

Reaktionsverhalten und Struktur von (*s-cis*-1,3-Dien)-zirconocen-Komplexen

Gerhard Erker*^a, Klaus Engel^a, Carl Krüger*^b und An-Pei Chiang**^b

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum^a,
Postfach 102 148, D-4630 Bochum 1, und
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/Ruhr

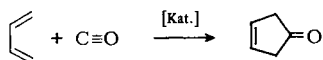
Eingegangen am 11. Januar 1982

Bei (*s-cis*- η^4 -Dien)zirconocen-Komplexen **1** zeigen die Geschwindigkeiten der thermischen Auto-merisierung wie auch der Reaktion mit Kohlenmonoxid eine ähnliche und ausgeprägte Abhängigkeit von den Substituenten am Dienliganden. An Hand der Röntgenstrukturanalysen der Komplexe mit 2,3-Dimethyl- (**1d**) und 2,3-Diphenylbutadien (**1f**) wird dieser Substituenteneinfluß mit dem unterschiedlichen σ -Bindungscharakter dieser Liganden erklärt. Die Hydrolyse der Carbonylierungsprodukte von **1** liefert Cyclopentenone.

Reactivity and Structure of (*s-cis*-1,3-Diene)zirconocene Complexes

For (*s-cis*- η^4 -diene)zirconocene complexes **1** the rates of thermal automerization as well as the reaction with carbon monoxide exhibit a comparable and pronounced dependence on substituents of the diene ligand. Based on X-ray structures of the complexes with 2,3-dimethyl- (**1d**) and 2,3-diphenylbutadiene (**1f**), this substituent effect is interpreted as arising from a different σ -bonding character of these ligands. Hydrolysis of the carbonylation products obtained from **1** yields cyclopentenones.

Die thermisch induzierte Addition von Kohlenmonoxid an Butadien zu 3-Cyclopentenon besitzt im Gegensatz zu vielen sehr schnell verlaufenden cheletropen Reaktionen konjugierter Diene offenbar eine erhebliche Aktivierungsbarriere¹⁾. Corey wies 1972 darauf hin, daß es bis zu diesem Zeitpunkt erstaunlicherweise für diese als schwach exotherm erwartete Reaktion keinen verwendbaren Katalysator gab²⁾.



Die wenigen in der Folge beschriebenen Reaktionen von (η^4 -1,3-Dien)übergangsmetall-Komplexen mit CO zeigen, daß selbst die stöchiometrische Cyclopentenonbildung nur in Ausnahmefällen realisiert werden kann³⁾. Offensichtlich führen die üblicherweise anzutreffenden Bindungsverhältnisse in (1,3-Dien)metall- π -Komplexen⁴⁾ nicht zu ei-

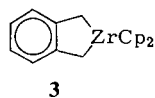
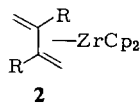
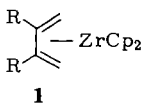
*) Röntgenstrukturanalyse.

**) Ständige Anschrift: Lanchow Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanchow, China.

ner besonderen Aktivierung des olefinischen Liganden gegenüber dem Reagenz Kohlenmonoxid. Wir konnten kürzlich zeigen, daß an Zirconocen gebundene η^2 -Keton- und η^2 -Aldehyd-Liganden⁵⁾ einige Reaktionsweisen typisch für Metallalkylverbindungen⁶⁾ aufweisen. Es lag nahe zu prüfen, ob auch die (Dien)zirconocen-Komplexe **1** oder **2** (**a**–**f**)⁷⁾ einen erhöhten σ -Bindungsanteil und damit eine erhöhte Reaktivität gegenüber Kohlenmonoxid aufweisen.

Dynamisches Verhalten in Lösung

Bei der Photolyse von Diphenylzirconocen⁸⁾ in Gegenwart in der *s-cis*-Konformation fixierter konjugierter Diene werden direkt die entsprechenden Zirconocenkomplexe **1** gebildet.



