  
Apartado 21827, Caracas 1020-A (Venezuela)  
Telefax: Int. + 5/5011350

Prof. J. Manzur  
Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas  
Santiago (Chile)

\*\* Die Autoren danken der venezolanischen staatlichen Forschungsgemeinschaft (CONICIT) für die Bereitstellung der finanziellen Mittel zum Kauf des Rigaku-AFC7S-Diffraktometers sowie der zusätzlichen Ausrüstung (Projekt PI-092) und der chilenischen staatlichen Forschungsgemeinschaft (CONICYT) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

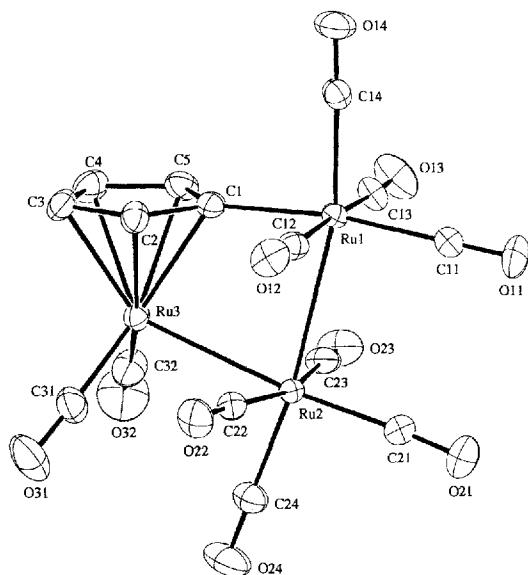


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall (ORTEP-Darstellung; thermische Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ru(1)-Ru(2), 2.9486(6), Ru(2)-Ru(3), 2.8256(7), Ru(1)-C(1), 2.105(6), Ru(3)-C(1), 2.270(6), Ru(3)-C(n) (Mittelwert für  $n = 2-5$ ), 2.231(7); C(1)-Ru(1)-Ru(2), 76.4(2), Ru(1)-Ru(2)-Ru(3), 83.56(2), Ru(2)-Ru(3)-C(1), 76.8(2), Ru(1)-C(1)-Ru(3), 123.1(3).

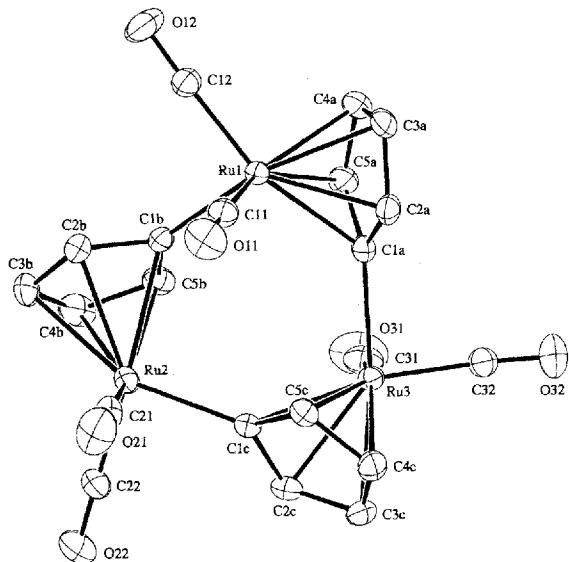


Abb. 2. Struktur von 4 im Kristall (ORTEP-Darstellung; thermische Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ru(1)-C(1b), 2.084(4), Ru(2)-C(1e), 2.104(4), Ru(3)-C(1a), 2.095(5), Ru(1)-C(1a), 2.293(4), Ru(2)-C(1b), 2.308(4), Ru(3)-C(1c), 2.300(4), Ru(1)-C(na) (Mittelwert für  $n = 2-5$ ), 2.238(5), Ru(2)-C(nb) (Mittelwert für  $n = 2-5$ ), 2.241(5), Ru(3)-C(nc) (Mittelwert für  $n = 2-5$ ), 2.247(5); C(1a)-Ru(1)-C(1b), 97.9(2), C(1b)-Ru(2)-C(1c), 96.7(2), C(1c)-Ru(3)-C(1a), 102.0(2), Ru(1)-C(1a)-Ru(3), 129.5(2), Ru(2)-C(1b)-Ru(1), 130.0(2), Ru(2)-C(1c)-Ru(2), 132.1(2).

