Synthese und Reaktionsverhalten von $\{[Hf](\mu\text{-}\sigma,\pi\text{-}C{\equiv}CR)_2\}Ni(CO)$; die Röntgenstrukturanalyse von $[(\eta^5\text{-}C_5H_4SiMe_3)_2Hf(C{\equiv}C^tBu)]_2O$

Synthesis and Reaction Behaviour of $\{[Hf](\mu-\sigma,\pi\text{-}C{\equiv}CR)_2\}Ni(CO)$; the Solid-State Structure of $[(\eta^5\text{–}C_5H_4SiMe_3)_2Hf(C{\equiv}C^tBu)]_2O$

Joachim Kralik, Katrin Köhler, Tobias Rüffer und Heinrich Lang

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Lehrstuhl Anorganische Chemie, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Lang. Fax: +49(0)531-1833.
E-mail: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de

Z. Naturforsch. **59b,** 1185 – 1191 (2004); eingegangen am 3. Juni 2004

Professor Hubert Schmidbaur zum 70. Geburtstag gewidmet

The synthesis of the heterobimetallic hafnium(IV)-nickel(0) complexes $\{[Hf](\mu\text{-}\sigma,\pi\text{-}C{\equiv}CR)_2\}Ni(CO)$ (**3a**, [Hf] = $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Hf$, R = Ph; **3b**, [Hf] = $(\eta^5\text{-}C_5H_4SiMe_3)_2Hf$, R = ^{t}Bu) in which an early (Hf) and a late (Ni) transition metal atom are bridged by σ- and π-bound alkynyl groups succeeds by treatment of $[Hf](C{\equiv}CR)_2$ (**1a**, [Hf] = $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Hf$, R = Ph; **1b**, [Hf] = $(\eta^5\text{-}C_5H_4SiMe_3)_2Hf$, R = ^{t}Bu) with equimolar amounts of $Ni(CO)_4$ (**2**).

The reaction chemistry of **1** and **3** towards different substrates is discussed. Treatment of **3b** with $P(OMe)_3$ (**4a**) affords the mononuclear nickel monocarbonyl complex $Ni(CO)[P(OMe)_3]_3$ (**5**), while the reaction of **1a** or **1b** with MCl_2 (**6a**, M = Fe; **6b**, M = Ni; **6c**, M = Co) produces by an cyclopentadienyl transfer from hafnium to M the sandwich compounds $(\eta^5\text{-}C_5H_4R')_2M$ (M = Fe: **7a**, R' = H; **7b**, R' = $SiMe_3$; M = Ni: **7c**, R' = H; **7d**, R' = $SiMe_3$; M = Co: **7e**, R' = H). Addition of KOH to **1b** or **3b**, respectively, affords the homobimetallic hafnium complex $\{[Hf](C{\equiv}CR)\}_2O$ (**8**) in which two $[Hf](C{\equiv}CR)$ fragments are bridged by an oxygen atom.

Possible reaction mechanisms for the formation of **5**, **7** and **8** by starting from **1** or **3** will be given.

The result of the X-ray structure analysis of **8** is reported. Complex **8** crystallises in the monoclinic space group $C2/c$ with the cell parameters $a = 24.437(8)$, $b = 14.655(5)$, $c = 14.123(4)$ Å, $\beta = 101.67(2)^\circ$, $V = 4953(3)$ Å^3, $Z = 4$ and $D = 1.454$ g cm^{-3}. Complex **8** contains a linear Hf-O-Hf unit with pseudo-tetrahedral coordinated hafnium atoms.

Key words: Hafnocene, Nickel, Iron, Cobalt, Alkynyl

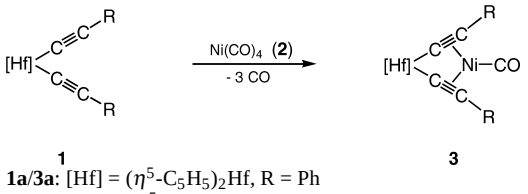
Einleitung

Kürzlich wurde über die Verwendung von $[Ti](C{\equiv}CR)_2$ ([Ti] = $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti$, $(\eta^5\text{-}C_5H_4SiMe_3)_2Ti$, …; R = einbindiger organischer oder metallorganischer Rest) als metallorganische zweizähnige Chelatliganden (metallorganische π-Pinzetten) zur Stabilisierung einer breiten Palette unterschiedlicher, niedervalenter Übergangsmetallkomplexe unter Bildung heterobimetallischer Komplexe der allgemeinen Art $\{[Ti](\mu\text{-}\sigma,\pi\text{-}C{\equiv}CR)_2\}ML$ (ML = 10 – 12 Valenzelektronenkomplex-Fragment) berichtet [1]. In diesen Komplexen ist ein frühes (Titan) und ein spätes Übergangsmetallatom M (M = Fe, Ni, Co, Cu, Ag, …) über $\mu\text{-}\sigma,\pi$-verbrückende Alkinylliganden $RC{\equiv}C$ miteinander verknüpft und die Übergangsmetalle M weisen in der Regel eine planare Umgebung im $Ti(C{\equiv}C)_2ML$-Fragment auf [1].

Über die Verwendung von Bis(alkinyl)-Hafnocenen als stabilisierende Komponenten für koordinativ ungesättigte Übergangsmetallspezies ist jedoch nur wenig bekannt [2, 3].

