

kcal/mol) und denen der Produkte ($\text{H}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{C}=\text{O}$: 263 kcal/mol^[6d]; H^\ominus : 52 kcal/mol^[9]) eine Aktivierungsenergie von 68 kcal/mol abschätzen. Da für die Isomerisierung $2\mathbf{a} \rightarrow 1\mathbf{a}$ die Theorie einen Wert von 79 kcal/mol voraussagt, sollte $2\mathbf{a}$ unimolekular unter Verlust von H^\ominus (oder D^\ominus aus $[\text{HC}\equiv\text{COD}]^{\oplus\ominus}$) zerfallen. $2\mathbf{a}$ geht jedoch ausschließlich unter Abspaltung von CO in CH_2^\oplus über. Dieser Befund und die Tatsache, daß diese Reaktion eine wesentlich größere Translationsenergie ($T_{0.5} = 26$ meV) als der direkte Zerfall von $1\mathbf{a}$ freisetzt, haben drei Konsequenzen: 1) CH_2^\oplus wird aus $2\mathbf{a}$ nicht als kaltes Kation, sondern mit Überschußenergie erzeugt. 2) Vor dem Zerfall isomerisiert $2\mathbf{a}$ zu angeregtem $1\mathbf{a}$; dieser Schritt scheint in der Sequenz $2\mathbf{a} \rightarrow 1\mathbf{a} \rightarrow \text{CH}_2^\oplus$ geschwindigkeitsbestimmend zu sein. Aus den thermochemischen Daten für $2\mathbf{a}$, CH_2^\oplus und CO läßt sich abschätzen, daß die Barriere E^\ominus für die Isomerisierung $2\mathbf{a} \rightarrow 1\mathbf{a}$ mindestens 60 kcal/mol beträgt. 3) Für den Verlust von H^\ominus aus $2\mathbf{a}$ muß es eine signifikante Barriere geben, die so groß ($60 < E^\ominus < 79$ kcal/mol) sein muß, daß die Isomerisierung zu $1\mathbf{a}$ dem direkten Zerfall überlegen ist.

Hydroxyacetylen $\text{HC}\equiv\text{COH}$ $2\mathbf{a}$ ist 36 kcal/mol^[11] weniger stabil als Keten $1\mathbf{a}$; die hohe Barriere von 73 kcal/mol für die unimolekulare Isomerisierung $2\mathbf{a} \rightarrow 1\mathbf{a}$ deutet allerdings darauf hin, daß einmal erzeugtes $2\mathbf{a}$ wenigstens in der Gasphase stabil sein sollte. In einem NRMS-Experiment haben wir massenselektiertes $2\mathbf{a}$ in einer Tandem-CA-Zelle^[6d] mit Xe neutralisiert; die nicht neutralisierten Ionen wurden durch eine Deflektorelektrode abgelenkt. In einer zweiten CA-Zelle haben wir den Molekularstrahl von so erhaltenen hochbeschleunigten Neutralmolekülen $2\mathbf{a}$ durch Stoßanregung mit He zu $2\mathbf{a}$ reionisiert und das Stoßaktivierungsspektrum registriert. In Abbildung 2 sind die NRMS-Spektren von $1\mathbf{a}$, $2\mathbf{a}$ und $[\text{HC}\equiv\text{COD}]^{\oplus\ominus}$ wiedergegeben. Der Vergleich der Spektren wie auch die strukturdagnostischen Abspaltungen lassen keinen Zweifel daran, daß die Neutralisation von $[\text{HC}\equiv\text{COH}]^{\oplus\ominus}$ $2\mathbf{a}$ stabiles Hydroxyacetylen $2\mathbf{a}$ liefert, das unter den Reaktionsbedingungen nicht zum thermodynamisch stabileren Keten $1\mathbf{a}$ isomertisiert^[14].

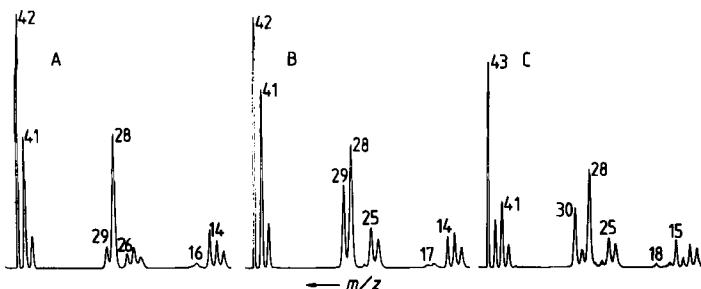


Abb. 2. Neutralisations-Reionisations(NR)-Massenspektren von A) $[\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}]^{\oplus\ominus}$ $1\mathbf{a}$, B) $[\text{HC}\equiv\text{COH}]^{\oplus\ominus}$ $2\mathbf{a}$, C) $[\text{HC}\equiv\text{COD}]^{\oplus\ominus}$.

