

neten Positionen (C-H 0.96 Å, B_{iso} verfeinert). Korrekturen für Lorentz-Polarisation, Absorption [20] und Extinktion (isotrop). Letzter Cyclus 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.

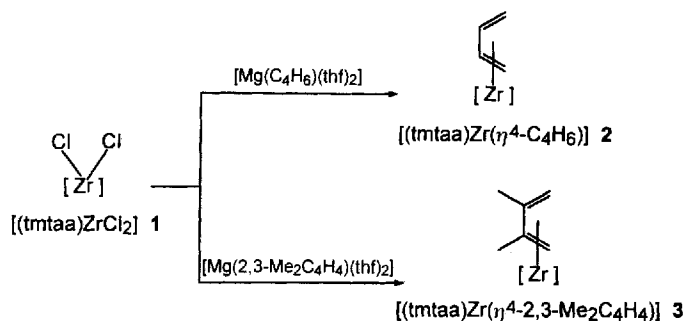
Wir berichten hier über eine neuartige Klasse von Butadien-zirconium-Komplexen. Zu deren Synthese setzten wir Ausgangsmaterialien ein, die wir vor kurzem detailliert beschrieben haben^[2e]. *cis*-(tmtaa)ZrCl₂ **1**^[2e] wurde mit $[\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{thf})_2]$ oder $[\text{Mg}(2,3\text{-Me}_2\text{C}_4\text{H}_4)(\text{thf})_2]$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

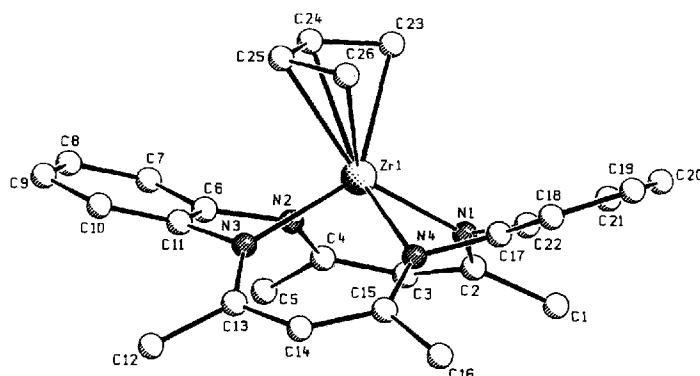
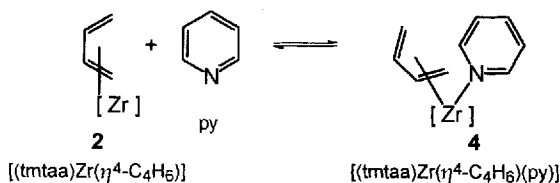


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (Schakal-Darstellung; gezeigt ist eines der unabhängigen Moleküle A; Werte in eckigen Klammern gehören zu Molekül B). Bindungslängen [Å]: Zr1-N1 2.187(6) [2.185(5)], Zr1-N2 2.252(7) [2.252(6)], Zr1-N3 2.250(6) [2.248(5)], Zr1-N4 2.180(6) [2.214(6)], Zr1-C23 2.387(8) [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-Koordination des Butadiens 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-

ordnung der ^1H -NMR-Signale von **3** ist trivial; für **2** dagegen mußte eine Computersimulation angefertigt werden, es ergab sich Übereinstimmung mit einem Butadien-Liganden mit *cis*-Konformation^[7]; d) das Aufspaltungsmuster der Butadien-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum von **2** ist temperaturunabhängig, die chemischen Verschiebungen dagegen hängen von der Temperatur ab. Die zuvor erwähnten Daten betonen den Unterschied zwischen den Butadienmetallkomplexen **2** und **3** (π^2, η^4) und den Metallacyclopentenkomplexen (σ^2, π, η^4) der $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ -Reihe^[1]. Der Butadien-Ligand kann in einer Vielzahl von Koordinationsweisen – von π^2, η^4 bis σ^2, π, η^4 – an das Zirconiumzentrum gebunden sein; dies gilt für Komplexe mit einer Reihe von Liganden, die sich von der Bis(cyclopentadienyl)-Einheit unterscheiden^[8].