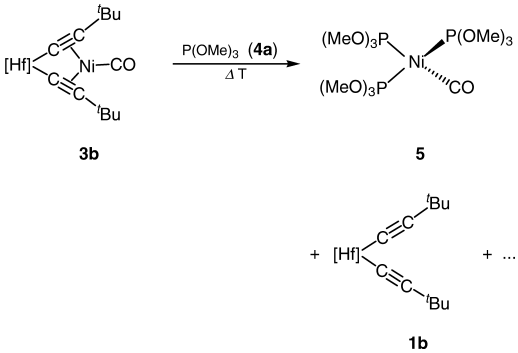
Wir berichten hier über die Synthese von $\{[Hf](\mu\text{-}\sigma,\pi\text{-}C{\equiv}CR)_2\}Ni(CO)$ und dessen Reaktionsverhalten gegenüber unterschiedlichen Lewis-Basen L (L = neutrales 2-Elektronendonormolekül) sowie gegenüber der Base KOH. Die Umsetzung von $[Hf](C{\equiv}CR)_2$ mit Übergangsmetalldihalogeniden MCl_2 (M = Fe, Co, Ni) wird ebenfalls vorgestellt.

0932–0776 / 04 / 1100–1185 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com



(1)

1a/**3a**: [Hf] = $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Hf$, R = Ph
1b/**3b**: [Hf] = $(\eta^5\text{-}C_5H_4SiMe_3)_2Hf$, R = ^{t}Bu



(2)

Resultate und Diskussion

Die Synthese der heterobimetallischen Hafnium(IV)-Nickel(0)-Komplexe $\{[Hf](\mu\text{–}\sigma,\pi\text{-}C{\equiv}CR)_2\}Ni(CO)$ {**3a**, [Hf] = $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Hf$, R = Ph; **3b**, [Hf] = $(\eta^5\text{-}C_5H_4SiMe_3)_2Hf$, R = ^{t}Bu} [1, 2] gelingt durch die Umsetzung äquimolarer Mengen an $[Hf](C{\equiv}CR)_2$ [4] (**1a**, [Hf] = $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Hf$, R = Ph; **1b**, [Hf] = $(\eta^5\text{-}C_5H_4SiMe_3)_2Hf$, R = ^{t}Bu) mit $Ni(CO)_4$ (**2**) in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus *n*-Pentan und Toluol im Verhältnis von 1:1 bei 25 °C (Gl. (1)).

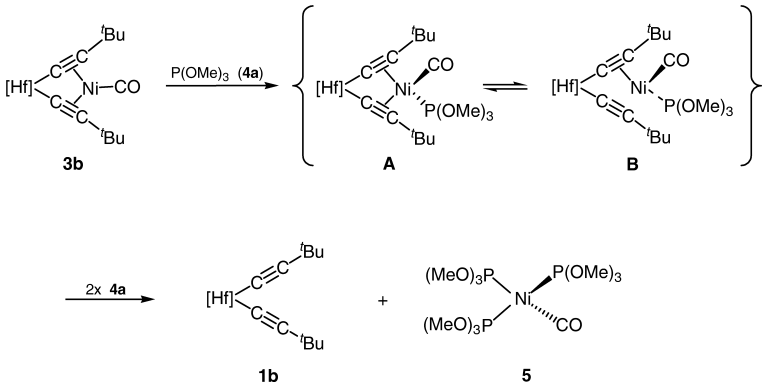
In den Komplexen **3a** und **3b** liegt ein niedervalenter Nickelmonocarbonyl-Baustein in planarer Umgebung vor. Auf Grund dieser Tatsache sollten sich diese Komplexe mit Lewis-Basen L [L = PR'_3, $P(OR')_3$, ...; R' = einbindiger organischer Rest] zur Reaktion bringen lassen und unter Austausch des CO-Liganden zu funktionalisierten Systemen der allgemeinen Art $\{[Hf](\mu\text{-}\sigma,\pi\text{-}C{\equiv}CR)_2\}NiL$ führen. Unter diesem Gesichtspunkt wurden **3a** und **3b** mit zunächst $P(OMe)_3$ (**4a**) und PPh_3 (**4b**) zur Reaktion gebracht (Gl. (2)). Gefunden wurde, daß keine Reaktion zwischen den eingesetzten Komponenten, selbst unter breiter Variation der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Stöchiometrie, Temperaturerhöhung bis 80 °C) stattfindet. Erst in siedendem Toluol reagieren die Komplexe **3a** und **3b** mit zugesetztem **4**. Während für **4b** keine charakterisierbaren Produkte isoliert werden konnten, läßt sich bei der Reaktion von **3b** mit **4a** unter Freisetzung von $[Hf](C{\equiv}C^tBu)_2$ (**1b**) der Monocarbonyl-tris-trimethylphosphit-Nickel(0)-Komplex $Ni(CO)[P(OMe)_3]_3$ [5] (**5**) in guter Ausbeute erhalten (Gl. (2)).

