

schiebungen zufriedenstellend wieder. Die Orientierung des CO₂-Liganden an **2** ist sowohl das Resultat einer H-Brücke als auch einer Wechselwirkung zwischen dem nucleophilen Carben-Kohlenstoffatom und dem positivierten Kohlenstoffatom des Kohlendioxids. Die Stabilisierungsenergie beträgt laut Rechnung 5.9 kcal mol⁻¹. Der Komplex **2** · CO₂ kann als Modell für die bekannte katalytische Wirkungsweise von 2,3-Dihydrothiazol-2-ylidenen bei Benzoinkondensationen aliphatischer Aldehyde angesehen werden, offenbart er doch sowohl die nucleophilen als auch die elektrophilen Eigenschaften von **2**.

Die thermische Decarboxylierung von Thiazolcarbonsäure **1** unter Bildung von Thiazol **3** ist schon lange bekannt.^[11, 12] Angesichts der berechneten, relativ hohen Aktivierungsenergie für die Umwandlung von **2** in **3** könnte auch durch Blitzthermolyse von **1a** erzeugtes Carben **2** genügend langlebig sein, um nach sofortigem Abschrecken in einer Matrix isoliert werden zu können. Bei entsprechenden Versuchen haben wir aber nur das stabile Endprodukt **3** gefunden. Dennoch ist davon auszugehen, daß primär das Carben **2** entstanden ist. Wir prüfen zur Zeit, ob sich die für **2** gefundene Synthese auf andere heterocyclische Carbonsäuren übertragen läßt.^[13]

In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß photochemisch gewonnenes 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden **2** schon beim Aufwärmen der Matrix auf 60 K, wobei das Argon vollständig verdampft, in Thiazol **3** übergeht. Es ist davon auszugehen, daß unter diesen Bedingungen die Isomerisierung **2** → **3** nicht intramolekular über Übergangszustand **4** ($E_A = 42.3$ kcal mol⁻¹), sondern durch eine intermolekulare Wasserstoff-Übertragung zwischen zwei Molekülen von **2** erfolgt.

Eingegangen am 27. Januar 1997 [Z 10035]

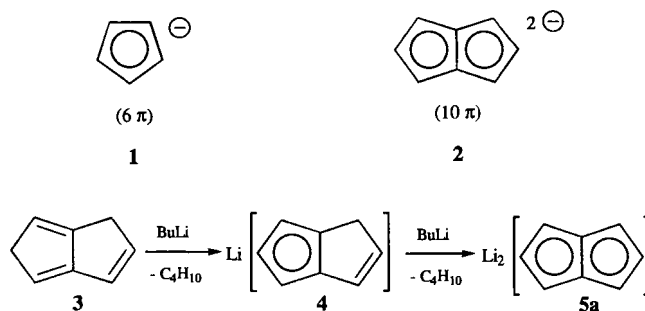
Stichworte: Carbene · Decarboxylierungen · Heterocyclen · Matrixisolation · Photochemie

- [1] a) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363; b) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 5530–5534; c) A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *ibid.* **1995**, *117*, 11027–11028.
- [2] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719–3726.
- [3] Zusammenfassung: R. Kluger, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 863–876.
- [4] J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, R. Schneider, E. Gehr, W. Harder, S. Brode, D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 61–83. Wir danken Dr. Teles, Ludwigshafen, für Anregungen und Diskussionen.
- [5] Zusammenfassungen über nucleophile Carbene: a) H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129–134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75–80; b) M. Regitz, *ibid.* **1991**, *103*, 691–693 bzw. **1991**, *30*, 674–676; *ibid.* **1996**, *108*, 791–794 bzw. **1996**, *35*, 725–728; c) C. Köcher, W. A. Herrmann, *ibid.* **1997**, *109*, im Druck bzw. **1997**, *36*, im Druck; d) siehe auch Lit. [6, 7].
- [6] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsik, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119–1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021–1023.
- [7] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann./Reueil* **1997**, 365–374; dort auch Zusammenfassung über 2,3-Dihydrothiazol-2-ylidene. Wir danken Dr. Arduengo für die Zusendung des Manuskripts dieser Publikation.
- [8] Darstellung: P. E. Iversen, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 694–695.
- [9] Gaussian 94, Revision B.1.: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA **1995**.
- [10] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023–2038, zit. Lit.
- [11] H. Erlenmeyer, C. J. Morel, *Helv. Chim. Acta* **1942**, *25*, 1073–1077.
- [12] H. Schenkel, M. Schenkel-Rudin, *Helv. Chim. Acta* **1948**, *31*, 924–929.
- [13] Anmerkung bei der Korrektur (eingegangen am 16. April 1997): Inzwischen ist gezeigt worden, daß **2** auch in der Gasphase erzeugt und massenspektrometrisch identifiziert werden kann (G. A. McGibbon, J. Hruscaronak, D. J. Lavarato, H. Schwarz, J. K. Terlouw, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 232–236).

