

Alkinol- und Alkindiol-funktionalisierte Zirconocen-Verbindungen: Synthese, Struktur und Reaktionsverhalten¹

Heinrich Lang^{*2}, Susanne Weinmann, Mathias Herres, Markus Weinmann, Olaf Walter,
Bernhard Nuber, Laszlo Zsolnai

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen den 18. Januar 1996; in revidierter Form den 25 März 1996

Abstract

The reaction of $[\text{Zr}]\text{Cl}_2$ (**1**) ($[\text{Zr}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Zr}$) with $\text{HO}(\text{CR}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}$ (**2a**: $\text{R} = \text{H}$, $n = 2$; **2b**: $\text{R} = \text{H}$, $n = 4$; **2c**: $\text{R} = \text{CH}_3$, $n = 1$) or $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ (**2d**) yields, depending on the nature of the bases used [1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) or NEt_3], different substitution products. On treatment of **1** with **2a** or **2b** in toluene in the presence of DABCO, the σ -alkynol-substituted zirconocenechlorides $[\text{Zr}(\text{Cl})\{\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}\}]$ (**3a**: $n = 2$; **3b**: $n = 4$) are formed. Moreover, zirconocene σ -dialkynols $[\text{Zr}\{\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}\}_2]$ (**4a**: $\text{R} = \text{H}$, $n = 2$; **4b**: $\text{R} = \text{H}$, $n = 4$; **4c**: $\text{R} = \text{CH}_3$, $n = 1$) can be obtained by treatment of compounds **1**, **3a** or **3b** with **2a–2c** in NEt_3 . When **2d** is reacted with two equivalents of **1** in the presence of DABCO, the product isolated is $(\text{Cl})[\text{Zr}\{\mu\text{-OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{O}\}[\text{Zr}(\text{Cl})]$ (**5**), while in NEt_3 as solvent cyclic $[\text{Zr}\{\mu\text{-OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{O}\}_2[\text{Zr}]$ (**6**) is obtained.

The chemical behaviour of compounds **3** and **4** is discussed. The reaction of $[\text{Zr}(\text{Cl})\{\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}\}]$ (**3a**) with $[\text{CuO}_2\text{CMe}]_4$ (**7**) yields $[\text{Zr}(\text{Cl})\{\mu\text{-O}_2\text{CMe}\}]$ (**8**) by elimination of $[\text{CuO}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}]_n$. Treatment of compounds **3a**, **4a** or **4c** with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**9**) affords $[\text{Zr}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}\}\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (**10**), $[\text{Zr}\{\eta^2\text{-O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}\}\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (**11a**) or $[\text{Zr}\{\eta^2\text{-OCMe}_2\text{C}\equiv\text{CH}\}\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (**11b**) respectively. In each of these compounds the $\text{HC}\equiv\text{C}$ building block is η^2 -coordinated to a $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ fragment. Treatment of complexes **3a**, **4b**, **10** or **11** with $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ produces $[\text{Zr}]\text{Cl}_2$ (**1**) and **2a** or **2b** [reaction of **3** or **4** with $\text{HCl}_{(\text{aq})}$] or $[\text{Zr}]\text{Cl}_2$ (**1**) and $[\eta^2\text{-HO}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}]\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (**12a**) or $[\eta^2\text{-HOCMe}_2\text{C}\equiv\text{CH}]\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (**12b**) [reaction of **10** or **11** with $\text{HCl}_{(\text{aq})}$].

The solid state structures of compounds $[\text{Zr}(\text{Cl})\{\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}\}]$ (**3a**), $(\text{Cl})[\text{Zr}\{\mu\text{-OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{O}\}[\text{Zr}(\text{Cl})]$ (**5**) and $[\text{Zr}\{\eta^2\text{-OCMe}_2\text{C}\equiv\text{CH}\}\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (**11b**) are reported. **3a** crystallizes in the rhombic space group $Pnma$ with cell constants $a = 813.1(3)$, $b = 1523.7(5)$, $c = 1850.0(6)$ pm, $V = 2292.0(9) \times 10^6$ pm³ and $Z = 4$. Crystals of **5** and **11b** are monoclinic. Compound **5**: space group Pc with $a = 1290.8(6)$, $b = 2582(1)$, $c = 760.1(3)$ pm, $\beta = 73.15(3)^\circ$, $V = 2424(2) \times 10^6$ pm³ and $Z = 2$. Compound **11b**: space group $P2_1/n$ with $a = 1461.0(6)$, $b = 2057(1)$, $c = 1528.4(6)$ pm, $\beta = 96.06(3)^\circ$, $V = 4567(3) \times 10^6$ pm³ and $Z = 4$.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von $[\text{Zr}]\text{Cl}_2$ (**1**) ($[\text{Zr}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Zr}$) mit $\text{HO}(\text{CR}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}$ (**2a**: $\text{R} = \text{H}$, $n = 2$; **2b**: $\text{R} = \text{H}$, $n = 4$; **2c**: $\text{R} = \text{CH}_3$, $n = 1$) bzw. mit $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ (**2d**) führt in Abhängigkeit der verwendeten Basen [1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) oder NEt_3] zu unterschiedlichen Substitutionsprodukten. Während **1** mit **2a** oder **2b** in Toluol in Gegenwart von DABCO zu den σ -alkinolsubstituierten Zirconocenechloriden $[\text{Zr}(\text{Cl})\{\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}\}]$ (**3a**: $n = 2$; **3b**: $n = 4$) reagiert, werden die entsprechenden σ -Dialkinol-Zirconocen-Komplexe $[\text{Zr}\{\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}\}_2]$ (**4a**: $\text{R} = \text{H}$, $n = 2$; **4b**: $\text{R} = \text{H}$, $n = 4$; **4c**: $\text{R} = \text{CH}_3$, $n = 1$) durch Umsetzung von **1**, **3a** bzw. **3b** mit **2a–2c** in NEt_3 als Lösungsmittel erhalten. Setzt man $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ (**2d**) mit zwei Äquivalenten **1** in Gegenwart von DABCO um, so bildet sich $(\text{Cl})[\text{Zr}\{\mu\text{-OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{O}\}[\text{Zr}(\text{Cl})]$ (**5**), während in NEt_3 als Lösungsmittel cyclisches $[\text{Zr}\{\mu\text{-OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{O}\}_2[\text{Zr}]$ (**6**) erhalten wird.

Das Reaktionsverhalten der Verbindungen **3** und **4** wird vorgestellt: Bei der Umsetzung von $[\text{Zr}(\text{Cl})\{\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}\}]$ (**3a**) mit $[\text{CuO}_2\text{CMe}]_4$ (**7**) erhält man unter Eliminierung von $[\text{CuO}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}]_n$ die Verbindung $[\text{Zr}(\text{Cl})\{\mu\text{-O}_2\text{CMe}\}]$ (**8**). Bringt man **3a**, **4b** bzw. **4c** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**9**) zur Reaktion, so können die Komplexe $[\text{Zr}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}\}\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (**10**), $[\text{Zr}\{\eta^2\text{-O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}\}\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (**11a**) bzw. $[\text{Zr}\{\eta^2\text{-OCMe}_2\text{C}\equiv\text{CH}\}\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (**11b**) isoliert werden. In diesen Molekülen ist der $\text{HC}\equiv\text{C}$ -

* Corresponding author.

¹ Herrn Professor Dr. M. Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet.

² New address: Technische-Universität Chemnitz-Zwickau, Institut für Chemie, Lehrstuhl Anorganische Chemie, Straße der Nationen 62, D-09107 Chemnitz, Germany.

Baustein an ein $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment η^2 -koordiniert. Die Umsetzung von **3a**, **4b**, **10** oder **11** mit $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ ergibt die Moleküle $[\text{Zr}]\text{Cl}_2$ (**1**) und **2a** bzw. **2b** [Umsetzung von **3** bzw. **4** mit $\text{HCl}_{(\text{aq})}$] oder $[\text{Zr}]\text{Cl}_2$ (**1**) und $[\eta^2\text{-HO}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}]\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (**12a**) bzw. $[\eta^2\text{-HO}(\text{CMe}_2\text{C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (**12b**) [Umsetzung von **10** oder **11** mit $\text{HCl}_{(\text{aq})}$].

Die Kristallstrukturen von $[\text{Zr}](\text{Cl})[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}]$ (**3a**), $(\text{Cl})[\text{Zr}](\mu\text{-OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{O})[\text{Zr}](\text{Cl})$ (**5**) und $[\text{Zr}](\eta^2\text{-OCMe}_2\text{C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (**11b**) werden beschrieben. Komplex **3a** kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit den Zellparametern $a = 813.1(3)$, $b = 1523.7(5)$, $c = 1850.0(6)$ pm, $V = 2292.0(9) \times 10^6$ pm³ und $Z = 4$. Die Kristalle der Verbindungen **5** bzw. **11b** sind monoklin. Verbindung **5**: Raumgruppe Pc mit $a = 1290.8(6)$, $b = 2582(1)$, $c = 760.1(3)$ pm, $\beta = 73.15(3)^\circ$, $V = 2424(2) \times 10^6$ pm³ und $Z = 2$. Verbindung **11b**: Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 1461.0(6)$, $b = 2057(1)$, $c = 1528.4(6)$ pm, $\beta = 96.06(3)^\circ$, $V = 4567(3) \times 10^6$ pm³ und $Z = 4$.

Keywords: Alkynols; Alkyne-diols; Zirconocene; X-ray structure analyses

1. Einleitung

Die Cyclooligomerisierung von Alkinolen unter Verwendung von $\text{Ni}(\text{O})$ -Komplexen ist Bestandteil eingehender Untersuchungen [1]. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf supramolekulare Effekte gelegt, die es ermöglichen sollten, metallorganische Verbindungen durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zu stabilisieren [2,3]. Über die Aktivierung von Alkinolen bzw. Alkindiolen durch Titanocendichloride haben wir kürzlich berichtet [4]. Dabei konnten wir zeigen, daß Titanocendichloride in Gegenwart von Triethylamin mit Alkinolen selektiv zu mono- σ -alkinol-substituierten Titanocenchloriden der Art $[\text{Ti}](\text{Cl})[\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CR}]$ ($[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_3\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$; $\text{R} =$ einbindiger organischer Rest; $n = 1, 2, 4$) reagieren. Deren Reaktions- und Koordinationsverhalten wurde vorgestellt [4].