Die Entstehung von **5** ausgehend von **3b** und **4a** ist erstaunlich, wenn man bedenkt, daß der zu **3b** isostrukturelle Komplex $[(\eta^5\text{-}C_5H_4SiMe_3)_2Hf(\mu\text{-}\sigma,\pi\text{-}C{\equiv}CPh)_2]Ni(CO)$ mit $P(OR')_3$ (R' = Me, $^iC_3H_7$) unter Substitution des Carbonylrestes durch zugesetztes $P(OR')_3$ zu $[(\eta^5\text{-}C_5H_4SiMe_3)_2Hf(\mu\text{-}\sigma,\pi\text{-}C{\equiv}CPh)_2]Ni[P(OR')_3]$ reagiert [1 – 3]. Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn man anstelle des $[(\eta^5\text{-}C_5H_4SiMe_3)_2Hf(C{\equiv}CPh)_2]Ni(CO)$-Komplexes, Verbindungen der Art $\{[Ti](\mu\text{-}\sigma,\pi\text{-}C{\equiv}CR)_2\}Ni(CO)$ mit $P(OR')_3$ (R' = einbindiger organischer Rest) zur Reaktion bringt. Die Thermolyse der letztgenannten Spezies führt zur Bildung des Nickeldicarbonylkomplexes $Ni(CO)_2[P(OMe)_3]_2$. Zu **5** analog gebaute Monocarbonyl-Verbindungen konnten dagegen nicht isoliert werden [7].

Eine denkbare Möglichkeit zur Bildung von **5** ausgehend von **3b** und **4a** ist in Schema 1 wiedergegeben. Plausibel erscheint, daß zugesetztes $P(OR')_3$ sich zunächst an den niedervalenten Ni(CO)-Baustein koordinativ addiert. Dadurch werden Moleküle des Typs **A** bzw. **B** gebildet (Schema 1). Unter Aufnahme von weiterem **4a** und unter Freisetzung der metallorganischen π-Pinzette $[Hf](C{\equiv}C^tBu)_2$ (**1b**) entsteht $Ni(CO)[P(OMe)_3]_3$ (**5**) (Schema 1). Das dabei gebildete $[Hf](C{\equiv}C^tBu)_2$ konnte durch Spektrenvergleich mit authentischem **1b** zweifelsfrei nachgewiesen werden [4]. Dieses Resultat belegt, dass die Nickelfragmente NiL [L = CO, $P(OCH_3)_3$] in den entsprechenden Bis(alkinyl)-Hafnocenen schwächer gebunden sind, als in den isostrukturellen Titan(IV)-Ni(0)-π-Pinzetten-Molekülen [1].

Die Frage, ob ausgehend von Typ **A** bzw. **B** Molekülen zunächst der intermediär gebildete $Ni(CO)[P(OMe)_3]$-Baustein in Freiheit gesetzt wird und dann mit weiterem **4a** zu **5** reagiert, oder, ob sich Moleküle des Typs **A** oder **B** unter weiterer Aufnahme von **4a** schrittweise aus der metallorganischen π-Pinzette $[Hf](C{\equiv}C^tBu)_2$ lösen, muss an dieser Stelle offen bleiben. Führt man obige Reaktion mit äquimolaren Mengen an **3b** und **4a** durch, so kann neben unumgesetzten **3b**, **1b** und **5** isoliert werden.

Bis(alkinyl)-Titanocene eignen sich zur Stabilisierung von Metalldihalogeniden MCl_2 (M = Fe [8], Co [9], Ni [9], Cu [10], Zn, Hg [8 – 19]) [1]. Die dadurch zugänglichen heterobimetalli-



Schema 1. Darstellung von **1b** und **5** ausgehend von **3b** und **4a**.

Tab. 1. Synthese von **7a**–**7e** [11].

Verbindung	M	R'	Ausbeute[a] [%]
7a	Fe	H	8
7b	Fe	$SiMe_3$	16
7c	Ni	H	13
7d	Ni	$SiMe_3$	11
7e	Co	H	8

[a] Bezogen auf eingesetztes **1a** bzw. **1b**.

(3)

schen Komplexe $\{[Ti](\mu\text{-}\sigma,\pi\text{-}C{\equiv}CR)_2\}MCl_2$ ([Ti] = $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti$, $(\eta^5\text{-}C_5H_4SiMe_3)_2Ti$; R = einbindiger organischer Rest) sind dabei in sehr guter Ausbeute zugänglich. Im Vergleich dazu zeigen die entsprechenden Bis(alkinyl)-Hafnocene gegenüber MCl_2 ein anderes Reaktionsverhalten: bringt man äquimolare Mengen an **1a** bzw. **1b** mit MCl_2 (**6a**, M = Fe; **6b**, M = Co; **6c**, M = Ni) zur Reaktion, so entstehen die Sandwichverbindungen $(\eta^5\text{-}C_5H_4R')_2M$ (M = Fe: **7a**, R' = H; **7b**, R' = $SiMe_3$; M = Ni: **7c**, R' = H; **7d**, R' = $SiMe_3$; M = Co: **7e**, R' = H) in Ausbeuten bis *ca.* 15 % (Gl. (3)) (Tab. 1). Weitere Produkte konnten aus den erhaltenen Reaktionsgemischen in reiner Form nicht isoliert werden. Die Komplexe **7a**–**7e** sind in der Literatur wohl dokumentiert und stellen gut untersuchte Verbindungen dar [11].

