

**Preliminary communication**

**Molekülstrukturen metallacyclischer  
Zirconoxycarben-Komplexe: die Beeinflussung der  
 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\overline{\text{C}_4\text{H}_6})(\text{OC}=\text{C})\text{Co}(\text{CO})(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{X}) \rightleftharpoons \text{Cp}_2\text{Zr}(\text{butadien}) /$   
 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{X})\text{Co}(\text{CO})_2$  (X = H, Cl) Gleichgewichtslage  
durch Substituenten**

**Gerhard Erker\***, Rainer Lecht,

*Institut für Organische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

**Carl Krüger, Yi-Hung Tsay und Helmut Bönemann**

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

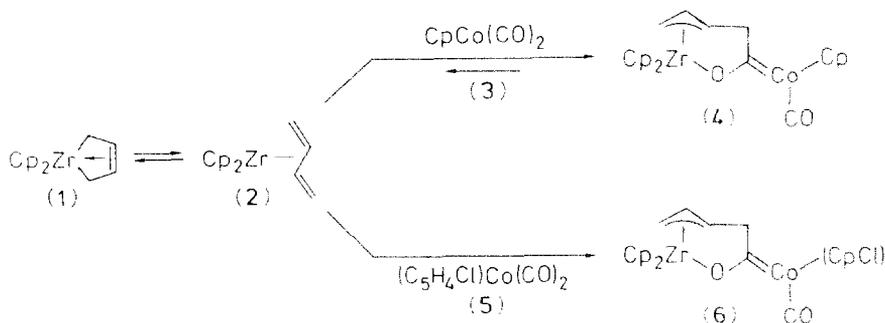
(Eingegangen, den 11. März 1987)

**Abstract**

( $\eta^4$ -Butadiene)zirconocene reacts with ( $\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Cl}$ ) $\text{Co}(\text{CO})_2$  at ambient temperature to yield the metallacyclic zirconoxycarbene complex  $\text{Cp}_2\overline{\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)}(\text{OC}=\text{C})\text{Co}(\text{CO})(\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl})$  (**6**). In contrast to the analogous chlorine-free carbene complex **4** equilibration with the starting materials could not be observed for **6**. Complex **6** crystallizes in space group  $P2_1/c$  with cell constants  $a$  7.994(2),  $b$  15.933(5),  $c$  15.365(3) Å,  $\beta$  98.05(2)°.

The solid state structures of **6** and **4**, as determined by X-ray diffraction, are very similar. This indicates that the electronic influence of the ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{X}$ ) ligands on the Co–CO bond of the starting material may be the reason for the observed different equilibrium ratios between carbene complexes and the educts  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{butadiene})$  and ( $\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{X}$ ) $\text{Co}(\text{CO})_2$ .

Carbenkomplexe vom Fischer-Typ können auf nicht-nucleophilem Wege durch Addition von (Dien)metallocenen an Metall(carbonyl)komplexe hergestellt werden [1]. Wir haben diese Methode kürzlich zur Darstellung von ( $\eta$ -Cyclopentadienyl)cobaltcarbenkomplexen verwendet. (*s-trans*- $\eta^4$ -Butadien)zirconocen wurde dabei als Reagenz zur C–C-Verknüpfung mit dem Carbonylkohlenstoff des  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  eingesetzt. Der resultierende metallacyclische Zirconoxycobalt-Carbenkomplex **4** wurde in akzeptabler Ausbeute isoliert (50%) und röntgenographisch charakterisiert. NMR-Spektroskopie der wieder in Lösung gebrachten Kristalle zeigte allerdings, dass die Carbenkomplexbildung in diesem Falle schon bei Raumtemperatur re-



versibel ist. Im Gleichgewicht liegen nennenswerte Mengen der Einzelbausteine  $\text{CpCo(CO)}_2$  und  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{butadien})$  neben dem Zirconoxycarbenkomplex **4** als die Hauptkomponente (85%) vor [2].

Diese für die präparative Nutzung des Cobaltcarbenkomplexes ungünstige Zerfallsreaktion kann durch die Einführung eines elektronenziehenden Substituenten am Cobalt-gebundenen Cp-Liganden unterdrückt werden. Verwendung von  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Cl})\text{Co(CO)}_2$  (**5**) anstelle des unsubstituierten  $\text{CpCo(CO)}_2$  (**3**) als Ausgangsmaterial der Carbenkomplexsynthese liefert den Zirconoxycarbenkomplex **6**, bei dem unter Gleichgewichtsbedingungen in Lösung NMR-spektroskopisch kein Edukt mehr festgestellt werden kann.