1, 2	Dien
a	1, 2, 5, 6-Tetramethyl-3,4-dimethylen-tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hexan
b	1,3-Butadien
c	Isopren

1, 2	Dien
d	2,3-Dimethyl-1,3-butadien
e	1,2-Dimethylen-cyclohexan
f	2,3-Diphenyl-1,3-butadien

Die Komplexierung des 1,2,5,6-Tetramethyl-3,4-dimethylen-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexans führt zur Beobachtung chemisch verschiedener Cp-Gruppierungen der Zirconocen-Einheit im ¹H-NMR-Spektrum bei tiefer Temperatur ([D₈]Toluol, –50°C: δ = 5.62 und 5.26) sowie von drei Singulets für die Methylgruppen (δ = 1.59, 3H; 1.43, 3H; 1.28, 6H) und eines AA'XX'-Systems der Wasserstoffe der Dieneinheit (δ = 3.58 und –0.04, je 2H, ²J_{AX} = 11 Hz).

Ein relativ zur NMR-Zeitskala rasch ablaufender Automerisierungsprozeß führt bei Temperaturerhöhung rasch zur Verbreiterung aller Signale von **1a** mit Ausnahme des Singulets zweier Methylgruppen bei δ = 1.28 und schließlich zur paarweisen Äquilibrierung der Cyclopentadienyl-Liganden, der verbleibenden beiden Methylgruppen und der „inneren“ und „äußeren“ olefinischen Protonen des konjugierten Diens (Abb. 1). Es resultiert ein sehr einfaches limitierendes Hochtemperatur-¹H-NMR-Spektrum, das nur noch vier Linien aufweist ([D₈]Toluol, +109°C: δ = 5.44, 10H, Cp; 1.62, 4H, =CH₂; 1.49, 6H, CH₃; 1.28, 6H, CH₃).

Aus der Koaleszenz der drei spektroskopisch unabhängig äquilibrierenden Spinsysteme ergeben sich im Rahmen der Meßgenauigkeit identische Werte der Aktivierungsbarriere⁹⁾ des Automerisierungsprozesses von **1a** [ΔG^\ddagger = 14.3 kcal · mol^{–1} (+11°C, Cp); 14.2 (–1°C, CH₃); 14.2 (+35°C, =CH₂)], der zur Aufhebung der erst durch die Komplexbildung erfolgten Differenzierung verschiedener „Seiten“ sowohl des organischen Dienliganden als auch des Metallocens führt.

Ein analoges Verhalten können wir für die (*s-cis*- η^4 -Dien)zirconocen-Komplexe **1b**–**f** in Lösung nachweisen (Tab.1). Die gegenüber **1a** deutlich erniedrigte Barriere des (*s-cis*- η^4 -Butadien)zirconocens (**1b**) wird durch die Einführung von Alkyl- und in noch stärkerem Maße Phenylsubstituenten an den zentralen Kohlenstoffen C-2/C-3

des Diengerüsts weiter verringert. Für die degenerierte Umlagerung des (*s-cis*- η^4 -2,3-Diphenylbutadien)zirconocens (**1f**) messen wir mit $\Delta G_{-112^\circ\text{C}}^\ddagger = 8.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ eine Aktivierungsenergie, die dem vermutlichen limitierenden Wert für die konformative

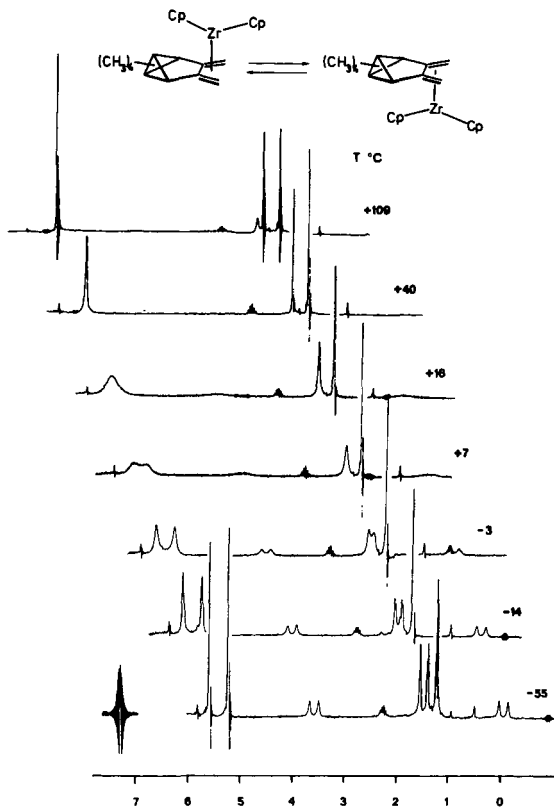


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum des (η^4 -Dien)zirconocen-Komplexes **1a** bei verschiedenen Temperaturen (60 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$)

