

[Ru₃(CO)₆(η⁵:η¹-C₅H₄)₃]: durch Insertion von C₅H₄-Einheiten in die Metall-Metall-Bindungen von [Ru₃(CO)₁₂] zum ersten Ru₃C₃-Ring**

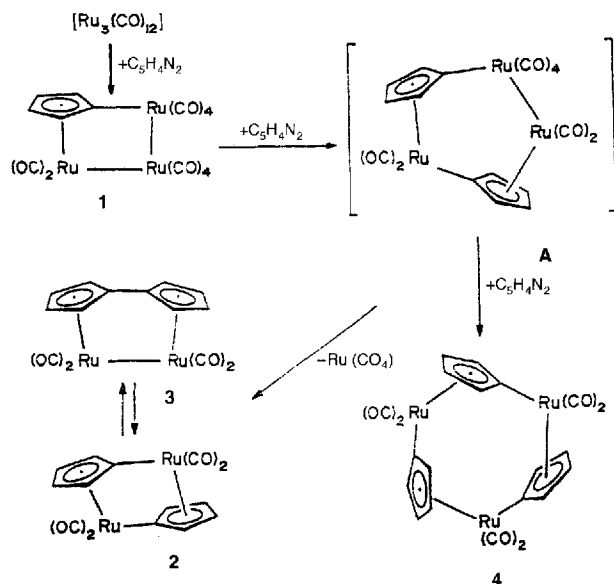
Alejandro J. Arce*, Ysaura De Sanctis, Jorge Manzur und Mario V. Capparelli

Der Cyclopentadienyl-Ligand spielte bei der Entwicklung der Organometallchemie eine Schlüsselrolle^[1], und von vielen Übergangsmetallen sind Cyclopentadienyl-Komplexe, in denen der Ligand π oder σ an ein oder an zwei Metallzentren gebunden ist, bekannt^[2]. Einkernige Cyclopentadienyl-Komplexe von Metallen der Gruppe 8 sind eine gut untersuchte Verbindungsklasse; dagegen sind nur wenige entsprechende mehrkernige Cyclopentadienyl-Komplexe bekannt; kürzlich wurden neue Verbindungstypen synthetisiert^[3].

Die einkernigen Cyclopentadienyl-Komplexe sind von größerem praktischen Wert; eine Vielzahl dieser Verbindungen ist katalytisch aktiv^[4], ihr volles Potential ist jedoch noch nicht ausgeschöpft worden. Cyclopentadienyl(C₅H₅)- und Cyclopentadienyliden(C₅H₄)-Brücken in mehrkernigen Komplexen zogen bisher nur wenig Aufmerksamkeit auf sich^[5]. Mit Diazocyclopentadien (C₅H₄N₂) als Ausgangsverbindung sind Komplexe mit Monohalogencyclopentadienyl- und mehrfach substituierten Cyclopentadienyl-Liganden bequem zugänglich^[6]. Diazocyclopentadien reagiert mit Metall-Metall-Dreifachbindungen, wie beispielsweise die Umsetzung mit [Mo₂(CO)₄-(C₅H₄)₂]^[7] zeigt, unter Eliminierung von CO und N₂ zum entsprechenden Cyclopentadienyliden-Komplex, in diesem Fall zu [Mo₂(CO)₃(η⁵-Cp)₂(μ-η⁵:η¹-C₅H₄)]. In dieser Verbindung ist die Cyclopentadienyliden-Einheit als terminaler σ-Alkyl-Ligand an [(η⁵-Cp)Mo(CO)₂] gebunden, und als aromatisches Elektronensystem η⁵ an [(η⁵-Cp)Mo(CO)], woraus insgesamt ein zwei Metallkomplexfragmente-verbrückender 6-Elektronen-Donor-Ligand resultiert.