An ein einzelnes Metallatom η^8 -koordiniertes Pentalen am Beispiel einkerniger Vanadiumkomplexe – ein neuer Koordinationstyp in der Organometallchemie

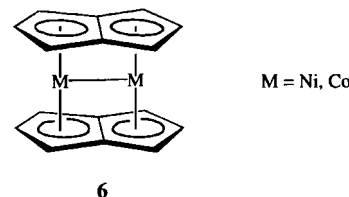
Klaus Jonas,* Barbara Gabor, Richard Mynott, Klaus Angermund, Oliver Heinemann und Carl Krüger

Zwischen der Entdeckung des Cyclopentadienid-Anions **1** durch Thiele^[1] und der Entdeckung des sich aus zwei fünfgliedrigen Kohlenstoffringen aufbauenden, bicyclischen Pentalen-Dianions **2** liegt eine Zeitspanne von sechs Jahrzehnten. 1962 stellten Katz et al. das Dianion **2** in Form seines Dilithiumsalzes **5a** durch doppelte Deprotonierung des 1,5-Dihydropentalens **3**^[2, 3, 4a] mit Butyllithium her (Schema 1).^[4] In diese Zeit fällt



Schema 1. Bildung des Pentalen-Dianions durch doppelte Deprotonierung von 1,5-Dihydropentalen.

auch die Synthese der ersten Pentalen-Übergangsmetall-Komplexe. Das aus FeCl₂ und Li[C₈H₇] **4** synthetisierte Ferrocenderivat Bis(dihydropentalenyl)eisen kann nach Katz et al. durch Metallierung mit *tert*-Butyllithium in das anionische Ferrocenderivat Li[(C₈H₆)Fe(C₈H₇)] sowie in Li₂[(C₈H₆)₂Fe] überführt werden.^[5] Die Reaktion von [NiCl₂(CH₃OC₂H₄OCH₃)₂] sowie von CoCl₂ mit **5a** liefert hingegen zweikernige Übergangsmetallkomplexe der Zusammensetzung [(C₈H₆)₂M₂] (M = Ni, Co; Ausbeuten 4–10%), für die eine Zweikern-Sandwichstruktur gemäß **6** vorgeschlagen wurde (Schema 2).^[6]

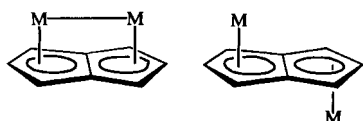


Schema 2. Vorgeschlagene Struktur für [(C₈H₆)₂Ni₂] und [(C₈H₆)₂Co₂].

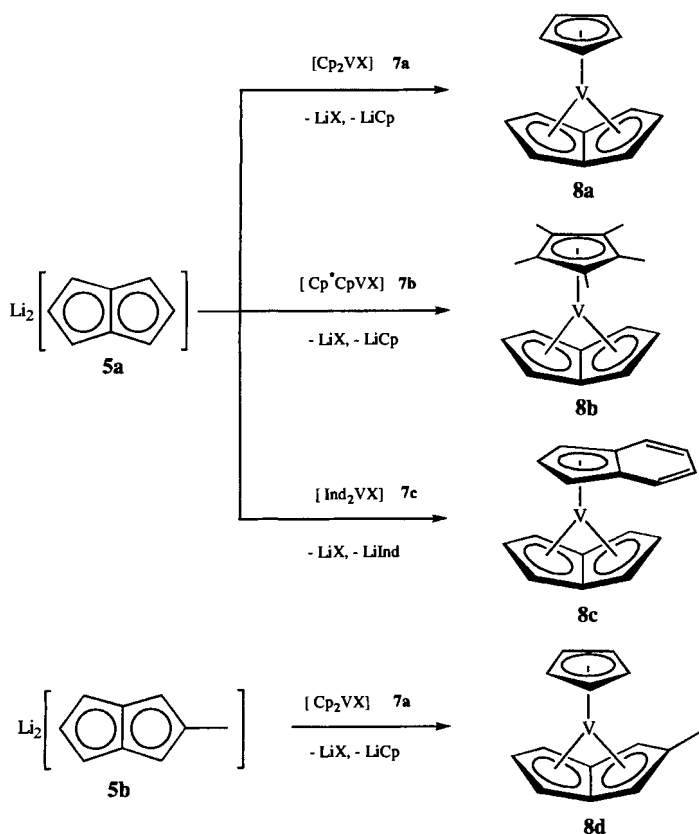
In ihrer Struktur durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse abgesichert sind der aus **5a** und Allylnickelchlorid erhältliche Dinickelkomplex [(μ-C₈H₆)₂{Ni(C₃H₅)₂}₂]^[7] sowie die aus **5a** und [Cp*₂M(acac)] (M = Fe, Co; acac = Acetylacetonat) hergestellten Zweikernkomplexe [(μ-C₈H₆)₂(CoCp*)₂] und [(μ-C₈H₆)₂(FeCp*)₂].