Solch ein Hauptunterschied sollte sich in der Reaktivität widerspiegeln und ist hauptsächlich von der Zahl und Geometrie der Grenzorbitale am $[(\text{tmtaa})\text{Zr}]$ -Fragment^[9] abhängig. Diese differieren von den Grenzorbitalen des $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ -Fragments, wie die reversible Bindung von Pyridin durch **2**, die zum Komplex **4** führt (Schema 2), deutlich zeigt^[10].



Schema 2.

Komplex **4**^[11] (Abb. 2) kann als Feststoff mit einem weiteren Lösungsmittelmolekül (Pyridin) isoliert werden. Die Anwesenheit von Pyridin wirkt sich nicht drastisch auf die Strukturparameter der $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Zr}$ -Einheit aus. Der Pyridin-Ligand verursacht aber eine andere Orientierung der Butadien-Einheit: Im Vergleich zu Komplex **2** ist diese gegenüber der zentralen N_4 -Einheit um 90° gedreht. Dies kann am besten anhand der Diederwinkel gezeigt werden, den die C24-C25-Bindung mit den $\text{N}\cdots\text{N}$ -Verbindungslinien bildet (C24-C25 \angle N2 \cdots N3, $91.1(3)^\circ$ in Komplex **4** gegenüber $1.1(5)^\circ$ [0.3(5)°] in Komplex **2**, und C24-C25 \angle N1 \cdots N4, $90.6(3)^\circ$ in Komplex **4** gegenüber

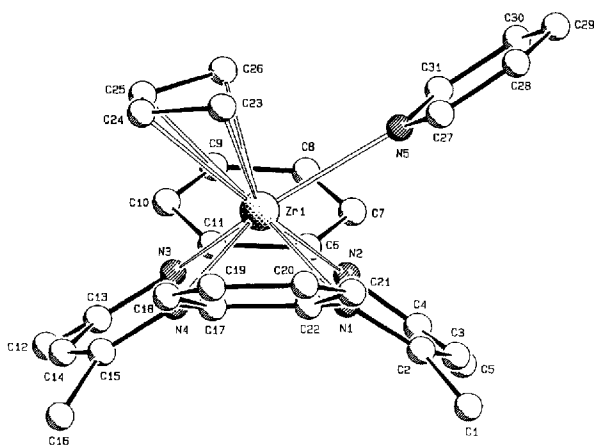


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall (Schakal-Darstellung). Bindungslängen [Å]: Zr1-N1 2.286(3), Zr1-N2 2.301(3), Zr1-N3 2.254(3), Zr1-N4 2.270(3), Zr1-N5 2.435(3), Zr1-C23 2.383(4), Zr1-C24 2.476(4), Zr1-C25 2.491(4), Zr1-C26 2.414(3), C23-C24 1.444(5), C24-C25 1.391(6), C25-C26 1.422(5). Bindungswinkel [°]: C25-Zr1-C26 $33.6(1)$, C24-Zr1-C25 $32.5(1)$, C23-Zr1-C24 $34.5(1)$, N2-Zr1-N3 $69.52(1)$, N3-Zr1-N4 $79.2(1)$, N1-Zr1-N2 $78.8(1)$, N1-Zr1-N4 $68.7(1)$.

$1.9(5)^\circ$ [1.3(6)°] in Komplex **2**). Die η^4 -Koordination des Butadien-Liganden wird durch das koordinierte Pyridinmolekül schwach beeinflusst. Die Zr-C24- und Zr-C25-Bindungslängen sind, verursacht durch eine kleine Verschiebung des Butadien-Liganden, die dem Pyridin-Liganden ermöglicht, sich dem Zirconium-Zentrum zu nähern, signifikant länger. Andere kleine, aber signifikante Unterschiede sind: a) Der Betrag, um den das Zr-Zentrum aus der Ebene der zentralen N_4 -Einheit heraus verschoben ist [1.191(1) Å], und b) die Neigung des Butadien-Liganden bezüglich der N_4 -Ebene [Diederwinkel $11.2(2)^\circ$]. Die drei C-C-Bindungslängen innerhalb des Butadien-Liganden reichen von 1.391(6) Å bis 1.444(5) Å. Solch kleine Schwankungen sind ebenfalls ein deutlicher Hinweis auf eine η^4 -Koordination des Butadien-Liganden, wie in Komplex **2**. Die in Schema 2 gezeigte Reaktion kann als ein Modell für die Annäherung eines reaktiven Substrats an das Metallzentrum betrachtet werden. Das Substrat tritt dabei dicht beim Butadien-Liganden in die Koordinationssphäre ein.

