

CARBONYLKOMPLEXE “FRÜHER” ÜBERGANGSMETALLE: DARSTELLUNG UND STRUKTUR VON $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$

GERHARD ERKER*, ULRICH DORF, CARL KRÜGER und KLAUS ANGERMUND

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D 4330 Mülheim a. d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. September 1985)

Summary

Thermolysis of zirconocene dicarbonyl at 50°C in toluene in the presence of an equimolar amount of trimethylphosphite produced dark green crystals of $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ (**5**) in about 50% isolated yield. **5** was characterized by NMR and IR spectroscopy ($\nu(\text{CO})$ 1849 cm^{-1}) and by an X-ray crystal structure analysis. **5** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with cell constants a 8.351(1), b 14.347(2), c 14.876(1) Å, α 68.256(5), β 75.978(5), and γ 85.87(1)°; $Z = 4$. Characteristic bond distances (for the two crystallographically independent molecules) are Zr–CO 2.153(4), 2.167(5); C–O 1.164(5), 1.149(7); Zr–P 2.630(1), 2.619(1) Å. Spectroscopic parameters of **5** are compared with those of 34 Group IV metallocene carbonyl complexes described in the literature.

Zusammenfassung

Die Thermolyse von Zirconocendicarbonyl bei 50°C in Toluol in Gegenwart einer äquimolaren Menge Trimethylphosphit lieferte $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ (**5**) in ca. 50%iger Ausbeute in Form dunkelgrüner Kristalle. **5** wurde NMR- und IR-spektroskopisch ($\nu(\text{CO})$ 1849 cm^{-1}) sowie durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse charakterisiert. **5** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellkonstanten a 8.351(1), b 14.347(2), c 14.876(1) Å, α 68.256(5), β 75.978(5) und γ 85.87(1)°; $Z = 4$. Charakteristische Bindungslängen (der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle) sind Zr–CO 2.153(4), 2.167(5); C–O 1.164 (5), 1.149(7); Zr–P 2.630(1), 2.619(1) Å. Die spektralen Daten von **5** werden mit denen von 34 in der Literatur beschriebenen Gruppe IV Metallocen(carbonyl)komplexen verglichen.

Einleitung

Ausgehend von den bahnbrechenden Hieber'schen Arbeiten hat sich die Chemie der Metallcarbonyl-Komplexe zu einem der wichtigsten Teilgebiete der Organome-

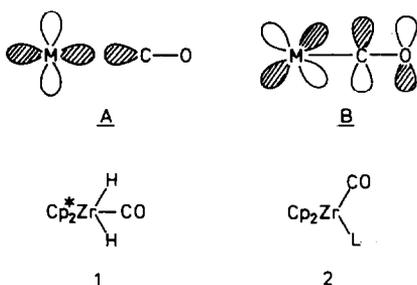
tallchemie entwickelt [1]. Eine nahezu unübersehbare Zahl ein- und mehrkerniger Verbindungen mit Ligand-M(CO) Bausteinen besonders der *d*-Elemente der rechten Seite des Periodensystems steht im Mittelpunkt von Arbeiten, die einen weiten Bogen von der Anorganischen Koordinationschemie bis zur Organischen Synthese spannen.

Bei dieser breiten Anwendung überrascht die vergleichsweise kleine Zahl bisher bekannter und gut untersuchter Carbonylkomplexe der "frühen" Übergangsmetalle der linken Seite des Periodensystems, insbesondere des Titans, Zirconiums und Hafniums. Gerade die CO-Komplexe dieser elektronenarmen *d*-Elemente sind jedoch von besonderem Interesse, könnten doch hier die speziellen Bindungsverhältnisse der M-CO Einheit zu ungewöhnlichen Eigenschaften des organischen Liganden führen.

Die M-CO Wechselwirkung ist im allgemeinen durch zwei sich ergänzende Bindungsanteile zu beschreiben. Wechselwirkung des Elektronenpaares am Carbonylkohlenstoff des CO mit einem Akzeptororbital am Metall führt zu einer σ -Bindung; diese wird durch die "Rückbindung" aus einem besetzten Metall-*d*-Orbital in ein π^* -Akzeptororbital des CO-Liganden ergänzt (Schema 1) [2]. Bei Carbonylkomplexen der Gruppe IV besteht nun prinzipiell die besondere Möglichkeit, Metallcarbonyl-Komplexe von d^0 -konfigurierten Metallzentren zu bilden, bei denen diese Rückbindung (Schema 1, B) wegen des Fehlens besetzter *d*-Niveaus im formalen Sinne nicht möglich ist [3]. Die resultierenden d^0 -Metallcarbonyle sollten sich in ihrem chemischen Verhalten von typischen Carbonylkomplexen der "späten" Übergangsmetalle signifikant unterscheiden. Der fehlende stabilisierende M-C π -Bindungsanteil lässt im Gegensatz zu diesen ein Reaktionsverhalten der d^0 -M-CO Einheit ähnlich dem der Acylkationen (R-CO)⁺ erwarten [4].

