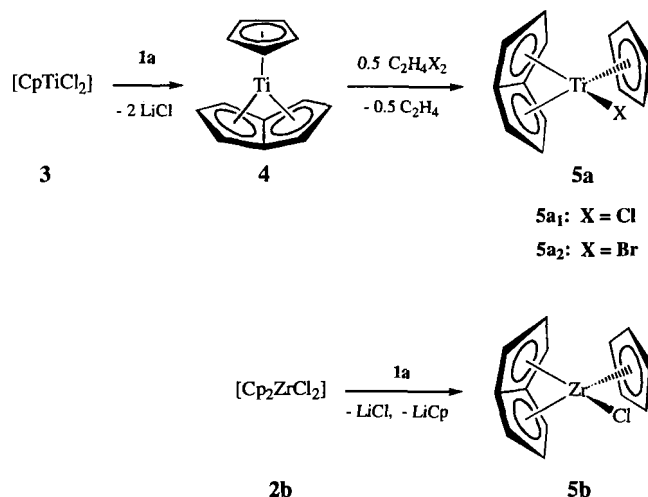


$\rho_{\text{ber.}} = 1.48 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 8.79 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 480 \text{ e}$, $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $\omega/2\theta$ -Scan, 2666 gemessene Reflexe ($+h, +k, +l$), $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.65 \text{ \AA}^{-1}$, 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 $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) **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

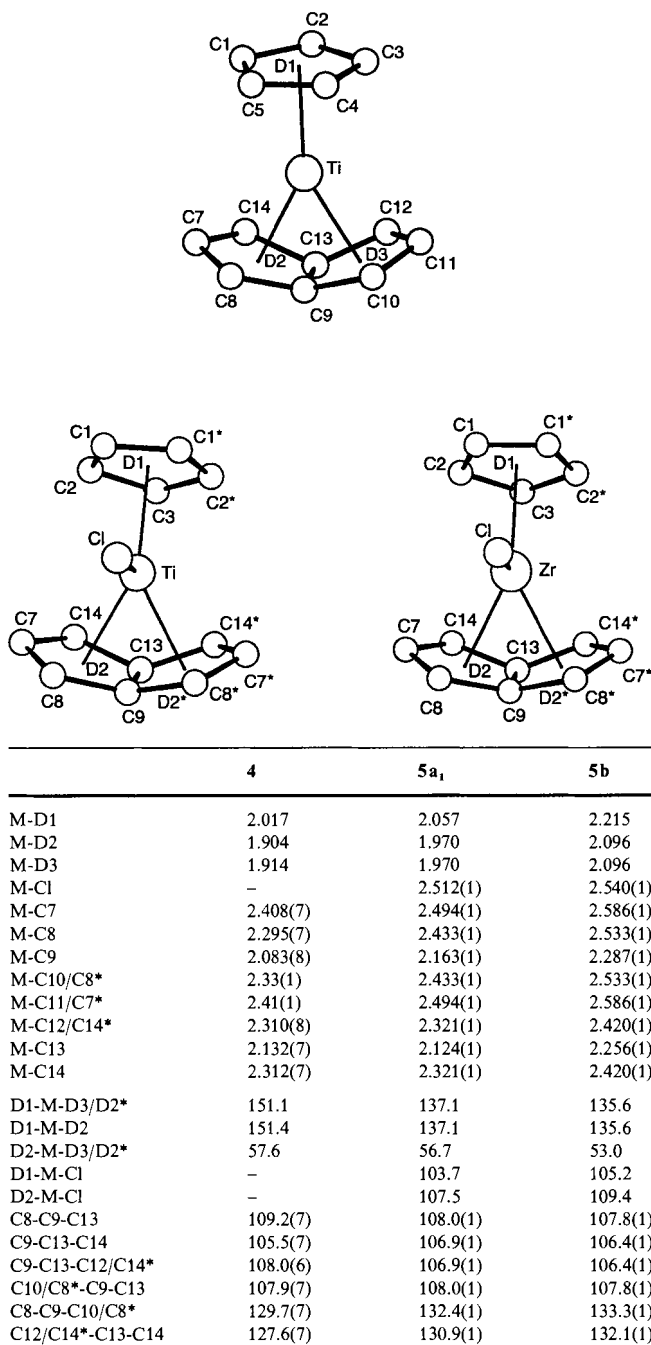


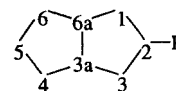
Abb. 1. Molekülstrukturen von **4**, **5a**, und **5b** im Kristall sowie ausgewählte Abstände[Å] und Winkel[°].