Experimentelles

2: **1** (11.80 g, 18.2 mmol) und $[\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{thf})_2]$ (4.78 g, 21.5 mmol) wurden in Hexan (350 mL) bei -35°C suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde unter Erwärmen auf Raumtemperatur 12 h gerührt. Flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum entfernt; der orangefarbene pulverförmige Rückstand wurde mit Toluol (450 mL) und Hexan (200 mL) versetzt und die Mischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildet sich eine Suspension eines dunklen mikrokristallinen Feststoffes und ein sehr feiner Feststoff in der dunkelbraunen überstehenden Lösung. Die Mischung wurde zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Die resultierende braune Lösung wurde 4 d auf -20°C gekühlt, wobei sich dunkelrote, prismatische Kristalle von **2** bildeten, die bei -20°C isoliert wurden. Das Produkt wurde mit Hexan (2×50 mL) bei Raumtemperatur gewaschen und liefert lösungsmittelfreies **2** als braunes mikrokristallines Pulver (4.62 g, 52%). Analyse berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Zr}$: C 64.03, H 5.79, N 11.49; gefunden: C 64.28, H 6.00, N 11.44. ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C): $\delta = 7.19\text{--}7.10$ (m, 8 H; Ph), 5.31 (s, 2 H; CH), 5.17 (m, 2 H; H 5,6), 2.60 (m, 2 H; H 3,4), 2.26 (s, 12 H; CH_3), 0.94 (m, 2 H; H 1,2); ^1H -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 7.00\text{--}6.89$ (m, 8 H; Ph), 5.14 (s, 2 H; CH), 5.10 (m, 2 H; H 5,6), 2.54 (m, 2 H; H 3,4), 2.05 (s, 12 H; CH_3), 0.91 (m, 2 H; H 1,2); ^1H -NMR ($[\text{D}_5]\text{Pyridin}$): $\delta = 7.30\text{--}7.03$ (m, 8 H; Ph), 5.56 (m, 2 H; H 5,6), 5.04 (bs, 2 H; CH), 2.23 (s, 12 H; CH_3), 1.20 (m, 2 H; H 1,2), 1.05 (m, 2 H; H 3,4); ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 7.47\text{--}7.25$ (m, 8 H; Ph), 5.50 (s, 2 H; CH), 4.56 (m, 2 H; H 5,6), 2.53 (s, 12 H; CH_3), 1.78 (m, 2 H; H 3,4), 0.21 (m, 2 H; H 1,2).

3: Dieser Komplex wurde analog der für **2** beschriebenen Synthese hergestellt (61% Ausbeute). Analyse berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Zr}$: C 65.20, H 6.25, N 10.86; gefunden: C 65.01, H 6.52, N 11.00. ^1H -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 7.09\text{--}6.86$ (m, 8 H; Ph), 5.13 (s, 2 H; CH), 2.20 (d, 2 H; H 3,4), 2.06 (s, 12 H; CH_3), 1.51 (s, 6 H; CH_3 -Butadien), 0.77 (bd, 2 H; H 1,2); ^1H -NMR ($[\text{D}_5]\text{Pyridin}$, 25°C): $\delta = 7.34\text{--}7.10$ (m, 8 H; Ph), 4.95 (bs, 2 H; CH), 2.21 (s, 12 H; CH_3), 1.99 (s, 6 H; CH_3 -Butadien), 1.14 (d, 2 H), 0.98 (d, 2 H).