Die  $C_5H_4$ -Einheit in 1 und 4 ist eher als Metallocyclopentadienyl- denn als Cyclopentadienyliden-Ligand zu beschreiben und ist als 6-Elektronen-Donorligand an zwei Metallatome gebunden. In beiden Verbindungen haben die  $Ru_2(\eta^5:\eta^1-C_5H_4)$ -Einheiten ähnliche Struktureigenschaften: a) In jedem  $Ru(\eta^5-C_5H_4)$ -Fragment ist der Ru-C1-Abstand deutlich größer als die vier anderen Metall-Kohlenstoff-Abstände (1: 0.039 Å, 4: durchschn. 0.058 Å); b) von den beiden Ru-C-Bindungen, die vom jeweiligen C1-Aтом ausgehen, ist die Bindung zum  $\eta^5$ -koordinierten Rutheniumzentrum deutlich länger als die Bindung

zum  $\eta^1$ -koordinierten Rutheniumzentrum (1: 0.165 Å, 4: durchschn. 0.206 Å). Alle Ru-C(Cp)-Bindungslängen ähneln denen in  $[Ru_3(CO)_9(PPh_3)(C_5H_4)]^{112}$  und 2<sup>111</sup>; die durchschnittlichen Werte der vier kürzeren Ru-C(Cp)-Abstände (1: 2.231 Å, 4: 2.242 Å) liegen in der Nähe von 2.236 Å, einem Durchschnittswert aus den Bindungslängen mehrerer Komplexe<sup>14</sup>. In allen hier beschriebenen Verbindungen ist die Cyclopentadienyl-Brücke  $\eta^5:\eta^1$  koordiniert. Auf die Tendenz des Rings, ein aromatisches System zu bilden, scheint es zurückzuführen zu sein, daß in dreikernigen Clustern die  $\eta^5:\eta^1$ - gegenüber der Carben-Diolefins-Komplexbildung bevorzugt ist.

Der Komplex 4 enthält den ersten  $Ru_3C_3$ -Ring und wird durch einfache Insertion von  $C_5H_4$ -Einheiten in die Metall-Metall-Bindungen von  $[Ru_3(CO)_{12}]$  gebildet; weitere neuartige Rutheniumkomplexe mit  $\mu-\eta^5:\eta^1-C_5H_4$ -Einheiten als verbrückende Liganden sollten nach dieser Methode ebenfalls zugänglich sein.

### Experimentelles

Unter  $N_2$  wurde eine Lösung von  $[Ru_3(CO)_{12}]$  (200 mg, 0.32 mmol) in frisch destilliertem Diazocyclopentadien [15] (40  $\mu$ L, 0.5 mmol) in 40 mL wasserfreiem THF 1 h unter Rückfluß erhitzt ( $N_2$ -Atmosphäre). Nach Entfernung des Lösungsmittels ergab die dünnenschichtchromatographische Auftrennung des orangefarbenen Rückstandes (Trägermaterial  $SiO_2$ ; Elutionsmittel: Pentan/Dichlormethan 4:1) drei Produkte: 1 als hellgelbe Kristalle (aus Hexan, Ausbeute 46%); 2 als hellgelben Feststoff in 20% Ausbeute und 4 als farblose Kristalle (aus Cyclohexan, Ausbeute 25%). Wird eine Lösung von 3 in THF 4 h dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wandelt sich 3 vollständig in 2 um (IR-Kontrolle).