[*] Prof. Dr. K. Jonas, B. Gabor, Dr. R. Mynott, Dr. K. Angermund, Dr. O. Heinemann, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/306-2980
E-mail: jonas@mpi-muelheim.mpg.de

(FeCp*)₂).^[8] Pentalen-Heterodimetallkomplexe wie [Cp*Co-(μ-C₈H₆)Fe(η⁵-C₈H₇)] sowie Dreikernkomplexe mit zwei Pentalenbrücken, z. B. [Cp*Fe(μ-C₈H₆)Fe(μ-C₈H₆)FeCp*], sind ebenfalls bekannt.^[9] Daß Pentalen-Übergangsmetallkomplexe auch ausgehend von Carbonylübergangsmetallverbindungen zugänglich sind, belegen die Arbeiten von Hunt et al.,^[10] Hafner et al.,^[11] Stone et al.^[12] sowie Woodward et al.^[13] Der Pentalen-carbonyldieisenkomplex [(μ-C₈H₆)Fe₂(CO)₅] kann durch Umsetzung von [Fe₂(CO)₉] mit Dihydropentalen^[10a] oder dimerem Pentalen^[11] hergestellt werden; die Reaktionen der Dihydropentalene C₈H₇R (R = NMe₂, C₆H₅) mit [Fe(CO)₅] liefern [Fe₂(CO)₅]-Komplexe mit substituierten Pentalenbrücken.^[10b] Stone et al.^[12] nutzten zum Aufbau von Pentalenbrücken oder von Brücken mit Pentalengerüsten Reaktionen von Carbonylrutheniumverbindungen mit Cyclooctatetraenen, und Woodward et al.^[13] erhielten aus [Ru₃(CO)₁₂] und Tris(trimethylsilyl)cyclooctatrien zwei isomere Trirutheniumkomplexe mit [(CH₃)₃Si]₃C₈H₃-Brücken. Übergangsmetallkomplexe mit Pentalen oder Pentalenderivaten als Liganden kannte man bislang also nur von den späten Übergangsmetallen Ni, Co, Fe und Ru, und in diesen Mehrkernkomplexen fungieren die metallkoordinierten Bicyclen ausnahmslos als planare oder weitgehend planare Brückenliganden (Schema 3). Wie wir hier erstmals zeigen, kann komplexgebundenes Pentalen über alle acht Kohlenstoffatome auch an ein einzelnes Metallatom koordiniert sein.



Schema 3. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse abgesicherte Pentalenbrücken in Zweikern-Übergangsmetallkomplexen.

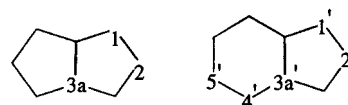


Schema 4. Synthese der Pentalen-Vanadiumkomplexe 8.

Zur Synthese der einkernigen Pentalen-Vanadiumkomplexe 8 wurden als vanadiumhaltige Ausgangsstoffe die Vanadocenmonohalogenide [Cp₂VX] mit X = Cl, Br (7a)^[14] bzw. deren Derivate 7b und 7c^[15] eingesetzt (Schema 4). Von der Vanadium-Brom-Verbindung 7a wußten wir, daß sie mit zwei Moläquivalenten Allyllithium unter Austausch des Bromo- und eines Fünfringliganden gegen je eine Allylgruppe reagiert und dabei den 16e-Komplex [CpV(η³-C₃H₅)₂] liefert.^[16] Bei den neuen, aus den Vanadiumverbindungen 7 und den Dilithiumverbindungen 5a oder 5b^[17] in hohen Ausbeuten (80–90 %) entstehenden Pentalen-Vanadiumkomplexen 8 handelt es sich um diamagnetische 18e-Komplexe. Diese sind luftempfindlich, können aber im Hochvakuum bei 80–100 °C ohne merkliche Zersetzung sublimiert werden.

Die neuartigen Verbindungen 8 wurden NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert (Tabelle 1). In den ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe mit Pentalenliganden (8a–c) werden jeweils drei Signale für den C₈H₆-Liganden beobachtet. Die bei höchstem Feld erscheinenden Signale sind die von C1. Sie entsprechen in ihrer Lage (z. B. 8a: δ = 84.2) weitgehend den Signalen der Cp-Liganden (8a: δ = 86.9, 8d: δ = 88.4). Bei deutlich tieferem Feld liegen die Signale von C2 (z. B. 8a: δ = 98.1), die Signale der Brückenköpfe C3a erscheinen bei tiefstem Feld (z. B. 8a: δ = 125.9). Bei 27 °C sind für 8a–d die Signale von C1 (für 8d auch aus C4) und C3a verbreitert. Gleiches gilt für die Signale der C-Atome der Cp-Liganden (8a, 8d) sowie für die Signale der am Vanadium gebundenen C-Atome des Cp* (8b) und des Indenylliganden (8c). So betragen die Halbwertsbreiten der betreffenden Signale von 8b 21, 30 und 39 Hz. Erniedrigt man die Meßtemperatur, so werden diese aber schärfer (9, 11, 15 Hz, –30 °C), woraus folgt,