Vermutlich entstehen zunächst bei obiger Reaktion, analog der Umsetzung von $[Ti](C{\equiv}CR)_2$ mit MCl_2 [1, 8–10], die Hafnium(IV)-Metall(II)-Komplexe $\{[Hf](\mu\text{-}\sigma,\pi\text{-}C{\equiv}CR)_2\}MCl_2$. Ausgehend von solchen Spezies wird unter Cyclopentadienyl-Transfer vom Hafnium- zum Übergangsmetallatom M (M = Fe, Co, Ni) die entsprechenden Metallocene $(\eta^5\text{-}C_5H_4R')_2M$ (**7a**–**7e**) (Tab. 1) gebildet. Während Komplexe der Art $\{[Ti](\mu\text{-}\sigma,\pi\text{-}C{\equiv}CR)_2\}MCl_2$ (M = Fe, Co, Ni) relativ stabil sind, wurde gefunden, daß für M = Cu, Pt, Pd *etc.* reaktive Spezies entstehen und in einer Redoxreaktion unter Abscheidung von elementarem M die Verbindungen $[Ti]Cl_2$ und $RC{\equiv}C{-}C{\equiv}CR$ ergeben [1, 10]. Mechanistische Studien dazu wurden durchgeführt [1, 10]. Im Rahmen unserer Untersuchungen gelang es jedoch nicht, Komplexe der Art $\{[Hf](\mu\text{-}\sigma,\pi\text{-}C{\equiv}CR)_2\}MCl_2$ zu isolieren bzw. spektroskopisch zu erfassen. Während die gebildeten Metallocene **7a**–**7e** stabil sind, sind die vermutlich *in-situ* erzeugten "$Cl_2Hf(C{\equiv}CR)_2$"-Spezies unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht beständig und zersetzen sich zu nicht eindeutig charakterisierbaren Produkten.

Läßt man auf **1b** die Base KOH in wäßrigem Tetrahydrofuran einwirken, so kann neben unumgesetztem **1b** der homobimetallische Hafnium(IV)-Komplex $\{[Hf](C{\equiv}C^tBu)\}_2O$ (**8**) isoliert werden (Gl. 4). Dieser Komplex, in dem zwei [Hf](C≡CR)-Einheiten über ein Sauerstoffatom miteinander verknüpft sind, wird auch bei der Reaktion von $[Hf]Cl_2$ mit $EC{\equiv}C^tBu$ (E = Li, Na) in Tetrahydrofuran, welches 5 % Wasser enthält, gebildet.

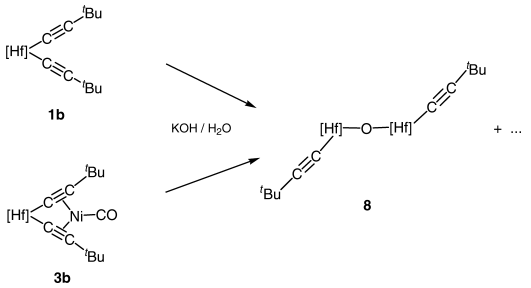
Die zugesetzte Base KOH führt zunächst unter Freisetzung von $^tBuC{\equiv}CK$ zu $[Hf](C{\equiv}C^tBu)(OH)$. Das Acetylid $^tBuC{\equiv}CK$ reagiert mit dem vorhandenen Wasser zu *tert.*-Butylacetylen, während *in-situ* erzeugtes $[Hf](C{\equiv}C^tBu)(OH)$ unter Kondensation **8** ergibt. Homobimetallisches **8** wird auch gebildet, wenn **3b** mit KOH unter zu oben analogen Reaktionsbedingungen zur Reaktion gebracht wird (Gl. (4)).

Von Komplex **8** konnten durch Kristallisation bei −20 °C aus Methylenchlorid/Petrolether im

Tab. 2. Interatomare Abstände [Å] und Winkel [°] von **8**[a].

Abstände			
Hf-O(1)	1,9463(9)	C(17)-C(18)	1,177(13)
Hf-C(17)	2,218(11)	Hf-D(1)[b]	2,218
Hf-D(2)[b]	2,224		
Winkel			
Hf-O(1)-Hf(a)[c]	171,1(5)	O(1)-Hf-C(17)	97,8(3)
D(1)-Hf-D(2)[b]	131,1	O(1)-Hf-D(1)[b]	108,2
Hf-C(17)-C(18)	175,0(8)	O(1)-Hf-D(2)[b]	108,1
C(17)-C(18)-C(19)	179,1(9)		

[a] Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen der letzten Dezimalstelle(n) an; [b] D(1), D(2) = Zentroide der beiden Cyclopentadienylliganden mit C(1)-C(5) bzw. C(9)-C(13); [c] Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: $-x, y, -z+1/2$.



(4)

Mischungsverhältnis von 5:1 farblose Einkristalle erhalten werden. Das Resultat der Röntgeneinkristallstrukturanalyse ist in Abb. 1 gezeigt. Ausgewählte interatomare Bindungsabstände und -winkel sind Tab. 2 und die Kristall- und Meßdaten Tab. 3 (Experimenteller Teil) zu entnehmen.