4: **2** (1.32 g, 2.7 mmol) wurde nahezu vollständig in Pyridin (200 mL) gelöst, die dunkle Lösung filtriert und Hexan (550 mL) zugefügt. Nach 24 h Kühlen der resultierenden Lösung auf 8°C erhielt man große Kristalle von **4** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), die isoliert und kurz im Vakuum getrocknet wurden (1.13 g, 1.75 mmol, 64.8% Ausbeute). Analyse berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{Zr}$: C 66.94, H 5.93, N 13.01; gefunden: C 66.91, H 5.91, N 12.95. ^1H -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 8.52$ (m, 4 H; Pyridin), 7.00–6.87 (m, 10 H; Ph + Py), 6.63 (m, 4 H; Py), 5.17 (m, 2 H; H 5,6), 5.11 (s, 2 H; CH), 2.38 (m, 2 H; H 3,4), 2.05 (s, 12 H; CH_3), 0.95 (m, 2 H; H 1,2). Das Spektrum ähnelt dem von reinem **2** in C_6D_6 ; nur die Signale der Protonen des Butadien-Liganden und der CH-Gruppen des tmtaa-Liganden zeigen eine Verschiebung in Richtung der in $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ beobachteten Werte. Durch Lösen von Komplex **4** in THF und anschließendem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum konnte, nach dreimaliger Wiederholung dieses Vorgangs, Komplex **2** pyridinfrei erhalten werden.

Eingegangen am 26. Mai 1994 [Z 6971]

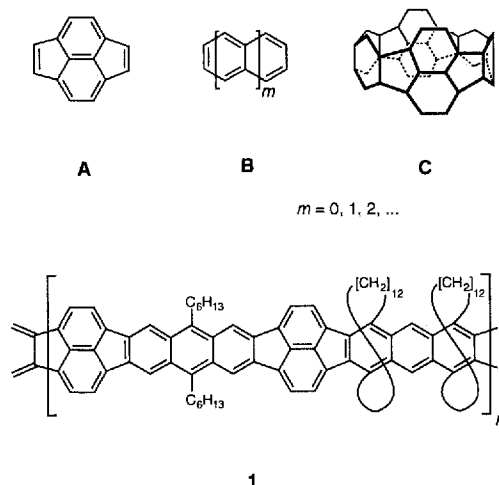
- [1] G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 1–39, zit. Lit.; H. Yasuda, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 120–126, zit. Lit.; H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* **1982**, *1*, 388–396; G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.-D. Reinhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7649–7650; G. Erker, K. Engel, U. Korek, P. Gzisch, H. Berke, P. Caubère, R. Vanderesse, *Organometallics* **1985**, *4*, 1531–1536; G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Rufinska, *ibid.* **1986**, *5*, 402–404; G. Erker, R. Lecht, J. L. Petersen, H. Bönnemann, *ibid.* **1987**, *6*, 1962–1967; M. Akita, K. Matsuoka, K. Asami, H. Yasuda, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *327*, 193–209; H. B. Bürgi, K. C. Dubler-Steuere, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4953–4957; G. Erker, R. Aul, *Organometallics* **1988**, *7*, 2070–2072; G. Erker, F. Sosna, R. Zwettler, C. Krüger, *ibid.*

Synthese eines vollständig ungesättigten „molekularen Brettes“**

Matthias Löffler, Arnulf-Dieter Schlüter*, Katrin Geßler, Wolfram Saenger, Jean-Marc Toussaint und Jean-Luc Brédas

Professor Henry Hall, Jr., zum 70. Geburtstag gewidmet

Wir beschäftigen uns mit der Synthese strukturperfekter, vollständig ungesättigter doppelsträngiger Polymere^[1]. Diese sind potentiell interessant für Anwendungen auf Gebieten wie elektrisch leitende Polymere, nichtlineare Optik, Elektrolumineszenz oder Photovoltaik^[2–5]. Polymere dieser Art sollten eine planare, brettartige Struktur aufweisen, was unausweichlich zu Unlöslichkeit führt. Für die Synthese unlöslicher, aber dennoch strukturperfekter Polymere hat sich das Vorläuferkonzept als erfolgreich erwiesen, bei dem im ersten Schritt ein charakterisierbares und gut zu verarbeitendes Polymer hergestellt wird, das dann im zweiten Schritt in das gewünschte Polymer umgewandelt wird. Hier berichten wir über die Synthese eines doppelsträngigen Diels-Alder (DA)-Polymers und dessen polymeranaloger Umwandlung in das ungesättigte all-Kohlenstoff-Polymer **1** (Schema 1). Das Rückgrat von **1** besteht aus einer