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Komplexe 8a–8d[a,b]. Für das komplexgebundene Pentalen und Methylpentalen sowie für den Indenylliganden wird folgende Atomnummerierung verwendet:



8a: ¹H-NMR: δ = 4.47 (s, 5H, Cp), 5.02 (t, ³J = 2.6 Hz, 2H, H2), 5.14 (d, ³J = 2.6 Hz, 4H, H1); ¹³C-NMR: δ = 84.2 (d, ¹J(C,H) = 184 ± 2 Hz, 4C, C1), 86.9 (d, ¹J(C,H) = 175 ± 2 Hz, 5C, Cp), 98.1 (d, ¹J(C,H) = 168 Hz, 2C, C2), 125.9 (s, 2C, C3a); ⁵¹V-NMR: δ = –901.9 (Halbwertsbreite 120 Hz); MS (70 eV): m/z [%]: 218 (M⁺) [100], 153 (M⁺ – Cp) [27], 116 (M⁺ – C₈H₆) [13]

8b: ¹H-NMR: δ = 1.64 (s, 15H, CH₃), 4.53 (t, ³J = 2.0 Hz, 2H, H2), 4.76 (d, ³J = 2.0 Hz, 4H, H1); ¹³C-NMR: δ = 12.7 (q, ¹J(C,H) = 126 Hz, 5C, CH₃), 87.7 (d, ¹J(C,H) = 181 ± 2 Hz, 4C, C1), 102.9 (s, 5C, Cp*), 105.6 (d, ¹J(C,H) = 160 Hz, 2C, C2), 127.4 (s, 2C, C3a); ⁵¹V-NMR: δ = –690.7 (Halbwertsbreite 112 Hz); MS (70 eV): m/z [%]: 288 (M⁺) [100], 273 (M⁺ – CH₃) [16], 153 (M⁺ – Cp*) [42]

8c: ¹H-NMR: δ = 4.57 (d, ³J = 2.5 Hz, 4H, H1), 4.67 (d, ³J = 2.9 Hz, 2H, H1'), 5.09 (s, 1H, H2'), 5.80 (t, ³J = 2.5 Hz, 2H, H2), 6.72 und 7.06 (AA'XX'-Spinsystem, je 2H, H4' und H5'); ¹³C-NMR: δ = 83.6 (d, ¹J(C,H) nicht bestimmt (Signal verbreitert), 1C, C2'), 84.3 (d, ¹J(C,H) = 172 Hz, 2C, C1'), 87.9 (d, ¹J(C,H) = 182 ± 2 Hz, 4C, C1), 101.7 (d, ¹J(C,H) = 169 Hz, 2C, C2), 111.4 (s, 2C, C3a'), 123.0 (d, ¹J(C,H) = 158 Hz, 2C, C5'), 126.1 (s, 2C, C3a), 128.5 (d, ¹J(C,H) = 162 Hz, 2C, C4'); ⁵¹V-NMR: δ = –597.8 (Halbwertsbreite 176 Hz); MS (70 eV): m/z [%]: 268 (M⁺) [100], 153 (M⁺ – C₈H₇) [39]

8d: ¹H-NMR: δ = 1.86 (s, 3H, CH₃), 4.41 (s, 5H, Cp), 4.85 (t, ³J = 2.5 Hz, 1H, H5), 4.99 (s, 2H, H1), 5.13 (d, ³J = 2.5 Hz, 2H, H4); ¹³C-NMR: δ = 15.6 (q, ¹J(C,H) = 127 Hz, 1C, CH₃), 83.6 (d, ¹J(C,H) = 182 ± 2 Hz, 2C, C4), 86.5 (d, ¹J(C,H) = 178 ± 2 Hz, 2C, C1), 88.4 (d, ¹J(C,H) = 174 ± 2 Hz, 5C, Cp), 96.6 (d, ¹J(C,H) = 167 Hz, 1C, C5), 116.0 (s, 1C, C2), 126.3 (s, 2C, C3a); ⁵¹V-NMR: δ = –824.1 (Halbwertsbreite 160 Hz); MS (70 eV): m/z [%]: 232 (M⁺) [100], 167 (M⁺ – Cp) [7], 166 (M⁺ – Cp – H) [9], 116 (M⁺ – C₈H₅CH₃) [25]

[a] ¹H-NMR: 300 MHz, [D₈]THF, 27 °C, TMS; ¹³C-NMR: 75.6 MHz, [D₈]THF, 27 °C, TMS. Signallagen bezogen auf die Signale der β-Methylengruppen des Lösungsmittels und umgerechnet auf TMS (δ_C⁰ = 25.3, δ_H⁰ = 1.73). ⁵¹V-NMR: 157.8 MHz, [D₈]THF, 30 °C, VOCl₃ (extern). [b] MS: Finnigan MAT 8200.

daß die beobachtete Verbreiterung nicht strukturdynamisch bedingt ist, sondern durch Wechselwirkung mit dem quadrupolaren Vanadiumkern hervorgerufen wird. Erwartungsgemäß ist daher auch das ^{51}V -Signal dieser Verbindungen leicht meßbar (Tabelle 1).