Wir berichten hier über die selektive Darstellung der ersten mono- und disubstituierten σ -Alkinol-Zirconocen-Komplexe $[\text{Zr}](\text{Cl})_{2-m}[\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}]_m$ ($[\text{Zr}] = (\eta^5\text{-C}_3\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Zr}$; $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $n = 1, 2, 4$; $m = 1, 2$) bzw. $(\text{Cl})[\text{Zr}](\mu\text{-OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{O})[\text{Zr}](\text{Cl})$ sowie deren Reaktionsverhalten gegenüber protonenaktiven Molekülen und Übergangsmetall-Komplex-Verbindungen.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese

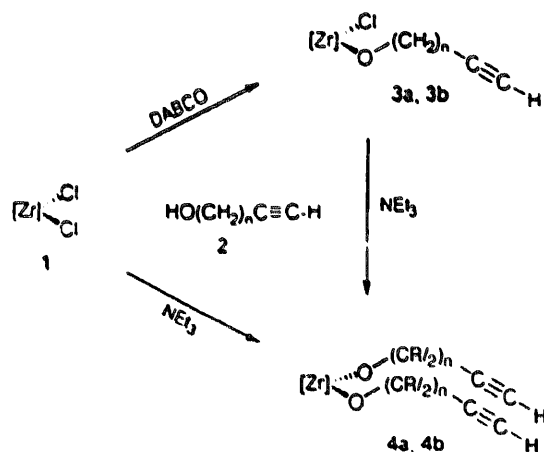
2.1.1. σ -Alkinolsubstituierte Zirconocen-Verbindungen

Die Darstellung der mono- σ -alkinolsubstituierten Verbindungen $[\text{Zr}](\text{Cl})[\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}]$ ($[\text{Zr}] = (\eta^5\text{-C}_3\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Zr}$; **3a**: $n = 2$, **3b**: $n = 4$) gelingt durch die Umsetzung von $[\text{Zr}]\text{Cl}_2$ (**1**) mit einem Äquivalent $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}$ (**2a**: $n = 2$, **2b**: $n = 4$) in Gegenwart von DABCO (DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) in Toluol bei 25°C (Schema 1). Die Entstehung zweifach σ -alkinolsubstituierter Zirconocen-Verbindungen, $[\text{Zr}][\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}]_2$, wird unter analogen Reaktionsbedingungen, selbst bei einem zehnfachen Überschuß an entsprechendem σ -Alkinol, nicht beobachtet.

Verwendet man anstelle von DABCO die stärkere Base Triethylamin, so erhält man unter analogen Reaktionsbedingungen ein Produktgemisch, bestehend aus einfach und zweifach substituierten Verbindungen der Art $[\text{Zr}](\text{Cl})_{2-m}[\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}]_m$ (**3a**: $\text{R} = \text{H}$, $m = 1$, $n = 2$; **3b**: $\text{R} = \text{H}$, $m = 1$, $n = 4$; **4a**: $\text{R} = \text{H}$, $m = 2$, $n = 2$; **4b**: $\text{R} = \text{H}$, $m = 2$, $n = 4$; **4c**: $\text{R} = \text{CH}_3$, $m = 2$, $n = 1$) (Schema 1).

Die bis- σ -alkinolsubstituierten Zirconocen-Verbindungen $[\text{Zr}][\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}]_2$ (**4a**, **4b**) bzw. $[\text{Zr}](\text{OCMe}_2\text{C}\equiv\text{CH})_2$ (**4c**) lassen sich dagegen selektiv durch Umsetzung von $[\text{Zr}]\text{Cl}_2$ (**1**) mit einem 2.5-fachen Überschuß des entsprechenden Alkinols $\text{HO}(\text{CR}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}$ (**2a**: $\text{R} = \text{H}$, $n = 2$; **2b**: $\text{R} = \text{H}$, $n = 4$; **2c**: $\text{R} = \text{CH}_3$, $n = 1$) in Triethylamin als Lösungsmittel bei 25°C darstellen. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der Verbindungen **4a** bzw. **4b** ist in der Reaktion von **3a** bzw. **3b** mit dem entsprechenden Alkinol in Triethylamin gegeben (Schema 1).

Zur Reinigung der σ -alkinolsubstituierten Zirconocen-Verbindungen **3** und **4** werden diese in Toluol gelöst, durch Kieselgur filtriert und anschließend bei -30°C aus konzentrierten Toluol/Pentan-Lösungen kristallisiert. Die Verbindungen **3** und **4** fallen als farblose bzw. hellgelbe Festkörper an, die sowohl im



Schema 1. Synthese der einfach und zweifach σ -alkinolsubstituierten Verbindungen $[\text{Zr}](\text{Cl})[\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}]$ (**3a**: $n = 2$, **3b**: $n = 4$) bzw. $[\text{Zr}][\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}]_2$ (**4a**: $\text{R} = \text{H}$, $n = 2$; **4b**: $\text{R} = \text{H}$, $n = 4$; **4c**: $\text{R} = \text{CH}_3$, $n = 1$) ($[\text{Zr}] = (\eta^5\text{-C}_3\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Zr}$).

Tabelle 1

Atomkoordinaten von Verbindung **3a** ($\times 10^4$). U_{eq} [\AA^2] ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij} ^a

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zr(1)	981(1)	1660(1)	2500	31(1)
Cl(1)	3974(2)	1952(1)	2500	52(1)
Si(1)	2768(2)	1127(1)	570(1)	52(1)
O(1)	1074(4)	398(2)	2500	41(1)
C(1)	1191(4)	1692(2)	1125(2)	39(1)
C(2)	-395(5)	1390(3)	1300(2)	45(1)
C(3)	-1255(5)	2066(3)	1643(2)	59(1)
C(4)	-250(6)	2804(3)	1668(2)	59(2)
C(5)	1225(5)	2578(2)	1362(2)	48(1)
C(6)	4552(6)	1856(3)	477(3)	104(3)
C(7)	1884(6)	930(3)	-330(2)	70(2)
C(8)	3327(6)	55(3)	951(3)	102(2)
C(9)	757(9)	-462(4)	2306(4)	47(3)
C(10)	-653(10)	-845(4)	2731(5)	66(4)
C(11)	-2177(10)	-351(5)	2373(12)	56(6)
C(12)	-3360(10)	58(5)	2631(10)	61(5)

^a In Klammern: Abweichung der jeweils letzten angegebenen Dezimalstelle.

Festkörper als auch in Lösung mehrere Monate beständig sind.

Die spektroskopischen Daten belegen die Identität der Verbindungen **3** und **4** eindeutig: Im IR-Spektrum dieser Verbindungen beobachtet man im C≡C-Streckschwingungsbereich die für die Alkinol-Bausteine typische Absorptionsbande der C≡C-Streckschwingung bei ca. 2115 cm^{-1} ; die $\nu(\equiv\text{CH})$ -Schwingungsbande tritt zwischen $3250\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ auf.

Während in den ¹H-NMR Spektren der Zirconocen-Verbindungen **3a** und **3b** die Wasserstoff-Atome der Cyclopentadienyl-Liganden im Bereich von 6.1–6.4 ppm als Multipletts in Resonanz treten, findet man für die Protonen der Cyclopentadienyl-Liganden in den Verbindungen **4a–4c** jeweils zwei Pseudotripletts zwi-

schen 6.2–6.7 ppm mit Kopplungskonstanten von $J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$. Das acetylenische Wasserstoff-Atom in den Molekülen **3a**, **3b**, **4a** und **4b** bewirkt, daß das Resonanzsignal der den C≡C-Bausteinen benachbarten Methylengruppen aufgespalten wird: Man findet jeweils ein Dublett von Tripletts im Bereich von 2.0–2.3 ppm mit den Kopplungskonstanten $^4J_{\text{HH}} = 2.6\text{ Hz}$ und $^3J_{\text{HH}} \approx 6.6\text{ Hz}$. Die Protonen der den Sauerstoff-Atomen benachbarten CH₂-Einheiten werden als Tripletts bei ca. 3.9 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 6.3\text{--}7.1\text{ Hz}$ beobachtet. Die Alkinyl-Protonen der Verbindungen **3a**, **3b**, **4a** und **4b** treten jeweils als Tripletts bei $\approx 1.8\text{ ppm}$ mit $^4J_{\text{HH}} = 2.6\text{ Hz}$ in Resonanz.

In den ¹³C(¹H)-NMR Spektren der Verbindungen **3** und **4** werden die Resonanzsignale der Alkinyl-

Tabelle 2

Anisotrope Thermalparameter von **3a** ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) ^a

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr(1)	36(1)	27(1)	30(1)	2(1)		
Cl(1)	38(1)	59(1)	59(1)	-7(1)		
Si(1)	54(1)	61(1)	39(1)	2(1)	9(1)	-3(1)
O(1)	50(2)	27(2)	45(2)	0(2)		
C(1)	49(2)	40(2)	28(1)	1(2)	-3(2)	3(1)
C(2)	48(2)	54(2)	33(2)	1(2)	-5(2)	-2(2)
C(3)	46(2)	91(3)	40(2)	21(2)	-8(2)	4(2)
C(4)	91(3)	47(2)	41(2)	26(2)	-8(2)	4(2)
C(5)	73(3)	37(2)	35(2)	0(2)	-2(2)	10(2)
C(6)	76(4)	166(6)	70(3)	-41(4)	27(3)	-34(4)
C(7)	82(3)	78(3)	50(2)	2(3)	11(2)	-18(2)
C(8)	127(5)	98(4)	82(4)	59(4)	31(4)	9(3)
C(9)	56(4)	30(3)	56(6)	1(3)	9(4)	-3(3)
C(10)	78(6)	29(3)	93(9)	0(4)	22(5)	-2(4)
C(11)	57(5)	41(3)	69(16)	-13(3)	-12(6)	4(5)
C(12)	62(5)	63(5)	59(14)	-12(4)	-1(5)	-1(5)

^a In Klammern: Abweichung der jeweils letzten angegebenen Dezimalstelle.

Kohlenstoff-Atome in einem Bereich von 70–90 ppm gefunden, wobei das terminale Kohlenstoff-Atom stets bei höherem Feld in Resonanz tritt.

In den Massenspektren der Verbindungen 3 und 4 findet man unter EI-Bedingungen jeweils das Signal für das Molekülion M^+ . Weitere charakteristische Fragmen-

tionen sind $M^+ - O(CH_2)_n C_2H$ (3a, 4a) bzw. $M^+ - 2O(CH_2)_n C_2H$ (4a, 4b).