und C5 sind äquivalent, für die Brückenkopfatom C3a und C6a wird hingegen je ein Signal beobachtet (zur Numerierung siehe Tabelle 1). Diese unterscheiden sich in ihrer Lage um $\Delta\delta = 7-8$, noch größere Unterschiede ($\Delta\delta \leq 18$) weisen die Signale von C1 (C6) und C3 (C4) auf.

Hervorzuheben ist, daß von Titan, Zirkonium und Hafnium auch homoleptische Pentalen- und Methylpentalen-Komplexe hergestellt werden können. Zur Synthese von Bis(pentalen)titan **6a** haben wir **5a** in THF mit einem Moläquivalent **1a** umgesetzt, und die homologen Verbindungen **6b** und **6c** erhielten wir aus $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]$ (M = Zr, Hf (**2b** bzw. **c**)) und zwei Moläquivalenten **1a** (Schema 2).

Die Synthesen von Bis(2-methylpentalen)zirkonium **7b** und Bis(2-methylpentalen)hafnium **7c** gelangen analog durch Reak-

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Komplexe **4–8**[a, b]. Für die Pentalen- und 2-Methylpentalenliganden (**7**: R = CH₃; **5**, **6**, **8**: R = H) wird folgende Atomnumerierung verwendet:



4: MS (70 eV): m/z [%]: 215 (M^+) [100], 150 ($M^+ - \text{Cp}$) [25]

5a: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.39$ und 6.21 (d, $^3J = 2.9$ bzw. 3.7 Hz, je 2H, H1 und H3), 5.76 (s, 5H, Cp), 6.41 (dd, $^3J = 2.9, 3.7$ Hz, 2H, H2); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 103.7$ und 121.5 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 180$ bzw. 183 Hz, je 2C, C1 und C3), 109.1 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 175$ Hz, 5C, Cp), 112.4 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 172$ Hz, 2C, C2), 124.3 und 132.5 (s, je 1C, C3a und C6a); MS (70 eV): m/z [%]: 250 (M^+) [44], 215 ($M^+ - \text{Cl}$) [14], 185 ($M^+ - \text{Cp}$) [100], 148 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_6$) [10]

5a: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.52$ und 6.42 (d, $^3J = 2.9$ bzw. 3.7 Hz, je 2H, H1 und H3), 5.78 (s, 5H, Cp), 6.32 (dd, $^3J = 2.9, 3.7$ Hz, 2H, H2); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 103.6$ und 120.0 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 180$ bzw. 184 Hz, je 2C, C1 und C3), 108.7 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 175$ Hz, 5C, Cp), 111.9 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 172$ Hz, 2C, C2), 124.4 und 131.3 (s, je 1C, C3a und C6a); MS (70 eV): m/z [%]: 294 (M^+) [26], 229 ($M^+ - \text{Cp}$) [54], 215 ($M^+ - \text{Br}$) [100], 192 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_6$) [7], 150 ($M^+ - \text{Cp} - \text{Br}$) [30]

5b: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.25$ und 5.76 (d, $^3J = 2.9$ bzw. 3.6 Hz, je 2H, H1 und H3), 6.03 (s, 5H, Cp), 6.60 (dd, $^3J = 2.9, 3.6$ Hz, 2H, H2); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 95.8$ und 110.7 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 178$ bzw. 180 Hz, je 2C, C1 und C3), 109.9 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 173$ Hz, 5C, Cp), 115.4 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 170$ Hz, 2C, C2), 125.3 und 132.1 (s, je 2C, C3a und C6a); MS (70 eV): m/z [%]: 292 (M^+) [65], 257 ($M^+ - \text{Cl}$) [10], 227 ($M^+ - \text{Cp}$) [100]

6a: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.28$ (s, 8H, H1), 5.50 (t, $^3J = 3.2$ Hz, 4H, H2); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 95.9$ (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 175$ Hz, 8C, C1), 121.6 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 168$ Hz, 4C, C2), 131.1 (s, 4C, C3a); MS (70 eV): m/z [%]: 252 (M^+) [100], 150 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_6$) [35]