Wegen der erwarteten hohen Reaktivität ist die Synthese von d^0 -konfigurierten Metallcarbonylen sehr problematisch. 1 stellt das unseres Wissens einzig bisher realisierte Beispiel einer solchen Verbindung dar [5]. Allerdings ist für die Existenz dieses Komplexes im Gegensatz zur formalen Betrachtungsweise in der Realität ein erheblicher Rückbindungsanteil anzunehmen ($\nu(\text{CO})$ 2044 cm^{-1}) [6], hervorgerufen durch den vereinigten induktiven Effekt der zehn Cp-Methylgruppen [7] sowie eine zusätzliche Wechselwirkung des CO-Liganden mit den beiden Zr-H σ -Bindungen [8].

Eine mögliche Lösung des Problems könnte sich durch die Substitution eines der beiden CO-Liganden in den leicht zugänglichen d^2 -konfigurierten Metallocendi-



SCHEMA 1

carbonyl-Komplexen $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) durch effektive π -Akzeptorliganden eröffnen. Bei geeigneten Liganden L könnte sich die Elektronendichte am Metall sehr weit erniedrigen lassen. Es ist dann zu prüfen, welchen Einfluss dies auf den verbleibenden Carbonylliganden z. B. in **2** (siehe Schema 1) hat [9]. Die Entwicklung synthetischer Wege zu Verbindungen des Typs $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{L}$ mit diesen Eigenschaften ist beim Titan begonnen worden. Auf diesen Erfahrungen aufbauend haben wir mit dem $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ (**5**) einen entsprechend aufgebauten Mono(carbonyl)zirconocen-Komplex hergestellt und umfassend (d. h. unter Einschluss einer Röntgen-Kristallstrukturanalyse) charakterisiert.

Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ (**5**)

Metalloen(carbonyl)komplexe der Gruppe IV können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Die am weitesten verbreitete Methode beruht auf der Bildung der monomer nicht beständigen gewinkelten Metalloceneinheit Cp_2M in Gegenwart von Kohlenmonoxid als Abfänger. Zweckmässigerweise geht man dabei von den gut zugänglichen Metallocendihalogeniden aus, die in einer CO-Atmosphäre mit einem geeigneten Reduktionsmittel behandelt werden. Diese Methodik ist heute so gut ausgearbeitet, dass Verbindungen des Typs $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})_2$ prinzipiell auch ohne die Anwendung von CO-Druck zugänglich sind [10]. Varianten dieser Methode stellen die Reaktion von CO mit "vorreduzierten" Metallocenverbindungen, wie z. B. $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{butadien})$, das mit Kohlenmonoxid unter Verdrängung des Dienliganden $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ bildet [11], oder die CO-induzierte reduktive Kohlenwasserstoff-Eliminierung aus Cp_2MH_2 , Cp_2MR_2 bzw. $\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})\text{R}$ -Komplexen dar [10].

Die angeführten Methoden eignen sich im allgemeinen gut zur Bildung der Metallocendicarbonyle. Auch $\text{Cp}_2\text{M}(\text{PR}_3)_2$ bzw. $\text{Cp}_2\text{M}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$ -Verbindungen sind mit analogen Reaktionsverfahren zuweilen gut zugänglich. Diese Verfahren sind jedoch prinzipiell ungeeignet zur Herstellung der Mono(carbonyl)metallocenkomplexe $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{L}$. Zu deren Darstellung erweisen sich jedoch die Metallocendicarbonyl-Komplexe als ausgezeichnet geeignete Ausgangsmaterialien. Die Bildung der Mono(carbonyl)-Verbindungen kann prinzipiell durch eine selektive chemische Modifikation einer der beiden vorhandenen CO-Liganden erfolgen. Als erfolgreicher und viel breiter anwendbar hat sich jedoch die Substitution eines gebundenen Kohlenmonoxids erwiesen. Die Ligandensubstitution kann photochemisch wie thermisch induziert erfolgen. Beim photochemischen Austausch des CO-Liganden ist als Zwischenstufe eine koordinativ ungesättigte $\text{Cp}_2\text{M}-\text{CO}$ Spezies anzunehmen. Trotz der zum Teil beträchtlichen Photolabilität der M-CO Bindung auch im gewünschten Reaktionsprodukt $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{L}$ konnten eine Reihe von Verbindungen dieses Typs, insbesondere bei Verwendung von Titan als Zentralatom, auf diese Weise in akzeptablen Ausbeuten erhalten werden (siehe Tabelle 1). In einigen Fällen scheint jedoch eine thermisch induzierte Substitutionsreaktion an der Metalloceneinheit gegenüber der photochemischen $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{L}$ -Darstellung günstiger zu sein [10]. Dies trifft nach unseren Erfahrungen für den selektiven Austausch einer CO-Gruppe gegen den Trimethylphosphit-Liganden ausgehend von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ zu.