Der Bau der Komplexe 3 und 4 konnte am Beispiel von 3a durch eine Kristallstrukturanalyse belegt werden (Abb. 1; Tabellen 1 und 2). Verbindung 3a kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe $Pnma$. 3a ist spiegel-

Tabelle 3

Atomkoordinaten von Verbindung 5 ($\times 10^4$). U_{eq} [Å²] ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij} ^a

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zr(1)	5236(1)	3590(1)	8489(1)	30(1)
Zr(2)	4927(1)	1354(1)	2043(1)	31(1)
C(1)	5063(2)	3713(1)	11782(3)	43(1)
C(2)	4738(2)	1256(1)	-1080(3)	46(1)
O(1)	6160(5)	2989(2)	8034(7)	42(1)
O(2)	5937(5)	1924(2)	1580(7)	43(1)
Si(1)	8108(2)	4077(1)	8683(4)	43(1)
Si(2)	2329(2)	4116(1)	11206(4)	47(1)
Si(3)	1941(2)	940(1)	2158(4)	53(1)
Si(4)	7896(3)	911(1)	-524(5)	68(1)
C(1)	6933(6)	4153(3)	7703(10)	36(2)
C(2)	6834(8)	3961(3)	6027(12)	48(2)
C(3)	5891(8)	4166(4)	5742(12)	56(3)
C(4)	5403(8)	4492(3)	7196(13)	50(2)
C(5)	6041(6)	4486(3)	8392(11)	39(2)
C(6)	9361(9)	4188(6)	6787(18)	99(5)
C(7)	7935(9)	4563(5)	10530(17)	104(5)
C(8)	8178(10)	3434(4)	9667(22)	97(4)
C(9)	3172(7)	3649(3)	9460(12)	41(2)
C(10)	3540(7)	3701(4)	7536(11)	44(2)
C(11)	4023(7)	3237(3)	6754(12)	50(2)
C(12)	3934(7)	2894(3)	8182(13)	49(2)
C(13)	3434(7)	3136(3)	9816(12)	42(2)
C(14)	1022(9)	4200(4)	10692(18)	82(3)
C(15)	2116(9)	3850(5)	13562(15)	78(3)
C(16)	3004(8)	4763(4)	11043(14)	68(3)
C(20)	6553(8)	2513(3)	7259(11)	49(2)
C(21)	6481(7)	2460(3)	5375(13)	41(2)
C(22)	6429(7)	2427(3)	3835(12)	39(2)
C(23)	6361(8)	2396(3)	1964(11)	43(2)
C(201)	2875(7)	1354(3)	3044(11)	41(2)
C(202)	3203(7)	1865(3)	2447(10)	42(2)
C(203)	3723(7)	2100(3)	3624(12)	51(2)
C(204)	3739(7)	1713(3)	4957(11)	51(2)
C(205)	3216(8)	1279(3)	4630(11)	47(2)
C(206)	1697(9)	1258(5)	116(15)	80(3)
C(207)	644(9)	889(4)	3997(18)	88(4)
C(208)	2491(9)	277(4)	1583(15)	77(3)
C(209)	6613(7)	787(3)	1349(11)	44(2)
C(210)	6369(9)	937(3)	3196(13)	53(2)
C(211)	5400(9)	722(4)	4190(12)	60(3)
C(212)	5013(8)	422(3)	2956(13)	48(2)
C(213)	5757(7)	463(3)	1237(11)	39(2)
C(214)	7609(10)	1026(6)	-2725(18)	123(7)
C(215)	8616(12)	1457(6)	69(35)	183(10)
C(216)	8770(9)	340(5)	-710(16)	90(4)
O(100)	307(9)	2693(5)	5414(22)	75(4)
C(100)	825(17)	2462(7)	6411(29)	80(6)
C(101)	1117(15)	2740(9)	7710(31)	93(6)
C(102)	20(27)	2487(7)	4155(44)	136(14)
C(103)	-539(20)	2744(10)	3085(33)	106(7)

^a In Klammern: Abweichung der jeweils letzten angegebenen Dezimalstelle.

symmetrisch bezüglich der Ebene, die durch die Atome C11, Zr1 und O1 aufgespannt wird. Die Kohlenstoff-Atome C9, C10, C11 und C12 sind fehlgeordnet, weshalb eine statistische Berechnung der Lage dieser Kohlenstoff-Atome durchgeführt werden mußte. **3a** besitzt eine für Komplexe des Typs $[\text{Zr}](\text{Cl})(\text{R})$ $[\{\text{Zr}\} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}')_2\text{Zr}$; R, R' = H, einbindiger organischer

Rest] typische Geometrie mit tetraedrischer Anordnung der vier Liganden [zwei Cyclopentadienyl-Einheiten, ein Chlor-Atom und ein $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$ -Baustein] um das Zirconocen-Zentrum Zr1. Die Bindungslängen und Bindungswinkel (Abb. 1) weisen keine Besonderheiten auf und stimmen mit literaturbekannten Werten überein [6].

Tabelle 4
Anisotrope Thermalparameter von **5** ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)^a

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr(1)	41(1)	28(1)	23(1)	1(1)	-13(1)	-4(1)
Zr(2)	46(1)	28(1)	21(1)	-1(1)	-12(1)	3(1)
Cl(1)	51(1)	54(1)	26(1)	-4(1)	-15(1)	1(1)
Cl(2)	53(1)	64(1)	24(1)	-5(1)	-15(1)	6(1)
O(1)	54(4)	34(3)	42(3)	-6(2)	-22(3)	2(3)
O(2)	58(4)	37(3)	36(3)	2(2)	-17(3)	-10(3)
Si(1)	37(1)	43(1)	50(2)	1(1)	-12(1)	-2(1)
Si(2)	42(2)	55(2)	48(2)	-10(1)	-18(1)	5(1)
Si(3)	48(2)	54(2)	51(2)	-8(1)	-4(1)	-10(1)
Si(4)	49(2)	58(2)	94(2)	12(2)	-14(2)	10(1)
C(1)	36(4)	32(4)	36(5)	-3(3)	-5(4)	0(4)
C(2)	51(6)	53(6)	34(5)	3(4)	-4(4)	-15(5)
C(3)	76(7)	69(6)	29(5)	16(5)	-25(5)	-26(6)
C(4)	47(5)	41(5)	67(7)	26(5)	-25(5)	-9(4)
C(5)	45(5)	23(4)	46(5)	7(4)	-9(4)	-11(4)
C(6)	44(6)	152(13)	102(10)	46(9)	-22(7)	-4(7)
C(7)	79(8)	143(11)	113(10)	-64(9)	-64(8)	27(8)
C(8)	81(8)	60(7)	174(13)	23(8)	-74(9)	-11(6)
C(9)	40(5)	45(5)	45(5)	3(4)	-25(4)	-9(4)
C(10)	47(5)	60(6)	36(5)	7(4)	-30(4)	-12(4)
C(11)	59(6)	53(6)	42(5)	-15(5)	-21(4)	-5(5)
C(12)	59(6)	26(5)	62(6)	-3(5)	-19(5)	-16(4)
C(13)	47(5)	41(5)	43(5)	2(4)	-20(4)	-12(4)
C(14)	61(7)	84(8)	109(9)	-17(7)	-39(6)	12(6)
C(15)	60(7)	104(9)	62(7)	4(6)	-5(6)	15(6)
C(16)	81(7)	61(6)	68(6)	-19(5)	-32(6)	3(6)
C(20)	82(7)	31(5)	37(5)	-4(4)	-19(4)	13(4)
C(21)	52(5)	30(4)	43(6)	2(4)	-16(4)	3(4)
C(22)	55(5)	22(4)	38(6)	3(3)	-11(4)	-2(4)
C(23)	65(6)	30(4)	38(5)	3(4)	-22(4)	-13(4)
C(201)	46(5)	32(5)	39(5)	0(3)	-5(4)	1(4)
C(202)	50(5)	45(5)	36(4)	-1(4)	-19(4)	10(4)
C(203)	63(6)	40(5)	54(6)	-10(5)	-23(5)	12(4)
C(204)	69(6)	51(6)	35(5)	-18(4)	-21(4)	19(5)
C(205)	69(6)	41(5)	24(5)	4(4)	-3(4)	4(5)
C(206)	60(7)	113(9)	71(7)	9(6)	-25(6)	-22(7)
C(207)	66(7)	74(8)	97(9)	-18(7)	18(7)	-25(6)
C(208)	81(7)	64(6)	79(7)	-27(6)	-15(6)	-12(6)
C(209)	55(5)	33(5)	53(5)	-1(4)	-27(4)	6(4)
C(210)	83(7)	35(5)	59(6)	-10(5)	-47(6)	17(5)
C(211)	98(8)	54(6)	27(5)	4(4)	-18(5)	31(6)
C(212)	62(6)	33(5)	48(6)	15(4)	-16(5)	-2(4)
C(213)	58(5)	19(4)	43(5)	-6(3)	-18(4)	9(4)
C(214)	64(8)	177(15)	99(10)	83(10)	23(7)	48(9)
C(215)	60(9)	135(14)	326(30)	-62(16)	-10(13)	-12(9)
C(216)	82(8)	95(9)	85(8)	22(6)	-13(6)	41(7)
O(100)	61(8)	72(8)	106(11)	-22(8)	-48(8)	-1(6)
C(100)	66(13)	83(14)	79(14)	-17(11)	-4(12)	-4(11)
C(101)	52(11)	125(18)	109(16)	18(15)	-34(11)	2(11)
C(102)	153(28)	39(12)	167(31)	-7(14)	31(25)	20(15)
C(103)	106(18)	115(18)	100(18)	12(15)	-36(15)	-35(16)

^a In Klammern: Abweichung der jeweils letzten angegebenen Dezimalstelle.

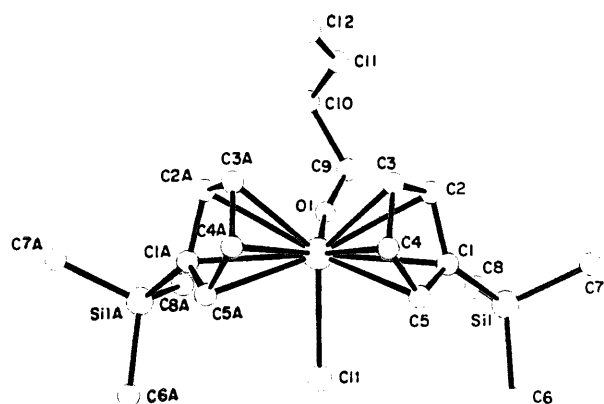


Abb. 1. Molekülstruktur von **3a** im Kristall [5]. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] (In Klammern: Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimalstelle): Zr1–C11 247.4(2), Zr1–O1 192.4(3), O1–C9 138.2(7), C9–C10 150(1), C10–C11 159(1), C11–C12 124(1), Zr1–D1 224.4, Zr1–D2 224.5; C11–Zr1–O1 98.1(1), Zr1–O1–C9 159.9(3), O1–C9–C10 111.9(5), C9–C10–C11 112.1(8), C10–C11–C12 171(2), D1–Zr1–D2 133.5 (D1, D2 = Mittelpunkte der Cyclopentadienyl-Einheiten).