6b: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.24$ (d, $^3J = 3.2$ Hz, 8H, H1), 5.67 (t, $^3J = 3.2$ Hz, 4H, H2); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 92.2$ (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 174$ Hz, 8C, C1), 123.4 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 167$ Hz, 4C, C2), 132.9 (s, 4C, C3a); MS (70 eV): m/z [%]: 294 (M^+) [100], 192 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_6$) [19]

6c: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 27 °C, TMS): $\delta = 5.16$ (d, $^3J = 3.1$ Hz, 8H, H1), 5.65 (t, $^3J = 3.1$ Hz, 4H, H2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 27 °C, TMS): $\delta = 90.2$ (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 174$ Hz, 8C, C1), 122.8 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 168$ Hz, 4C, C2), 130.3 (s, 4C, C3a); MS (70 eV): m/z [%]: 384 (M^+) [100]

7a: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.77$ (s, 6H, CH₃), 5.03 und 5.22 (s, je 2H, H1 und H3), 5.19 und 5.26 (je 2H, H4 und H6), 5.44 (t, $^3J = 3.3$ Hz, 2H, H5); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 15.4$ (2C, 2-CH₃), 94.5 und 95.6 (je 2C, C4 und C6), 96.8 (2C, C1 und C3), 119.4 (2C, C5), 129.8 und 131.1 (je 2C, C3a und C6a), 137.0 (2C, C2); $^1\text{H-NMR}$ (600.2 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -80 °C, TMS): erstes Konformer (53%): $\delta = 1.73$ (s, 6H, CH₃), 4.61 und 5.94 (d, $^3J = 3.1$ Hz, je 2H, H4 und H6), 4.99 und 5.49 (s, je 2H, H1 und H3), 5.45 (t, $^3J = 3.1$ Hz, 2H, H5); zweites Konformer (47%): $\delta = 1.78$ (s, 6H, CH₃), 4.61 und 5.65 (s, je 2H, H1 und H3), 4.71 und 5.85 (d, $^3J = 3.2$ Hz, je 2H, H4 und H6), 5.56 (t, $^3J = 3.2$ Hz, 2H, H5); $^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -80 °C, TMS): erstes Konformer (53%): $\delta = 15.6$ (2C, CH₃), 91.8 und 100.5 (je 2C, C1 und C3), 93.3 und 96.2 (2C, C4 und C6), 117.0 (2C, C5), 128.9 und 131.5 (je 2C, C3a und C6a), 139.7 (2C, C2); zweites Konformer (47%): $\delta = 15.6$ (2C, CH₃), 91.5 und 98.0 (je 2C, C4 und C6), 92.8 und 98.0 (2C, C1 und C3), 121.0 (2C, C5), 130.2 und 130.4 (je 2C, C3a und C6a), 136.0 (2C, C2); MS (70 eV): m/z [%]: 280 (M^+) [100], 265 ($M^+ - \text{CH}_3$) [14], 164 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) [27]

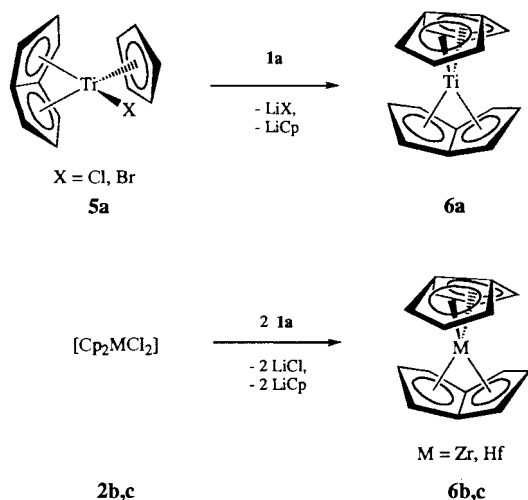
7b: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.78$ (s, 6H, CH₃), 5.06 und 5.14 (s, je 2H, H1 und H3), 5.17 und 5.20 (d, $^3J = 3.3$ Hz, je 2H, H4 und H6), 5.65 (t, $^3J = 3.3$ Hz, 2H, H5); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 15.1$ (q, $^1J(\text{C},\text{H}) = 127$ Hz, 2C, CH₃), 92.2 und 93.0 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 173$ Hz, je 2C, C4 und C6), 93.6 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 171$ Hz, 4C, C1 und C3), 122.7 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 167$ Hz, 2C, C5), 130.9 und 132.9 (s, je 2C, C3a und C6a), 137.6 (s, 2C, C2); MS (70 eV): m/z [%]: 322 (M^+) [100], 307 ($M^+ - \text{CH}_3$) [3], 205 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) [7]