Zur thermisch induzierten Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ (**5**) haben wir eine ca. 2%ige Lösung des Ausgangsmaterials Zirconocendicarbonyl (**4**) in Toluol unter Lichtausschluss bei 50°C mit einer äquimolaren Menge an Trimethylphosphit für 14 h behandelt. Aus dem Pentan-Extrakt kristallisiert das saubere Mono-Sub-

(Fortsetzung s. S. 304)

TABELLE 1

DARSTELLUNG UND IR-DATEN VON METALLOENCARBONYLKOMPLEXEN $Cp^1 Cp^2 M(CO)_L$ DES TITANS, ZIRCONIUMS UND HAFNIUMS

Verbin- dung	Cp^1, Cp^2	L	M	Synthese- methode ^a	$\nu(CO)$ (cm ⁻¹)	Lit.
5	C_3H_5	$P(OMe)_3$	Zr	A	1849 ^b	diese Arbeit
16	C_3H_5	CO	Ti	C	1975/1897 ^c 1968/1883 ^d	12-15
12	C_3H_5	CO	Zr	C	1975/1886 ^c 1968/1872 ^d	14, 16-18
17	C_3H_5	CO	Hf	C	1969/1878 ^c 1960/1861 ^d	16, 18, 19, 20
18	C_3H_5	PMe_3	Ti	A	1883 ^e	12, 21
19	C_3H_5	PMe_3	Zr	A	1852 ^c	21
20	C_3H_5	PMe_3	Hf	B	1824 ^d	19
15	C_3H_5	PEt_3	Ti	B	1864 ^e	22
21	C_3H_5	$PPh_2 Me$	Zr	A	1840 ^f	23
22	C_3H_5	PPh_3	Ti	A	1850 ^d	22
23	C_3H_5	PPh_3	Zr	B	1842 ^d	18
24	C_3H_5	PPh_3	Hf	B	1830 ^d	18, 19
25	C_3H_5	diphos	Hf	B	1827	19
26	C_3H_5	$P(OPh)_3$	Ti	A	1900 ^e	22
27	C_3H_5	PF_3	Ti	A	1932 ^e	22, 24

28	C_3H_5	Hf	B	1910	19
14	C_3H_5	Ti	A	1998 ^c	22, 25
29	C_3H_5	Ti	A	2020 ^g	22
30	C_3H_5	Ti	A	2010 ^h	22
31	C_3H_5	Zr	E	1925 ^h	26
32	C_3Me_5	Ti	C	1940/1858 ^e	21, 20
33	C_3Me_5	Zr	C	1945/1852 ^e	20
34	C_3Me_5	Hf	C	1940/1844 ^e	20
35	η^5 -Indenyl	Ti	D	1978/1911/1905 ^c	12
36	η^5 -Tetrahydroindenyl	Ti	D	1962/1886/1883 ^c	12
37	$C_3H_4(SiMe_3)$	Zr	C	1972/1885 ^c	26
38	$C_3H_3(SiMe_3)_2$	Zr	C	1965/1885 ^c	26
39	$C_3H_3(SiMe_3)_2$	Hf	C	1950/1855 ^h	26
40	$C_3H_5, C_5H_4(-CH=CH_2)$	Ti	C	1980/1910/ ^f	27
41	$C_3H_5, C_5H_4PPh_2$	Ti	C	1965/1883 ^d	28
42	$C_3H_5, C_5H_4PPh_2, MnCp(CO)_2$	Ti	C	1960/1880 ^d	28
43	$C_3H_4-CH_2CH_2C_3H_4$	Ti	C	1980/1900	29
44	$C_3H_4-SiMe_2OSiMe_2-C_3H_4$	Ti	C	1960/1885 ^c	30
1	/	Zr		2044 ^e	6
45	/	Hf		2036 ^e	6
46	/	Ti		1942	31

^a Methoden: A) thermisch induzierte Ligandensubstitution; B) photochemisch induzierte Ligandensubstitution; C) Reduktion der $Cp^1Cp^2MX_2$ -Verbindung in Gegenwart von CO bzw. L; D) CO bzw. L induzierte reduktive Eliminierung; E) Ligandenumwandlung. ^b In K.Br. ^c Hexan. ^d THF. ^e Heptan. ^f Benzol. ^g Benzol-*d*-6. ^h Nujol. ⁱ $(C_5Me_5)_2M(CO)H_2$, siehe Schema 1. / Bis(η^5 -2,4-dimethylpentadienyl)titanocarbonyl.