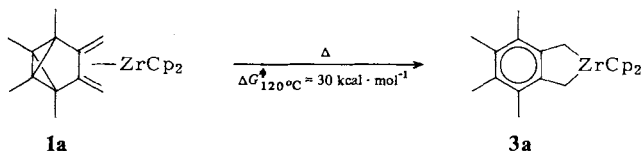
Tab. 1. Aktivierungsbarrieren der thermisch induzierten Automerisierung von (Dien)zirconocen-Komplexen^{a)}

Verbindung	1a	1b	1c	1d	1e	1f	3a
T_c (0°C) ^{b)}	+ 11	-19.5	-31	-42	-57.5	-112	-140
$\Delta G_{T_c}^\ddagger$ ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	14.3 ^{c)}	12.6 ^{d)}	12.1	11.5 ^{e)}	10.8 ^{f)}	8.0 ^{g)}	6.5 ^{h)}

a) Bestimmt durch dynamische NMR-Spektroskopie. – b) Koaleszenztemperatur, Cp-Wasserstoffe. – c) Zusätzlich zu $\Delta G_{-1^\circ\text{C}}^\ddagger = 14.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ aus der ^1H -NMR-Koaleszenz der Methylgruppen des Liganden bestimmt. – d) $^{13}\text{C}(\text{Cp})$: $T_c = -5^\circ\text{C}$, $\Delta G_{T_c}^\ddagger = 12.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. – e) $^{13}\text{C}(\text{Cp})$: $T_c = -39^\circ\text{C}$, $\Delta G_{T_c}^\ddagger = 11.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. – f) $^1\text{H}(\text{CH}_2)$: $T_c = -44.5^\circ\text{C}$, $\Delta G_{T_c}^\ddagger = 10.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. – g) $^1\text{H}(\text{CH}_2)$: $T_c = -100^\circ\text{C}$, $\Delta G_{T_c}^\ddagger = 7.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. – h) $\delta\nu$ abgeschätzt zu 30 Hz.

Äquilibrierung eines Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconacyclopentens bereits sehr nahe kommt¹⁰⁾.

Als Modell für die Barriere eines solchen Prozesses bei einem Metallacyclopenten mit „Envelope“-Grundzustandsstruktur könnte die Aktivierungsenergie des Austausches der unterschiedlichen Cyclopentadienylwasserstoffe im ¹H-NMR-Spektrum von **3a** dienen. Diese Verbindung entsteht durch die Thermolyse von **1a** und unterscheidet sich nur durch die Anwesenheit der vier Methylgruppen vom 2-[Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconalindan (**3**), dessen metallacyclische Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse¹¹⁾ gesichert ist.



Die selbst auf der NMR-Zeitskala hohe Geschwindigkeit der konformativen Äquilibrierung des Metallacyclus **3a** führt dazu, daß wir im ¹H-NMR-Spektrum die Aufspaltung des Signals der Cyclopentadienylprotonen erst unterhalb -140°C gerade noch feststellen konnten. Wir schätzen daraus eine *Gibbs*-Aktivierungsenergie von $\Delta G_{-140^\circ\text{C}}^\ddagger = 6.5 \pm 0.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ab.