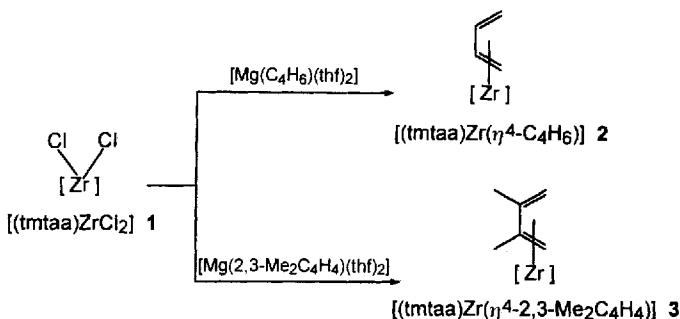
1: IR ( $C_6H_{12}$ ):  $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2113\text{w}, 2066\text{w}, 2047\text{w}, 2031\text{vs}, 2001\text{s}, 1987\text{sh}, 1949\text{w}$  (alle  $\nu(CO)$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz, 296 K,  $J$  in Hz):  $\delta = 5.29$  (dd, 2H,  $J = 1.8, 1.8$ ), 4.39 (dd, 2H,  $J = 1.8, 1.8$ ). – 2: IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2012\text{vs}, 1960\text{vs}$  (alle  $\nu(CO)$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz, 296 K,  $J$  in Hz):  $\delta = 5.39$  (dd, 4H,  $J = 2.0, 2.0$ ), 4.68 (dd, 4H,  $J = 2.0, 2.0$ ). – 3: IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2019\text{vs}, 1952\text{vs}$  (alle  $\nu(CO)$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz, 296 K,  $J$  in Hz):  $\delta = 5.69$  (dd, 4H,  $J = 1.9, 1.9$ ), 3.95 (dd, 4H,  $J = 1.9, 1.9$ ). – 4: ( $C_6H_{12}$ ):  $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2017\text{vs}, 1970\text{vs}$  (alle  $\nu(CO)$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz, 296 K,  $J$  in Hz):  $\delta = 5.29$  (dd, 6H,  $J = 2.1, 2.1$ ), 4.95 (dd, 6H,  $J = 2.1, 2.1$ ).

Eingegangen am 3. Juni 1994 [Z 6989]

- [1] a) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 3–7 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982; b) *Adv. Organomet. Chem.* 1964, 1; ibid. 1989, 29.
- [2] C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* 1991, 33, 291.
- [3] J. L. Kersten, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, C. P. Casey, R. A. Wiedenhöfer, C. E. C. A. Hop, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1341; b) J. J. Schneider, ibid. 1992, 104, 1422 bzw. 1992, 31, 1392.
- [4] I. E. Nifant'ev, M. V. Borzov, A. V. Churakov, S. G. Mkoyan, L. O. Atovmyan, *Organometallics* 1992, 11, 3942.
- [5] N. J. Coville, K. E. du Plooy, W. Pickl, *Coord. Chem. Rev.* 1992, 116, 1.
- [6] W. A. Herrmann, M. Huber, *Chem. Ber.* 1978, 111, 3124.
- [7] W. A. Herrmann, G. Kriechbaum, C. Bauer, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 1981, 93, 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1981, 20, 815.
- [8] A. J. Arce, A. J. Deeming, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 364.
- [9] a) J. R. Shapley, A. C. Sievert, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 6975; b) B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. Raithby, J. Sankey, *Organomet. Chem.* 1982, 231, C65.
- [10] a) Kristallstrukturanalyse von 1:  $C_{15}H_{24}O_6Ru_3$ ,  $M = 647.40$ , orthorhombisch,  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $a = 13.368(2)$ ,  $b = 17.531(2)$ ,  $c = 7.867(2)$  Å,  $V = 1843.6(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.33$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(Mo_K) = 24.8$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1224$ . Rigaku-AFC7S-Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator ( $\lambda = 0.71069$  Å). Strukturlösung durch Direkte Methoden [16]. Verfeinerung mit Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren;  $w = \sigma(F)^{-2}$  [17], Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome in berechneten Positionen (C-H 0.96 Å,  $B_{100}$  verfeinert). Korrekturen für Lorentz-Polarisation, Absorption [18] und Extinktion (isotrop). Letzter Cyclus 2188 unabhängige Daten [ $I > 3\sigma(I)$ ], 258 Parameter,  $R = 0.0237$ ,  $R_w = 0.0313$ ,  $S = 1.445$ , max. shift/e.s.d. = 0.001, Restelektronendichte =  $-0.74/0.49$  e Å<sup>-3</sup>. b) Kristallstrukturanalyse von 4:  $C_{21}H_{12}O_6Ru_3$ ,  $M = 663.53$ , monoklin,  $C2/c$  (Nr. 15),  $a = 17.759(2)$ ,  $b = 8.769(3)$ ,  $c = 27.588(2)$  Å,  $V = 4085(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.16$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(Mo_K) = 22.3$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2544$ . Rigaku-AFC7S-Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator ( $\lambda = 0.71069$  Å). Lösung durch Direkte Methoden [19]. Verfeinerung mit Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren,  $w = \sigma(F)^{-2}$  [17], Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome in berechneten Positionen (C-H 0.96 Å,  $B_{100}$  verfeinert). Korrekturen für Lorentz-Polarisation, Absorption [18] und Extinktion (isotrop). Letzter Cyclus 2188 unabhängige Daten [ $I > 3\sigma(I)$ ], 258 Parameter,  $R = 0.0237$ ,  $R_w = 0.0313$ ,  $S = 1.445$ , max. shift/e.s.d. = 0.001, Restelektronendichte =  $-0.74/0.49$  e Å<sup>-3</sup>.