Keten H₂C=C=O und [Os₃(CO)₁₀(CH₃CN)₂] reagieren unter Spaltung der C=C-Bindung von Keten zum Komplex [Os₃(CO)₁₁(μ-CH₂)]^[8]. Dieselbe Verbindung kann auch durch Reaktion von [Os₃(CO)₁₁(CH₃CN)] mit Diazomethan erhalten werden^[9]. Wir versuchten, mit Diazocyclopentadien und Trirutheniumclustern C₅H₄-verbrückte Cluster zu synthetisieren, d. h. μ,η¹-Cyclopentadienyliden-Komplexe wie [Ru₃(CO)₁₁(C₅H₄)], die, wie im Fall des Produktes der Reaktion von Diazomethan mit Triosmiumclustern, möglicherweise eine Dimetallacyclopropan-Einheit enthalten würden. Das Resultat waren jedoch Produkte mit einem anderen Bindungstyp.

Wie in Schema 1 dargestellt, reagiert [Ru₃(CO)₁₂] mit C₅H₄N₂ in siedendem THF zu den Komplexen 1, 3 und 4 in 46, 20 bzw. 25% Ausbeute. Die Verbindungen 1 und 4 bilden sich unter gleichzeitiger Eliminierung von N₂ und CO und sind thermisch stabil. Alle Produkte wurden durch ¹H-NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert, und die Strukturen der Verbindungen 1 und 4 wurden röntgenstrukturanalytisch ermittelt^[10].



Schema 1.

Verbindung 3 ist auch aus [Ru₃(CO)₁₂] und Dihydrofulvalen zugänglich^[11] und kann in THF unter Einwirkung von Sonnenlicht durch photolytische Spaltung der Ru-Ru-Bindung in Verbindung 2 umgewandelt werden. Unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen wandelt sich 2, wie bereits beschrieben, thermisch in 3 um. Die Verbindungen 2 und 4 können auch direkt durch Reaktion von 1 und Diazocyclopentadien in siedendem THF erhalten werden, wobei die Umwandlung nach 20 Minuten vollständig ist. Wir nehmen an, daß im Verlauf der Reaktion zuerst A, eine offene Ru₃-Verbindung, gebildet wird (Schema 1), die sich in Gegenwart von Diazocyclopentadien leicht in das neue Cyclotrimer 4 umwandelt. Die Abspaltung einer Ru(CO)₄-Einheit aus der Zwischenverbindung A führt zu 3, das sich zum Cyclodimer 2 umlagert. Dessen ¹H-NMR- und IR-Daten stimmen mit den entsprechenden Literaturwerten überein (siehe Experimentelles)^[11]. Kürzlich beobachteten Vahrenkamp und Heineke bei der Reaktion von Ph₃P=C(CH₃)₄ mit [Ru₃(CO)₁₂] die Insertion einer C₅H₄-Einheit in eine Metall-Metall-Bindung^[12]; bei dieser Umsetzung konnte 1 spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Kristallstrukturanalyse von Verbindung 1^[10a] (Abb. 1) zeigte, daß es sich um einen offenen Ru₃-Cluster mit zwei Metall-Metall-Bindungen handelt, wobei die äußeren Ru-Atome durch einen η⁵:η¹-C₅H₄-Liganden verbunden sind. Dies macht 1 zu einem Cluster mit 50 Valenzelektronen. Das Molekül hat eine Symmetrieebene, die durch die drei Ru-Atome, vier CO-Gruppen und C1 definiert ist. Die Metallatome sind maximal um 0.003 Å aus der Ebene ausgelenkt, während die mittlere Auslenkung aller 12 Atome, die die Ebene definieren, 0.061 Å beträgt^[13]. Diese Festkörperstruktur ist ein Beispiel für ein achirales Molekül, das in einer chiralen Raumgruppe kristallisiert.

Zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse in 4 wurde ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die kristallographische Untersuchung^[10b] (Abb. 2) zeigte, daß diese Verbindung ein neuartiges, durch Insertion von C₅H₄-Einheiten in die Ru-Ru-Bindungen entstandenes, cyclisches Trimer ohne Metall-Metall-Bindungen ist, wobei die Ru(CO)₂-Fragmente durch η⁵:η¹-C₅H₄-Liganden verknüpft sind. Der entstehende Ru₃C₃-Metallacyclus hat eine verdrehte Boot-Konformation, wobei Ru1 und C1c 0.79 bzw. 0.53 Å von der mittleren Ebene durch Ru2, Ru3, C1a und C1b entfernt sind.