7c: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.82$ (s, 6H, CH₃), 4.95 und 5.08 (s, je 2H, H1 und H3), 5.09 und 5.11 (je 2H, H4 und H6), 5.64 (t, $^3J = 3.3$ Hz, 2H, H5); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 15.0$ (2C, CH₃), 89.9, 91.2, 91.5, 91.9 (je 2C, C1, C3, C4 und C6), 122.1 (2C, C5), 128.4 und 130.5 (2C, C3a und C6a), 137.1 (2C, C2); MS (70 eV): m/z [%]: 412 (M^+) [100]

8: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.58$ (d, $^3J = 3.4$ Hz, 4H, H1), 6.50 (t, $^3J = 3.4$ Hz, 2H, H2); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 103.4$ (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 178$ Hz, 4C, C1), 123.5 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 168$ Hz, 2C, C2), 127.2 (s, 2C, C3a)

[a] $^1\text{H-NMR}$: 300 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 27 °C, TMS; $^{13}\text{C-NMR}$: 75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 27 °C, TMS, sofern nicht anders vermerkt. Signallagen bezogen auf die Signale der β -Methylengruppen des Lösungsmittels und umgerechnet auf TMS ($\delta_{\text{H}}^0 = 25.3$, $\delta_{\text{C}}^0 = 1.73$). [b] MS: Finnigan MAT 8200.

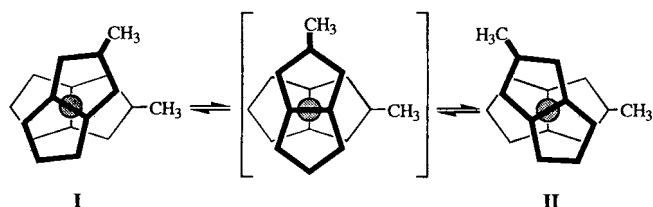
tion von **2b** bzw. **2c** mit zwei Moläquivalenten **1b**. Zur Herstellung der entsprechenden Titanverbindung $[\text{Ti}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_5\text{CH}_3)_2]$ **7a** mußte zunächst aus **3** und **1b** das Methylderivat von **4**, $[\text{CpTi}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_5\text{CH}_3)]$, synthetisiert werden. Aus $[\text{CpTi}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_5\text{CH}_3)]$



Schema 2. Synthese der homoleptischen Pentalen-Komplexe 6.

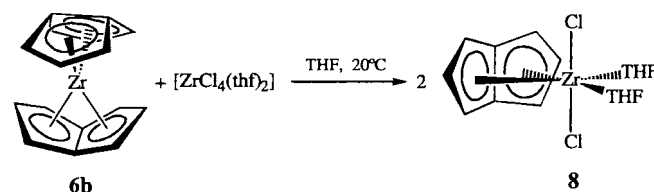
$\text{C}_8\text{H}_5\text{CH}_3$) und Dibrommethan erhielten wir die Titan(IV)-Verbindung $[\text{CpTiBr}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_5\text{CH}_3)]$, die durch Umsetzung mit einem Moläquivalent **1b** in **7a** überführt wurde. Bislang ist es uns nicht gelungen, für Kristallstrukturanalysen geeignete Einkristalle von **6** oder **7** zu erhalten.