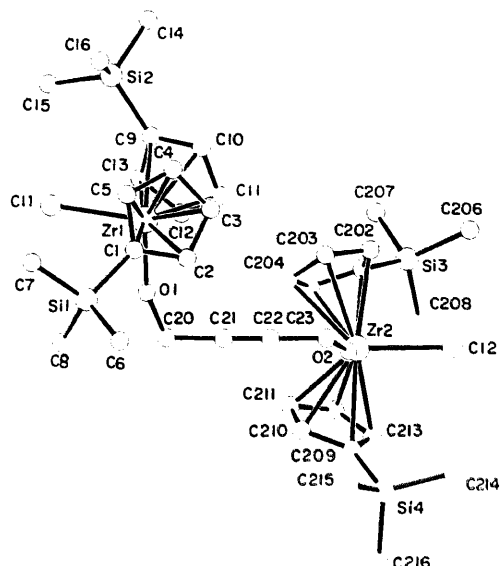


Abb. 2. Molekülstruktur von **5** im Kristall [5]. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] (In Klammern: Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimalstelle): Zr1–C11 246.8(3), Zr2–C12 246.8(2), Zr1–O1 192.6(5), Zr2–O2 193.1(5), C20–O1 139.4(9), C20–C21 147(1), C21–C22 119(1), C22–C23 145(1), C23–O2 139.9(9), Zr1–D1, Zr1–D2, Zr2–D4: 222.8, Zr2–D3 221.7; C11–Zr1–O1 98.9(2), Zr1–O1–C20 156.5(6), O1–C20–C21 112.2(7), C20–C21–C22 178.6(8), C21–C22–C23 179.2(8), C22–C23–O2 113.1(6), C23–O2–Zr2 155.5(5), O2–Zr2–C12 98.8(2), D1–Zr1–D2 132.6(8), D3–Zr–D4 133.0(6) (D1–D4 = Mittelpunkte der Cyclopentadienyl-Einheiten).

2.1.2. σ -Alkindiolsubstituierte Zirconocen-Verbindungen

Eine Verknüpfung zweier Zirconocen-Bausteine, [Zr], durch Alkindirole gelingt durch Umsetzung von [Zr]Cl₂ (**1**) mit dem 2-Butin-1,4-diol HOCH₂C≡CCH₂OH (**2c**) in Toluol bei 25°C. In Gegenwart der Base DABCO wird die selektive Bildung der mono- σ -alkindiolsubstituierten Verbindung (Cl)[Zr] μ -OCH₂C≡CCH₂O-[Zr](Cl) (**5**) beobachtet.

Die Verbindung **5** wird zur Reinigung in Diethylether gelöst, durch Kieselgur filtriert und anschließend bei –30°C aus Diethylether/n-Pentan kristallisiert, wobei das Produkt in Form farbloser Kristalle anfällt.

Die Kristallstrukturbestimmung von Verbindung **5** belegt die Verknüpfung zweier [Zr](Cl)-Einheiten durch einen OCH₂C≡CCH₂O-Baustein (Abb. 2; Tabellen 3 und 4) [5].

Verbindung **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n*. Die Bindungslängen und Bindungswinkel um die beiden Zirconocen-Zentren Zr1 und Zr2 stimmen mit denen anderer alkoxy-substituierter Zirconocenchloride überein [6]. Die beiden [Zr](Cl)-Bausteine in Verbindung **5** sind über eine OCH₂C≡CCH₂O-Brücke miteinander verknüpft, deren Kohlenstoff-Atome C20–C23 mit 178.6(8)° (C20–C21–C22) bzw. 179.2(8)° (C21–C22–C23) linear angeordnet sind. Der Diederwinkel der durch die Atome O1

und C20–C23 bzw. O2 und C20–C23 aufgespannten Ebenen beträgt 134°. Die relative Anordnung der beiden [Zr](Cl)-Einheiten führt zu einer C₂-symmetrischen Bauweise von **5** (Abb. 3).

Einen Hinweis darauf, daß Verbindung **5** in Lösung einen symmetrischen Bau aufweist, erhält man dadurch, daß keine IR-aktive Bande im C≡C-Streckschwingungsbereich beobachtet wird. Dieser Befund wird dadurch bekräftigt, daß im ¹H-NMR Spektrum nur ein Resonanzsignal für die Protonen der CH₂-Gruppen des OCH₂C≡CCH₂O-Bausteins bei 4.61 ppm gefunden wird. Analoge Beobachtungen werden im ¹³C-NMR Spektrum von **5** gemacht: Man erhält nur ein Resonanzsignal für die Kohlenstoff-Atome der beiden Methylen-Gruppen und der beiden sp-hybridisierten

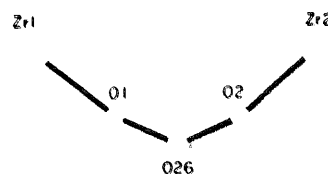
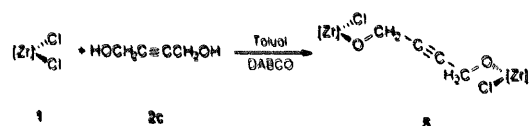
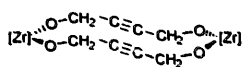
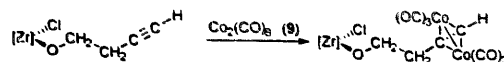


Abb. 3. Teilansicht von Verbindung **5** entlang der durch die Atome C20–C23 gebildeten Achse; die Cyclopentadienyl-Einheiten C₅H₄SiMe₃ sowie die Chlor-Atome Cl1 und Cl2 sind zur Vereinfachung nicht abgebildet.



6



3a

10

Kohlenstoff-Atome des C≡C-Bausteins bei 61.3 (CH₂) bzw. 83.4 ppm (C≡C).

Erste Versuche haben gezeigt, daß der zweikernige Komplex **5** mit weiterem HOCH₂C≡CCH₂OH (**2c**) in Triethylamin als Lösungsmittel zu einem Produktgemisch führt, aus dem, wenngleich in geringer Ausbeute, die cyclische Verbindung [Zr](μ-OCH₂-C≡CCH₂O)₂[Zr] (**6**) durch Chromatographie an Kieselgur und anschließender Kristallisation isoliert werden kann. Zu Komplex **6** analog gebaute Moleküle konnten kürzlich von Thewalt [7] bzw. Royo [8] dargestellt werden.

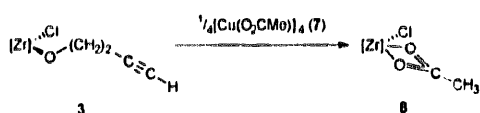
2.2. Reaktionen

2.2.1. Umsetzung von **3a** mit Kupfer(I)-Verbindungen

Während [Zr](Cl)O(CH₂)₂C≡CH (**3a**) mit Kupfer(I)-Halogeniden bzw. Kupfer(I)-Pseudohalogeniden [CuX]_n (X = Cl, Br, I, CN, SCN) keine Reaktion zeigt, reagiert **3a** in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel bei 25°C mit einem Äquivalent [CuO₂CMe]₄ (**7**) unter Substitution des O(CH₂)_nC≡CH-Restes in **3a** zu [Zr](Cl)(μ-O₂CMe)₂ (**8**). Metallocen-Verbindungen mit Metallen der 4ten Nebengruppe und Carboxylat- bzw. Thiocarboxylat-Liganden X₂CR (X = O, S; R = einbindiger organischer oder metallorganischer Rest) sind bekannt und wohl dokumentiert [8,9].

Das IR-Spektrum der Verbindung **8** belegt, daß der Acetat-Rest als Chelatligand in **8** wirkt und verbrückend über beide Sauerstoff-Atome an das zentrale Zirkonium-Atom gebunden ist: Die Differenz der antisymmetrischen [ν(CO₂) = 1555 cm⁻¹] und der symmetrischen CO₂-Streckschwingung [ν(CO₂) = 1448 cm⁻¹] beträgt 107 cm⁻¹. Im Vergleich dazu findet man in Komplexen, in denen der Carboxylat-Rest über nur ein Sauerstoff-Atom an ein Metall-Zentrum σ-gebunden ist, Differenzen dieser ν(CO₂)-Schwingungen von 200–300 cm⁻¹ [10].

Eine denkbare Reaktionsabfolge zur Entstehung von Verbindung **8** wurde bereits bei der Reaktion von [Ti](R)(C≡CR') [(Ti) = (η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Ti; R, R' = einbindiger organischer Rest] mit 1/n[Cu^IX]_n (X = Halogenid, Pseudohalogenid) vorgestellt [11,12].



3

8

2.2.2. Umsetzung der Verbindungen **3a**, **4a** bzw. **4c** mit Co₂(CO)₈

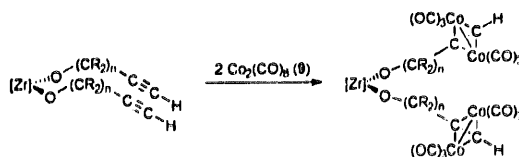
Die Reaktion von [Zr](Cl)O(CH₂)₂C≡CH (**3a**) mit äquimolaren Mengen Co₂(CO)₈ (**9**) in einer Toluol/n-Pentan-Mischung (1:1) bei 25°C ergibt unter CO-Eliminierung und Farbwechsel von farblos nach rot den Komplex [Zr](Cl){[η²-O(CH₂)₂C≡CH]Co₂(CO)₆} (**10**) in 88% Ausbeute.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen erhält man bei der Umsetzung von [Zr](O(CR₂))_nC≡CH (**4a**: R = H, n = 2; **4c**: R = Me, n = 1) mit zwei Äquivalenten Co₂(CO)₈ (**9**) den Komplex [Zr]([η²-O(CR₂)_nC≡CH]Co₂(CO)₆)₂ (**11a**: R = H, n = 2; **11b**: R = Me, n = 1).

Die Verbindungen **10**, **11a** und **11b** können an Kieselgel chromatographiert und mit Laufmitteln wie n-Pentan oder Toluol als tiefrote Banden eluiert werden. Während die Verbindungen **10** und **11b** aus einer n-Pentan-Lösung bei -30°C als rote, metallisch glänzende Festkörper kristallisieren, fällt **11a** als zähflüssiges rotbraunes Öl bei 25°C an.

In den Komplexen **10**, **11a** und **11b** sind die C≡C-Dreifachbindungen der Alkinol-Liganden O(CR₂)_n-C≡CH an ein Co₂(CO)₆-Fragment η²-koordiniert; es entstehen räumlich anspruchsvolle Dicobalta-Tetraeder-Einheiten.