Das Dikation $[\text{HC}\equiv\text{COH}]^{2\oplus}$ $2\mathbf{b}$ von Hydroxyacetylen ist nach MP2/6-31G*//4-31G-Rechnungen um ca. 59 kcal/mol weniger stabil als $1\mathbf{b}$ ^[1c]. Das Dikation $1\mathbf{b}$ ist durch „charge stripping“ aus $1\mathbf{a}$ zugänglich; die Ionisierungsenergie für den Prozeß $1\mathbf{a} \rightarrow 1\mathbf{b} + \text{e}^\ominus$ wurde zu 18.6 eV bestimmt^[1c]. Daß auch $2\mathbf{a}$ unter „charge stripping“-Bedingungen ein stabiles Dikation bildet, ist bereits an dem scharfen Signal bei m/z 21 in Abbildung 1B erkennbar. Für die Ionisierungsenergie der Reaktion $2\mathbf{a} \rightarrow 2\mathbf{b} + \text{e}^\ominus$ liefern erste Messungen einen Wert von 18–19 eV. ab-initio-MO-Rechnungen (MP2/6-31G*//4-31G) ergeben für die adiabatische Ionisierung von $2\mathbf{a}$ einen Wert von

18.6 eV^[1c]; für den vertikalen Übergang zum Triplett-Grundzustand von $2\mathbf{b}$ wurde kürzlich^[15] ein Wert von 18.5 eV berechnet (MP3/6-31G*//6-31G*).

Fazit: Während für die Keto/Enol-Tautomere von neutralen wie einfach und doppelt geladenen Paaren viele Beispiele existieren, liefert der vorliegende Beitrag den ersten Beleg, daß das von der Theorie als stabil vorausgesagte Hydroxyacetylen $2\mathbf{a}$ – das einfachste Inol – und auch dessen Radikal- $2\mathbf{a}$ und Dikation $2\mathbf{b}$ in der Gasphase existenzfähig sind.

Eingegangen am 8. November,
veränderte Fassung am 19. Dezember 1985 [Z 1526]

- [1] a) W. J. Bouma, R. H. Nobes, L. Radom, C. E. Woodward, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1869; b) W. J. Bouma, P. M. W. Gill, L. Radom, *Org. Mass Spectrom.* 19 (1984) 610; c) W. Koch, F. Maquin, D. Stahl, H. Schwarz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1679.
- [2] G. Maier, H. P. Reisenauer, T. Sayrac, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2192.
- [3] F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley-Interscience, New York 1983.
- [4] J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* 20 (1985) 169.
- [5] Übersicht: W. Koch, F. Maquin, D. Stahl, H. Schwarz, *Chimia* 39 (1985) 376.
- [6] Ausgewählte Literatur: a) P. O. Danis, C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7454; b) P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, *Chem. Lett.* 102 (1983) 1; c) P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. E. Szulejko, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* 19 (1984) 442; d) J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, C. E. C. A. Hop, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, im Druck.
- [7] Übersicht: K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77.
- [8] P. C. Burgers, J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* 17 (1982) 123.
- [9] H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner, J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* 1, 6 (1977).
- [10] J. L. Holmes, persönliche Mitteilung.
- [11] Die Energiedifferenz Hydroxyacetylen – Keten nimmt beim Übergang von den Neutralmolekülen $2/1$ zu den Radikalkationen $2\mathbf{a}/1\mathbf{a}$ zu, während sie bei Enol-Keto-Tautomeren ausnahmslos abnimmt; Übersicht: H. Schwarz, *Proc. 10. Intern. Mass Spectrom. Conf.*, Swansea 1985, im Druck.
- [12] R. Stockbauer, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 25 (1977) 401; N. J. Hijazi, J. L. Holmes, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* 14 (1979) 119.
- [13] J. C. Lorquet, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 38 (1981) 343.
- [14] Das relativ intensive Signal bei m/z 28 im NRMS von $1\mathbf{a}$ ist auf die mit hohem Wirkungsquerschnitt [6d] erfolgende Ionisierung von CO in der zweiten Stoßzelle zurückzuführen; das CO entsteht beim Zerfall von $1\mathbf{a}$ in der ersten Stoßzelle.
- [15] W. Koch, unveröffentlicht.