Bei Raumtemperatur treten in den ^1H -NMR-Spektren von **6a–c** zwei und in den ^{13}C -NMR-Spektren jeweils drei Signale auf (Tabelle 1). Ebenso viele Signale für komplexgebundenes Pentalen zeigen die NMR-Spektren von $[\text{CpV}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6)]$.^[8] Auch die Lage der Signale sowie die Kopplungen ($J(\text{H,H})$ und $J(\text{C,H})$) sind ähnlich, so daß für beide in **6a–c** gebundenen Pentalenliganden eine η^8 -Koordination anzunehmen ist. Die Pentalenkomplexe **6a–c** sind demnach als diamagnetische „20e-Komplexe“^{„[15]“} zu klassifizieren. Eine Aussage darüber, wie in diesen Komplexen die Pentalenliganden zueinander angeordnet sind, kann anhand der NMR-Spektren der Dimethylderivate **7a–c** getroffen werden. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen bei Raumtemperatur für die 2-Methylpentalenliganden jeweils sechs Signale, und das ^{13}C -NMR-Spektrum von **7c** zeigt neun Signale. In den ^{13}C -NMR-Spektren von **7a** und **7b** treten nur acht Signale auf, weil zwei der neun zusammenfallen (Tabelle 1). Die durch die Brückenkopf-atome der bicyclischen Liganden verlaufenden Achsen sind also nicht parallel, sondern gekreuzt zueinander angeordnet. Erniedrigt man die Meßtemperatur auf -80°C , so spalten mit Ausnahme des ^{13}C -NMR-Signals der Methylgruppen alle ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale von **7a**^[16] in jeweils zwei Signale unterschiedlicher Intensität auf (Tabelle 1). Sämtliche NMR-Daten sprechen dafür, daß der Titankomplex **7a** in Form zweier Konformere (**I** bzw. **II**) vorliegt (Schema 3). Diese Konformere **I** und **II**, die beide eine verzerrt pseudo-tetraedrische Koordinationsgeometrie aufweisen, unterscheiden sich in der Anordnung der η^8 -Methylpentalenliganden zueinander. Die wechselseitige Umwandlung von **I** und **II** erfolgt vermutlich durch Drehung dieser Liganden um die Achse

Schema 3. Zur Struktur-dynamik des C_2 -symmetrischen Bis(methylpentalen)titan **7a** am Beispiel eines Enantiomers.

durch die Brückenmitten der Methylpentalenliganden und das Metallatom.

Setzt man hellgelbes Bis(pentalen)zirkonium **6b** in THF mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ im Molverhältnis 1:1 um, so entsteht bei Raumtemperatur in hoher Ausbeute (90%) der aus THF in langen Nadeln kristallisierende Dichloro-Komplex **8** (Schema 4). Mit



Schema 4. Synthese des ersten einkernigen „Halbsandwichkomplexes“ mit einem Pentalenliganden.

seinen beiden THF-Liganden ist **8** ein 18e-Komplex, Zirkonocendichlorid **2b** hingegen, das mit Tetrahydrofuran keine koordinativen Bindungen eingeht, ein 16e-Komplex. Die Molekülstruktur^[17] von **8** ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Das Zirkoniumatom in **8** ist verzerrt pseudo-oktaedrisch koordiniert.

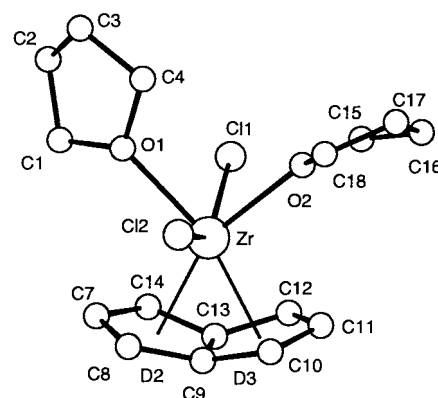


Abb. 2. Molekülstruktur von **8** im Kristall. Ausgewählte Abstände[Å] und Winkel[°]: Zr-D2 2.107, Zr-D3 2.112, Zr-Cl1 2.595(2), Zr-Cl2 2.564(2), Zr-O1 2.303(5), Zr-O2 2.329(5), Zr-C7 2.624(9), Zr-C8 2.512(8), Zr-C9 2.261(8), Zr-C10 2.504(8), Zr-C11 2.642(9), Zr-C12 2.470(8), Zr-C13 2.257(8), Zr-C14 2.478(8); D2-Zr-O1 108.7, D2-Zr-O2 156.8, D3-Zr-O1 161.8, D3-Zr-O2 103.6, D2-Zr-Cl1 106.7(1), D2-Zr-Cl2 104.3, D3-Zr-Cl1 105.9, D3-Zr-Cl2 108.2, D2-Zr-D3 53.3, C8-C9-C10 134.4(8), C12-C13-C14 134.2(7), C8-C9-C13 107.8(7), C9-C13-C14 107.3(7), C9-C13-C12 106.0(6), C10-C9-C13 107.0(7).