neten Positionen ( $C-H$  0.96 Å,  $B_{iso}$  verfeinert). Korrekturen für Lorentz-Polarisation, Absorption [20] und Extinktion (isotrop). Letzter Cyclus 4015 unabhängige Daten [ $I > 3 \sigma(I)$ ], 283 Parameter,  $R = 0.0282$ ,  $R_w = 0.0329$ ,  $S = 2.816$ , max. shift/e.s.d. = 0.001, Restelektronendichte = -0.74/0.61 eÅ<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2-Cambridge, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [11] K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1676.
- [12] D. Heineke, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1048.
- [13] Für die acht Paare der Nichtwasserstoffatome außerhalb der Ebene beträgt die mittlere Abweichung ihrer Mittelpunkte  $-\sum|d-d'|/2n = 0.044$  Å ( $n = 8$ ).
- [14] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1.
- [15] W. von E. Doering, C. H. DePuy, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5955.
- [16] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *45*, 467.
- [17] *teXsan, Single Crystal Structure Analysis Software, Version 1.6, Molecular Structure*, The Woodlands, TX, USA, 1993.
- [18] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 351.
- [19] H. F. Fan, *SAPI-91. Structure Analysis Programs with Intelligent Control*, Rigaku, Tokyo, Japan, 1991.
- [20] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158.



Schema 1.

metrischen Einheit befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle (A und B) von **2** und vier unabhängige Lösungsmittelmoleküle (Toluol). In Abbildung 1 ist Molekül A in

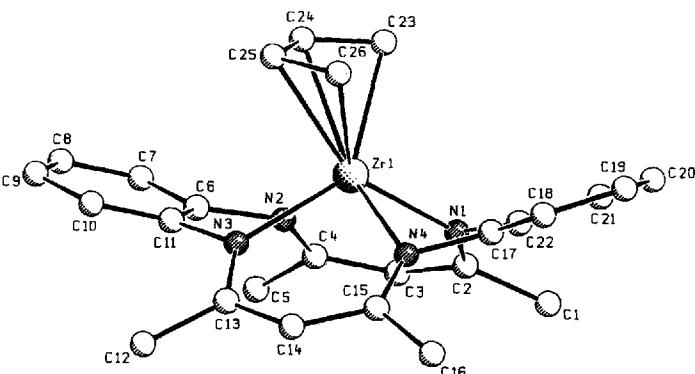


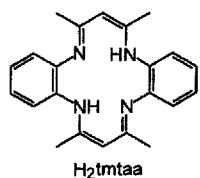
Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (Schakal-Darstellung; gezeigt ist eines der unabhängigen Moleküle A; Werte in eckigen Klammern gehören zu Molekül B). Bindungsängen [Å]: Zr1-N1 2.187(6) [2.185(5)], Zr1-N2 2.252(7) [2.252(6)], Zr1-N3 2.250(6) [2.248(5)], Zr1-N4 2.180(6) [2.214(6)], Zr1-C23 2.387(8) [2.407(10)], Zr1-C24 2.428(7) [2.440(11)], Zr1-C25, 2.434(8) [2.433(9)], Zr1-C26 2.399(9) [2.396(9)], C23-C24 1.366(12) [1.394(12)], C24-C25 1.436(13) [1.397(12)], C25-C26 1.431(16) [1.418(11)]. Bindungswinkel [°]: C25-Zr1-C26 34.4(3) [34.1(3)], C24-Zr1-C25 34.4(3) [33.3(3)], C23-Zr1-C24 32.9(3) [33.4(3)], N2-Zr1-N3 71.2(2) [71.4(2)], N3-Zr1-N4 80.8(2) [81.9(2)], N1-Zr1-N2 81.9(2) [81.8(2)], N1-Zr1-N4 74.6 [74.1(2)].