Komplexstabilisierung von Dischwefeldioxid bei der Fragmentierung von Thiiran-S-oxid an Bis(triphenylphosphoran)platin(0)**

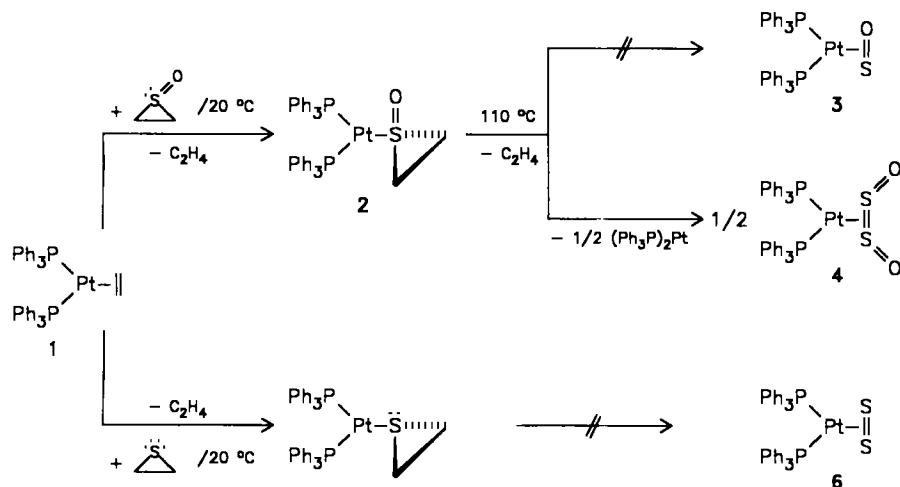
Von Ingo-Peter Lorenz* und Jürgen Kull

Die komplexchemische Fixierung von Schwefelmonoxid gelingt nach mehreren Methoden; vorteilhaft ist die Fragmentierung von Thiiran-S-oxid in Gegenwart koordinativ ungesättigter oder substitutionslabiler Übergangsmetallkomplexe^[1–3]. Dabei sind zwei Reaktionsmechanismen denkbar: 1. primäre Fragmentierung von $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ mit in-situ-Komplexstabilisierung von SO; 2. primäre Koordination von $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ mit nachfolgender Ethen-Eliminierung (Schema 1). Es wurde vermutet, daß bei der Synthese von $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SO}$ der zweite Reaktionsweg beschränkt wird^[3]; dafür sprechen auch ^{31}P -NMR-Hinweise^[2b].

[*] Prof. Dr. I.-P. Lorenz, cand. chem. J. Kull
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

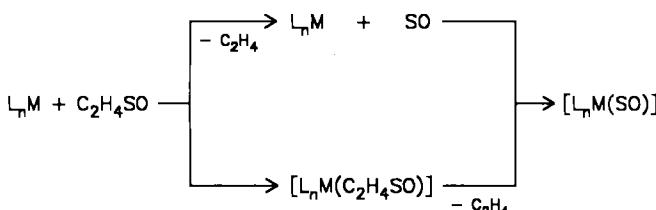
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der NATO (R.G. 116/81) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert; Prof. Dr. G. van Koten, Amsterdam, danken wir für wertvolle Diskussionen.

Uns gelang nun die Isolierung des ersten Thiiran-S-oxid-Komplexes **2** als Zwischenstufe bei der Synthese des Dischwefeldioxid-Komplexes **4** aus dem Ethenkomplex **1**. Dies ist eine starke Stütze für die Annahme, daß die oben genannte Reaktion via Weg 2 verläuft.



Schema 1.

Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ **1** mit $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute den gelben Komplex **2**, der an Luft bis 70°C stabil ist, sich aber in Toluol bei 110°C unter Fragmentierung zersetzt. Dabei entsteht nicht der erwartete $\eta^2\text{-SO}$ -Komplex **3**, sondern der S_2O_2 -Komplex **4** (Schema 2)^[4]. S_2O_2 wird als instabiles Primärprodukt des SO-Zerfalls in der Gasphase diskutiert^[5] (vgl. Schema 3); als Ligand wurde S_2O_2 bisher nur auf oxidativem Wege aus dem $\eta^2\text{-S}_2$ -Liganden aufgebaut^[6, 7].



Schema 2.