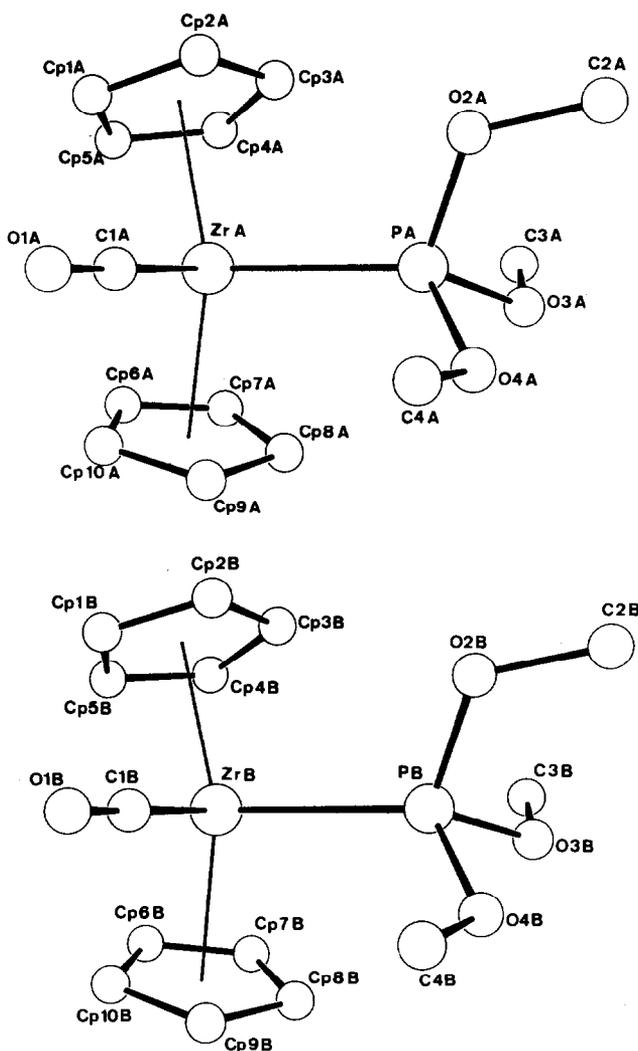


Fig. 1. Molekülstruktur von **5**: Darstellung der beiden unabhängigen Moleküle im Kristall.

werden typischerweise Zr–P Bindungsabstände im Bereich von 2.77–2.89 Å gefunden: ZrH(η^5 -C₈H₁₁)(dmpe)₂ (**6**): $d(\text{Zr–P})$ 2.770(4) Å [33]; Zr(CH₃)₄(dmpe)₂ (**7**): 2.814(1); Zr(benzyl)₄(dmpe) (**8**): 2.874(4) [34]; Zr[CH₂(NSiMe₃)₂]₂(dmpe) (**9**): 2.852(1) [35]; ZrCl₂[–N(SiMe₂CH₂–PMe₂)₂]₂ (**10**): 2.799(2) [36]; Zr₂Cl₆(PBu₃)₄ (**11**): 2.835(2) [37]. Allerdings sind sämtliche angeführten Vergleichsdaten für die Zr–P Bindungslänge Molekülen entnommen, die ein deutlich vom Cp₂–Zr(CO)[P(OMe)₃] verschiedenes Strukturgerüst aufweisen. Für die Abschätzung eines “Normalwertes” für die Cp₂Zr–P Bindungslänge in **5** erscheint uns daher in diesem Falle wegen des Zweifels an einer hinreichenden Vergleichbarkeit des Metallocenkomplexes **5** mit den Verbindungen **6**–**11** eine häufig verwandte Methode zur Abschätzung eines Erwartungswertes [24] des Metall–Phosphor Abstandes hier möglicherweise verlässlicher. Zieht man von einem typischen Wert für eine Zr–CH₃

TABELLE 2

MOLEKÜLSTRUKTUR VON **5**: BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND -WINKEL (°) DER BEIDEN UNABHÄNGIGEN MOLEKÜLE IM KRISTALL

<i>Bindungsabstände (Å)</i>			
Molekül A		Molekül B	
Zr(A)–P(A)	2.630(1)	Zr(B)–P(B)	2.619(1)
Zr(A)–C(1A)	2.153(4)	Zr(B)–C(1B)	2.167(5)
Zr(A)–D(1)	2.180	Zr(B)–D(3)	2.190
Zr(A)–D(2)	2.189	Zr(B)–D(4)	2.192
P(A)–O(2A)	1.602(3)	P(B)–O(2B)	1.611(3)
P(A)–O(3A)	1.619(3)	P(B)–O(3B)	1.620(3)
P(A)–O(4A)	1.610(3)	P(B)–O(4B)	1.605(3)
O(1A)–C(1A)	1.164(5)	O(1B)–C(1B)	1.149(7)
O(2A)–C(2A)	1.440(6)	O(2B)–C(2B)	1.439(6)
O(3A)–C(3A)	1.421(6)	O(3B)–C(3B)	1.421(6)
O(4A)–C(4A)	1.425(6)	O(4B)–C(4B)	1.429(6)
<i>Bindungswinkel (°)</i>			
Molekül A		Molekül B	
P(A)–Zr(A)–C(1A)	92.2(1)	P(B)–Zr(B)–C(1B)	90.2(1)
P(A)–Zr(A)–D(1)	106.5	P(B)–Zr(B)–D(3)	107.6
P(A)–Zr(A)–D(2)	103.3	P(B)–Zr(B)–D(4)	101.7
C(1A)–Zr(A)–D(1)	102.1	C(1B)–Zr(B)–D(3)	101.5
C(1A)–Zr(A)–D(2)	102.4	C(1B)–Zr(B)–D(4)	103.6
D(1)–Zr(A)–D(2)	140.3	D(3)–Zr(B)–D(4)	141.0
Zr(A)–P(A)–O(2A)	112.8(1)	Zr(B)–P(B)–O(2B)	113.4(1)
Zr(A)–P(A)–O(3A)	120.7(1)	Zr(B)–P(B)–O(3B)	121.8(1)
Zr(A)–P(A)–O(4A)	120.3(1)	Zr(B)–P(B)–O(4B)	120.4(1)
O(2A)–P(A)–O(3A)	104.1(2)	O(2B)–P(B)–O(3B)	102.6(2)
O(2A)–P(A)–O(4A)	105.2(2)	O(2B)–P(B)–O(4B)	104.6(2)
O(3A)–P(A)–O(4A)	90.5(2)	O(3B)–P(B)–O(4B)	90.4(2)
P(A)–O(2A)–C(2A)	122.5(3)	P(B)–O(2B)–C(2B)	121.1(3)
P(A)–O(3A)–C(3A)	120.2(3)	P(B)–O(3B)–C(3B)	120.8(3)
P(A)–O(4A)–C(4A)	120.5(2)	P(B)–O(4B)–C(4B)	122.7(3)
Zr(A)–C(1A)–O(1A)	175.9(3)	Zr(B)–C(1B)–O(1B)	176.7(4)
<i>Torsionswinkel (°)</i>			
	A	B	
H(10)–Cp(10)–Cp(1)–H(1)	–1.1	21.3	
H(9)–Cp(9)–Cp(2)–H(2)	1.4	11.3	
H(8)–Cp(8)–Cp(3)–H(3)	5.0	19.6	
H(7)–Cp(7)–Cp(4)–H(4)	4.3	22.5	
H(6)–Cp(6)–Cp(5)–H(5)	0.0	17.4	
gemittelt	1.9	18.4	
D(1): Mittelpunkt Cp(1A)–Cp(5A)			
D(2): Mittelpunkt Cp(6A)–Cp(10A)			
D(3): Mittelpunkt Cp(1B)–Cp(5B)			
D(4): Mittelpunkt Cp(6B)–Cp(10B)			