[*] Dr. A. J. Arce, M. Sc. Y. De Sanctis, Dr. M. V. Capparelli
Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC
Apartado 21827, Caracas 1020-A (Venezuela)
Telefax: Int. + 2/5011350

Prof. J. Manzur
Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas
Santiago (Chile)

[**] Die Autoren danken der venezolanischen staatlichen Forschungsgemeinschaft (CONICIT) für die Bereitstellung der finanziellen Mittel zum Kauf des Rigaku-AFC7S-Diffraktometers sowie der zusätzlichen Ausrüstung (Projekt PI-092) und der chilenischen staatlichen Forschungsgemeinschaft (CONICYT) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

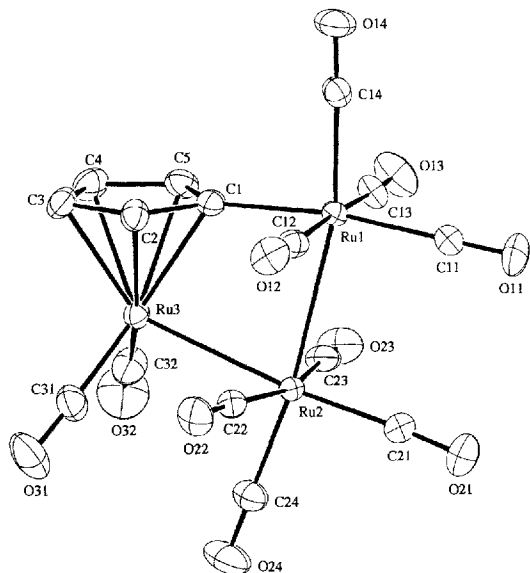


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP-Darstellung; thermische Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ru(1)-Ru(2), 2.9486(6), Ru(2)-Ru(3), 2.8256(7), Ru(1)-C(1), 2.105(6), Ru(3)-C(1), 2.270(6), Ru(3)-C(*n*) (Mittelwert für *n* = 2–5), 2.231(7); C(1)-Ru(1)-Ru(2), 76.4(2), Ru(1)-Ru(2)-Ru(3), 83.56(2), Ru(2)-Ru(3)-C(1), 76.8(2), Ru(1)-C(1)-Ru(3), 123.1(3).

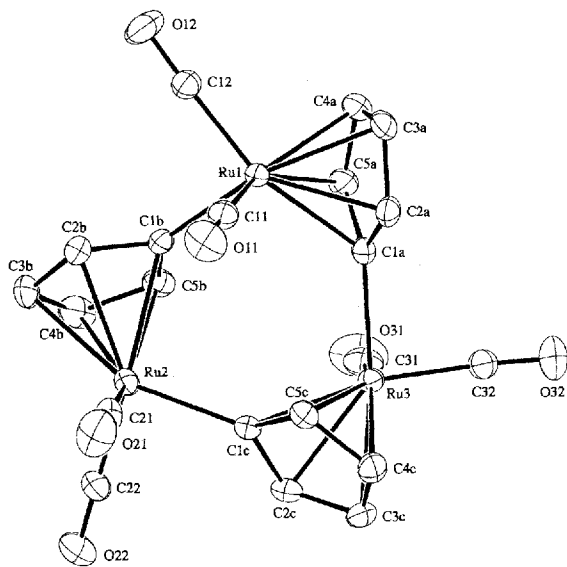


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP-Darstellung; thermische Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ru(1)-C(1b), 2.084(4), Ru(2)-C(1c), 2.104(4), Ru(3)-C(1a), 2.095(5), Ru(1)-C(1a), 2.293(4), Ru(2)-C(1b), 2.308(4), Ru(3)-C(1c), 2.300(4), Ru(1)-C(*na*) (Mittelwert für *n* = 2–5), 2.238(5), Ru(2)-C(*nb*) (Mittelwert für *n* = 2–5), 2.241(5), Ru(3)-C(*nc*) (Mittelwert für *n* = 2–5), 2.247(5); C(1a)-Ru(1)-C(1b), 97.9(2), C(1b)-Ru(2)-C(1c), 96.7(2), C(1c)-Ru(3)-C(1a), 102.0(2), Ru(1)-C(1a)-Ru(3), 129.5(2), Ru(2)-C(1b)-Ru(1), 130.0(2), Ru(2)-C(1c)-Ru(2), 132.1(2).