Da aus den spektralen Daten der Grund für diese substituentenabhängige Gleichgewichtsverschiebung nicht klar erkennbar war, wurde **6** durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert und mit dem "unsubstituierten" System **4** verglichen.

Die Molekülstrukturen von **4** und **6** sind ausserordentlich ähnlich. In beiden Verbindungen liegt eine gewinkelte Metalloceneinheit  $\text{Cp}_2\text{Zr}$  vor, die an eine verzerrte  $\eta^3$ -Allyleinheit und den Sauerstoff des Carbenliganden gebunden ist [3]. In beiden Verbindungen ist die Bindung des Zirconiums zum alkylsubstituierten Al-

Tabelle 1

Vergleich ausgewählter Strukturparameter der Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_6)(\text{OC(=)Co(CO)})(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{X})$  (**6**, X = Cl; [7] und **4**, X = H) [2] <sup>a</sup>

	<b>6</b> (X = Cl)	<b>4</b> (X = H)	$\Delta d$
O(1)–C(11)	1.286(6)	1.287(4)	–0.001
C(11)–C(12)	1.526(7)	1.543(5)	–0.017
Co–C(11)	1.829(5)	1.815(4)	+0.014
Co–C(16)	1.722(6)	1.692(4)	+0.030
C(16)–O(2)	1.149(8)	1.168(5)	–0.019
Zr–C(15)	2.457(6)	2.423(5)	+0.034
Zr–C(14)	2.462(7)	2.492(5)	–0.030
Zr–C(13)	2.598(8)	2.614(5)	–0.016
Zr–O(1)	2.157(3)	2.138(2)	+0.019

<sup>a</sup> Atomnumerierung wie in Fig. 1 angegeben. Bindungsabstände in Å.

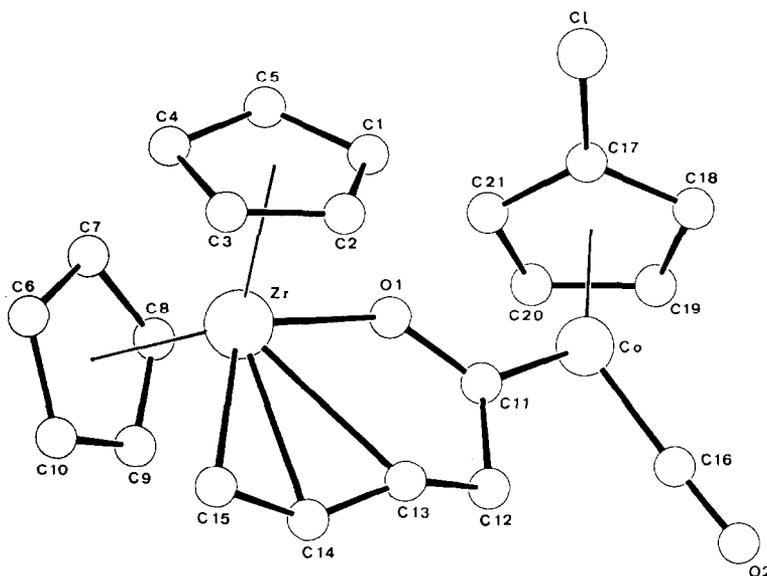


Fig. 1. Röntgenstrukturanalyse von **6**; Molekülgeometrie und Atomnumerierung.

lylterminus C(13) auffallend lang. Ein Vergleich einander entsprechender Bindungslängen (Tab. 1) zeigt, dass die Zr-Allyl Einheit in **6** geringfügig ausgeprägteren  $\pi$ -Allyl-Charakter hat als in der Verbindung **4**. Daher ist die längere Zr–O(1) Bindung [4] in **6** nicht überraschend. Bei beiden Komplexen wird jedoch eine Tendenz zur  $\sigma, \pi$ -Bindungsweise dieser Gruppierung festgestellt.