Der homobimetallische Komplex **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die durch die kristallographische C_2-Achse erzeugten symmetrieäquivalenten Atome sind mit dem Suffix a gekennzeichnet (Tab. 2). In **8** sind zwei [Hf](C≡C^{t}Bu)-Einheiten über ein Sauerstoffbrückenatom miteinander verknüpft, wobei der Hf-O(1)-Hf(a)-Winkel 171,1(5)° beträgt und damit dem Wert entspricht, der für andere Verbindungen dieses Typs charakteristisch ist {z. B. $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Hf(Me)]_2O$, 173,9(3)°} [12]. Die Umgebung der beiden Hafnium(IV)-Ionen ist pseudo-tetraedrisch, welches durch die Liganden ^{t}BuC≡C, die beiden η^5-koordinierenden Cyclopentadienyle $C_5H_4SiMe_3$ und dem Sauerstoffatom vorgegeben ist (Abb. 1). Dies ist kennzeichnend für Hafnocene der allgemeinen Art $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2HfX_2$ (X = Halogenid, organischer Rest) (Abb. 1, Tab. 2) [13]. In diesem Zusammenhang ist der Winkel D(1)-Hf-D(2) mit 131,1° [D(1), D(2) = Zentroide der Cyclopentadienylliganden] zu nennen, der signifikant von einem idealen Tetraederwinkel abweicht, aber dem Wert entspricht, der für andere Hafnocenkomplexe mit Hf-O-Hf-Teilstrukturen bezeichnend ist [12]. Hier sind Werte um *ca.* 130° typisch. Ebenfalls, wie für die anderen Komplexe ähnlicher Zusammensetzung kennzeichnend ist, sind die Winkel O(1)-Hf-C(17) mit 97,8(3)°, O(1)-Hf-D(1) mit 108,2° und O(1)-Hf-D(2) mit 108,1° (Tab. 2).

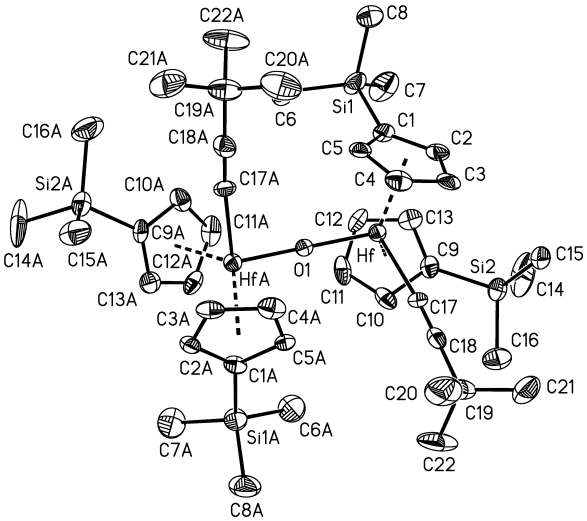


Abb. 1. ZORTEP-Plot (50 % Wahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide) der Festkörperstruktur von **8** mit Atomnummerierungsschema.

Der Hf(1)-O(1)-Abstand ist mit 1,9463(9) Å vergleichend lang wie in $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Hf(Me)]_2O$ [1,941(3) Å] [12], und ist im Vergleich zu Hafnium-Sauerstoff-Einfachbindungsabständen etwas verkürzt [14]. Dies beruht auf der sp-Hybridisierung des Sauerstoffbrückenatoms, und somit in der Überlappung gefüllter O-p_π-Orbitale mit leeren Metallorbitalen [15]. Dieser Ansatz impliziert lineare M-O-M-Strukturen und einen Dihedralwinkel zwischen den X-M-O-Ebenen (M = Übergangsmetallatom, X = anorganischer oder organischer Rest) von 90° [14, 15]. Die experimentell ermittelten Winkel von Komplex **8** (*vide supra*) stimmen mit diesem Befund sehr gut überein (Tab. 2).

Das Vorliegen einer [Hf](C≡C^{t}Bu)-Einheit läßt sich neben der Röntgenstrukturanalyse auch aus dem IR-Spektrum von **8** ableiten. Die C≡C-Streckschwingung für das Alkinylfragment tritt bei 2082 cm^{-1} in Erscheinung. Dies entspricht dem Wert, der charakteristisch für solch einen Baustein ist [1 – 4].

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Alle Reaktionen wurden mittels Schlenkrohrtechnik in einer gereinigten Stickstoff-Atmosphäre (Wasserentfernung durch Molekularsieb 4 Å, Sauerstoffentfernung mittels eines Kupferoxid-Katalysators der BASF AG) durchgeführt. Die jeweiligen Lösungsmittel wurden unter Inertgas (N_2) getrocknet und stets frisch destilliert verwendet (Tetrahydrofuran, Diethylether: Natrium/Benzophenon; *n*-Pentan, Methylenchlorid: CaH_2). Zur Chromatographie wurde Kieselgur (Fa. Baker Chemicals) bzw. Kieselgel (Fa. Merck) eingesetzt. IR (KBr): Perkin-Elmer, Modell 893G. ^{1}H- und ^{13}C{^{1}H}-NMR: Bruker AC 200; ^{1}H-NMR: 200,13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel ($CDCl_3$, $\delta = 7,27$ ppm); ^{13}C{^{1}H}-NMR: 50,323 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel ($CDCl_3$, $\delta = 77,0$ ppm); ^{31}P{^{1}H}-NMR: 81,015 MHz, Standard extern durch $P(OCH_3)_3$ mit $\delta = 139,0$ ppm rel. zu H_3PO_4 mit $\delta = 0$ ppm ($CDCl_3$ oder C_6D_6). EI- bzw. FD-MS: Finnigan (Varian) MAT, Modell 8400. C,H-Elementaranalysen: C, H, N-Analysator der Fa. Carlo Erba. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktblock der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

Die Verbindungen (η^5-$C_5H_5)_2Hf(C{\equiv}CPh)_2$ [4], und (η^5-$C_5H_4SiMe_3)_2HfCl_2$ [13] wurden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt. Alle weiteren Edukte sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Darstellung von **5** *und* **1b** *durch die Umsetzung von* **3b** *mit* **4a**

