

kcal/mol) und denen der Produkte ( $\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{C}=\text{O}$ : 263 kcal/mol<sup>[6d]</sup>;  $\text{H}^\bullet$ : 52 kcal/mol<sup>[9]</sup>) eine Aktivierungsenergie von 68 kcal/mol abschätzen. Da für die Isomerisierung  $2\text{a} \rightarrow 1\text{a}$  die Theorie einen Wert von 79 kcal/mol vorausagt, sollte  $2\text{a}$  unimolekular unter Verlust von  $\text{H}^\bullet$  (oder  $\text{D}^\bullet$  aus  $[\text{HC}\equiv\text{COD}]^{\bullet\oplus}$ ) zerfallen.  $2\text{a}$  geht jedoch ausschließlich unter Abspaltung von CO in  $\text{CH}_2^{\bullet\oplus}$  über. Dieser Befund und die Tatsache, daß diese Reaktion eine wesentlich größere Translationsenergie ( $T_{0.5} = 26 \text{ meV}$ ) als der direkte Zerfall von  $1\text{a}$  freisetzt, haben drei Konsequenzen: 1)  $\text{CH}_2^{\bullet\oplus}$  wird aus  $2\text{a}$  nicht als kaltes Kation, sondern mit Überschußenergie erzeugt. 2) Vor dem Zerfall isomerisiert  $2\text{a}$  zu angeregtem  $1\text{a}$ ; dieser Schritt scheint in der Sequenz  $2\text{a} \rightarrow 1\text{a} \rightarrow \text{CH}_2^{\bullet\oplus}$  geschwindigkeitsbestimmend zu sein. Aus den thermochemischen Daten für  $2\text{a}$ ,  $\text{CH}_2^{\bullet\oplus}$  und CO läßt sich abschätzen, daß die Barriere  $E^0$  für die Isomerisierung  $2\text{a} \rightarrow 1\text{a}$  mindestens 60 kcal/mol beträgt. 3) Für den Verlust von  $\text{H}^\bullet$  aus  $2\text{a}$  muß es eine signifikante Barriere geben, die so groß ( $60 < E^0 < 79 \text{ kcal/mol}$ ) sein muß, daß die Isomerisierung zu  $1\text{a}$  dem direkten Zerfall überlegen ist.

Hydroxyacetylen  $\text{HC}\equiv\text{COH}$  2 ist 36 kcal/mol<sup>[1]</sup> weniger stabil als Keten 1; die hohe Barriere von 73 kcal/mol für die unimolekulare Isomerisierung  $2 \rightarrow 1$  deutet allerdings darauf hin, daß einmal erzeugtes 2 wenigstens in der Gasphase stabil sein sollte. In einem NRMS-Experiment haben wir massenselektiertes  $2\text{a}$  in einer Tandem-CA-Zelle<sup>[6d]</sup> 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 Neutralkmolekülen 2 durch Stoßanregung mit He zu  $2\text{a}$  reionisiert und das Stoßaktivierungsspektrum registriert. In Abbildung 2 sind die NRMS-Spektren von  $1\text{a}$ ,  $2\text{a}$  und  $[\text{HC}\equiv\text{COD}]^{\bullet\oplus}$  wiedergegeben. Der Vergleich der Spektren wie auch die strukturierten Abspaltungen lassen keinen Zweifel daran, daß die Neutralisation von  $[\text{HC}\equiv\text{COH}]^{\bullet\oplus}$   $2\text{a}$  stabiles Hydroxyacetylen 2 liefert, das unter den Reaktionsbedingungen nicht zum thermodynamisch stabileren Keten 1 isomerisiert<sup>[14]</sup>.

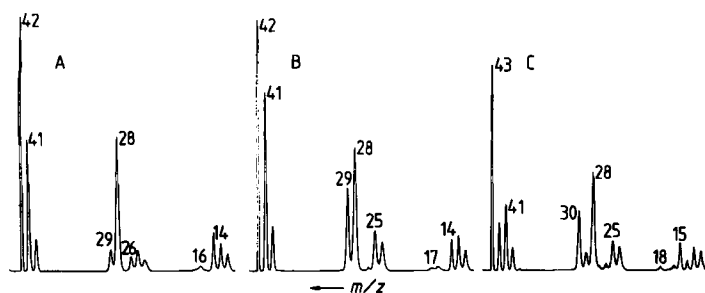


Abb. 2. Neutralisations-Reionisations(NR)-Massenspektren von A)  $[\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}]^{\bullet\oplus}$   $1\text{a}$ , B)  $[\text{HC}=\text{COH}]^{\bullet\oplus}$   $2\text{a}$ , C)  $[\text{HC}\equiv\text{COD}]^{\bullet\oplus}$ .