Die IR-Spektren der Komplexe **10**, **11a** und **11b** zeigen im CO-Streckschwingungsbereich das für Co₂(CO)₆-Fragmente typische Bandenmuster mit drei starken Absorptionsbanden im Bereich von 2000–2100 cm⁻¹ [13,14]. Die Absorptionsbande der ν(C≡C)-Schwingung in den Verbindungen **10**, **11a** und **11b** ist durch die η²-Koordination der Alkinyl-Einheiten an ein Co₂(CO)₆-Fragment von 2112 cm⁻¹ in **3a**, 2115 cm⁻¹ in **4a** bzw. 2086 cm⁻¹ in **4c** nach ca. 1550 cm⁻¹ in **10**, **11a** bzw. **11b** langwellig verschoben. Dies belegt eine Bindungsschwächung der C≡C-Dreifachbindung im Alkinol-Rest. Während man die ν(≡CH)-Absorptionsbande in den Verbindungen **3a**, **4a** bzw. **4c** bei 3255 cm⁻¹ (**3a**) bzw. 3300 cm⁻¹ (**4a**, **4c**) beobachtet, findet



4a: R = H, n = 2
4c: R = Me, n = 1

11a: R = H, n = 2
11b: R = Me, n = 1

man diese in den Verbindungen **10**, **11a** bzw. **11b** bei ca. 3075 cm^{-1} langwellig verschoben.

Die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Kom-

plexe **10**, **11a** bzw. **11b** entsprechen weitgehend den NMR Spektren der Ausgangsverbindungen **3a**, **4a** bzw. **4c**. Beachtenswert in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist jedoch

Tabelle 5

Atomkoordinaten von Verbindung **11b** ($\times 10^4$). U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij} ^a

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zr	7459(1)	711(1)	1524(1)	23(1)
Co1	5294(1)	2057(1)	-982(1)	29(1)
Co2	6628(1)	2584(1)	-1541(1)	32(1)
Co3	7036(1)	1987(1)	4663(1)	33(1)
Co4	6525(1)	1009(1)	5342(1)	34(1)
Si1	9157(2)	-529(2)	2988(2)	39(1)
Si2	7810(2)	-154(2)	-817(2)	36(1)
O1	4590(6)	3315(4)	-448(6)	54(2)
O2	4488(6)	1269(4)	337(6)	50(2)
O3	4305(7)	1584(5)	-2653(6)	58(3)
O4	6514(8)	3958(5)	-987(7)	74(3)
O5	5802(7)	2590(4)	-3385(6)	53(2)
O6	8577(7)	2507(6)	-1813(7)	82(4)
O7	7798(6)	2561(5)	3085(6)	54(2)
O8	5306(7)	2742(5)	4556(6)	56(2)
O9	8300(8)	2546(6)	6034(7)	73(3)
O10	7559(7)	1260(5)	7075(6)	64(3)
O11	6530(8)	-406(5)	5571(7)	73(3)
O12	4589(7)	1388(5)	5409(7)	67(3)
O13	6841(5)	879(3)	2580(4)	30(2)
O14	7142(5)	1501(3)	850(5)	30(2)
C1	4840(7)	2815(6)	-669(7)	36(3)
C2	4791(7)	1563(5)	-181(8)	33(3)
C3	4683(8)	1770(6)	-2003(8)	40(3)
C4	6537(9)	3426(7)	-1195(8)	48(3)
C5	6131(9)	2598(5)	-2669(9)	39(3)
C6	7833(9)	2547(7)	-1706(9)	48(3)
C7	7494(8)	2351(6)	3686(8)	42(3)
C8	5967(9)	2462(6)	4579(8)	39(3)
C9	7808(10)	2333(7)	5493(9)	51(3)
C10	7142(9)	1166(6)	6396(9)	42(3)
C(11)	6516(8)	143(7)	5465(8)	47(3)
C(12)	5313(9)	1231(6)	5396(8)	45(3)
C(13)	6186(8)	915(6)	3210(7)	38(3)
C(14)	6685(8)	1126(5)	4079(7)	33(3)
C(15)	7493(7)	1091(5)	4569(7)	31(3)
C(16)	7028(8)	2133(5)	497(7)	33(3)
C17	6591(7)	2078(5)	-436(7)	29(2)
C18	6501(7)	1683(5)	-1138(7)	30(2)
C19	8849(5)	845(3)	2703(3)	30(3)
C20	8945(6)	1333(2)	2062(5)	34(3)
C21	9124(5)	1021(3)	1270(4)	35(3)
C23	9139(5)	339(3)	1420(4)	29(2)
C24	8969(5)	231(3)	2306(4)	28(2)
C25	10247(12)	-406(8)	3708(10)	76(5)
C26	9304(10)	-1256(6)	2303(9)	51(3)
C27	8189(11)	-644(7)	3676(10)	67(4)
C28	7334(4)	-467(3)	955(5)	35(3)
C29	6592(5)	-364(4)	1469(4)	36(3)
C30	5978(4)	88(4)	1017(5)	34(3)
C32	7178(4)	-78(4)	186(4)	29(2)
C33	6920(9)	-232(7)	-1773(8)	56(4)
C(36)	5760(8)	243(6)	3321(7)	39(3)
C(37)	5459(8)	1403(7)	2864(7)	45(3)
C(38)	6439(9)	2541(6)	1051(8)	46(3)
C(39)	7981(9)	2449(6)	501(9)	52(4)

^a In Klammern: Abweichung der jeweils letzten angegebenen Dezimalstelle.

Tabelle 6
Anisotrope Thermalparameter von Verbindung 11b ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)^a

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr	23(1)	23(1)	24(1)	-1(1)	14(1)	-2(1)
Co1	28(1)	31(1)	30(1)	0(1)	12(1)	-1(1)
Co	35(1)	33(1)	32(1)	4(1)	16(1)	-3(1)
Co3	36(1)	38(1)	28(1)	-2(1)	15(1)	-4(1)
Co4	39(1)	39(1)	28(1)	-1(1)	20(1)	-1(1)
Si1	46(2)	32(2)	40(2)	7(1)	15(2)	5(2)
Si2	38(2)	36(2)	36(2)	-8(1)	22(1)	0(1)
O1	55(6)	42(5)	67(6)	-1(5)	22(5)	18(5)
O2	57(6)	46(5)	52(5)	6(4)	33(5)	-6(4)
O3	70(6)	69(7)	36(5)	-5(5)	6(5)	-27(5)
O4	99(9)	39(6)	86(8)	-11(5)	25(6)	-10(6)
O5	71(6)	60(6)	29(5)	6(4)	21(4)	1(5)
O6	38(6)	126(10)	86(8)	13(7)	26(5)	-9(6)
O7	42(5)	79(7)	42(5)	13(5)	13(4)	-16(5)
O8	56(6)	55(6)	62(6)	8(5)	25(5)	19(5)
O9	84(8)	89(8)	44(6)	-4(6)	-3(6)	-43(6)
O10	80(7)	79(7)	35(5)	-3(5)	10(5)	8(6)
O11	89(8)	48(7)	84(8)	9(6)	25(6)	-2(6)
O12	44(6)	78(7)	84(8)	-4(6)	38(5)	6(5)
O13	29(4)	37(4)	28(4)	-1(3)	19(3)	-1(3)
O14	33(4)	27(4)	33(4)	3(3)	11(3)	-4(3)
C1	23(6)	55(8)	33(6)	13(6)	14(5)	2(6)
C2	27(6)	30(6)	43(7)	-10(6)	7(5)	2(5)
C3	42(7)	45(7)	36(7)	10(6)	24(6)	-13(6)
C4	55(8)	53(9)	38(7)	7(6)	12(6)	-4(7)
C5	48(8)	30(6)	44(8)	2(6)	29(6)	-2(5)
C6	26(7)	65(9)	54(8)	11(7)	10(6)	-3(6)
C7	39(7)	51(8)	38(7)	3(6)	7(6)	1(6)
C8	46(8)	34(7)	40(7)	4(5)	20(6)	-3(6)
C9	60(9)	62(9)	35(7)	4(7)	21(7)	-10(7)
C10	59(8)	37(7)	36(8)	8(6)	27(7)	1(6)
C11	40(7)	56(9)	47(8)	4(7)	13(6)	-13(6)
C12	46(8)	45(7)	49(8)	4(6)	23(6)	4(6)
C13	35(7)	54(8)	26(6)	-5(5)	16(5)	-9(6)
C14	37(6)	30(6)	36(6)	-2(5)	26(5)	-7(5)
C16	35(6)	26(6)	38(7)	8(5)	6(5)	-2(5)
C17	33(6)	18(5)	38(6)	9(5)	18(5)	2(4)
C18	26(6)	35(6)	30(6)	4(5)	12(5)	0(5)
C19	22(6)	44(7)	25(6)	2(5)	14(4)	3(5)
C20	39(7)	17(5)	46(7)	-7(5)	13(5)	1(5)
C21	26(6)	36(7)	46(7)	0(5)	17(5)	-15(5)
C23	17(5)	37(6)	35(6)	3(5)	15(4)	9(5)
C24	22(5)	31(6)	35(6)	-5(5)	12(5)	0(5)
C25	93(13)	64(10)	65(10)	17(8)	-16(9)	-5(9)
C26	62(9)	37(7)	58(8)	5(6)	21(7)	7(6)
C27	81(11)	56(9)	72(10)	17(8)	47(9)	13(8)
C28	51(7)	22(6)	33(6)	-6(5)	15(5)	-8(5)
C29	41(7)	35(6)	54(6)	-5(5)	16(5)	-18(6)
C30	21(6)	41(7)	44(7)	-7(5)	16(5)	-3(5)
C31	30(6)	33(6)	33(6)	3(5)	8(5)	-2(5)
C32	27(6)	27(6)	35(6)	-2(5)	12(5)	1(15)
C33	64(9)	78(10)	31(7)	-10(7)	24(6)	-27(8)
C34	57(9)	43(8)	77(10)	-8(7)	38(8)	8(7)
C35	41(7)	52(8)	37(7)	9(6)	21(6)	-4(6)
C36	38(7)	47(7)	35(6)	-14(5)	23(5)	-17(6)
C37	38(7)	67(9)	31(6)	-8(6)	9(5)	12(6)
C38	62(8)	34(7)	41(7)	-8(6)	1(6)	7(6)
C39	54(8)	39(7)	60(8)	21(6)	-3(7)	-21(6)

^a In Klammern: Abweichung der jeweils letzten angegebenen Dezimalstelle.