Zusammensetzung und Struktur der neuen Verbindungen **2** und **4** wurden durch Elementaranalyse, Massen-, IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren bestimmt. Zu Vergleichszwecken sind in Tabelle 1 auch die spektroskopischen Daten des Thiiran-Komplexes **5**, dessen Synthese der von **2** analog ist, aufgenommen; **5** läßt sich jedoch nicht in den S_2 -Komplex **6** überführen.

Die FD-Massenspektren von **2**, **4** und **5** zeigen Linien der jeweiligen Molekül-Ionen. Im IR-Spektrum von **2** und **4** liegen die $\nu(\text{SO})$ -Banden im Vergleich zu denen von S-koordinierten Dimethylsulfoxid(DMSO)-Komplexen von Platin(II)^[8] und vom einzigen bekannten S_2O_2 -Komplex^[6, 7] bemerkenswert langwellig, vermutlich wegen der besseren π -Donorfähigkeit des $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}^0]$ -Fragments. Die PtS-Valenzschwingungen von **2**, **4** und **5** geben Banden zwischen 300 und 400 cm^{-1} , $\nu(\text{SS})$ von **4** wird eindeutig der Bande bei 657 cm^{-1} zugeordnet.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Addukts **2** erscheint das AA'BB'-Multiplett infolge komplizierter Kopplungsver-

hältnisse nicht aufgelöst bei $\delta = 4.4\text{--}5.7$, und auch für den Thiiran-Komplex **5** wird ein solches bei $\delta = 4.1\text{--}5.2$ gefunden. Diese signifikante, bei der Komplexbildung von DMSO und Dimethylsulfid in diesem Ausmaß nicht beobachtete Tieffeldverschiebung der Protonenresonanzen im

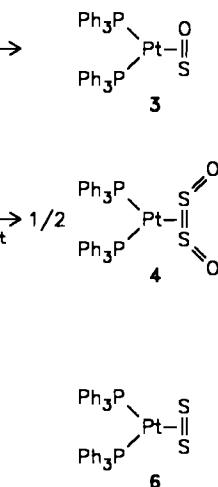


Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **2**, **4** und **5**.

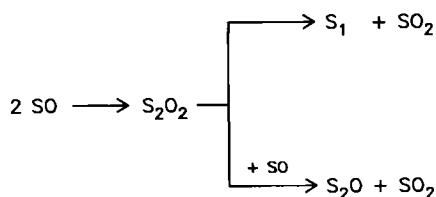
Komplex	FD-MS [a] $m/z (M^+)$	IR [cm^{-1}] [b] $\nu(\text{SO})$ $\nu(\text{SS})$	$^1\text{H-NMR}$ (δ -Werte) [c]	$^{31}\text{P-NMR}$ [d] δ -Werte; J [Hz]
2	795	953	329 4.4–5.7	18.75; 2518 (PtP) 20.25; 1960 (PtP) 10 (PP)
4	815	882 870 657	398	— 5.66; 4009 (PtP)
5	779	—	315 4.1–5.2	14.30; 4042 (PtP)

[a] Bezogen auf ^{195}Pt . [b] KBr. [c] C_6D_6 , 20°C . [d] Toluol, -40°C .

Vergleich zu denen der freien Liganden ($\delta = 2.02$ (m) bzw. 2.29 (s, CDCl_3) schließt die Bildung der Thiaplatinacyclobutane $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtS(O)}_n\text{CH}_2\text{CH}_2]$ ($n = 0, 1$) aus.

Den eindeutigen Strukturbeweis liefern die $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektren, die für **4** und **5** jeweils nur ein Signal, für **2** dagegen ein AB-Quartett mit den erwarteten ^{195}Pt -Satelliten und üblichen Pt-P-Kopplungskonstanten^[9] aufweisen. Für **5** werden bei -40°C keine Hinweise auf eine Hindernis der Rotation um die Pt-S-Bindung oder auf eine Inversion des „pyramidalen Schwefels“ beobachtet. In **2** muß wegen der Nichtäquivalenz der P-Atome und Äquivalenz der CH_2 -Einheiten die SO-Gruppe in der P_2PtS -Ebene liegen; Triebkraft hierfür könnte die günstigere Orbitalüberlappung im π -System $\text{Pt}=\text{S}=\text{O}$ sein. Die spektroskopischen Befunde können aber auch mit einer $\eta^2\text{-SO}$ -Koordination erklärt werden. Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten des S_2O_2 -Komplexes **4** sind vergleichbar mit denen des $\eta^2\text{-O}_2$ -Komplexes $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2]$ ($\delta = 16.4$, $J_{\text{PtP}} = 4059$ Hz^[10]); S_2O_2 ist deshalb in **4** vermutlich wie im Komplexkation $[(\text{diphos})_2\text{IrS}_2\text{O}_2]^+$ ($\text{diphos} = \text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{PPh}_2$) η^2 -koordiniert und – aus sterischen und elektronischen Gründen (π -Donor) – verdrillt. Nach mikrowellenspektroskopischen Studien ist freies S_2O_2 planar und *cis*-konfiguriert^[11].