TABELLE 3

KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON 5: ATOMKOORDINATEN

Atom	x	y	z
Zr(A)	5160(1)	6110(1)	2431(1)
P(A)	3962(1)	4264(1)	3164(1)
O(1A)	2891(4)	6695(2)	4301(2)
O(2A)	4697(3)	3548(2)	4079(2)
O(3A)	4111(3)	3618(2)	2459(2)
O(4A)	1998(3)	4057(2)	3527(2)
C(1A)	3659(4)	6453(3)	3662(3)
C(2A)	4344(7)	2486(3)	4534(4)
C(3A)	5636(5)	3589(4)	1792(4)
C(4A)	1043(5)	4362(4)	4300(3)
Cp(1A)	7222(5)	6605(4)	3124(4)
Cp(2A)	7028(5)	5547(4)	3579(4)
Cp(3A)	7652(5)	5132(3)	2859(4)
Cp(4A)	8206(5)	5904(4)	1961(4)
Cp(5A)	7946(5)	6818(3)	2115(4)
Cp(6A)	4872(7)	7513(4)	900(4)
Cp(7A)	4935(7)	6679(5)	670(4)
Cp(8A)	3530(8)	6087(3)	1232(4)
Cp(9A)	2595(5)	6616(4)	1821(3)
Cp(10A)	3465(6)	7488(3)	1587(4)
Zr(B)	1356(1)	150(1)	2460(1)
P(B)	80(1)	1939(1)	1951(1)
O(1B)	2135(5)	233(3)	139(3)
O(2B)	1432(3)	2828(2)	1318(2)
O(3B)	-1042(3)	2353(2)	2772(2)
O(4B)	-1352(3)	2189(2)	1350(2)
C(1B)	1847(5)	234(3)	933(3)
C(2B)	989(7)	3863(3)	1095(4)
C(3B)	-581(6)	2195(4)	3675(4)
C(4B)	-1171(6)	2044(4)	432(4)
Cp(1B)	4409(5)	1(4)	1977(4)
Cp(2B)	4099(5)	997(3)	1864(3)
Cp(3B)	3452(5)	1051(3)	2802(4)
Cp(4B)	3343(6)	63(4)	3497(3)
Cp(5B)	3939(6)	-577(3)	2978(5)
Cp(6B)	-47(6)	-1413(4)	3660(5)
Cp(7B)	-941(6)	-675(5)	3925(4)
Cp(8B)	-1727(5)	-124(3)	3187(5)
Cp(9B)	-1305(6)	-529(5)	2437(4)
Cp(10B)	-276(6)	-1338(4)	2759(6)

σ -Wechselwirkung (2.28 Å für die $\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{CH}_3$ Einheit [38]) den kovalenten Radius der Methylgruppe ab [39], so erhält man als Zr^{2+} -Radius in der Cp_2Zr -Einheit einen Wert von 1.51 Å. Addition des $\text{P}(sp^3)$ -Wertes von 1.10 Å liefert einen Erwartungswert von 2.61 Å für die Zr-P Bindungslänge in einem $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{II}}$ -Phosphankomplex. Dieser Wert steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den für 5 beobachteten Zr-P Abständen (siehe oben). Wir halten fest, dass 5 vermutlich eine $\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{P}(\text{OMe})_3$ Gruppierung mit einem normalen erwarteten Zr-P Bindungsabstand aufweist.