0,5 g (0,71 mmol) **3b** werden in 100 ml Toluol gelöst und bei 25 °C in einer Portion mit drei Äquivalenten an **4a** (270 mg, 2,16 mmol) versetzt. Man erhitzt die Reaktionsmischung für 12 h zum Rückfluß und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Der erhaltene Rückstand wird zweimal mit jeweils 50 ml *n*-Pentan gewaschen. Nach Entfernen des *n*-Pentans verbleiben 410 mg (0,67 mmol, 94 % bezogen auf eingesetztes **3b**) von hellgelbem **1b**, welches durch Spektrenvergleich mit authentischem **1b** identifiziert werden konnte. Der verbleibende Rückstand wird mit Methylenchlorid durch Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein Rohprodukt, welches durch Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Diethylether/*n*-Pentan im Verhältnis von 1:1 bei −20 °C gereinigt wird. Dadurch erhält man einen farblosen Niederschlag von **5**. Einkristalle von **5** können durch Kristallisation aus Methylenchlorid, versetzt mit wenig *n*-Pentan, bei −20 °C erhalten werden. Ausbeute an **5**: 280 mg (0,61 mmol, 86 % bezogen auf eingesetztes **3b**).

1b: Die analytischen und spektroskopischen Daten von **1b** sind Referenz 4 zu entnehmen.

Tab. 3. Kristall- und Meßdaten für Komplex **8**.

Empirische Formel	$C_{44}H_{70}Hf_2OSi_4$
Molmasse	1084,34
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a (Å)	24,437(8)
b (Å)	14,655(5)
c (Å)	14,123(4)
β (°)	101,67(2)
V (Å^3)	4953(3)
Z	4
D (berechnet [g cm^{-3}])	1,454
Kristallgröße [mm]	$0,50 \times 0,40 \times 0,30$
Strahlung [Å]	Mo-K$_\alpha$ (0,71073)
μ [mm^{-1}]	4,314
Temperatur [K]	163(2)
Diffraktometer	Siemens P4
Scan-Modus	ω scans
Absorptionskorrektur	SADABS 2.01
Gemessene Reflexe	3879
Unabhängige / beobachtete ($\sigma > 2\sigma(I)$) Reflexe	3777
R(int) =	0.0613
Winkelbereich [°]	1,63 – 25,00
Vollständigkeit ($\theta_{max} = 24,69°$) [%]	
Index ranges	$-2 \le h \le 25$, $-17 \le k \le 17$, $-16 \le l \le 16$
F(000)	2168
$R1$, $wR2$ [$I > 2\sigma(I)$][a]	0,0380, 0,0659
$R1$, $wR2$ (alle Reflexe)[a]	0,0923, 0,1031
Verwendete Reflexe / Parameter	3776 / 240
Goodness-of-fit (S)[b]	1,033
CSD-Nr.	
Max / min Restelektronendichte [e Å^{-3}]	0,623 / −0,569

[a] $R1 = \Sigma(||Fo| - |Fc||)/\Sigma|Fo|]$, $wR^2 = [\Sigma(wFo^2 - Fc^2)^2)/\Sigma(wFo^4)]^{1/2})$, $w = 1/[\sigma^2(Fo^2) + (0,0222P)^2 + 1,2965P]$, $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$; [b] $S = [\Sigma w(Fo^2 - Fc^2)^2]/(n-p)^{1/2}$, n = verwendete Reflexe, p = verwendete Parameter.

5: [5] Elementaranalyse für $C_{10}H_{27}NiO_{10}P_3$ (458,81): ber. C 26,18, H 5,93; gef. C 25.86, H 6,04. IR (KBr) [cm^{-1}]: ν_{co} 1954. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ 3.63 (d, $^3J_{PH} = 10.6$ Hz, 27 H). EI-MS [*m/z* (rel. Int.)]: M$^+$ 458(2), M$^+$-CO 430(25), M$^+$-CO-P(OMe)$_3$ 306 (100), M$^+$-CO-2P(OMe)$_3$ 182(30).

Synthese von **7a – 7e** *durch die Umsetzung von* **1a** *bzw.* **1b** *mit* MCl_2 *(***6a – 6c***)*

Die Bis(alkinyl)-Hafnocene **1a** (250 mg, 0,49 mmol) und **1b** (250 mg, 0,41 mmol) werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und in einer Portion mit den entsprechenden Mengen an MCl_2 [M = Fe (**6a**): 62 mg, 0,49 mmol (Umsetzung von **1a** mit **6a**), 52 mg, 0,41 mmol (Umsetzung von **1b** mit **6a**); M = Ni (**6b**): 64 mg, 0,49 mmol (Umsetzung von **1a** mit **6b**), 53 mg, 0,41 mmol (Umsetzung von **1b** mit **6b**); M = Co (**6c**): 64 mg, 0,49 mmol (Umsetzung von **1a** mit **6c**)] bei 25 °C versetzt, wobei ein sofortiger Farbwech-

sel von hellgelb nach orange (M = Fe) bzw. violett (M = Co) zu beobachten ist. Nach 4 h Rühren bei 25 °C entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum, nimmt den Rückstand in 30 ml Diethylether/*n*-Pentan im Verhältnis von 2:1 auf und filtriert durch Kieselgur. Im Falle von M = Fe wird zusätzlich noch an Kieselgel chromatographiert (Säulendimension: 15 × 1.5 cm, Kieselgel, *n*-Pentan, −20 °C). Mit *n*-Pentan als Laufmittel kann eine gelborangene Zone eluiert werden, aus der man nach dem Entfernen des Lösungsmittels orangenes **7a** bzw. **7b** isolieren kann. **7b** stellt eine orangene Flüssigkeit dar, die bei 15 – 20 °C langsam zu Erstarren beginnt.