Die in der Reaktion nach Gl. 1 neugeknüpfte Bindung des vormaligen Dienterminus C(12) an das Carben-Kohlenstoffzentrum C(11) ist im Rahmen der Messgenauigkeit in **6** gegenüber **4** praktisch unverändert. Gleiches gilt für die Bindung des Metalls zum Carbenkohlenstoff [Co–C(11)]. Auch ein Vergleich der Bindungsparameter der Co–C≡O Einheit beider Komplexe liefert keine schlüssige Erklärung für die beobachtete unterschiedliche Gleichgewichtslage. In **6** ist die Co–C(16) Bindung zwar geringfügig länger als in **4**. Übereinstimmend damit wird eine entsprechende Verkürzung der zugehörigen C(16)–O(2) Bindung beobachtet [5]. Dieser Effekt ist zwar in der Tendenz verständlich, bei Berücksichtigung der experimentellen Fehlergrenzen jedoch nicht signifikant. Es ist davon auszugehen, dass der elektronenziehende Cl-Substituent am Cp die Elektronendichte am Co herabsetzt [6]. Die durch reduzierte Metall–Ligand-Rückbindung möglicherweise damit einhergehende ungünstigere Koordination von  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Liganden macht sich nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse auf der Stufe der Carbenkomplexe jedoch praktisch nicht bemerkbar. Damit ist anzunehmen, dass sich der Einfluss des eingeführten Substituenten an der CpCo-Einheit im  $(\text{Cp-X})\text{Co}(\text{CO})_2 / \text{Cp}_2\text{Zr}(\text{butadien}) \rightleftharpoons \text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{OC=})\text{Co}(\text{Cp-X})(\text{CO})$  Gleichgewicht viel stärker auf der Edukt- als auf der Produktseite auswirkt. In anderen Worten: die günstige Verschiebung des Gleichgewichts ist in diesem Falle vermutlich nicht der Stabilisierung des gewünschten Endproduktes zuzuschreiben, sondern resultiert wahrscheinlich eher aus einer Destabilisierung des Ausgangsmaterials.

**Dank.** G.E. dankt der Stiftung Volkswagenwerk, der Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.-D. Reinhardt und J.L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 7649.
- 2 G. Erker, R. Lecht, J.L. Petersen und H. Bönemann, *Organometallics*, zur Publikation eingereicht.
- 3 G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 915, 916; G. Erker, K. Engel, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *ibid.*, **95** (1983) 506; G. Erker und U. Dorf, *ibid.*, **95** (1983) 800; D.J. Brauer und C. Krüger, *Organometallics*, **1** (1982) 204, 207; W.J. Highcock, R.M. Mills, J.L. Spencer und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 829; Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, M. Akita, H. Yasuda und A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **56** (1983) 3735; G. Erker, K. Berg, K. Angermund und C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, zur Publikation eingereicht; G. Erker, K. Berg, C. Krüger, G. Müller, K. Angermund, R. Benn und G. Schroth, *Angew. Chem.*, **96** (1984) 445.
- 4 M.E. Silver, H.Y. Chun und R.C. Fay, *Inorg. Chem.*, **21** (1982) 3765. Siehe auch: G. Erker, U. Dorf, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Organometallics*, **6** (1987) 680.
- 5 D.W. Macomber und R.D. Rogers, *Organometallics*, **4** (1985) 1485; Siehe auch: P.T. Barger und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, **201** (1980) C39; G. Cerveau, F. Colomer, R.J.P. Corriu und J.C. Young, *ibid.*, **205** (1981) 31; A.W. Coleman, P.B. Hitchcock, M. Lappert, R.K. Maskell und J. Müller, *J. Organomet. Chem.*, **250** (1983) C9.
- 6 P.T. Barger und J.E. Bercaw, *Organometallics*, **3** (1984) 278.
- 7 **6** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Zellkonstanten  $a$  7,994(2),  $b$  15,933(5),  $c$  15,365(3) Å,  $\beta$  98,05(2)°,  $V$  1938 Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber}}$  1,68 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$  15,35 cm<sup>-1</sup>, gemessene Reflexe 4714 ( $\pm h + k + l$ ), gemittelt zu 4393 unabhängigen Reflexen, davon 2744 ( $l > 2\sigma(I)$ ) beobachtet, 235 verfeinerte Parameter,  $R = 0,040$ ,  $R_w = 0,044$ .

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52349, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.