TABELLE 4

RÖNTGEN-KRISTALLSTRUKTURANALYSEN VON GRUPPE IV METALLOCENCARBONYL-KOMPLEXEN $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{L}$: VERGLEICH AUSGEWÄHLTER BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND -WINKEL (°)

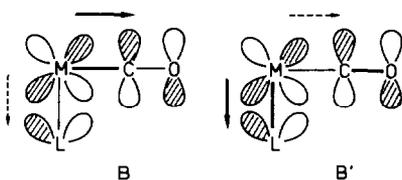
Verbindung	Cp	L	M	M-CO	C-O	Cp-M-Cp	L-M-CO	M-C-O	Lit.
5	C_5H_5	$\text{P}(\text{OMe})_3$	Zr	2.153(4)	1.164(5)	140.3	92.2(1)	175.9(3)	diese
				2.167(5)	1.149(7)	141.0	90.2(1)	176.7(4)	Arbeit
16	C_5H_5	CO	Ti	2.030(11)	1.15(1)	138.6	87.9(6)	179.4(9)	15
12	C_5H_5	CO	Zr	2.187(4)	^a	142.2	89.2(2)	178.6(4)	17
17	C_5H_5	CO	Hf	2.16(2)	1.14(2)	141	89.3(9)	178(1)	19
15	C_5H_5	PEt_3	Ti	2.009(4)	1.152(5)	138.7	90.3(1)	174.7(4)	22
14	C_5H_5	η^2 -Tolan	Ti	2.050(8)	1.130(10)	133.5	-	179.9(1)	25
32	C_5Me_5	CO	Ti	2.01(1) ^b	1.149	147.9	83.3(3)	176.3	20
33	C_5Me_5	CO	Zr	2.145(9)	1.16(1)	147.4	86.3(5)	179.3(8)	20
34	C_5Me_5	CO	Hf	2.14(2)	^a	148.2	87	^a	20

^a Nicht angegeben. ^b Mittelwert.

Wie erwartet ist die Zr-CO Einheit in **5** geringfügig gewinkelt (O(1A)-C(1A)-Zr(A) 175.9(3)°; O(1B)-C(1B)-Zr(B) 176.7(4)°). Die Zirconium-C(carbonyl) Bindungslänge ist kurz. Sie zeigt mit Zr(A)-C(1A) 2.153(4); Zr(B)-C(1B) 2.167(5) Å doch signifikant kleinere Werte als die entsprechende Zr-CO Wechselwirkung in $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ (**12**) (2.187(4) Å), erreicht jedoch offenbar noch nicht den bisher limitierenden Wert von 2.145(9) Å, der für diese Bindung im $(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ (**3**) gefunden wurde [32]. Die CO-Bindungslänge in **5** ist im erwarteten Bereich: C(1A)-O(1A) 1.164(5), C(1B)-O(1B) 1.149(7) Å, vergl. C-O 1.16(1) in **3**. Gegenüber dem $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ erscheint der L-Zr-L Winkel (**12**: OC-Zr-CO 89.2°) in $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe}_3)]$ (**5**) C(1A)-Zr(A)-P(A) 92.2(1)° bzw. C(1B)-Zr(B)-P(B) 90.2(1)° nur unwesentlich aufgeweitet. Gegenüber dem $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CO})_2$ (C-Zr-C 86.3(5)°) besteht jedoch schon ein erheblicher Unterschied [32].

Schlussfolgerungen

Zur Bewertung der Strukturdaten und der spektroskopischen Parameter des $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe}_3)]$ (**5**) ist ein Vergleich mit ähnlich aufgebauten Metallocenkomplexen der Gruppe IV von Nutzen. Den möglichen Einfluss verschiedener Liganden L, die sich in ihren elektronischen Eigenschaften, z. B. ihrem π -Akzeptorvermögen, voneinander unterscheiden, auf die M-CO Einheit kann man am Beispiel des sich verändernden π -Rückbindungsanteils verdeutlichen. Die Wechselwirkung eines besetzten Metall *d*-Orbitals mit einem π^* -CO Orbital (Schema 3, **B**) trägt ganz wesentlich zur Ausbildung einer starken Metall-C(carbonyl) Bindung bei. Durch einen zusätzlichen reinen Donorliganden L wird die Elektronendichte am Metall noch erhöht. Dies hat eine weitere Stärkung der M-C Bindung bei gleichzeitiger Schwächung der Carbonyl C-O Bindung zur Folge. Bei Einführung zunehmend stärkerer π -Akzeptorliganden L resultiert eine fortlaufend geringere Besetzung des antibindenden CO π^* -Niveaus (Schema 3, **B'**). Dies hat eine Schwächung der M-C Verknüpfung bei gleichzeitiger Stärkung der C-O Bindung zur Folge [9].



SCHEMA 3

Diese wirksame elektronische Verknüpfung von CO mit *cis*-ständigen Liganden L durch die Cp₂Ti-Einheit kann durch Literaturdaten belegt werden. So weist das Cp₂Ti(CO)(η²-diphenylacetylen) (**14**) einen röntgenographisch bestimmten Ti–C(CO) Bindungsabstand von 2.050(8) gegenüber 2.009(4) Å beim Cp₂Ti(CO)PEt₃ (**15**) auf. Wie erwartet besitzt die Verbindung **15** mit dem schwächeren π-Akzeptorliganden Triethylphosphan [9] mit 1.152(5) Å die deutlich längere C–O Bindung gegenüber **14** (*d*(C–O) 1.130(10) Å) [32]. Der analoge Gang lässt sich im IR-Spektrum an der CO Bande der Cp₂Ti(CO)L Verbindungen demonstrieren [10]. Mit abnehmendem π-Akzeptorcharakter des Liganden L weist das IR-Spektrum der Titanocenmono(carbonyl)Ligandkomplexe eine kontinuierliche Schwächung der C–O Bindung des Carbonylliganden durch zunehmende Besetzung des CO π*-Niveaus aus: ν(CO) 2010 cm⁻¹ (für L = Fumarsäuredimethylester), 1998 (Diphenylacetylen), 1932 (PF₃), 1900 (Triphenylphosphit), 1883 (Trimethylphosphin), 1850 (Triphenylphosphin).