Geeignete Einkristalle für Kristallstrukturanalysen^[18] erhielten wir von **8a**, **8b** und **8d** durch Umkristallisation aus Hexan (-30°C). Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur der Stammverbindung **8a**, die des Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexes **8b** sowie die Struktur des 2-Methylpentalenkomplexes **8d**.

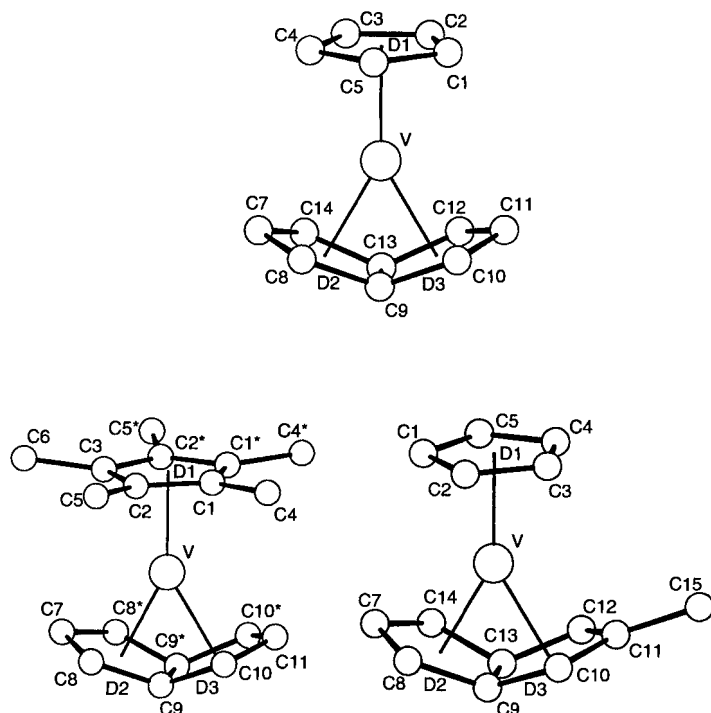


Abb. 1. Molekülstrukturen von **8a**, **8b** und **8d** im Kristall. Ausgewählte Abstände[Å] und Winkel[°]: **8a**: V-D1 1.886, V-D2 1.806, V-D3 1.802, V-C7 2.303(8), V-C8 2.209(6), V-C9 2.063(6), V-C10 2.216(5), V-C11 2.310(6), V-C12 2.208(5), V-C13 2.042(6), V-C14 2.218(8); D1-V-D3 149.5, D1-V-D2 150.1, D2-V-D3 60.3, C8-C9-C10 123.5(6), C12-C13-C14 125.3(6), C8-C9-C13 107.0(5), C9-C13-C14 107.2(6), C9-C13-C12 107.9(5), C10-C9-C13 107.0(5).

Der geometrische Mittelpunkt zwischen C1–C5 bzw. C1–C3, C1* und C2* ist mit D1, der zwischen C7–C9, C13 und C14 bzw. C7–C9, C8* und C9* mit D2 und der zwischen C9–C13 bzw. C9–C11, C9* und C10* mit D3 bezeichnet. In **8a**, **8b** und **8d** ist das Vanadiumatom verzerrt pseudo-trigonal koordiniert, und die Winkel D1–V–D2 und D1–V–D3 unterscheiden sich mit Werten zwischen 148° und 152° nur geringfügig voneinander; entsprechendes ergibt sich zwangsläufig für die Winkel D2–V–D3 (59 – 61°). Die Koordination des Vanadiumatoms durch die Fünfringliganden Cp und Cp* weist mit V–C-Bindungslängen zwischen 2.20 und 2.26 Å (V–D1 beträgt in allen Komplexen 1.89 Å) keine Besonderheiten auf. Das hervorstechende Strukturmerkmal der neuen Vanadiumkomplexe **8** ist die starke Faltung des Pentalen- und des Methylpentalenliganden entlang der Bindung zwischen den Brückenkopf-Atomen. Der Winkel zwischen der Ausgleichsebene durch die Atome C7–C9, C13 und C14 (**8a**, **8d**) sowie C7–C9, C8* und C9* (**8b**) und der Ebene durch die Atome C9–C13 bzw. C9–C11, C9*, C10* beträgt in allen drei Vanadiumkomplexen 137° . Die Abstände zwischen dem Vanadiumatom und den C-Atomen des jeweiligen Pentalenliganden lassen sich in drei Gruppen einteilen mit V–C9 \approx V–

C13 (2.04 – 2.07 Å), V–C8 \approx V–C10 \approx V–C12 \approx V–C14 (2.20 – 2.23 Å) und V–C7 \approx V–C11 (2.30 – 2.35 Å). Wegen der Methylgruppe ist in **8d** der 2-Methylpentalenligand unsymmetrisch an das Vanadiumatom koordiniert, d.h., die für **8d** bestimmten Abstände V–C14 und V–C7 sind die Minimalwerte innerhalb der betreffenden Abstandsgruppe und V–C10 sowie V–C11 die jeweiligen Maximalwerte. Das Kohlenstoffatom der Methylgruppe (C15) liegt in der Ausgleichsebene durch die Atome C9–C13 (Abstand senkrecht zur Ebene 0.03 Å).