Die C_5H_4 -Einheit in **1** und **4** ist eher als Metallo-Cyclopentadienyl- denn als ein Cyclopentadienyliden-Ligand zu beschreiben und ist als 6-Elektronen-Donorligand an zwei Metallatome gebunden. In beiden Verbindungen haben die $Ru_2(\eta^5:\eta^1-C_5H_4)$ -Einheiten ähnliche Struktureigenschaften: a) In jedem $Ru(\eta^5-C_5H_4)$ -Fragment ist der Ru-C1-Abstand deutlich größer als die vier anderen Metall-Kohlenstoff-Abstände (**1**: 0.039 Å, **4**: durchschn. 0.058 Å); b) von den beiden Ru-C-Bindungen, die vom jeweiligen C1-Atom ausgehen, ist die Bindung zum η^5 -koordinierten Rutheniumzentrum deutlich länger als die Bindung

zum η^1 -koordinierten Rutheniumzentrum (**1**: 0.165 Å, **4**: durchschn. 0.206 Å). Alle Ru-C(Cp)-Bindungslängen ähneln denen in $[Ru_3(CO)_9(PPh_3)(C_5H_4)]^{[1,2]}$ und **2**^[11]; die durchschnittlichen Werte der vier kürzeren Ru-C(Cp)-Abstände (**1**: 2.231 Å, **4**: 2.242 Å) liegen in der Nähe von 2.236 Å, einem Durchschnittswert aus den Bindungslängen mehrerer Komplexe^[14]. In allen hier beschriebenen Verbindungen ist die Cyclopentadienyl-Brücke $\eta^5:\eta^1$ koordiniert. Auf die Tendenz des Rings, ein aromatisches System zu bilden, scheint es zurückzuführen zu sein, daß in dreikernigen Clustern die $\eta^5:\eta^1$ - gegenüber der Carben-Diolefin-Komplexierung bevorzugt ist.

Der Komplex **4** enthält den ersten Ru_3C_3 -Ring und wird durch einfache Insertion von C_5H_4 -Einheiten in die Metall-Metall-Bindungen von $[Ru_3(CO)_{12}]$ gebildet; weitere neuartige Rutheniumkomplexe mit $\mu-\eta^5:\eta^1-C_5H_4$ -Einheiten als verbrückende Liganden sollten nach dieser Methode ebenfalls zugänglich sein.

Experimentelles

Unter N_2 wurde eine Lösung von $[Ru_3(CO)_{12}]$ (200 mg, 0.32 mmol) in frisch destilliertem Diazocyclopentadien [**15**] (40 µL, 0.5 mmol) in 40 mL wasserfreiem THF 1 h unter Rückfluß erhitzt (N_2 -Atmosphäre). Nach Entfernung des Lösungsmittels ergab die dünnstschichtchromatographische Auftrennung des orangeroten Rückstandes (Trägermaterial SiO_2 ; Elutionsmittel: Pentan/Dichlormethan 4:1) drei Produkte: **1** als hellgelbe Kristalle (aus Hexan, Ausbeute 46%); **2** als hellgelben Feststoff in 20 % Ausbeute und **4** als farblose Kristalle (aus Cyclohexan, Ausbeute 25%). Wird eine Lösung von **3** in THF 4 h dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wandelt sich **3** vollständig in **2** um (IR-Kontrolle).