Schema 1. Fulleren-Substrukturen **A**, **B** und **C** sowie die Struktur des vollständig ungesättigten, doppelsträngigen Polymers **1**.

regelmäßigen Abfolge typischer Substrukturen der Fullerenene, wie dem Pyracenyl **A** und dem Oligoacene **B** ($m = 2$). Polymer **1**

[*] Prof. Dr. A.-D. Schlüter, M. Löffler
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-3357
K. Geßler, Prof. Dr. W. Saenger
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin
Dr. J.-M. Toussaint, Prof. Dr. J.-L. Brédas
Université de Mons-Hainaut
Service de Chimie des Matériaux Nouveaux, Mons (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Unser Dank gilt W. Lamer für die GPC-Messungen, O. Klein und G. Buntkowski für die Aufnahme von ¹³C-CPMAS-NMR-Spektren und C. Bartel für die Hilfe bei einigen Experimenten. Die Arbeit in Mons wurde teilweise unterstützt durch das belgische „Pole d'Attraction Interuniversitaire en Chimie Supramoléculaire et Catalyse“ und das belgische „Programme d'Impulsion en Technologie de l'Information“ (contrat IT/SC/22), FNRS-FRFC, einer IBM Academic Joint Study, und der Commission of European Community durch das ESPRIT Basic Research Action TOPFIT Project 7282.