Ausbeuten: **7a**: 7 mg (0,038 mmol, 8 % bezogen auf eingesetztes **1a**. **7b**: 22 mg (0,066 mmol, 16 % bezogen auf eingesetztes **1b**). **7c**: 12 mg (0,064 mmol, 13 % bezogen auf eingesetztes **1a**). **7d**: 15 mg (0,045 mmol, 11 % bezogen auf eingesetztes **1b**). **7d**: 7 mg (0,037 mmol, 8 % bezogen auf eingesetztes **1a**).

Die spektroskopischen Daten (IR, NMR) von **7a** – **7d** sind Ref. [11] zu entnehmen.

Synthese von **8** *durch die Umsetzung von* **1b** *mit KOH*

500 mg (0,81 mmol) **1b** werden in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 90 mg (1,6 mmol) KOH und 0,5 ml Wasser versetzt. Man rührt 1 h und erhitzt anschließend zum Rückfluß. Nach 12 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit jeweils 30 ml *n*-Pentan gewaschen, wobei restliches **1b** extrahiert wird. Kristallisation des verbleibenden Rückstandes aus Methylenchlorid/*n*-Pentan im Verhältnis von 5:1 bei −20° ergibt farblose Kristalle von **8**. Ausbeute: 100 mg (0,09 mmol, 23 % bezogen auf eingesetztes **1b**).

Synthese von **8** *durch die Umsetzung von* $(\eta^5\text{-}C_5H_4\text{-}SiMe_3)_2HfCl_2$ *mit* $LiC{\equiv}C^tBu$ *in Gegenwart von* H_2O

0,5 g (0,91 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_4SiMe_3)_2HfCl_2$ werden in 100 ml Tetrahydrofuran oder Diethylether und 0,5 ml Wasser gelöst, und mit zwei Äquivalenten an $LiC{\equiv}C^tBu$ bei −30° versetzt. Man erwärmt auf Raumtemperatur und läßt 4 h bei dieser Temperatur rühren. Anschließend entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen und durch Kieselgel filtriert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Methylenchlorid/*n*-Pentan im Verhältnis von 5:1 bei −20 °C erhält man **8** in 180 mg (0,166 mmol, 36 % bezogen auf eingesetztes **1b**) Ausbeute in Form farbloser Kristalle.

Elementaranalyse für $C_{44}H_{70}Hf_2Si_4O$ (1084,34): ber. C 48,73, H 6,51; gef. C 48,51, H 6,79. Fp. 170 °C (Zers.). IR (KBr) [cm^{-1}]: $\nu_{C\equiv C}$ 2082. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 0,36 (s, 36 H, $SiMe_3$), 1,27 (s, 18 H, ^{t}Bu), 6,26 (pt, $J_{HH} = 2,3$ Hz, 8 H, C_5H_4), 6,30 (pt, $J_{HH} = 2,3$ Hz, 4 H, C_5H_4), 6,35 (pt, $J_{HH} = 2,3$ Hz, 4 H, C_5H_4). $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ 0,5 ($SiMe_3$), 28,7 (CMe_3), 31,5 (CMe_3), 110,5 (C_5H_4), 114,9 (^iC, C_5H_4), 117,1 (C_5H_4), 119,3 (C_5H_4), 120,3 (C_5H_4), 127,8 (Hf$C{\equiv}C$), 134,3 (Hf$C{\equiv}C$). FAB-MS [*m/z* (rel. Int.)]: M^+-C_2Bu 1003 (10), M^+-C_2Bu-Bu 947 (10), $(C_5H_4SiMe_3)_2Hf(C{\equiv}CBu)^+$ 535 (30), $(C_5H_4SiMe_3)_2Hf^+$ 453 (100), $(C_5H_4SiMe_3)_2Hf^+$-Me 437 (90).

Röntgenstrukturanalyse von **8**

Die Kristall- und Meßdaten von **8** sind in Tab. 3 aufgeführt. Es wurde eine Absorptionskorrektur mit SADABS 2.01 durchgeführt [16]. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden, Methode der Summe der kleinsten Fehlerquadrate (Programmsystem: SHELX-97) [17]. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop und abhängig von ihren Nachbaratomen verfeinert. Die in Abb. 1 wiedergegebene Struktur wurden mit dem Programm ZORTEP angefertigt [18].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die Durchführung der Massenspektren sind wir Thomas Janack (Arbeitsgruppe Prof. Dr. G. Huttner, Universität Heidelberg) zu Dank verpflichtet. H. L. dankt der Universität Canterbury, Christchurch, Neuseeland für ein "University of Canterbury Erskine Fellowship".