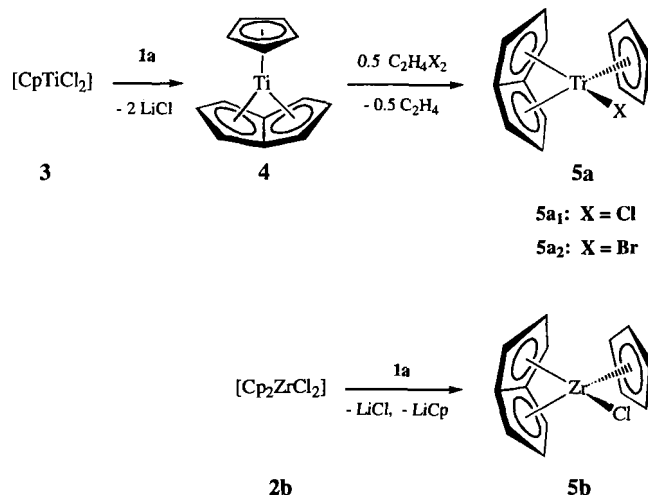
Zur Zeit führen wir weitergehende NMR-Untersuchungen sowie ab-initio-Rechnungen durch, die zum Verständnis der Bindungsverhältnisse in den neuartigen Vanadiumkomplexen **8** beitragen sollen.

Eingegangen am 14. Februar 1997 [Z 10123]

Stichworte: Einkernkomplexe · Koordination · Pentalen · Strukturaufklärung · Vanadium

- [1] J. Thiele, *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 68–71.
- [2] R. Riemschneider, *Z. Naturforsch. B* **1961**, *16*, 759.
- [3] A. G. Griesbeck, *Synthesis* **1990**, 144–147.
- [4] a) T. J. Katz, M. Rosenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 865–866; T. J. Katz, M. Rosenberger, R. K. O'Hara, *ibid.* **1964**, *86*, 249–252; b) J. J. Stezowski, H. Hoier, D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1263–1264.
- [5] T. J. Katz, M. Rosenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2030–2031.
- [6] T. J. Katz, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3281–3283; T. J. Katz, N. Acton, J. McGinnis, *ibid.* **1972**, *94*, 6205–6206.
- [7] a) A. Miyake, A. Kanai, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 801; b) Y. Kitano, M. Kashiwagi, Y. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 723–727.
- [8] E. E. Bunel, L. Valle, N. L. Jones, P. J. Carrol, C. Barra, M. Gonzalez, N. Munoz, G. Visconti, A. Aizman, J. M. Manriquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6596–6598; J. M. Manriquez, M. D. Ward, W. M. Reiff, J. C. Calabrese, N. L. Jones, P. J. Carroll, E. E. Bunel, J. S. Miller, *ibid.* **1995**, *117*, 6182–6193.
- [9] B. Oelkers, I. Chávez, J. M. Manriquez, E. Román, *Organometallics* **1993**, *12*, 3396–3397.
- [10] a) D. F. Hunt, J. W. Russel, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *104*, 373–376; b) D. F. Hunt, J. W. Russel, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7198–7199; *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, C22–C24.
- [11] W. Weidemüller, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 958–959; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 925.
- [12] S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 321–328; S. A. R. Knox, R. J. McKinney, V. Riera, F. G. A. Stone, A. C. Szary, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1801–1811.
- [13] J. A. K. Howard, R. F. D. Stansfield, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1812–1818.
- [14] H. J. de Liefde Meijer, M. J. Janssen, G. J. M. van der Kerk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1961**, *80*, 831–845.
- [15] a) K. Jonas, W. Rüsseler, C. Krüger, E. Raabe, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 902–904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 925–927; b) W. Rüsseler, Dissertation, Universität Bochum, **1986**.
- [16] K. Jonas, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 292–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 295–311.
- [17] Das zur Synthese von $\text{Li}_2[\text{C}_8\text{H}_5\text{CH}_3]$ benötigte $\text{C}_8\text{H}_7\text{CH}_3$ wurde nach Lit.[3] hergestellt.
- [18] Daten zur Kristallstrukturanalyse von **8a**: $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{V}$, $M_r = 218.2$, Kristallabmessungen $0.04 \times 0.53 \times 0.53$ mm³, $a = 7.862(1)$, $b = 10.480(2)$, $c = 11.676(1)$ Å, $V = 962.0$ Å³, $T = 293$ K, $\rho_{\text{ber.}} = 1.51$ g cm⁻³, $\mu = 9.48$ cm⁻¹, $F(000) = 448$ e, $Z = 4$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_1$ (Nr. 19), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, $\omega/2\theta$ -Scan, 1163 gemessene Reflexe ($-h$, $-k$, $-l$), $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.62$ Å⁻¹, 1147 unabhängige und 890 beobachtete Reflexe, $[I > 2\sigma(I)]$, 127 verfeinerte Parameter; Direkte Methoden, H-Atom-Positionen berechnet, $R = 0.035$, $R_w = 0.037$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], max. Restelektronendichte 0.40 e Å⁻³. – Daten zur Kristallstrukturanalyse von **8b**: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{V}$, $M_r = 288.3$, Kristallabmessungen $0.21 \times 0.39 \times 0.39$ mm³, $a = 10.241(1)$, $b = 12.347(1)$, $c = 11.531(1)$ Å, $V = 1458.0$ Å³, $T = 293$ K, $\rho_{\text{ber.}} = 1.31$ g cm⁻³, $\mu = 6.42$ cm⁻¹, $F(000) = 608$ e, $Z = 4$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, $\omega/2\theta$ -Scan, 2435 gemessene Reflexe ($-h$, $-k$, $+l$), $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.70$ Å⁻¹, 2216 unabhängige und 1400 beobachtete Reflexe, $[I > 2\sigma(I)]$, 139 verfeinerte Parameter; Direkte Methoden, H-Atom-Positionen gefunden und verfeinert, $R = 0.042$, $R_w = 0.049$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], max. Restelektronendichte 0.44 e Å⁻³. – Daten zur Kristallstrukturanalyse von **8d**: $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{V}$, $M_r = 232.2$, Kristallabmessungen $0.24 \times 0.28 \times 0.39$ mm³, $a = 10.681(1)$, $b = 7.562(1)$, $c = 12.911(1)$ Å, $\beta = 90.67(1)^\circ$, $V = 1042.7$ Å³, $T = 203$ K,