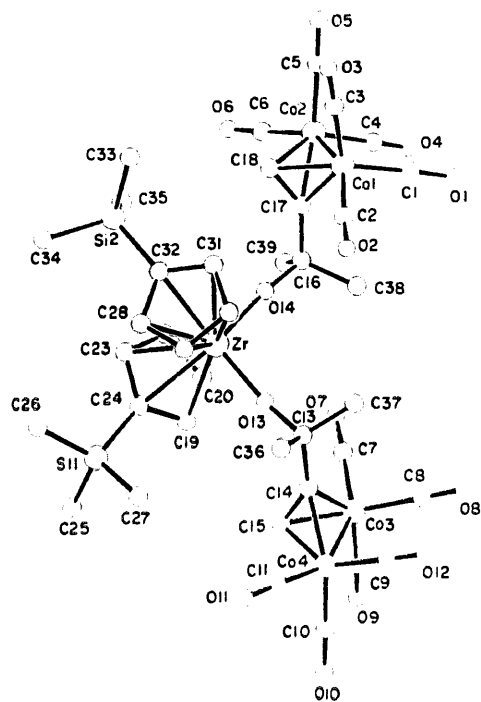


Abb. 4. Molekülstruktur von **11b** im Kristall [5]. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] (In Klammern: Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimalstelle): Zr–O13 196.1(6), Zr–O14 195.2(7), C14–C15 133(2), C17–C18 134(2), Co1–Co2 246.2(2), Co3–Co4 246.1(2), Co1–C17 199(1), Co1–C18 196(1), Co2–C17 199(1), Co2–C18 197(1), Co3–C14 199(1), Co3–C15 196(1), Co4–C14 198(1), Co4–C15 194(1), Zr–D1 228.6, Zr–D2 228.0; O13–Zr–O14 100.6(3), C13–C14–C15 143(1), C16–C17–C18 143(1), D1–Zr–D2 126.6 (D1, D2 = Mittelpunkte der Cyclopentadienyl-Liganden).

ein für die acetylenischen Wasserstoff-Atome der Alkinol-Einheiten beobachteter Tieffeld-Shift von ca. 1.8 ppm in **3a**, **4a** bzw. **4c** nach ca. 5.9 ppm in **10**, **11a** bzw. **11b**. Ähnliche Beobachtungen werden bei der η^2 -Koordination terminaler Alkine $RC\equiv CH$ (R = einbindiger organischer Rest) an $Co_2(CO)_6$ -Fragmente gemacht [14]. Während in den ^{13}C -NMR-Spektren die chemischen Verschiebungen der endständigen Kohlenstoff-Atome der $HC\equiv C$ -Einheiten durch die Komplexierung an $Co_2(CO)_6$ -Fragmenten nicht nachhaltig beeinflusst werden (**3a**, **4a**, **4c**: 71–73 ppm; **10**, **11a**, **11b**: 72–76 ppm), erfahren die β -ständigen Kohlenstoff-Atome ($HC\equiv C$) eine signifikante Verschiebung von 81 (**3a**, **4a**) nach 91 ppm (**10**, **11a**) [4]. Die Resonanzsignale der Carbonyl-Kohlenstoff-Atome der $Co_2(CO)_6$ -Einheiten erscheinen bei 200 ppm.

Für die Verbindungen **10**, **11a** und **11b** wurde stellvertretend an **11b** eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt, deren Resultat in Abb. 4 wiedergegeben ist (Tabellen 5 und 6) [5].

Verbindung **11b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Abb. 4 zeigt, daß die $HC\equiv C$ -Bausteine beider Alkinol-Liganden jeweils an ein $Co_2(CO)_6$ -Fragment η^2 -koordiniert sind. Die $C\equiv C$ -

Bindungslängen in den Dicobalta-Kohlenstoff-Tetraeder-Einheiten betragen 133(2) pm (C14–C15) bzw. 134(2) pm (C17–C18). Ein Vergleich dieser Bindungslängen mit denen der nicht koordinierten Alkinol-Liganden [Verbindungen **3a** und **5**; **3a**: 124(1) pm; **5**: 119(1) pm] bestätigt die erwartete Bindungsaufweitung und entspricht den Werten, die für an Übergangsmetall-Fragmente η^2 -koordinierte Alkin- bzw. Alkynyl-Liganden typisch sind [13–15]. Die Cobalt–Cobalt-Abstände entsprechen mit 246.2(2) (Co1–Co2) bzw. 246.1(2) pm (Co3–Co4) Werten, wie sie üblicherweise für Dicobalta-Kohlenstoff-Tetraedrane der allgemeinen Zusammensetzung $(\eta^2-RC\equiv CR')Co_2(CO)_6$ gefunden werden [13,14,16].

2.2.3. Umsetzung der Verbindungen **3a**, **4a**, **10** und **11a** mit $HCl_{(aq)}$

Mit wäßriger Salzsäure reagieren die Verbindungen **3a**, **4a**, **10** und **11a** in Diethylether oder Dichlormethan bei 25°C unter Spaltung der Zirconium-Sauerstoff- σ -Bindung zu $[Zr]Cl_2$ (**1**) und $HO(CH_2)_2C\equiv CH$ (**2a**) [Umsetzung von **3a** bzw. **4a** mit $HCl_{(aq)}$] bzw. $[Zr]Cl_2$ (**1**) und $[\eta^2-HO(CH_2)_2C\equiv CH]Co_2(CO)_6$ (**12**) [Umsetzung von **10** bzw. **11a** mit $HCl_{(aq)}$]. Analoge Beobachtungen wurden bereits bei der Umsetzung von $[M](Cl)(R)$ bzw. $[M]R_2$ ($[M] = (\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti$, $(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Zr$; R = einbindiger organischer Rest) mit Halogenwasserstoff-Säuren $HX_{(aq)}$ (X = Cl, Br, I) gemacht [17,18]. Hier wird die Bildung des entsprechenden Metallocendichlorids MX_2 neben HR beobachtet.

Die Charakterisierung der Moleküle **1**, **2a** bzw. **12** basiert auf dem Vergleich der analytischen Daten mit den auf unabhängigem Weg dargestellten Verbindungen **1**, **2a** und **12** [4,19].

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) und unter Verwendung getrockneter und frisch destillierter Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, Diethylether und Toluol; Natrium; n-Pentan; CaH_2 ; Methylenechlorid; P_2O_5) durchgeführt. Zur Chromatographie wurde Kieselgur bzw. Kieselgel verwendet. IR (KBr-Preßlinge bzw. NaCl Fenster): Perkin-Elmer, Modell 893G. 1H -, ^{13}C (1H)-, ^{29}Si (1H)-NMR: Bruker AC 200; 1H -NMR: 200.13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel ($CDCl_3$, $\delta = 7.24$, C_6D_6 , $\delta = 7.16$); ^{13}C (1H)-NMR: 50.323 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel ($CDCl_3$, $\delta = 77.0$, C_6D_6 , $\delta = 127.0$); ^{29}Si (1H)-NMR: 39.76 MHz, Standard extern durch $SiMe_4$, $\delta = 0$. MS: Finnigan (Varian) MAT, Modell 8230. C,H,N-Elementaranalysen: CHN-Analysator der Fa. Carlo Erba. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktblock der Fa. Gallenkamp, Typ MFB 595 010 M bestimmt.

3.1. Synthese von $[Zr](Cl)[O(CH_2)_n C \equiv CH]$ (**3a**: $n = 2$, **3b**: $n = 4$)

1.28 g (2.93 mmol) $[Zr]Cl_2$ (**1**) $\{[Zr] = (\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Zr\}$ werden in 50 ml Toluol gelöst und bei 25°C unter Rühren mit 330 mg (2.93 mmol) DABCO versetzt. Zu dieser Lösung tropft man langsam 3.0 mmol $HO(CH_2)_n C \equiv CH$ (**2a**: 210 mg; **2b**: 300 mg) und rührt 2 h bei 25°C. Die erhaltene Reaktionslösung wird durch Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Kristallisation aus Tetrahydrofuran/n-Pentan bei -30°C ergibt farblose Kristalle von **3a** (1.30 g, 2.7 mmol; 96% bez. auf eingesetztes **1**) bzw. **3b** (1.30 g, 2.6 mmol; 89% bez. auf eingesetztes **1**).

$[Zr](Cl)[O(CH_2)_2 C \equiv CH]$ (**3a**). Anal. Gef.: C, 51.24; H, 6.78. $C_{20}H_{31}OSi_2ClZr$ (470.27) ber.: C, 51.08; H, 6.64%. Schmp.: 129°C. IR (KBr): $\nu(\equiv CH) = 3255$ vs, $\nu(C \equiv C) = 2112$ w cm^{-1} . 1H NMR (C_6D_6): $\delta = 0.30$ (s, 18H, $SiCH_3$), 1.80 (t, 1H, $J = 2.6$ Hz, $\equiv CH$), 2.18 (dt, 2H, $J = 2.6$ Hz, $J = 6.7$ Hz, CH_2), 3.94 (t, 2H, $J = 6.7$ Hz, OCH_2), 6.3–6.4 (m, 8H, C_5H_4). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = -0.9$ ($SiCH_3$), 22.6 (CH_2), 69.1 (OCH_2), 72.6 ($C \equiv CH$), 81.2 ($C \equiv CH$), 112.5 (C_5H_4), 113.0 (C_5H_4), 122.0 (C_5H_4), 122.5 (C_5H_4), 123.5 (C_5H_4). $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = -7.3$ ($SiCH_3$). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: M^+ 469 (98), $M^+ - O(CH_2)_2 C_2H$ 401 (24), $M^+ - C_5H_4SiMe_3$ 332 (100).

Kristallstrukturdaten von Verbindung **3a** [5]. Dimension des vermessenen Kristalls: $0.6 \times 0.6 \times 0.65$ mm³; Raumgruppe $Pnma$, rhombisch, $a = 813.1(3)$, $b = 1523.7(5)$, $c = 1850.0(6)$ pm; $V = 2292.0(9) \times 10^6$ pm³; $Z = 4$.

Mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer R3m/V der Fa. Siemens (Nicolet) wurden bei 295 K im Bereich $3.0^\circ \leq 2\theta \leq 57.5^\circ$ 2313 Reflexe [$I \geq 2.5\sigma(I)$] gemessen; $\mu(Mo K\alpha) = 8.3$ cm⁻¹; Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ pm; ω -scan mit $\Delta\omega = 0.75^\circ$ und $2.3 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ$ cm⁻¹ (Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktor, Exp. Absorptionskorrektur; ψ -Scan, $\Delta\psi = 10^\circ$).

Lösungsmethode: Direkte Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen (Programmsystem SHELXTL-PLUS [20]). Die Cyclopentadienyl- und Phenyl-Ringe wurden als starre Gruppen mit Wasserstoff-Atomen (C–H: 96 pm) in die Verfeinerung mit einbezogen. Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 2313 unabhängigen Reflexen [$I \geq 2.5\sigma(I)$] zu $R_1 = 0.038$ und $R_w = 0.035$ (verfeinerte Parameter: 137; Restelektronendichte: max. 0.35×10^{-6} e pm⁻³, min. -0.39×10^{-6} e pm⁻³). Anm.: Statistische Berechnung der Kohlenstoff-Atome C9, C10, C11 und C12 bzgl. der Spiegelebene, die durch die Atome Zr1, O1 und C11 aufgespannt wird.