Das Dikation  $[\text{HC}\equiv\text{COH}]^{2\oplus}$   $2\text{b}$  von Hydroxyacetylen ist nach MP2/6-31G\*\*//4-31G-Rechnungen um ca. 59 kcal/mol weniger stabil als  $1\text{b}$ <sup>[14]</sup>. Das Dikation  $1\text{b}$  ist durch „charge stripping“ aus  $1\text{a}$  zugänglich; die Ionisierungsenergie für den Prozeß  $1\text{a} \rightarrow 1\text{b} + e^-$  wurde zu 18.6 eV bestimmt<sup>[14]</sup>. Daß auch  $2\text{a}$  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  $2\text{a} \rightarrow 2\text{b} + e^-$  liefern erste Messungen einen Wert von 18–19 eV. ab-initio-MO-Rechnungen (MP2/6-31G\*\*//4-31G) ergeben für die adiabatische Ionisierung von  $2\text{a}$  einen Wert von

18.6 eV<sup>[14]</sup>; für den vertikalen Übergang zum Triplett-Grundzustand von  $2\text{b}$  wurde kürzlich<sup>[15]</sup> 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 – das einfachste Inol – und auch dessen Radikal-  $2\text{a}$  und Dikation  $2\text{b}$  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. Phys. 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 Neutralkmolekülen  $2/1$  zu den Radikalkationen  $2\text{a}/1\text{a}$  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  $1\text{a}$  ist auf die mit hohem Wirkungsquerschnitt [6d] erfolgende Ionisierung von CO in der zweiten Stoßzelle zurückzuführen; das CO entsteht beim Zerfall von  $1\text{a}$  in der ersten Stoßzelle.
- [15] W. Koch, unveröffentlicht.

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

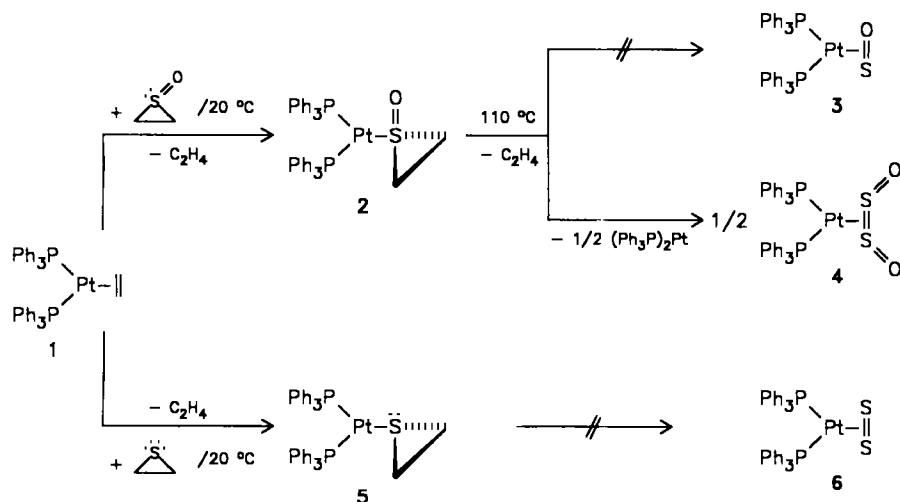
Von Ingo-Peter Lorenz\* und Jürgen Kull

Die komplexchemische Fixierung von Schwefelmonoxid gelingt nach mehreren Methoden; vorteilhaft ist die Fragmentierung von Thiiran-S-oxid in Gegenwart koordinativ ungesättigter oder substitutionslabiler Übergangsmetallkomplexe<sup>[1–3]</sup>. 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 beschritten wird<sup>[3]</sup>; dafür sprechen auch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Hinweise<sup>[2b]</sup>.