Schakal-Darstellung gezeigt. Die  $[(tmtaa)Zr]$ -Einheit hat die übliche sattförmige Konformation, die Strukturparameter (Werte in eckigen Klammern: Molekül B) ähneln denen von **1**<sup>[2]</sup>. Das Zirkoniumatom ist um 1.046(1) [1.040(1)] Å aus der  $N_4$ -Ebene heraus versetzt. Die Ebene der Butadien-Kohlenstoffatome liegt fast parallel zur  $N_4$ -Ebene; der Diederwinkel beträgt 4.4(4)<sup>o</sup> [5.7(3)<sup>o</sup>]. Die  $\eta^4$ -Koordination des Butadiens wird bestätigt durch die Zr-C-Bindungsängen, die alle in einem sehr engen Bereich liegen (Abb. 1). Die Abstände sind jedoch länger als die für Zr-C- $\sigma$ -Bindungen üblichen<sup>[16]</sup>. Die drei für beide Moleküle A und B gemittelten C-C-Bindungsängen innerhalb des Butadien-Liganden sind unter Berücksichtigung der ziemlich großen Standardabweichungen nahezu identisch. Damit kann die Koordinationsweise des Butadien-Liganden in **2** als  $\pi^2,\eta^4$  beschrieben werden. Die strukturellen und spektroskopischen Charakteristika der  $[(C_4H_6)Zr]$ -Einheit in **2** sollten in Lösung und im Festkörper mit denen von  $[Cp_2Zr]$ -Derivaten<sup>[1]</sup> verglichen werden. Wir halten fest: a) Die *cis*-Form ist das einzige detektierbare Konformer im Festkörper, sowohl nach Isolierung der Verbindung bei Raumtemperatur als auch bei -25 °C; b) wir konnten keinerlei *cis-trans*-Isomerisierung weder bei **2** noch bei **3** bei Erhitzen oder Photolyse beobachten; c) die Zu-

## Tetraaza[14]annulenzirconium(IV)-Komplexe mit Butadien-Liganden und ihre Verwandtschaft mit Bis(cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Komplexen\*\*

Luca Giannini, Euro Solari, Carlo Floriani\*,  
Angiola Chiesi-Villa und Corrado Rizzoli

In den letzten Jahren avancierten Zirconocene mit Dien-Liganden zu einigen der vielseitigsten metallorganischen Synthesebausteine. Diese Entwicklung geht auf die Pionierarbeiten von Erker et al. und Nakamura et al.<sup>[1]</sup> zurück. Die Verwendung eines Metallkomplexfragments mit anderen sterischen und elektronischen Eigenschaften als Zirconocen wäre ein klarer Fortschritt auf diesem Gebiet. Vor einigen Jahren schlugen wir die Verwendung von Tetramethyltetraazadibenzo[14]annulenmetall(IV)  $[(tmtaa)M]$  (Metall = Ti, Zr, Hf, Nb) als  $[Cp_2M]$ -Äquivalent<sup>[2, 3]</sup> vor, das sich von  $[Cp_2M]$  in einigen Punkten signifikant unterscheidet: a) In der Zahl und Anordnung freier Koordinationsstellen, b) der Größe des von den Liganden gebildeten Hohlraums und daher der Reaktivität des Metallzentrums gegenüber eintretendem Substrat, c) der Lewis-Acidität am Metallzentrum und am Liganden.



Wir berichten hier über eine neuartige Klasse von Butadien-zirconium-Komplexen. Zu deren Synthese setzten wir Ausgangsmaterialien ein, die wir vor kurzem detailliert beschrieben haben<sup>[2e]</sup>. *cis*- $[(tmtaa)ZrCl_2]$  **1**<sup>[2e]</sup> wurde mit  $[Mg(C_4H_6)(thf)_2]$  oder  $[Mg(2,3-Me_2C_4H_4)(thf)_2]$  zu den entsprechenden Butadien-Komplexen **2** bzw. **3** umgesetzt (Schema 1)<sup>[4]</sup>.

Die beiden Komplexe **2** und **3** wurden isoliert und charakterisiert; **2** auch durch Kristallstrukturanalyse<sup>[5]</sup>: In der asym-

\* Prof. Dr. C. Floriani, L. Giannini, Dr. E. Solari

Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne  
BCH 3307, CH-1015 Lausanne (Schweiz)  
Telefax: Int. +21/692-3905

Prof. Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Rizzoli  
Dipartimento di Chimica, Università di Parma

\*\* Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Stipendium Nr. 20-33420-92) und von der Ciba-Geigy SA (Basel) gefördert.