$[Zr](Cl)[O(CH_2)_4 C \equiv CH]$ (**3b**). Anal. Gef.: C, 52.56; H, 7.07. $C_{22}H_{35}OSi_2ClZr$ (498.35) ber.: C, 53.02; H,

7.08%. IR (KBr): $\nu(\equiv CH) = 3304$ vs, $\nu(C \equiv C) = 2114$ m cm^{-1} . 1H NMR (C_6D_6): $\delta = 0.27$ (s, 18H, $SiCH_3$), 1.3–1.6 (m, 4H, CH_2), 1.82 (t, 1H, $J = 2.6$ Hz, $\equiv CH$), 2.01 (dt, 2H, $J = 2.6$ Hz, $J = 6.3$ Hz, CH_2), 3.83 (t, 2H, $J = 6.3$ Hz, OCH_2), 6.1–6.2 (m, 4H, C_5H_4), 6.3–6.4 (m, 4H, C_5H_4). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = -0.9$ ($SiCH_3$), 17.4 (CH_2), 23.2 (CH_2), 31.7 (CH_2), 68.1 (OCH_2), 74.2 ($C \equiv CH$), 83.3 ($C \equiv CH$), 111.1 (C_5H_4), 113.1 (C_5H_4), 121.8 (C_5H_4), 122.1 (C_5H_4), 122.4 (C_5H_4). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: M^+ 498 (94), $M^+ - O(CH_2)_4 C_2H - SiMe$ 359 (100).

3.2. Synthese von $[Zr][O(CR_2)_n C \equiv CH]_2$ (**4a**: $R = H$, $n = 2$; **4b**: $R = H$, $n = 4$; **4c**: $R = CH_3$, $n = 1$)

Zu einer Lösung von 1.28 g (2.93 mmol) $[Zr]Cl_2$ (**1**) $\{[Zr] = (\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Zr\}$ in 100 ml frisch destilliertem NEt_3 gibt man bei 25°C 7.0 mmol $HO(CR_2)_n C \equiv CH$ (**2a**: 490 mg, **2b**: 700 mg, **2c**: 590 mg) und rührt 2 d. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Diethylether aufgenommen und durch 5 cm Kieselgur filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum und dreimaligem Verreiben des erhaltenen Rückstands mit jeweils 20 ml n-Pentan, erhält man die Verbindungen **4a** (1.16 g, 2.3 mmol; 78% bez. auf eingesetztes **1**), **4b** (1.30 g, 2.3 mmol; 79% bez. auf eingesetztes **1**) bzw. **4c** (1.40 g, 2.63 mmol; 90% bez. auf eingesetztes **1**) als farblose Feststoffe (**4a**, **4b**) bzw. als hellbraunes Öl (**4c**).

$[Zr][O(CH_2)_2 C \equiv CH]_2$ (**4a**). Anal. Gef.: C, 57.07; H, 7.49. $C_{24}H_{36}O_2Si_2Zr$ (503.89) ber.: C, 57.20; H, 7.20%. Schmp. 133°C. IR (KBr): $\nu(\equiv CH) = 3300$ vs, $\nu(C \equiv C) = 2115$ w cm^{-1} . 1H NMR (C_6D_6): $\delta = 0.24$ (s, 18H, $SiCH_3$), 1.82 (t, 2H, $J = 2.6$ Hz, $\equiv CH$), 2.27 (dt, 4H, $J = 2.6$ Hz, $J = 7.1$ Hz, CH_2), 3.99 (t, 4H, $J = 7.1$ Hz, OCH_2), 6.30 (t, 4H, $J = 2.6$ Hz, C_5H_4), 6.46 (t, 4H, $J = 2.6$ Hz, C_5H_4). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = -0.9$ ($SiCH_3$), 23.3 (CH_2), 68.8 (OCH_2), 71.0 ($C \equiv CH$), 81.5 ($C \equiv CH$), 112.3 (C_5H_4), 119.5 (C_5H_4), 120.8 (C_5H_4). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: M^+ 502 (100), $M^+ - [O(CH_2)_2 C_2H]_2$ 365 (80).

$[Zr][O(CH_2)_4 C \equiv CH]_2$ (**4b**). Anal. Gef.: C, 60.81; H, 7.21. $C_{28}H_{44}O_2Si_2Zr$ (559.99) ber.: C, 60.05; H, 7.93%. IR (KBr): $\nu(\equiv CH) = 3300$ vs, $\nu(C \equiv C) = 2114$ m cm^{-1} . 1H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.24$ (s, 18H, $SiCH_3$), 1.5–1.6 (m, 8H, CH_2), 1.90 (t, 2H, $J = 2.5$ Hz, $\equiv CH$), 2.22 (dt, 4H, $J = 2.5$ Hz, $J = 6.5$ Hz, CH_2), 3.90 (t, 4H, $J = 6.5$ Hz, OCH_2), 6.25 (t, 4H, $J = 2.5$ Hz, C_5H_4), 6.44 (t, 4H, $J = 2.5$ Hz, C_5H_4). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): $\delta = -0.7$ ($SiCH_3$), 18.4 (CH_2), 25.1 (CH_2), 32.0 (CH_2), 69.1 (OCH_2), 73.1 ($C \equiv CH$), 84.3 ($C \equiv CH$), 113.0 (C_5H_4), 114.1 (C_5H_4), 121.3 (C_5H_4), 123.2 (C_5H_4), 123.4 (C_5H_4).

$[Zr][O(CH_3)_2 C \equiv CH]_2$ (**4c**). Anal. Gef.: C, 58.82; H, 7.31. $C_{26}H_{40}O_2Si_2Zr$ (532.00) ber.: C, 58.70; H,

7.58%. Schmp.: 25°C. IR (NaCl-Fenster): $\nu(\equiv\text{CH}) = 3300$ s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2086$ w cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 0.34$ (s, 18H, SiCH_3), 1.46 (s, 12H, CCH_3), 2.40 (s, 2H, $\equiv\text{CH}$), 6.37 (t, 4H, $J = 2.4$ Hz, C_5H_4), 6.66 (t, 4H, $J = 2.4$ Hz, C_5H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 0.5$ (SiCH_3), 33.0 (CCH_3), 68.9 (OCCH_3), 72.2 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 90.9 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 113.9 (C_5H_4), 115.5 (C_5H_4), 123.6 (C_5H_4). FD-MS [m/z (rel. Int.)]: $\text{M}^+ 532$ (100).

3.3. Synthese von $(\text{Cl})[\text{Zr}(\mu\text{-OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{O})\text{Zr}](\text{Cl})$ (5)

1.10 g (2.50 mmol) $[\text{Zr}]\text{Cl}_2$ (1) [$[\text{Zr}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Zr}$] und 280 mg (2.50 mmol) DABCO werden in 50 ml Toluol gelöst und bei 25°C mit einer Lösung von 110 mg (1.25 mmol) $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ (2d) in 30 ml Toluol versetzt. Nach 2 h wird durch Kieselgur filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Kristallisation aus Tetrahydrofuran/n-Pentan bei -30°C ergibt die Verbindung 5 (1.10 g, 1.24 mmol; 98% bez. auf eingesetztes 1) in Form farbloser Kristalle.

Anal. Gef.: C, 48.62; H, 6.36. $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{Si}_4\text{Zr}_2$ (886.54) ber.: C, 48.77; H, 6.37%. Schmp.: 107°C. ^1H NMR (C_6D_6): $\delta = 0.35$ (s, 36H, SiCH_3), 4.61 (s, 4H, CH_2), 6.10 (t, 4H, $J = 2.1$ Hz, C_5H_4), 6.32 (t, 4H, $J = 2.1$ Hz, C_5H_4), 6.3–6.4 (m, 4H, C_5H_4), 6.5–6.6 (m, 4H, C_5H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = -0.9$ (SiCH_3), 61.3 (CH_2), 83.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 112.5 (C_5H_4), 113.4 (C_5H_4), 122.8 (C_5H_4), 123.2 (C_5H_4), 123.8 (C_5H_4). FD-MS [m/z (rel. Int.)]: $\text{M}^+ / 2$ 422 (42).

Kristallstrukturdaten von Verbindung 5 [5]. Dimension des vermessenen Kristalls: $0.1 \times 0.4 \times 0.4$ mm³; Raumgruppe Pc , monoklin, $a = 1290.8(6)$, $b = 2582(1)$, $c = 760.1(3)$ pm, $\beta = 73.15(3)^\circ$; $V = 2424(2) \times 10^6$ pm³, $d_{\text{ber.}} = 1.275$ g cm⁻³; $Z = 2$.

Mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer R3m/V der Fa. Siemens (Nicolet) wurden bei 220 K im Bereich $1.83 \leq 2\theta \leq 21.55^\circ$ 2950 unabhängige Reflexe gemessen; $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 8.3$ cm⁻¹; Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ pm; ω -Scan mit $\Delta\omega = 0.75^\circ$ und $2.3 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ$ min⁻¹ (Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktor, Exp. Absorptionskorrektur; ψ -Scan).

Lösungsmethoden: Direkte Methoden, Methoden der kleinsten Fehlerquadratsumme (Programmsystem: SHELXTL-PLUS [20] und SHELXL-93 [21]). Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 2950 unabhängigen Reflexen zu $R_w = 0.082$ (F^2 -Verfeinerung) und $R_1 = 0.029$ [$I \geq 2\sigma(I)$]; verfeinerte Parameter: 481; Restelektronendichte: max. 0.364×10^{-6} e pm⁻³, min. -0.198×10^{-6} e pm⁻³.

3.4. Synthese von $[\text{Zr}](\text{Cl})[\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3]_2$ (8)

360 mg (0.77 mmol) $[\text{Zr}]\text{Cl}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}]$ (3a) [$[\text{Zr}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Zr}$] werden in 80 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei 25°C in einer Portion mit 95 mg (0.77 mmol) $[\text{CuO}_2\text{CCH}_3]_4$ (7) versetzt. Nach 40 min Rühren wird vom entstandenen Niederschlag durch Kieselgur abfiltriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Durch Kristallisation aus Toluol bei -30°C erhält man 300 mg der Verbindung 8 (0.7 mmol; 87% bez. auf eingesetztes 3a) als hellgelben Feststoff.

Anal. Gef.: C, 46.40; H, 6.01. $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Si}_2\text{ClZr}$ (460.26) ber.: C, 46.97; H, 6.35%. Schmp.: 141°C. IR (KBr): $\nu(\text{CO}_{2\text{asym.}}) = 1555$ vs, $\nu(\text{CO}_{2\text{sym.}}) = 1448$ vs cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6): $\delta = 0.40$ (s, 18H, SiCH_3), 1.72 (s, 3H, CH_3), 5.7–5.8 (m, 8H, C_5H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = -0.1$ (SiCH_3), 24.0 (CH_3), 112–130 (C_5H_4), 179.7 (CO_2). FD-MS [m/z (rel. Int.)]: $\text{M}^+ 460$ (100), $2[\text{M}^+ - \text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3] 806$ (38).