Röntgenstrukturanalysen von **1d** und **1f***)

Die Kristallstruktur der Verbindungen (*s-cis*- η^4 -2,3-Dimethylbutadien)zirconocen (**1d**) und (*s-cis*- η^4 -2,3-Diphenylbutadien)zirconocen (**1f**) wurde durch Röntgenbeugung bestimmt. Die Koordination der Doppelbindungen des 2,3-Dimethylbutadiens an die Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium-Einheit ($\angle \text{Cp}-\text{Zr}-\text{Cp} = 124^\circ$) führt zu einer pseudotetraedrischen Geometrie des Zirconocenkomplexes **1d** (Abb. 2). Mit 2.300 Å stehen vergleichsweise kurze Bindungsabstände des Metalls zu den terminalen Kohlenstoff C1/C1* des Diens deutlich längeren Bindungen zu den zentralen C-Atomen ($\text{Zr}-\text{C2}/\text{C2}^* = 2.597 \text{ \AA}$) gegenüber¹²⁾. Es wird eine vergleichsweise kurze Bindung

Tab. 2. Röntgenstrukturanalyse des (2,3-Dimethylbutadien)zirconocens **1d**, Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$)

Bindungsabstände in Å			Bindungswinkel in ($^\circ$)		
		C1-C2	1.451(4)		
Zr-C1	2.300(3)	C2-C3	1.511(5)	C1-C2-C2*	122.7(3)
Zr-C2	2.597(3)	C2-C2*	1.398(4)	C1-C2-C3	115.2(3)
Zr-Cp4	2.552(3)	Cp4-Cp4*	1.387(6)	C2*-C2-C3	121.8(3)
Zr-Cp5	2.564(4)	Cp4-Cp5	1.403(5)		
Zr-Cp6	2.560(5)	Cp5-Cp6	1.391(5)		
Zr-Cp7	2.547(3)	Cp7-Cp7*	1.402(5)		
Zr-Cp8	2.557(3)	Cp7-Cp8	1.398(5)		
Zr-Cp9	2.580(4)	Cp8-Cp9	1.395(4)		

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50139, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

zwischen den internen Kohlenstoffen C2 – C2* (1.398 Å), jedoch deutlich aufgeweitete C – C-Bindungsabstände zu den Methylenkohlenstoffatomen (C1 – C2 = 1.451 Å) beobachtet¹³). Die röntgenographische Analyse zeigt, daß diese Verbindung **1d** der

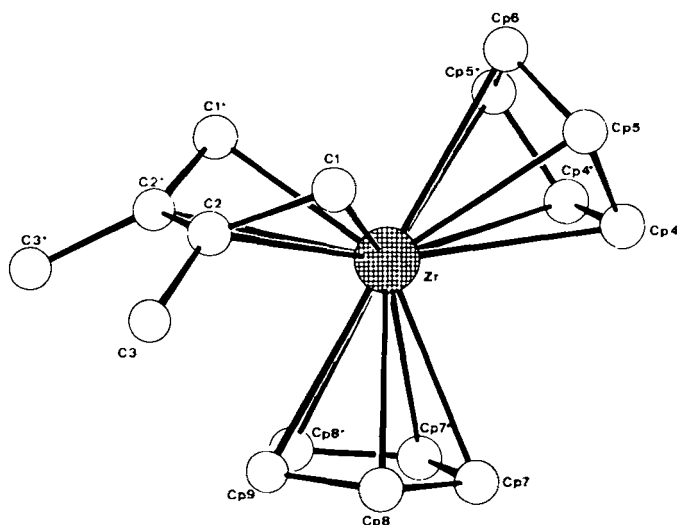


Abb. 2. Molekulare Geometrie des (*s-cis*- η^4 -2,3-Dimethylbutadien)zirconocens (**1d**)