[1] H. Lang, D. A. S. George, G. Rheinwald, Coord. Chem. Rev. **206 – 207**, 101 (2000) und dort zit. Lit.
[2] H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, Bull. Chem. Soc. Jpn. **66**, 429 (1993).
[3] H. Lang, M. Herres, W. Imhof, J. Organomet. Chem. **465**, 283 (1994).
[4] H. Lang, D. Seyferth, Appl. Organomet. Chem. **4**, 599 (1990). Analog gebaute Systeme: a) M. Schmidt, H. Köpf, J. Organomet. Chem. **10**, 383 (1967); b) J. H. Teuben, H. J. Liefde Meijer, J. Organomet. Chem. **17**, 87 (1969); c) A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, J. Organomet. Chem. **23**, 165 (1970); d) R. Jimenez, M. C. Barral, V. Moreno, A. Santos, J. Organomet. Chem. **174**, 281 (1979); e) A. Sebald, P. Fritz, B. Wrackmeyer, Spectrochim. Acta A **41**, 1405 (1985); f) G. L. Wood, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem. **28** 382 (1989); g) M. C. Barral, R. Jimenez, A. Santos, Inorg. Chim. Acta. **63**, 257 (1982); h) Y. Hayashi, M. Osawa, K. Kobayashi, Y. Wakatsuki, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1617 (1996).
[5] z. B.: a) E. N. Walsh, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959); b) W. Strecker, C. Grossmann, Chem. Ber. 49 (1916);

c) A. Seebald, P. Fritz, B. Wrackmeyer, Spectrochim. Acta Part A 41a (1985).

[6] a) K. Yasufuku, H. Yamazaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 2664 (1972); b) H. Lang, W. Imhof, J. Organomet. Chem. **125**, 1307 (1992); c) H. Lang, I. Y. Wu, S. Weinmann, Chr. Weber, B. Nuber, J. Organomet. Chem. **541**, 157 (1997); d) H. Lang, S. Blau, B. Nuber, L. Zsolnai, Organometallics **14**, 3216 (1995); e) U. Rosenthal, S. Pulst, P. Arndt, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, Organometallics **14**, 2961 (1995).

[7] a) E. Meichel, S. Back, J. Kralik, Th. Stein, H. Lang, J. Organomet. Chem. **649**, 191 (2002); b) H. Lang, E. Meichel, Th. Stein, Chr. Weber, J. Kralik, G. Rheinwald, J. Organomet. Chem. **664**, 150 (2002).

[8] a) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, W. Imhof, J. Organomet. Chem. **409**, C7 (1991); b) M. Herres, H. Lang, J. Organomet. Chem. **480** 235 (1994).

[9] W. Frosch, S. Back, K. Köhler, H. Lang, J. Organomet. Chem. **601**, 226 (2000).

[10] W. Frosch, A. del Villar, H. Lang, J. Organomet. Chem. **602**, 91 (2000).

[11] z. B.: a) H. Watanabe, I. Motoyama, K. Hata, Bull. Chem. Soc. Jpn. **38**, 853 (1965); b) F. H. Köhler, K. H. Doll, W. Prösdorf, Angew. Chem. **92** 487 (1980); c) H. P. Fritz, H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, J. Organomet. Chem. **7**, 105 (1967); c) P. K. Burkert, H. P. Fritz, F. H. Köhler, H. Rupp, J. Organomet. Chem. **24**, C59 (1970); d) M. F. Rettig, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3432 (1969); e) F. H. Köhler, W. A. Geike, N. Hertkorn, J. Organomet. Chem. **334**, 359 (1987); f) S. Li, M. Hamrick, R. J. van Zee, W. Weltner (Jr.), J. Am. Chem. Soc. **114**, 4433 (1992); g) H. P. Fritz, R. Schneider, Chem. Ber. **93**, 1171 (1960); h) R. T. Roginski, J. R. Shapley, H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. **92**, 4316 (1988); i) A. S. Goldman, D. R. Tyler, Inorg. Chem. **26**, 253 (1987); j) H. Eicher, F. H. Köhler, Chem. Phys. **128**, 297 (1988); k) E. G. Thaler, K. Rypdal, A. Haaland, K. Caulton, Inorg. Chem. **28**, 2431 (1989); l) H. P. Fritz, H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, Z. Naturforsch. **21b**, 809 (1966); m) T. M. Bockmann, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. **111**, 4669 (1989); n) G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1970 (1954); o) F. H. Köhler, W. A. Geike, J. Organomet. Chem. **328**, 35 (1987); p) R. A. Brown, A. Houlton, R. M. G. Roberts, J. Silver, C. S. Frampton, Polyhedron **11**, 2611 (1992); q) A. F. Cunningham (Jr.), J. Am. Chem. Soc. **113**, 4864 (1991); r) F. H. Köhler, W. A. Geike, N. Hertkorn, J. Organomet. Chem. **334**, 359 (1987).

[12] a) D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, P. I. Riley, in Comprehensive Organomet. Chem., Eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, **Vol. 3**, 573 (1982); b) J. C. Clark, M. G. B. Drew, Acta Crystallogr. **B30**, 2267 (1974); c) F. R. Fronczek, E. C. Baker, P. R. Sharp, K. N. Raymond, H. G. Alt, M. P. Rausch, Inorg. Chem. **15**, 2284 (1976).

[13] M. F. Lappert, C. J. Picket, P. I. Yarrow, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 805 (1981).

[14] z. B.: a) L. Chamberlain, J. C. Huffmann, J. Keddington, I. P. Rothwell, Chem. Commun. 805 (1982); b) D. Shiqi, C. Shousan, Chem. J., Chin. Uni **5**, 812 (1981); c) K. W. Terry, C. G. Lugmair, T. D. Tilley, J. Am. Chem. Soc. **119**, 9745 (1997).

[15] J. L. Peterson, J. Organomet. Chem. **166**, 179 (1979).

[16] G. M. Sheldrick, SADABS V2.01, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. University of Göttingen, Germany (2000).

[17] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), Universität Göttingen, Göttingen (1997).

[18] L. Zsolnai, G. Huttner, Universität Heidelberg, Heidelberg (1998).