- 1989, 8, 450–454; H. Yasuda, T. Okamoto, Y. Matsuo, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *ibid.* 1989, 8, 1139–1152; G. Erker, S. Friedrich, N. Ralf, *Chem. Ber.* 1990, 123, 821–827; G. Erker, M. Babil, *ibid.* 1990, 123, 1327–1329; D. R. Swanson, E. Negishi, *Organometallics* 1991, 10, 825–826; R. Beckhaus, D. Wilbrandt, S. Flatau, H. Böhrer, *J. Organomet. Chem.* 1992, 423, 211–222; G. Erker, R. Pfaff, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* 1993, 12, 3559–3568; G. Erker, R. Noe, C. Krüger, S. Werner, *ibid.* 1992, 11, 4174–4177; G. Erker, R. Pfaff, *ibid.* 1993, 12, 1921–1926.
- [2] a) S. Ciurli, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1401–1403; b) C. Floriani, S. Ciurli, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Angew. Chem.* 1987, 99, 86–88; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 70–72; c) C. Floriani, M. Mazzanti, S. Ciurli, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 1361–1365; d) E. Solari, S. De Angelis, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 96–101; e) S. De Angelis, E. Solari, E. Gallo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *ibid.* 1992, 31, 2520–2527; f) R. Uhrhammer, D. G. Black, T. G. Gardner, J. D. Olsen, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8493–8494; g) C. H. Yang, J. A. Ladd, V. L. Goedken, *J. Coord. Chem.* 1988, 18, 317–323, zit. Lit.
- [3] Für Systeme, die mit $[\text{Cp}_2\text{M}]^+$ oder $[\text{M}(\text{tmata})]$ -Fragmenten verwandt sind, siehe a) C. Floriani, E. Solari, F. Corazza, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Angew. Chem.* 1989, 101, 91–93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 64–66; b) C. Floriani, *Polyhedron* 1989, 8, 1717–1722; c) F. Corazza, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 1335–1344; d) J. M. Rosset, C. Floriani, M. Mazzanti, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 3991–3996; e) E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, 367–373; f) H. Brand, J. Arnold, *Organometallics* 1993, 12, 3655–3665.
- [4] S. S. Wreford, J. F. Whitney, *Inorg. Chem.* 1981, 20, 3918–3924.
- [5] Kristallstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Zr} \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$, $M = 672.0$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 16.319(3)$, $b = 18.426(5)$, $c = 12.084(3)$ Å, $\alpha = 104.93(2)^\circ$, $\beta = 95.17(2)^\circ$, $\gamma = 77.06(2)^\circ$, $V = 3419.7(15)$ Å³, $Z = 4$, $\delta_{\text{ver.}} 1.305 \text{ cm}^{-3}$, $F(000) = 1408$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, ($\lambda = 0.71069$ Å), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.47 \text{ cm}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.16 \times 0.18 \times 0.25$ mm. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und für alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Eines der vier unabhängigen Lösungsmittelmoleküle (Toluol, C61–C66) wurde statistisch verteilt über zwei Positionen (A und B) mit Besetzungsfaktoren von 0.5 isotrop verfeinert, wobei die Ringe als starre Gruppen festgehalten werden. Die Wasserstoffatome wurden durch eine Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und als fixierter Beitrag in die letzte Verfeinerung miteinbezogen ($U_{\text{iso}} = 0.05$ und 0.10 Å² für die des Komplexes bzw. der drei Toluolmoleküle). Die Lagen der an die Methylkohlenstoffatome C37, C47 und C57 gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die Wasserstoffatome des fehlgeordneten Toluolmoleküls (C61–C67) wurden nicht berücksichtigt. Für 6073 unabhängige beobachtete Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$, die auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer bei $T = 123 \text{ K}$ ($5 < 2\theta < 50^\circ$) gemessen und auf Absorption korrigiert wurden, betrug der endgültige R -Wert 0.056 (Einheitsgewichte). Alle Berechnungen wurden mit SHELX-76 auf einem IBM AT PC, der mit einem Transputer INMOS T800 ausgerüstet ist, durchgeführt [12].
- [6] D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*, Horwood, Chichester, 1986.
- [7] ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-ARX-400-NMR-Spektrometer aufgenommen und mit dem PC Software Paket PERCH (PEak reseaRCH) analysiert.
- [8] J. Blenkins, B. Hessen, F. van Bolhuis, A. J. Wagner, J. H. Teuben, *Organometallics* 1987, 6, 459–469; M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *ibid.* 1989, 8, 1723–1732; B. Hessen, J. Blenkins, J. H. Teuben, G. Helgenson, S. Jagner, *ibid.* 1989, 8, 2809–2812; P. J. Vance, T. J. Prins, B. E. Hauger, M. E. Silver, M. E. Wemple, L. M. Pederson, D. A. Kort, M. R. Kannisto, S. J. Geerlings, R. S. Kelly, J. J. McCandless, J. C. Huffman, D. G. Peters, *ibid.* 1991, 10, 917–924; G. M. Diamond, M. H. Green, N. M. Walker, J. A. K. Howard, S. A. Mason, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, 2641–2646.
- [9] T. R. Ward, C. Floriani, unveröffentlicht.
- [10] Die reversible Bindung von CO an $[\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{dmpe})]$ ist bekannt: R. P. Beaty, S. Datta, S. S. Wreford, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 3139.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **4**: $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{Zr} \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{N}$, $M = 646.0$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 13.922(6)$, $b = 12.145(5)$, $c = 18.275(8)$ Å, $\beta = 96.05(4)^\circ$, $V = 3073(2)$ Å³, $Z = 4$, $\delta_{\text{ver.}} 1.396 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1344$, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, ($\lambda = 1.54178$ Å), $\mu(\text{CuK}\alpha) = 32.23 \text{ cm}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.11 \times 0.21 \times 0.28$ mm. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und für alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mit einer Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und als fixierter Beitrag in die letzte Verfeinerung miteinbezogen ($U_{\text{iso}} = 0.04$ und 0.06 Å² für die des Komplexes bzw. die des Pyridinlösungsmittelmoleküls). 5090 unabhängige beobachtete Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$ wurden auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer bei $T = 123$ ($6 < 2\theta < 140^\circ$) gemessen und auf Absorption korrigiert, der vorläufige R -Wert betrug 0.055 ($R_w = 0.070$). Alle Berechnungen wurden mit SHELX-76 auf einem IBM AT PC, ausgerüstet mit einem Transputer INMOS T800, ausgeführt^[12]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.