Die Funktion von Thiiran-S-oxid als SO-Quelle in der Organometallchemie konnte damit erweitert werden. Ausgehend von $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ wurden von uns und von Rauchfuss et al. neben den SO-Komplexen^[1–3] auch $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ - (**2**), S_2O_2 - (**4**), S_2O_2 - (**7**) und $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2$ -Komplexe^[12] nachgewiesen. Der in



Schema 3.

Schema 3 dargestellte Verlauf des SO-Zerfalls in der Gasphase hat damit eine Analogie in der Komplexchemie in Lösung.

Eingegangen am 11. November 1985 [Z 1529]

- [1] K. S. Arulsamy, K. K. Pandey, U. C. Agarwala, *Inorg. Chim. Acta* 54 (1981) L 51.
- [2] a) W. A. Schenk, J. Leißner, C. Burschka, *Angew. Chem.* 96 (1984) 787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 806; b) *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1264.
- [3] I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, K. Haug, *Angew. Chem.* 97 (1985) 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 228.
- [4] *Arbeitsvorschrift:* 2: Eine Lösung von 897 mg (1.2 mmol) 1 in 50 mL Toluol verfärbt sich nach Zugabe von 91 mg (1.2 mmol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}$ von gelb nach orange; es wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, im Vakuum stark eingeengt und mit 100 mL Petrolether (30/50°C) versetzt, wobei hellgelbes, feinkristallines 2 ausfällt, das filtriert, mit Diethylether und Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. $\text{Fp} = 91^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute: 868 mg (91%). - 4: 868 mg (1.1 mmol) 2 werden in 40 mL Toluol gelöst und 5 h bei 110°C gerührt, wobei allmähliche Farbvertiefung und Niederschlagsbildung eintreten. Nach dem Abkühlen der zum Schluß roten Lösung auf Raumtemperatur wird wie oben vorgenommen, wobei oranges, luftstables 4 anfällt. $\text{Fp} = 171^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute: 290 mg (65%).
- [5] P. W. Schenk, R. Steudel, *Angew. Chem.* 77 (1965) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 402; *Inorg. Sulfur Chem.* 1968, 367; J. T. Herron, R. E. Huie, *Chem. Phys. Lett.* 76 (1980) 322.
- [6] G. Schmid, G. Ritter, T. Debaerdemaeker, *Chem. Ber.* 103 (1975) 3008.
- [7] J. E. Hoots, D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3130.
- [8] C. Eaborn, K. Kundu, A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 933.
- [9] P. S. Pergosin, R. W. Kunz: *Phosphorus-31 and Carbon-13 NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*, Springer, Berlin 1979.
- [10] A. Sen, J. Halpern, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1073.
- [11] F. J. Lovas, E. Tiemann, D. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 5005.
- [12] J. Messelhäuser, I.-P. Lorenz, K. Haug, W. Hiller, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1064.

Neuartige Fulvalen-Komplexe des Zirconiums – ein einfacher Zugang zur Organozirconium(III)-Chemie**

Von Terence V. Ashworth, Tomas Cuenca Agreda,
Eberhardt Herdtweck und Wolfgang A. Herrmann*

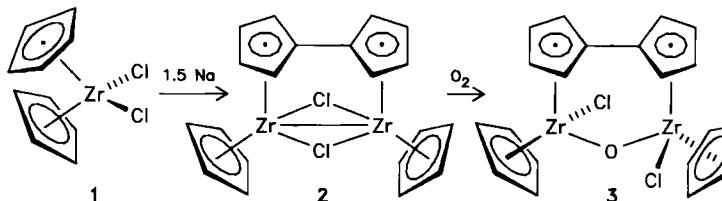
Die Organometallchemie niedervalenter Titan-Verbindungen hatte in den letzten Jahren beachtliche Erfolge zu verzeichnen^[1,2]; verglichen damit führt die entsprechende Zirconium-Chemie immer noch ein Schattendasein^[1,2,5]. Während sich in der Chemie des dreiwertigen Titans^[3] beispielsweise der Klammereffekt des $\eta^5:\eta^5$ -Fulvalen-Liganden als sehr nützlich erwiesen hat^[4], gibt es bisher nur eine einzige Zirconium-Verbindung, in der das Vorliegen dieses Ligandensystems wenigstens wahrscheinlich gemacht werden konnte^[6]. Bei Arbeiten zur Entwicklung verallgemeine-