Die beiden axialen Positionen werden von den Chloratomen besetzt und die äquatorialen von den geometrischen Mittelpunkt D2 und D3 des Pentalenliganden sowie den O-Atomen der beiden koordinierten THF-Moleküle. D2, D3, Zr, O1 und O2 liegen in guter Näherung in einer Ebene (Abstände von der Ausgleichsebene durch die Atompositionen Zr, D2, D3, O1 und O2: 0.01 (Zr), 0.04 (D2), 0.04 (D3), 0.03 (O1), 0.03 Å (O2)). Von dieser Ebene, die mit der Ebene durch die Atompositionen Zr, Cl1 und Cl2 einen Winkel von 90° bildet, wird der Winkel Cl1-Zr-Cl2 (143°) halbiert. Da in **8** beiden Seiten des Pentalenliganden (C8–C10 und C12–C14) je ein Cl-Atom gegenüberliegt, tritt in dieser Verbindung der für **5b** festgestellte deutliche Unterschied zwischen den Abständen Zr-C8 und Zr-C14 nicht auf, sondern die Abstände zwischen dem Zirkoniumatom und C8, C10, C12 sowie C14 sind einander sehr ähnlich (2.47–2.51 Å). Im Mittel ergeben sie einen Wert, der nur um 0.04 Å kleiner ist als der Zr-C8-Abstand in **5b**. Der Faltungswinkel des

Pentalenliganden ist gegenüber dem in **5b** um 3° auf 150° aufgeweitet, wegen der größeren Standardabweichungen der Atompositionen (mittlere Standardabweichung der Zr-C-Abstände: 0.001 (**5b**), 0.008 Å (**8**)) sollte dies aber nicht überbewertet werden.

Die beiden in **8** gebundenen THF- und Chloroliganden können teilweise oder auch vollständig gegen diverse andere Liganden ausgetauscht werden.^[18] Der neuen Zirkoniumverbindung **8** als erstem einkernigen „Halbsandwichkomplex“ mit einem Pentalenliganden kommt daher eine Schlüsselrolle als Ausgangsverbindung in der noch jungen Pentalen-Zirkonium-Chemie zu.

Eingegangen am 14. Februar 1997 [Z10124]