Leider liegen bei den Zirconiumverbindungen noch weniger Vergleichsdaten vor als beim Titan (siehe Tabellen 1 und 4). Ein qualitativer Vergleich mit den Titanverbindungen lässt jedoch vermuten, dass das Metallzentrum in den Cp₂Zr(CO)L Komplexen weniger als das Titan in der Lage ist, eine elektronische Kopplung zwischen CO und L zu bewirken. So findet sich beispielsweise im Gegensatz zu den Titankomplexen zwischen den Cp₂Zr(CO)phosphin- und -phosphit-Komplexen praktisch kein Unterschied in der Wellenzahl der CO-Schwingung im IR-Spektrum (siehe Tabelle 1). Ob sich ein ähnlich geringer Einfluss des Liganden L auf die röntgenographisch bestimmten Strukturparameter der M–CO Einheit in den Cp₂Zr(CO)L Komplexen zeigt, müssen zukünftige Untersuchungen zeigen. Cp₂Zr(CO)[P(OMe)₃] (**5**) stellt dafür ein wichtiges Referenzmolekül dar.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen mit Organometall-Verbindungen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Argon-Atmosphäre (Schlenk-Technik) unter Verwendung absolutierter Lösungsmittel durchgeführt. Cp₂ZrCl₂ wurde nach einem modifizierten Literaturverfahren hergestellt [40]. NMR Spektren wurden mit einem Bruker WP 80 (¹H) und Bruker WM 300 (¹³C, 75.5 MHz) Spektrometer aufgenommen. IR Spektren wurden an einem Nicolet 7000 Infrarot-Spektrometer gemessen. Datensammlung und Lösung der Röntgen-Kristallstrukturanalyse erfolgte analog zum an anderer Stelle im Detail beschriebenen Vorgehen [41]. Verwendete Computer-Programme waren: TRACER von Lawton und Jacobson für Zell-Reduktion; DATAP von Coppens, Leiserowitz und Rabinovich für Datenreduktion; DIFABS von Walker und Stuart für empirische Absortionskorrektur; Sheldricks SHELX-76/84 für die

TABELLE 5

DATEN ZUR KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON 5 ^a

Formel	C ₁₄ H ₁₉ O ₄ PZr
Molmasse	373.5
Kristallgrösse	0.1 × 0.5 × 0.8 mm
Raumgruppe	P $\bar{1}$
<i>a</i>	8.351(1) Å
<i>b</i>	14.347(2) Å
<i>c</i>	14.8762(7) Å
α	68.256(5)°
β	75.978(5)°
γ	85.87(1)°
<i>V</i>	1605.9 Å ³
<i>D_c</i>	1.54 g cm ⁻³
μ	7.78 cm ⁻¹
<i>Z</i>	4
λ	0.71069 Å
empirische Absorptionskorrektur	
Lösungsmethode	Schweratom
gemessene Reflexe	7249 [$\pm h \pm k + l$]
davon beobachtet	5869 ($I \geq 2\sigma(I)$)
verfeinerte Parameter	361
Positionen der H-Atome berechnet und nicht verfeinert	
<i>R</i>	0.039
<i>R_w</i>	0.051
Restelektronendichte	1.42 eÅ ⁻³

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51548, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Fourier-Synthesen und ersten Verfeinerungszyklen; GFMLS, eine lokal erweiterte Version des ORFLSD-Programmes von Hirshfeld, Coppens, Leiserowitz und Rabinovich für die abschliessende Verfeinerung; Davis' DAESD für die Berechnung von Abständen und Winkeln; die besten Ebenen und Torsionswinkel wurden mit dem von Roberts und Sheldrick entwickelten Program XANADU berechnet; für die Zeichnungen benutzten wir Johnsons ORTEP. Streukurven: "International Tables for X-ray Crystallography", Kynoch Press: Birmingham, England, 1974; Vol. 4. Wichtige Daten zur Strukturanalyse von 5 sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Synthese von Zirconocendicarbonyl (4)

Die Synthesevorschrift folgt mit leichten Veränderungen der Literatur [16]. In einem Autoklaven werden 1.9 g Lithiumpulver (Metallgesellschaft) in 200 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und mit 15 g Zirconocendichlorid (51 mmol) versetzt. Man presst sofort 250 bar Kohlenmonoxid-Gas auf und rührt 50 h bei Normaltemperatur. Die resultierende schwarze Lösung wird mit 200 ml Pentan versetzt und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Man nimmt den Rückstand in 200 ml Hexan auf und filtriert. Die schwarze Hexanlösung wird über Nacht bei -78°C aufbewahrt. Es bilden sich schwarze Kristalle, die von der fast farblosen Mutterlauge abgetrennt und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit werden. Man erhält 6.4

g (23 mmol) $\hat{=}$ 44.1%) des Produktes 4. ^1H NMR (Toluol- d_8): δ 4.91 (s, 10H, Cp). IR (C_6D_6 , kompensiert): $\nu(\text{CO})$ 1972, 1877 cm^{-1} .