1: IR (C_6H_{12}): $\tilde{\nu} [cm^{-1}]$ = 2113 w, 2066 s, 2047 w, 2031 vs, 2001 s, 1987 sh, 1949 w (alle $\nu(CO)$); 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 296 K, *J* in Hz): δ = 5.29 (dd, 2H, *J* = 1.8, 1.8), 4.39 (dd, 2H, *J* = 1.8, 1.8). – **2**: IR (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu} [cm^{-1}]$ = 2012 vs, 1960 vs (alle $\nu(CO)$); 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 296 K, *J* in Hz): δ = 5.39 (dd, 4H, *J* = 2.0, 2.0), 4.68 (dd, 4H, *J* = 2.0, 2.0). – **3**: IR (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu} [cm^{-1}]$ = 2019 vs, 1952 vs (alle $\nu(CO)$); 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 296 K, *J* in Hz): δ = 5.69 (dd, 4H, *J* = 1.9, 1.9), 3.95 (dd, 4H, *J* = 1.9, 1.9). – **4**: (C_6H_{12}) $\tilde{\nu} [cm^{-1}]$ = 2017 vs, 1970 vs (alle $\nu(CO)$); 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 296 K, *J* in Hz): δ = 5.29 (dd, 6H, *J* = 2.1, 2.1), 4.95 (dd, 6H, *J* = 2.1, 2.1).

Eingegangen am 3. Juni 1994 [Z 6989]

- [1] a) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 3–7 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982; b) *Adv. Organomet. Chem.* **1964**, 1; *ibid.* **1989**, 29.
- [2] C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 33, 291.
- [3] J. L. Kersten, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, C. P. Casey, R. A. Wiedenhoefer, C. E. C. A. Hop, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1341; b) J. J. Schneider, *ibid.* **1992**, 104, 1422 bzw. **1992**, 31, 1392.
- [4] I. E. Ninfant'ev, M. V. Borzov, A. V. Churakov, S. G. Mkoyan, L. O. Atovmyan, *Organometallics* **1992**, 11, 3942.
- [5] N. J. Coville, K. E. du Plooy, W. Pickl, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 116, 1.
- [6] W. A. Herrmann, M. Huber, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3124.
- [7] W. A. Herrmann, G. Kriechbaum, C. Bauer, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 815.
- [8] A. J. Arce, A. J. Deeming, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 364.
- [9] a) J. R. Shapley, A. C. Sievert, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6975; b) B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. Rathby, J. Sankey, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 231, C65.
- [10] a) Kristallstrukturanalyse von **1**: $C_{15}H_{10}O_6Ru_3$, *M* = 647.40, orthorhombisch, $P2_12_1$ (Nr. 19), a = 13.368(2), b = 17.531(2), c = 7.867(2) Å, V = 1843.6(6) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ver.}}$ = 2.33 g cm⁻³, $\mu(MoK_\alpha)$ = 24.8 cm⁻¹, $F(000)$ = 1224. Rigaku-AFC7S-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator (λ = 0.71069 Å). Strukturlösung durch Direkte Methoden [16]. Verfeinerung mit Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren; $w = \sigma(F)^{-2}$ [17], Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome in berechneten Positionen (C-H 0.96 Å, B_{iso} verfeinert). Korrekturen für Lorentz-Polarisation, Absorption [18] und Extinktion (isotrop). Letzter Zyklus 2188 unabhängige Daten [$I > 3\sigma(I)$], 258 Parameter, R = 0.0237, R_w = 0.0313, S = 1.445, max. shift/e.s.d. = 0.001, Restelektronendichte = -0.74/0.49 e Å⁻³. b) Kristallstrukturanalyse von **4**: $C_{21}H_{12}O_6Ru_3$, *M* = 663.53, monoklin, $C2/c$ (Nr. 15), a = 17.759(2), b = 8.769(3), c = 27.588(2) Å, V = 4085(1) Å³, Z = 8, $\rho_{\text{ver.}}$ = 2.16 g cm⁻³, $\mu(MoK_\alpha)$ = 22.3 cm⁻¹, $F(000)$ = 2544. Rigaku-AFC7S-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator (λ = 0.71069 Å). Lösung durch Direkte Methoden [19]. Verfeinerung mit Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren, $w = \sigma(F)^{-2}$ [17], Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome in berech-