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

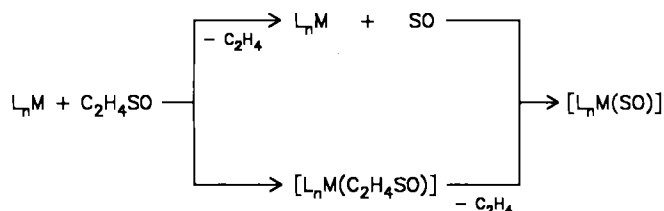
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der NATO (R.G. 116/81) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert; Prof. Dr. G. van Koten, Amsterdam, danken wir für wertvolle Diskussionen.

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  $70^\circ\text{C}$  stabil ist, sich aber in Toluol bei  $110^\circ\text{C}$  unter Fragmentierung zersetzt. Dabei entsteht nicht der erwartete  $\eta^2\text{-SO}$ -Komplex **3**, sondern der  $\text{S}_2\text{O}_2$ -Komplex **4** (Schema 2)<sup>[4]</sup>.  $\text{S}_2\text{O}_2$  wird als instabiles Primärprodukt des SO-Zerfalls in der Gasphase diskutiert<sup>[5]</sup> (vgl. Schema 3); als Ligand wurde  $\text{S}_2\text{O}_2$  bisher nur auf oxidativem Wege aus dem  $\eta^2\text{-S}_2$ -Liganden aufgebaut<sup>[6,7]</sup>.



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  $\text{S}_2$ -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-kordinierten Dimethylsulfoxid(DMSO)-Komplexen von Platin(II)<sup>[8]</sup> und vom einzigen bekannten  $\text{S}_2\text{O}_2$ -Komplex<sup>[6,7]</sup> bemerkenswert langwellig, vermutlich wegen der besseren  $\pi$ -Donorfähigkeit des  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}^\eta]$ -Fragments. Die PtS-Valenzschwingungen von **2**, **4** und **5** geben Banden zwischen  $300$  und  $400\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{SS})$  von **4** wird eindeutig der Bande bei  $657\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Addukts **2** erscheint das AA'BB'-Multipllett 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**.

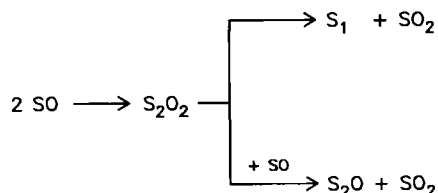
Komplex	FD-MS [a] $m/z$ ( $M^+$ )	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] [b] $\nu(\text{SO})$ $\nu(\text{SS})$ $\nu(\text{PtS})$	$^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$ -Werte) [c]	$^{31}\text{P}$ -NMR [d] $\delta$ -Werte; $J$ [Hz]
<b>2</b>	795	953 — 329	4.4–5.7	18.75; 2518 (PtP) 20.25; 1960 (PtP) 10 (PP)
<b>4</b>	815	882 657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

[a] Bezogen auf  $^{195}\text{Pt}$ . [b] KBr. [c]  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ . [d] Toluol,  $-40^\circ\text{C}$ .

Vergleich zu denen der freien Liganden ( $\delta=2.02$  (m) bzw. 2.29 (s),  $\text{CDCl}_3$ ) schließt die Bildung der Thiaplatinacyclobutane  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtS}(\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2]$  ( $n=0, 1$ ) 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  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten und üblichen Pt-P-Kopplungskonstanten<sup>[9]</sup> aufweisen. Für **5** werden bei  $-40^\circ\text{C}$  keine Hinweise auf eine Hinderung 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  $\text{CH}_2$ -Einheiten die SO-Gruppe in der  $\text{P}_2\text{PtS}$ -Ebene liegen; Triebkraft hierfür könnte die günstigere Orbitalüberlappung im  $\pi$ -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  $\text{S}_2\text{O}_2$ -Komplexes **4** sind vergleichbar mit denen des  $\eta^2\text{-O}_2$ -Komplexes  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2]$  ( $\delta=16.4$ ,  $J_{\text{PtP}}=4059\text{ Hz}^{[10]}$ );  $\text{S}_2\text{O}_2$  ist deshalb in **4** vermutlich wie im Komplexkation  $[(\text{diphos})_2\text{IrS}_2\text{O}_2]^+$ <sup>[6,7]</sup> ( $\text{diphos}=\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ )  $\eta^2$ -koordiniert und – aus sterischen und elektronischen Gründen ( $\pi$ -Donor) – verdreht. Nach mikrowellenspektroskopischen Studien ist freies  $\text{S}_2\text{O}_2$  planar und *cis*-konfiguriert<sup>[11]</sup>.