Tab. 3. Atomkoordinaten von **1d**

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
ZR	0.1806(1)	0.2500	0.5159(1)	0.025	0.034	0.031	0.000	0.001	0.000
C1	0.3173(4)	0.3764(2)	0.4207(2)	0.043	0.037	0.048	-0.006	0.008	0.001
C2	0.2441(3)	0.3096(2)	0.3465(1)	0.039	0.044	0.037	-0.001	0.008	0.005
C3	0.1504(5)	0.3776(3)	0.2745(2)	0.068	0.058	0.046	0.005	0.000	0.014
Cp4	0.2305(4)	0.3091(3)	0.6836(2)	0.055	0.102	0.037	0.011	-0.004	-0.016
Cp5	0.3713(5)	0.3469(4)	0.6347(2)	0.058	0.083	0.049	-0.016	-0.016	-0.011
Cp6	0.4564(6)	0.2500	0.6054(3)	0.029	0.116	0.046	0.000	-0.008	0.000
Cp7	-0.1061(3)	0.3097(3)	0.5748(2)	0.030	0.074	0.057	0.007	0.007	-0.016
Cp8	-0.0993(3)	0.3467(2)	0.4829(2)	0.033	0.045	0.069	0.008	-0.003	0.001
Cp9	-0.0983(4)	0.2500	0.4267(3)	0.030	0.055	0.049	0.000	-0.006	0.000
H1A	0.307(4)	0.457(3)	0.412(3)	0.055					
H1B	0.426(4)	0.353(3)	0.441(2)	0.039					
H3A	0.237(5)	0.420(3)	0.234(3)	0.082					
H3B	0.080(4)	0.475(3)	0.301(2)	0.035					
H3C	0.082(4)	0.332(3)	0.238(2)	0.049					
H4	0.148(4)	0.353(3)	0.714(2)	0.046					
H5	0.398(5)	0.430(4)	0.624(3)	0.075					
H6	0.536(5)	0.2500	0.579(3)	0.031					
H7	-0.113(4)	0.358(3)	0.628(2)	0.047					
H8	-0.094(4)	0.422(3)	0.463(2)	0.037					
H9	-0.101(5)	0.2500	0.367(3)	0.023					

mesomeren Grenzform einer σ^2, π -Struktur des (η^4 -Dien)metall-Komplexes bereits sehr nahe kommt⁴⁾.

Die molekulare Struktur des (*s-cis*- η^4 -2,3-Diphenylbutadien)zirconocens (**1f**) ist in vielerlei Hinsicht der von **1d** sehr ähnlich (Abb. 3). Es wird wieder eine Zirconocen-Einheit mit Bindungswinkeln ($\angle \text{Cp} - \text{Zr} - \text{Cp} = 125.4^\circ$) und Bindungsabständen [$\text{Zr} - \text{C}(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl}) = 2.57 \text{ \AA}$] der üblichen Größenordnung beobachtet¹⁴⁾ (Tab. 4), an die das *s-cis*-Konformere des konjugierten Diens koordiniert ist. Das Kohlenstoffgerüst dieses Liganden ist planar. Abweichung von der „mittleren“ Ebene: $\pm 0.004 \text{ \AA}$. Es werden wieder in ähnlichem Maße wie in **1d** gegenüber dem freien Liganden vergrößerte C1 - C2- bzw. C3 - C4-Bindungsabstände (1.469; 1.476 \AA) und eine verkürzte Bindung der zentralen Kohlenstoffe C2 - C3 (1.392 \AA) beobachtet. Es finden sich mit $\text{Zr} - \text{C}1 = 2.293 \text{ \AA}$ und $\text{Zr} - \text{C}4 = 2.285 \text{ \AA}$ noch kürzere Abstände der Bindungen des Metalls zu den Dientermini als in **1d**.

Tab. 4. Röntgenstrukturanalyse des (2,3-Diphenylbutadien)zirconocens **1f**, ausgewählte Bindungsabstände (\AA) und -winkel ($^\circ$)

Bindungsabstände in \AA				Bindungswinkel in ($^\circ$)			
Zr-C1	2.293(2)	C2-C3	1.392(2)	C1-C2-C3	121.3(1)	C2-C3-C4	121.2(1)
Zr-C2	2.709(1)	C3-C4	1.476(2)	C1-C2-C21	115.5(1)	C4-C3-C31	116.2(1)
Zr-C3	2.719(1)	C2-C21	1.509(2)	C3-C2-C21	123.1(1)	C2-C3-C31	122.5(1)
Zr-C4	2.285(2)	C3-C31	1.500(2)				
Zr-C5	2.547(2)	C5-C6	1.400(3)				
Zr-C6	2.573(2)	C6-C7	1.402(3)				
Zr-C7	2.543(2)	C7-C8	1.400(3)				
Zr-C8	2.518(2)	C8-C9	1.408(3)				
Zr-C9	2.502(2)	C5-C9	1.388(3)				
Zr-C10	2.565(2)	C10-C11	1.412(2)				
Zr-C11	2.539(2)	C11-C12	1.415(2)				
Zr-C12	2.555(2)	C12-C13	1.396(3)				
Zr-C13	2.546(2)	C13-C14	1.409(2)				
Zr-C14	2.559(2)	C10-C14	1.407(2)				
C1-C2	1.469(2)	C-C _{phAV}	1.39(1)				