neten Positionen (C-H 0.96 Å, B_{iso} verfeinert). Korrekturen für Lorentz-Polarisation, Absorption [20] und Extinktion (isotrop). Letzter *Cycus* 4015 unabhängige Daten [$I > 3 \sigma(I)$], 283 Parameter, $R = 0.0282$, $R_w = 0.0329$, $S = 2.816$, max. shift/e.s.d. = 0.001, Restelektronendichte = $-0.74/0.61 \text{ e Å}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [11] K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1676.
 [12] D. Heineke, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1048.
 [13] Für die acht Paare der Nichtwasserstoffatome außerhalb der Ebene beträgt die mittlere Abweichung ihrer Mittelpunkte $-\sum |d - d'|/2n = 0.044 \text{ Å}$ ($n = 8$).
 [14] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1.
 [15] W. von E. Doering, C. H. DePuy, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5955.
 [16] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *45*, 467.
 [17] *teXsan, Single Crystal Structure Analysis Software, Version 1.6*, Molecular Structure, The Woodlands, TX, USA, **1993**.
 [18] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 351.
 [19] H. F. Fan, *SAPI-91. Structure Analysis Programs with Intelligent Control*, Rigaku, Tokyo, Japan, **1991**.
 [20] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158.

Tetraaza[14]annulenzirconium(IV)-Komplexe mit Butadien-Liganden und ihre Verwandtschaft mit Bis(cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Komplexen**

Luca Giannini, Euro Solari, Carlo Floriani*,
 Angiola Chiesi-Villa und Corrado Rizzoli

In den letzten Jahren avancierten Zirconocene mit Dien-Liganden zu einigen der vielseitigsten metallorganischen Synthesebau- steine. Diese Entwicklung geht auf die Pionierarbeiten von Erker et al. und Nakamura et al.^[1] zurück. Die Verwendung eines Metallkomplexfragments mit anderen sterischen und elektronischen Eigenschaften als Zirconocen wäre ein klarer Fortschritt auf diesem Gebiet. Vor einigen Jahren schlugen wir die Verwendung von Tetramethyltetraazadibenzo[14]annulenzirconium(IV) [tmtaaM] (Metall = Ti, Zr, Hf, Nb) als $[\text{Cp}_2\text{M}]$ -Äquivalent^[2,3] vor, das sich von $[\text{Cp}_2\text{M}]$ in einigen Punkten signifikant unterscheidet: a) In der Zahl und Anordnung freier Koordinationsstellen, b) der Größe des von den Liganden gebildeten Hohlraums und daher der Reaktivität des Metallzentrums gegenüber eintretendem Substrat, c) der Lewis-Acidität am Metallzentrum und am Liganden.

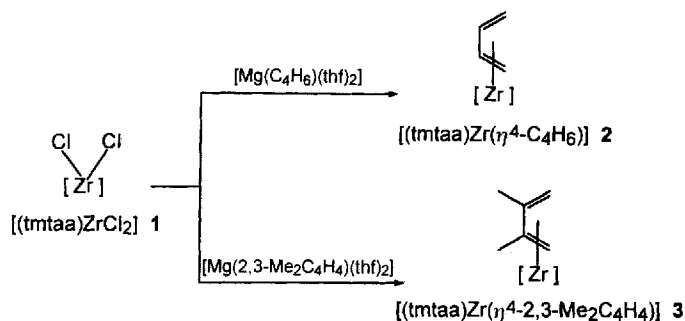
Wir berichten hier über eine neuartige Klasse von Butadien-zirconium-Komplexen. Zu deren Synthese setzten wir Ausgangsmaterialien ein, die wir vor kurzem detailliert beschrieben haben^[2e]. *cis*-(tmtaa)ZrCl₂ **1**^[2e] wurde mit $[\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{thf})_2]$ oder $[\text{Mg}(2,3\text{-Me}_2\text{C}_4\text{H}_4)(\text{thf})_2]$ zu den entsprechenden Butadien-Komplexen **2** bzw. **3** umgesetzt (Schema 1)^[4].

Die beiden Komplexe **2** und **3** wurden isoliert und charakterisiert; **2** auch durch Kristallstrukturanalyse^[5]: In der asym-

[*] Prof. Dr. C. Floriani, L. Giannini, Dr. E. Solari
 Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne
 BCH 3307, CH-1015 Lausanne (Schweiz)
 Telefax: Int. +21/692-3905

Prof. Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Rizzoli
 Dipartimento di Chimica, Università di Parma

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Stipendium Nr. 20-33420-92) und von der Ciba-Geigy SA (Basel) gefördert.