3.5. Synthese von $[\text{Zr}](\text{Cl})[(\eta^2\text{-O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2$ (10) und $[\text{Zr}](\text{Cl})[(\eta^2\text{-O}(\text{CR}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2$ (11a: R = H, n = 2; 11b: R = CH_3 , n = 1)

400 mg (0.85 mmol) $[\text{Zr}](\text{Cl})[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}]$ (3a) [$[\text{Zr}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Zr}$], 1.20 g (2.38 mmol) $[\text{Zr}][\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}]_2$ (4a) bzw. 700 mg (1.32 mmol) $[\text{Zr}][\text{OCMe}_2\text{C}\equiv\text{CH}]_2$ (4c) werden in 100 ml n-Pentan/Toluol (1:1) gelöst und bei 25°C mit einem (Darstellung von 10) bzw. zwei Äquivalenten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (9) (Darstellung von 11a und 11b), gelöst in 50 ml Toluol, langsam versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 min. bei 25°C gerührt, durch 5 cm Kieselgur filtriert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der jeweils verbleibende braune Rückstand wird bei -30°C aus wenig n-Pentan kristallisiert, wobei die Komplexe 10 (560 mg, 0.7 mmol; 88% bez. auf eingesetztes 3a) und 11b (1.10 g, 1.0 mmol; 76% bez. auf eingesetztes 4c) als dunkelbraune, metallisch glänzende Festkörper anfallen; 11a (2.5 g, 2.3 mmol; 98% bez. auf eingesetztes 4a) wird als rotbraunes Öl erhalten.

$[\text{Zr}](\text{Cl})\{(\eta^2\text{-O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6\}_2$ (10). Anal. Gef.: C, 41.01; H, 4.33. $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{O}_7\text{ClCo}_2\text{Si}_2\text{Zr}$ (756.22) ber.: C, 41.29; H, 4.13%. Schmp.: 61°C. IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{CH}) = 3074$ m; $\nu(\text{CO}) = 2090$ s, 2047 s, 2014 s; $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1555$ w cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 0.27$ (s, 18H, SiCH_3), 3.0–3.1 (m, 2H, CH_2), 4.1–4.2 (m, 2H, OCH_2), 6.07 (s, 1H, $\equiv\text{CH}$), 6.3–6.4 (m, 4H, C_5H_4), 6.5–6.6 (m, 4H, C_5H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = -0.1$ (SiCH_3), 36.9 (CH_2), 73.2 (OCH_2), 76.0 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 91.5 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 114.0 (C_5H_4), 114.8 (C_5H_4), 123.2 (C_5H_4), 123.4 (C_5H_4), 123.9 (C_5H_4), 199.7 (br, CO). FD-MS [m/z (rel. Int.)]: $\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$ 684 (14), $\text{M}^+ - (\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{ZrOCl}$ 334 (100).

$[\text{Zr}](\text{Cl})\{(\eta^2\text{-O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6\}_2$ (11a). Anal. Gef.: C, 40.12; H, 4.05. $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_{14}\text{Co}_4\text{Si}_2\text{Zr}$ (1075.63) ber.: C, 40.20; H, 3.37%. IR (NaCl-Fenster): $\nu(\equiv\text{CH}) = 3077$ w; $\nu(\text{CO}) = 2089$ vs, 2051 vs, 2025 vs, 2023

$[\text{Zr}](\text{Cl})\{(\eta^2\text{-O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6\}_2$ (11b). Anal. Gef.: C, 40.12; H, 4.05. $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_{14}\text{Co}_4\text{Si}_2\text{Zr}$ (1075.63) ber.: C, 40.20; H, 3.37%. IR (NaCl-Fenster): $\nu(\equiv\text{CH}) = 3077$ w; $\nu(\text{CO}) = 2089$ vs, 2051 vs, 2025 vs, 2023

vs, 1989 vs, 1965 sh; $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1547 \text{ w cm}^{-1}$. ^1H NMR (C_6D_6): $\delta = 0.31$ (s, 18H, SiCH_3), 3.03 (t, 4H, $J = 7.8 \text{ Hz}$, CH_2), 4.23 (t, 4H, $J = 7.8 \text{ Hz}$, OCH_2), 5.57 (s, 2H, $\equiv\text{CH}$), 6.0–6.1 (m, 4H, C_5H_4), 6.2–6.3 (m, 4H, C_5H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = -1.0$ (SiCH_3), 37.3 (CH_2), 72.2 (OCH_2), 73.8 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 91.2 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 112.4 (C_5H_4), 120.3 (C_5H_4), 122.3 (C_5H_4), 199.3 (CO).

$[\text{Zr}\{\{\eta^2\text{-OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}\}\text{Co}_2(\text{CO})_6\}_2]$ (11b). Anal. Gef.: C, 41.94; H, 4.03. $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{Co}_4\text{O}_{14}\text{Si}_2\text{Zr}$ (1103.85) ber.: C, 41.35; H, 3.65%. Schmp.: 78°C . IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{H}) = 3300 \text{ m}$; $\nu(\text{CO}) = 2091 \text{ s}$, 2052 vs, 2029 vs; $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1612 \text{ w cm}^{-1}$. ^1H NMR (C_6D_6): $\delta = 0.41$ (s, 18H, SiCH_3), 1.61 (s, 12H, CCH_3), 6.13 (s, 2H, $\equiv\text{CH}$), 6.25 (t, 4H, $J = 2.5 \text{ Hz}$, C_5H_4), 6.43 (t, 4H, $J = 2.5 \text{ Hz}$, C_5H_4). FD-MS [m/z (rel. Int.)]: $\text{M}^+ 1104$.

Kristallstrukturdaten von Verbindung 11b [5]. Dimension des vermessenen Kristalls: $0.3 \times 0.2 \times 0.4 \text{ mm}^3$; Raumgruppe $P2(1)/n$, monoklin, $a = 1461.0(6)$, $b = 2057(1)$, $c = 1528.4(6) \text{ pm}$, $\beta = 96.06(3)^\circ$; $V = 4567(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $d_{\text{ber.}} = 1.602 \text{ g cm}^{-3}$; $Z = 4$.

Mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer R3m/V der Fa. Siemens (Nicolet) wurden bei 211 K im Bereich $2.0^\circ \leq 2\theta \leq 45.0^\circ$ 6237 Reflexe gemessen; $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 8.3 \text{ cm}^{-1}$; Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$; ω -scan mit $\Delta\omega = 0.78^\circ$ und $2.3 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ cm}^{-1}$ (Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktor, Exp. Absorptionskorrektur; ψ -Scan, $\Delta\psi = 10^\circ$).

Lösungsmethode: Direkte Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen (Programmsysteme SHELXTL-PLUS [20] und SHELXL-93 [21]). Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 6237 unabhängigen Reflexen zu $R_w = 0.18$ (F^2 -Verfeinerung) und $R_1 = 0.07$ [$I \geq 2\sigma(I)$]; verfeinerte Parameter: 512; Restelektronendichte: max. $0.962 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$, min. $-1.894 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und Herrn Professor Dr. Gottfried Huttner für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Th. Jannack sind wir für die Aufnahme der Massenspektren zu Dank verpflichtet.

Literatur und Bemerkungen

[1] (a) D. Walther, T. Klettke und H. Görls *Angew. Chem.*, 107 (1995) 2022 und dort zit. Lit. (b) D. Walther, D. Braun, W.

Schultz und U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 577 (1989) 270.

- [2] (a) D. Walther, A. Schmidt, T. Klettke, H. Görls und W. Imhof, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 1421; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 1373. (b) U. Rosenthal und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 348 (1988) 135. (c) R. Diercks, I. Kopf und H. tom Dieck, *Acta Crystallogr., J. Mol. Catal.*, 35 (1986) 317.
- [3] N.M. Boag, M. Green, D.M. Grove, I.A.K. Howard, I.L. Spencer und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2170.
- [4] H. Lang, K. Köhler, M. Herres und Chr. Emmerich, *Z. Naturforsch.*, 50b (1995) 923.
- [5] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59245 und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] z.B. (a) C.T. Chen und H.M. Gau, *J. Organomet. Chem.*, 505 (1995) 17. (b) D.W. von Gudenberg, H.C. Kang, W. Massa, K. Dehnicke, C. Maichle-Mössmer und J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 620 (1994) 1719. (c) J. Scholz, F. Rehbaum, K.H. Thiele, R. Goddard, P. Betz und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 443 (1993) 93.
- [7] (a) T. Wöhrlé und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 468 (1994) C1. (b) T. Gühner und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 235.
- [8] P. Royo, *New. J. Chem.*, 14 (1990) 553 und dort zit. Lit.
- [9] (a) A. Cano, T. Cuenca, P. Gomez-Sal, B. Royo und P. Royo, *Organometallics*, 13 (1994) 1688. (b) H.M. Gau, C.C. Schei, L.K. Liu und L.H. Luh, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 43. (c) R. Schobert, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) 201. (d) D.A. Femec, M.E. Silver und R.C. Fay, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2789.
- [10] (a) H. Lang, K. Köhler und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 128 (1995) 519 und dort zit. Lit. (b) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Interscience, New York, 3rd edn., 1977.
- [11] (a) H. Lang, K. Köhler und S. Blau, *Coord. Chem. Rev.*, 143 (1995) 113 und dort zit. Lit. (b) H. Lang und M. Weimann *Synlett*, (1996) 1.
- [12] H. Lang, W. Frosch, I.Y. Wu, S. Blau, L. Zsolnai und B. Nuber, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [13] (a) R.S. Dickson und P.J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.*, 12 (1974) 323. (b) H. Lang und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 259 und dort zit. Lit.
- [14] z.B. B. Happ, T. Bartik, C. Zucchi, M.C. Rossi, G. Varadi, G. Szalontai, I.T. Horvath, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Organometallics*, 14 (1995) 809 und dort zit. Lit.
- [15] H. Lang und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.*, 45b (1990) 1529 und dort zit. Lit.
- [16] (a) A.B. Anderson, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2598. (b) P.W. Sutton und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 261.
- [17] H. Köpf und N. Klouras, *Chem. Sci.*, 19 (1982) 122.
- [18] H. Lang und D. Seyferth, *Z. Naturforsch.*, 45b (1990) 212 und dort zit. Lit.
- [19] (a) M.F. Lappert, Ch.J. Pickett, P.I. Riley und P.I.W. Yarrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 805. (b) M.F. Lappert, P.I. Riley, P.I.W. Yarrow, J.L. Atwood, W.E. Hunter und M.J. Zaworotho, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 814.
- [20] G.M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, Göttingen, 1986.
- [21] G.M. Sheldrick, SHELXL-93, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, Göttingen, 1993.