Stichworte: Einkernkomplexe · Hafnium · Pentalen · Titan · Zirkonium

- [1] a) H. Breil, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 898; H. Dietrich, M. Soltwisch, *ibid.* **1969**, *81*, 785 bzw. **1969**, *8*, 765; b) H. Lehmkuhl, K. Mehler, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, C44–C46; c) H. O. van Oven, H. J. de Liefde Meijer, *ibid.* **1969**, *19*, 373–376; P. A. Kroon, R. B. Helmholtz, *ibid.* **1970**, *25*, 451–454; d) H. R. van der Wal, F. Overzet, H. O. van Oven, J. L. de Boer, H. J. de Liefde Meijer, F. Jellinek, *ibid.* **1975**, *92*, 329–340; e) L. B. Kool, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *ibid.* **1985**, *297*, 289–299.
- [2] a) H.-J. Kablitz, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, 241–271; D. J. Brauer, C. Krüger, *ibid.* **1972**, *42*, 129–137; b) *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 3053–3056; c) P. Berno, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 3085–3091; d) D. M. Rogers, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *Organometallics* **1991**, *10*, 2419–2424; e) W. J. Highcock, R. M. Mills, J. L. Spencer, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 821–827; f) S. Stella, M. Chiang, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 161–163.
- [3] a) H.-J. Kablitz, R. Kallweit, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, C49–C50; b) H. Lehmkuhl, S. Kintopf, K. Mehler, *ibid.* **1972**, *46*, C1–C2; c) P. Berno, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 3093–3095.
- [4] a) R. G. Swisher, E. Sinn, R. N. Grimes, *Organometallics* **1984**, *3*, 599–605; b) D. Gourier, E. Samuel, B. Bachmann, F. Hahn, J. Heck, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 86–95.
- [5] R. R. Schrock, L. J. Guggenberger, A. D. English, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 903–913.
- [6] J. A. Segal, M. L. H. Green, J.-C. Daran, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 766–768.
- [7] a) F. T. Edelman, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 535–550; in Lit. [7c], S. 98–106; b) in Lit. [7c], S. 181–186; M. Ephriatkin, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 451–469; T. J. Marks, *Science* **1982**, *217*, 989–997; c) *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 4 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**.
- [8] K. Jonas, B. Gabor, R. Mynott, K. Angermund, O. Heinemann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1790–1793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, Nr. 16.
- [9] 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.
- [10] Hergestellt in THF aus 2-Methyl-1,5-dihydropentalen[11] und zwei Moläquivalenten LiC₄H₉.
- [11] A. G. Griesbeck, *Synthesis* **1990**, 144–147.
- [12] P. D. Bartlett, B. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 581–584.
- [13] Daten zur Kristallstrukturanalyse von **4**: C₁₃H₁₁Ti, *M_r* = 215.1, Kristallabmessungen 0.04 × 0.56 × 0.46 mm³, *a* = 8.137(1), *b* = 10.425(1), *c* = 11.799(1) Å, *V* = 1000.8 Å³, *T* = 293 K, *ρ_{ber.}* = 1.43 g cm⁻³, *μ* = 7.97 cm⁻¹, *F*(000) = 444, *Z* = 4, orthorhombisch, Raumgruppe *P2₁2₁2₁* (Nr. 19), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, *λ* = 0.71069 Å, *ω/2θ*-Scan, 1196 gemessene Reflexe (*h*, *k*, *l*), [(*sinθ*)/*λ*]_{max} = 0.62 Å⁻¹, 1181 unabhängige und 786 beobachtete Reflexe, [*I* > 2σ(*I*)], 127 verfeinerte Parameter; Direkte Methoden, H-Atom-Positionen berechnet, *R* = 0.041, *R_w* = 0.039 [*w* = 1/σ²(*F_o*)], max. Restelektronendichte 0.24 e Å⁻³ [17b]. – Daten zur Kristallstrukturanalyse von **5a₁**: C₁₃H₁₁ClTi, *M_r* = 250.6, Kristallabmessungen 0.25 × 0.39 × 0.56 mm³, *a* = 10.599(1), *b* = 13.125(1), *c* = 7.586(1) Å, *V* = 1055.3 Å³, *T* = 293 K, *ρ_{ber.}* = 1.58 g cm⁻³, *μ* = 10.16 cm⁻¹, *F*(000) = 512, *Z* = 4, orthorhombisch, Raumgruppe *Cmc2₁* (Nr. 36), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, *λ* = 0.71069 Å, *ω/2θ*-Scan, 1808 gemessene Reflexe (*h*, *k*, *l*), [(*sinθ*)/*λ*]_{max} = 0.71 Å⁻¹, 897 unabhängige und 854 beobachtete Reflexe, [*I* > 2σ(*I*)], 98 verfeinerte Parameter; Direkte Methoden, H-Atom-Positionen gefunden und verfeinert, *R* = 0.023, *R_w* = 0.030 [*w* = 1/σ²(*F_o*)], max. Restelektronendichte 0.29 e Å⁻³ [17b]. – Daten zur Kristallstrukturanalyse von **5b**: C₁₃H₁₁ClZr, *M_r* = 293.9, Kristallabmessungen 0.23 × 0.49 × 0.56 mm³, *a* = 10.540(1), *b* = 13.627(1), *c* = 7.681(1) Å, *V* = 1103.2 Å³, *T* = 293 K, *ρ_{ber.}* = 1.77 g cm⁻³, *μ* = 11.85 cm⁻¹, *F*(000) = 584, *Z* = 4, orthorhombisch, Raumgruppe *Cmc2₁* (Nr. 36), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, *λ* = 0.71069 Å, *ω/2θ*-Scan,