$\rho_{\text{ber.}} = 1.48 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 8.79 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 480 \text{ e}$, $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $\omega/2\theta$ -Scan, 2666 gemessene Reflexe ($+h, +k, +l$), $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.65 \text{ \AA}^{-1}$, 2374 unabhängige und 1921 beobachtete Reflexe, $[I > 2\sigma(I)]$, 188 verfeinerte Parameter; Direkte Methoden, H-Atom-Positionen gefunden und verfeinert, $R = 0.045$, $R_w = 0.049$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], max. Restelektronendichte 0.62 e \AA^{-3} . – Die kristallographischen Daten (ohne Struktur Faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100212“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).



Schema 1. Synthese der Pentalen-Komplexe **4**, **5a** und **5b**.

Einkernige Pentalen- und Methylpentalen-Komplexe von Titan, Zirkonium und Hafnium

Klaus Jonas,* Peter Kolb, Guido Kollbach, Barbara Gabor, Richard Mynott, Klaus Angermund, Oliver Heinemann und Carl Krüger

Das am Ende der Reihe der monocyclischen Kohlenwasserstoffliganden $(\text{CH})_n$ ($n = 3-8$) stehende Cyclooctatetraen C_8H_8 ist der Ligand aus dieser Reihe, der mit bis zu acht π -Elektronen die meisten Valenzelektronen zur Komplexbildung beizusteuern vermag. An ein einzelnes Übergangsmetallatom (d-Block-Metallatom) η^8 -koordiniertes Cyclooctatetraen (COT) findet sich daher ausschließlich in Komplexverbindungen der frühen Übergangsmetalle (Ti, $^{[1,4a]}$ Zr, $^{[2]}$ Hf, $^{[3]}$ V, $^{[4]}$ Nb, $^{[5]}$ Ta, $^{[6]}$ Mo), und die η^8 -COT-Liganden in diesen Verbindungen sind meist eben. Planar sind die Achtringliganden auch in den zahlreichen Cyclooctatetraen-Komplexen, die von den Seltenerdmetallen $^{[7a]}$ und den Actinoiden $^{[7b]}$ bekannt sind. In der voranstehenden Zuschrift $^{[8]}$ haben wir einkernige Organovanadiumverbindungen mit komplexgebundenem Pentalen als 8e-Ligand vorgestellt. Diese Einkernkomplexe fallen durch die starke Faltung des Bicyclus entlang der Bindung zwischen den Brückenkopf-Atomen auf. Wir möchten nun zeigen, daß diese neue η^8 -Koordination ein allgemeinerer Koordinationstyp ist, und berichten im folgenden über einkernige Pentalen- und Methylpentalen-Komplexe mit Titan, Zirkonium und Hafnium als Zentralatom.