Synthese von (Trimethylphosphit)zirconocencarbonyl (5)

2.4 g Zirconocendicarbonyl (8.6 mmol) 4 werden mit 1 ml Trimethylphosphit (8.5 mmol) in 50 ml Toluol 14 h bei 50°C gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit 60 ml Pentan extrahiert. Die dunkelgrüne Pentanlösung wird bei -78°C gelagert. Über Nacht kristallisieren 550 mg grosse, durchscheinend dunkelgrüne Kristalle. Aus der Mutterlauge kristallisieren bei erneutem Abkühlen weitere 900 mg des feinkristallinen grünen Produktes 5. (Gesamtausbeute: 45.7%). ^1H NMR (Benzol- d_6): δ 5.07 (d, $J(\text{PH})$ 1.7 Hz, 10H, Cp), 3.22 (d, $J(\text{PH})$ 10.7 Hz, 9H, OMe). ^{13}C NMR (Toluol- d_8): δ 296.3 (d, $J(\text{PC})$ 6.1 Hz, Carbonyl), 92.9 (d, 172, Cp), 50.5 (q, 145, OCH_3), IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1849 cm^{-1} .

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.*, 8 (1970) 1.
- 2 M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. France*, (1951) C71; J. Chatt und L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2939. Siehe auch: M.J.S. Dewar und G.P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 783.
- 3 Zu den Bindungsverhältnissen bei gewinkelten Metallocen-Verbindungen siehe: J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 4 B. Chevrier und R. Weiss, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 12.
- 5 J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2716.
- 6 J.A. Marsella, C.J. Curtis, J.E. Bercaw und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7244.
- 7 D.C. Calabro, J.L. Hubbard, C.H. Blevins II, A.C. Campbell und D.L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6839; P.G. Gassman, D.W. Macomber und J.W. Hershberger, *Organometallics*, 2 (1983) 1470; P.G. Gassman, W.H. Campbell und D.W. Macomber, *ibid.*, 3 (1984) 385; F.G. Bordwell und M.J. Bausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6188; C.P. Casey, R.F. Jordan und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 3 (1984) 504; E.J. Miller, S.J. Landon und T.B. Brill, *Organometallics*, 4 (1985) 533.
- 8 H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 337.
- 9 Vergl.: C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2953.
- 10 Viele Beispiele sind in Tabelle 1 zitiert.
- 11 G. Erker, K. Engel, C. Krüger und A.-P. Chiang, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3311; G. Erker, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 103.
- 12 B. Demerseman, G. Bouquet und M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 93 (1975) 199.
- 13 B. Demerseman, G. Bouquet und M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 101 (1975) C24.
- 14 G. Fachinetti, G. Fochi und C. Floriani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 230.
- 15 J.L. Atwood, K.E. Stone, H.G. Alt, D.C. Hrcir und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 367.
- 16 B. Demerseman, G. Bouquet und M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 107 (1976) C19.
- 17 J.L. Atwood, R.D. Rogers, W.E. Hunter, C. Floriani, G. Fachinetti und A. Chiesi-Villa, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3812.
- 18 D.J. Sikora und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 21.
- 19 D.J. Sikora, M.D. Rausch, R.D. Rogers und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5079.
- 20 D.J. Sikora, M.D. Rausch, R.D. Rogers und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1265.
- 21 B. Demerseman, G. Bouquet und M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 223.
- 22 B.H. Edwards, R.D. Rogers, D.J. Sikora, J.L. Atwood und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 416.

- 23 K.I. Gell und J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2687.
- 24 D.J. Sikora, M.D. Rausch, R.D. Rogers und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 982.
- 25 G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti und M. Mellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1398.
- 26 A. Antiñolo, M.F. Lappert und D.J.W. Winterborn, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) C37. P.T. Barger, B.D. Santarsiero, J. Armantrout, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5178.
- 27 D.W. Macomber, W.P. Hart, M.D. Rausch, R.D. Priester und C.U. Pittman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 884.
- 28 M.D. Rausch, B.H. Edwards, R.D. Rogers und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3882.
- 29 J.A. Smith und H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 159.
- 30 M.D. Curtis, J.J. D'Errico, D.N. Duffy, P.S. Epstein und L.G. Bell, *Organometallics*, 2 (1983) 1808.
- 31 J.-Z. Liu und R.D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3737.
- 32 Vergleichsdaten sind in Tabelle 4 zusammengestellt.
- 33 M.B. Fischer, E.J. James, T.J. McNeese, S.C. Nyburg, B. Posin, W. Wong-Ng und S.S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4941.
- 34 G.S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2789.
- 35 R.P. Planalp und R.A. Andersen, *Organometallics*, 2 (1983) 1675.
- 36 M.D. Fryzuk, H.D. Williams und S.J. Rettig, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 863.
- 37 J.H. Wengrovius, R.R. Schrock und C.S. Day, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1844.
- 38 W.E. Hunter, D.C. Hrcir, R.V. Bynum, R.A. Penttila und J.L. Atwood, *Organometallics*, 2 (1983) 750.
- 39 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Press, Ithaca, N. Y., 1960.
- 40 R.B. King, *Organomet. Synth.*, 1 (1965) 75.
- 41 C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf und K. Engel, *Organometallics*, 3 (1985) 215.