Schema 1.

metrischen Einheit befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle (A und B) von **2** und vier unabhängige Lösungsmittelmoleküle (Toluol). In Abbildung 1 ist Molekül A in

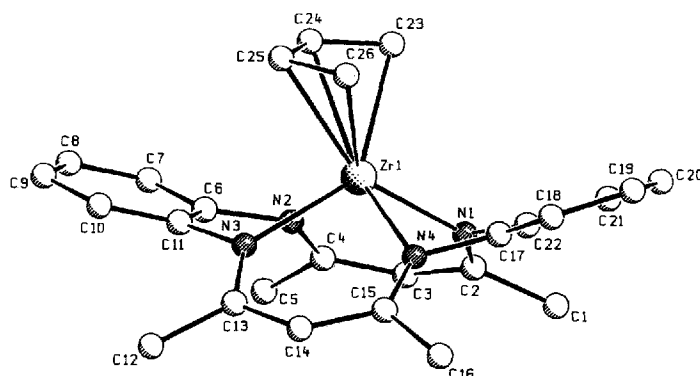


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (Schakal-Darstellung; gezeigt ist eines der unabhängigen Moleküle A; Werte in eckigen Klammern gehören zu Molekül B). Bindungslängen [Å]: Zr1-N1 2.187(6) [2.185(5)], Zr1-N2 2.252(7) [2.252(6)], Zr1-N3 2.250(6) [2.248(5)], Zr1-N4 2.180(6) [2.214(6)], Zr1-C23 2.387(8) [2.407(10)], Zr1-C24 2.428(7) [2.440(11)], Zr1-C25 2.434(8) [2.433(9)], Zr1-C26 2.399(9) [2.396(9)], C23-C24 1.366(12) [1.394(12)], C24-C25 1.436(13) [1.397(12)], C25-C26 1.431(16) [1.418(11)]. Bindungswinkel [°]: C25-Zr1-C26 34.4(3) [34.1(3)], C24-Zr1-C25 34.4(3) [33.3(3)], C23-Zr1-C24 32.9(3) [33.4(3)], N2-Zr1-N3 71.2(2) [71.4(2)], N3-Zr1-N4 80.8(2) [81.9(2)], N1-Zr1-N2 81.9(2) [81.8(2)], N1-Zr1-N4 74.6 [74.1(2)].

Schakal-Darstellung gezeigt. Die [(tmtaa)Zr]-Einheit hat die übliche sattelförmige Konformation, die Strukturparameter (Werte in eckigen Klammern: Molekül B) ähneln denen von **1**^[2]. Das Zirconiumatom ist um 1.046(1) [1.040(1)] Å aus der N₄-Ebene heraus versetzt. Die Ebene der Butadien-Kohlenstoffatome liegt fast parallel zur N₄-Ebene; der Diederwinkel beträgt 4.4(4)° [5.7(3)°]. Die η⁴-Koordinationsweise wird bestätigt durch die Zr-C-Bindungslängen, die alle in einem sehr engen Bereich liegen (Abb. 1). Die Abstände sind jedoch länger als die für Zr-C-σ-Bindungen üblichen^[6]. Die drei für beide Moleküle A und B gemittelten C-C-Bindungslängen innerhalb des Butadien-Liganden sind unter Berücksichtigung der ziemlich großen Standardabweichungen nahezu identisch. Damit kann die Koordinationsweise des Butadien-Liganden in **2** als π²,η⁴ beschrieben werden. Die strukturellen und spektroskopischen Charakteristika der [(C₄H₆)Zr]-Einheit in **2** sollten in Lösung und im Festkörper mit denen von [Cp₂Zr]-Derivaten^[1] verglichen werden. Wir halten fest: a) Die *cis*-Form ist das einzige detektierbare Konformer im Festkörper, sowohl nach Isolierung der Verbindung bei Raumtemperatur als auch bei -25°C ; b) wir konnten keinerlei *cis-trans*-Isomerisierung weder bei **2** noch bei **3** bei Erhitzen oder Photolyse beobachten; c) die Zu-