Ausgangsverbindungen für die Synthese der neuen Titan-, Zirkonium- und Hafniumkomplexe **4–7** sind Dilithiumpentadienid **1a** $^{[9]}$ und dessen Monomethylderivat $\text{Li}_2[\text{C}_8\text{H}_5\text{CH}_3]$ **1b** $^{[10,11]}$ sowie Übergangsmetallverbindungen mit Halogeno- und Cyclopentadienylliganden. Die Metallocendichloride $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) **2a–c** sind im Handel erhältlich, und der Titan(III)-Komplex $[\text{CpTiCl}_2]$ **3** kann auf einfache Weise aus $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ **2a** und Diisobutylaluminiumchlorid hergestellt werden. $^{[12]}$ Die zum paramagnetischen 17e-Komplex **4** führende Reaktion von $[\text{CpTiCl}_2]$ **3** mit $\text{Li}_2[\text{C}_8\text{H}_6]$ **1a** verläuft unter Austausch der beiden Chloroliganden, die Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ **2b** mit **1a** im Molverhältnis 1:1 hingegen unter Substitution eines Chloro- und Cyclopentadienylliganden (Schema 1). Produkt ist der 18e-Komplex **5b**. Isostrukturell mit dieser Zirkoniumverbindung sind die Titanverbindungen **5a**, die

aus **4** und Dichlorethan bzw. Dibromethan hergestellt werden können (Schema 1).

Geeignete Einkristalle für Kristallstrukturanalysen $^{[13]}$ erhielten wir von **4**, **5a** und **5b**. Abbildung 1 zeigt die Molekülstrukturen dieser Verbindungen. Der geometrische Mittelpunkt zwischen C1–C5 sowie C1–C3, C1* und C2* ist mit D1, der zwischen C7–C9, C13 und C14 mit D2, der zwischen C9–C13 mit D3 und der zwischen C9, C13, C7*, C8* und C14* mit D2* bezeichnet. In **4** ist das Titanatom verzerrt pseudo-trigonal koordiniert mit D-Ti-D-Winkeln von 151° (D1-Ti-D2, D1-Ti-D3) und 58° (D2-Ti-D3) sowie mit für eine CpTi^{III} -Einheit typischen Ti-C-Abständen zwischen 2.33 und 2.35 Å. $[\text{CpTi}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6)]$ **4** ist isostrukturell mit $[\text{CpV}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6)]$ (**8a** in Lit. $^{[8]}$), unterscheidet sich aber von dieser Verbindung in den Winkeln am Metallzentrum um maximal 2° sowie insbesondere durch bis zu 0.12 Å größere Metall-C-Abstände. Die Abstände zwischen dem Metallatom und den C-Atomen des Pentalenliganden können auch hier in eine Gruppe mit kleinen (Ti-C9/Ti-C13 2.08–2.13 Å), eine mit mittleren (Ti-C8/Ti-C10/Ti-C12/Ti-C14 2.30–2.33 Å) und eine mit großen Werten (Ti-C7/Ti-C11 ca. 2.41 Å) unterteilt werden. Der Faltungswinkel des Pentalenliganden (Winkel zwischen den Ausgleichsebenen durch die beiden Pentalenhälften) in **4** beträgt 143° . Er ist damit um 6° größer als der in $[\text{CpV}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6)]$. Durch Einführung eines Halogenoliganden (**5a**) vergrößert sich der Faltungswinkel weiter auf 147° . Die Abstände zwischen dem Titanatom und den C-Atomen des Pentalenliganden betragen in **5a** 2.12 und 2.16 (Ti-C13-, Ti-C9), 2.32 und 2.43 (Ti-C14, Ti-C8) sowie 2.49 Å (Ti-C7). Bei der mit dem Übergang von Ti^{III} zum verzerrt pseudo-tetraedrisch koordinierten Ti^{IV} verbundenen Aufweitung der Bindungen zwischen dem Titanatom und den Kohlenstoffatomen um im Mittel ca. 0.05 Å fällt besonders die vergleichsweise große Zunahme des Ti-C8-Abstandes auf (**4**: 2.295(7), **5a**: 2.433(1) Å). Hervorzuheben ist außerdem die mit 2.512(1) Å ausgesprochen lange Ti-Cl-Bindung (mittlerer Wert nach Recherche in der Cambridge Structure Database: $^{[14]}$ 2.34 Å). Der formale Austausch von Ti^{IV} in **5a** durch Zr^{IV} führt zur isostrukturellen Verbindung **5b**. Diese unterscheidet sich in den Winkeln am Metallzentrum nur wenig von **5a**, und der Faltungswinkel beträgt wie in der Titanverbindung **5a**, 147° . Die Metall-C-Abstände sind aber wegen der Größendifferenz beider Elemente in der Zirkoniumverbindung **5b** um ca. 0.1 Å länger als die in **5a**.

In den ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Titanverbindungen **5a** und der Zirkoniumverbindung **5b** treten jeweils fünf Signale für die Pentalenliganden auf (Tabelle 1). Die Kohlenstoffatome C2

[*] Prof. Dr. K. Jonas, Dipl.-Chem. P. Kolb, Dipl.-Chem. G. Kollbach, B. Gabor, Dr. R. Mynott, Dr. K. Angermund, Dr. O. Heinemann, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/306-2980
E-mail: jonas@mpi-muelheim.mpg.de