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<sup>[1–3]</sup> auch  $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ - (**2**),  $\text{S}_2\text{O}_2$ - (**4**),  $\text{S}_2\text{O}$ <sup>[7]</sup> und  $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2$ -Komplexe<sup>[12]</sup> 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) L51.
- [2] a) W. A. Schenk, J. Leibner, 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)  $\text{C}_7\text{H}_4\text{SO}$  von gelb nach orange; es wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, im Vakuum stark eingeeengt 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. Fp = 91°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 verfahren, wobei oranges, luftstabile 4 anfällt. Fp = 171°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.

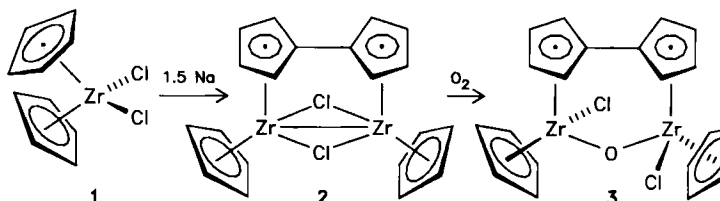
## Neuartige Fulvalen-Komplexe des Zirkoniums – ein einfacher Zugang zur Organozirkonium(III)-Chemie\*\*

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<sup>[1,2]</sup>; verglichen damit führt die entsprechende Zirkonium-Chemie immer noch ein Schattendasein<sup>[1,2,5]</sup>. Während sich in der Chemie des dreiwertigen Titans<sup>[3]</sup> beispielsweise der Klammereffekt des  $\eta^5:\eta^5$ -Fulvalen-Liganden als sehr nützlich erwiesen hat<sup>[4]</sup>, gibt es bisher nur eine einzige Zirkonium-Verbindung, in der das Vorliegen dieses Ligandensystems wenigstens wahrscheinlich gemacht werden konnte<sup>[6]</sup>. Bei Arbeiten zur Entwicklung verallgemeine-

rungsfähiger Syntheserouten zu niedervalenten Organozirkonium-Verbindungen haben wir nun eine einfache Synthese entwickelt, die hohe Ausbeuten der Schlüsselvebindung 2 ergibt. 2 ist das erste unstrittige Beispiel einer zweikernigen  $\text{Zr}^{\text{III}}$ -Verbindung, die einen Fulvalen-Liganden enthält und die zugleich einen Zugang zu anderen zweikernigen, niedervalenten Zirkonium-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<sup>[7]</sup>. Während das Massenspektrum eine



zweikernige Struktur bestätigt, beweisen die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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 Zirkoniumatome 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<sup>[8]</sup>. Abbildung 1 zeigt, daß die beiden Zirkoniumatome in 3 sowohl über

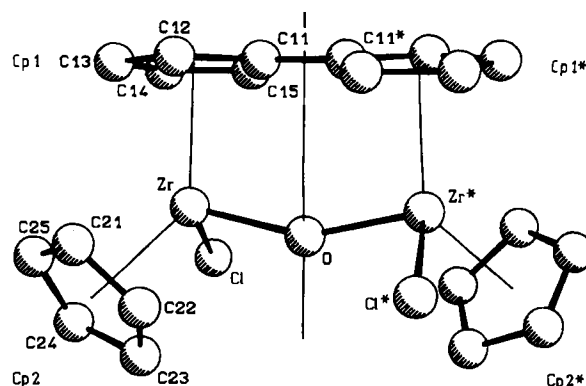
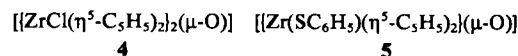


Abb. 1. PLUTO-Zeichnung [9] der Struktur von 3 im Kristall. 3 kristallisiert mit 0.5 mol Toluol, das um ein Symmetriezentrum fehlgeordnet ist. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Zr-Cl 247.1(1), Zr-O 194.3(1), Zr-Cp1 223.0(4), Zr-Cp2 222.7(5); Cl-Zr-O 98.1(1), Zr-O-Zr\* 156.0(1); Cp = Zentrum 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  $\pi$ -gebundener  $\text{C}_3\text{H}_5$ - und ein terminaler Cl-Ligand ein. Dies erinnert an die Struktur der verwandten Komplexe 4<sup>[10]</sup> und 5<sup>[11]</sup>,



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

\* 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.