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. T. V. Ashworth, Dr. T. Cuenca Agreda, Dr. E. Herdtweck
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Bundesministerium für Forschung und Technologie, die Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendien an T. V. A. und T. C. A.) sowie die Hoechst Aktiengesellschaft gefördert.

rungsfähiger Syntheserouten zu niedervalenten Organozirconium-Verbindungen haben wir nun eine einfache Synthese entwickelt, die hohe Ausbeuten der Schlüsselverbindung 2 ergibt. 2 ist das erste unstrittige Beispiel einer zweikernigen Zr^{III} -Verbindung, die einen Fulvalen-Liganden enthält und die zugleich einen Zugang zu anderen zweikernigen, niedervalenten Zirconium-Komplexen eröffnet.

Läßt man Natriumamalgam (1% Na) bei Raumtemperatur auf eine Toluollösung des Cyclopentadienyl-Komplexes 1 im Na/Zr-Molverhältnis 3/2 einwirken, so bildet sich in 75% Ausbeute ein tiefroter Feststoff, der analytisch und spektroskopisch als Fulvalen-Komplex 2 charakterisiert werden konnte^[7]. Während das Massenspektrum eine



zweikernige Struktur bestätigt, beweisen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren das Vorliegen eines $\eta^5:\eta^5$ -Fulvalen-Liganden; das Molekül hat eine SpiegelEbene, welche die zentrale Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung des Fulvalen-Liganden und den Metall-Metall-Vektor halbiert. Hieraus folgt, daß die Chloroliganden die beiden Zirconiumatome symmetrisch überbrücken.

Die schlechte Kristallqualität von 2 verhinderte bisher eine Röntgen-Strukturanalyse. Der Konstitutionsbeweis gelang anhand der quantitativen Folgereaktion mit Sauerstoff zum blaßgelben Oxidationsprodukt 3, dessen Struktur röntgendiffraktometrisch bestimmt wurde^[8]. Abbildung 1 zeigt, daß die beiden Zirconiumatome in 3 sowohl über

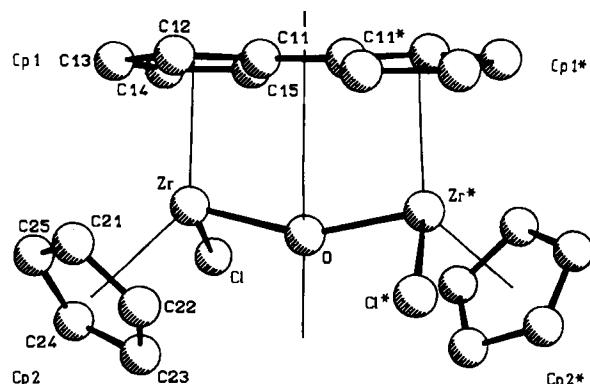
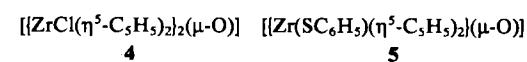


Abb. 1. PLUTO-Zeichnung [9] der Struktur von 3 im Kristall. 3 kristallisiert mit 0.5 mol Toluol, das um ein Symmetriezentrum fehlgeordnet ist. Ausgewählte Bindungsängste [pm] und -winkel [$^\circ$]: Zr-Cl 247.1(1), Zr-O 194.3(1), Zr-Cp1 223.0(4), Zr-Cp2 222.7(5); Cl-Zr-O 98.1(1), Zr-O-Zr* 156.0(1); Cp = Zentrum der jeweiligen Cp-Liganden.

ein Sauerstoffatom als auch über einen $\eta^5:\eta^5$ -koordinierten, nahezu ebenen Fulvalen-Liganden zusammengehalten werden. Die verbleibenden Koordinationsstellen an den Metallatomen nehmen jeweils ein π -gebundener C_5H_5 - und ein terminaler Cl-Ligand ein. Dies erinnert an die Struktur der verwandten Komplexe 4^[10] und 5^[11],



doch führt der starre Fulvalen-Ligand zu interessanten konformativen Konsequenzen: Während in 4 und 5 die