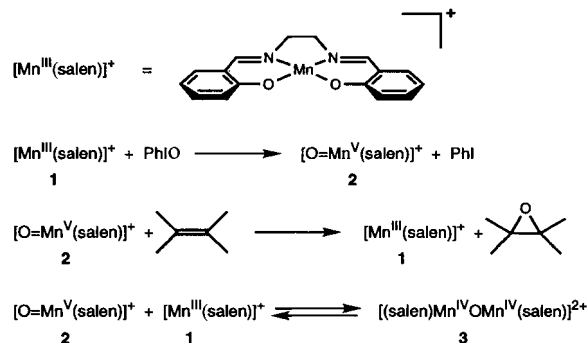
940 gemessene Reflexe (*h*, *k*, *l*), [(*sinθ*)/*λ*]_{max} = 0.70 Å⁻¹, 905 unabhängige und 875 beobachtete Reflexe, [*I* > 2σ(*I*)], 98 verfeinerte Parameter; Direkte Methoden, H-Atom-Positionen gefunden und verfeinert, *R* = 0.020, *R_w* = 0.021 [*w* = 1/σ²(*F_o*)], max. Restelektronendichte 0.41 e Å⁻³ [17b].

- [14] F. H. Allen, J. E. Davies, J. J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C. F. Macrae, E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1991**, *31*, 187–204.
- [15] Siehe z. B. Lit. [2d], zit. Lit.
- [16] Bei dieser Temperatur sind die Signale von **7b** und **7c** noch sehr breit.
- [17] a) Daten zur Kristallstrukturanalyse von **8**: C₁₆H₂₂Cl₂O₂Zr, *M_r* = 408.5, Kristallabmessungen 0.14 × 0.46 × 1.85 mm³, *a* = 7.366(1), *b* = 27.458(3), *c* = 8.418(1) Å, *β* = 98.88(1)°, *V* = 1682.2 Å³, *T* = 293 K, *ρ_{ber.}* = 1.61 g cm⁻³, *μ* = 9.64 cm⁻¹, *F*(000) = 832, *Z* = 4, monoklin, Raumgruppe *P2₁/a* (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, *λ* = 0.71069 Å, *ω/2θ*-Scan, 3770 gemessene Reflexe (*h*, *k*, *l*), [(*sinθ*)/*λ*]_{max} = 0.62 Å⁻¹, 3414 unabhängige und 2530 beobachtete Reflexe, [*I* > 2σ(*I*)], 190 verfeinerte Parameter; Direkte Methoden, H-Atom-Positionen berechnet, *R* = 0.062, *R_w* = 0.076 [*w* = 1/σ²(*F_o*)], max. Restelektronendichte 0.76 e Å⁻³. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100213“ 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).
- [18] a) P. Kolb, K. Jonas, unveröffentlichte Ergebnisse; b) P. Kolb, Diplomarbeit, Universität Duisburg, **1996**.

Direkter Nachweis von Mn^V-oxo-salen-Komplexen**

Derek Feichtinger und Dietmar A. Plattner*

Eine Vielzahl von Übergangsmetallen der ersten Reihe ist in der Lage, Sauerstoff auf organische Substrate zu übertragen.^[1,2] wobei der Epoxidierung von Olefinen besondere Bedeutung in der Synthese zukommt.^[3] Als reaktive Spezies wird dabei in vielen Fällen ein Komplex mit terminaler Metall-Oxo-Mehrfachbindung formuliert; die Isolierung und Charakterisierung solcher Verbindungen gelang allerdings nur in Ausnahmefällen. Kochi und Mitarbeiter^[4,5] zeigten, daß kationische Mn^{III}-Komplexe mit dem planaren, vierzähligen Liganden salen (salen = *N,N'*-Bis(salicyliden)ethyldiamin) als Katalysatoren für die Epoxidierung mit so unterschiedlichen Oxidationsmitteln wie PhIO, NaOCl, MCPBA, H₂O₂, *t*BuOOH etc. besonders gut geeignet sind. Aus den Reaktionsmustern schloß man auf einen intermediär auftretenden, hochreaktiven Mn^V-oxo-salen-Komplex **2** als die für die Epoxidierung verantwortliche Spe-



[*] Dr. D. A. Plattner, Dipl.-Naturwissenschaftler D. Feichtinger
Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. + 1/632-1280
E-mail: plattner@org.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde von der ETH Zürich und dem Schweizerischen Nationalfonds gefördert. Prof. Peter Chen danken wir für finanzielle Unterstützung.