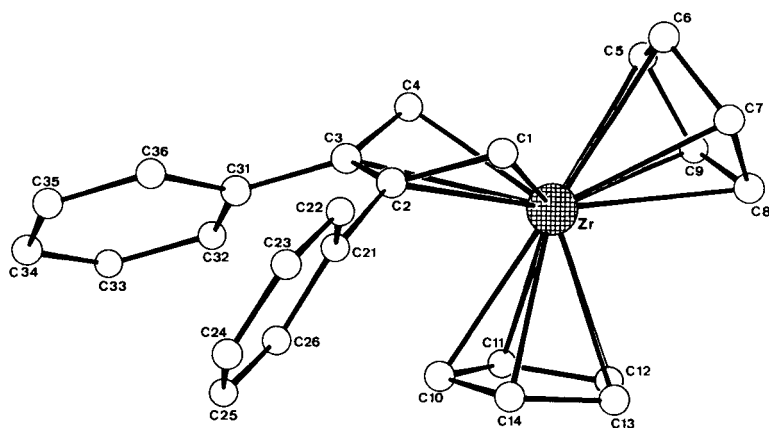


Abb. 3. Molekülstruktur des (*s-cis*-2,3-Diphenylbutadien)zirconocens (**1f**)

Tab. 5. Atomkoordinaten von 1f

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
Zr	0.3134(1)	0.3669(1)	0.6425(1)	0.032	0.036	0.028	0.001	0.001	0.000
C 1	0.4863(1)	0.3045(1)	0.5693(1)	0.043	0.047	0.042	0.003	0.005	-0.008
C 2	0.5782(1)	0.3409(1)	0.6492(1)	0.034	0.041	0.040	0.001	0.008	0.001
C 3	0.5645(1)	0.4292(1)	0.6846(1)	0.033	0.038	0.037	-0.003	0.005	0.003
C 4	0.4545(1)	0.4887(1)	0.6457(1)	0.042	0.036	0.041	0.000	-0.003	0.002
C 5	0.1839(1)	0.4746(1)	0.5230(1)	0.058	0.057	0.058	0.012	-0.021	0.010
C 6	0.2369(1)	0.4089(1)	0.4638(1)	0.049	0.073	0.035	0.000	-0.006	0.011
C 7	0.1792(1)	0.3245(1)	0.4828(1)	0.060	0.068	0.037	-0.004	-0.010	-0.007
C 8	0.0892(1)	0.3390(1)	0.5524(1)	0.042	0.092	0.046	-0.017	-0.011	0.007
C 9	0.0943(1)	0.4320(1)	0.5784(1)	0.041	0.096	0.050	0.024	-0.006	-0.002
C10	0.3822(1)	0.3366(1)	0.8245(1)	0.044	0.056	0.031	-0.004	0.002	0.008
C11	0.2595(1)	0.3825(1)	0.8187(1)	0.055	0.054	0.031	0.006	0.008	0.000
C12	0.1634(1)	0.3220(1)	0.7739(1)	0.039	0.069	0.038	0.000	0.008	0.006
C13	0.2268(1)	0.2420(1)	0.7487(1)	0.057	0.049	0.043	-0.014	0.009	0.005
C14	0.3624(1)	0.2503(1)	0.7803(1)	0.051	0.046	0.045	0.006	0.010	0.014
C21	0.6800(1)	0.2743(1)	0.6939(1)	0.034	0.037	0.057	0.001	0.007	0.003
C22	0.7513(1)	0.2238(1)	0.6299(1)	0.051	0.052	0.073	0.011	0.017	0.001
C23	0.8510(2)	0.1635(1)	0.6666(2)	0.056	0.060	0.111	0.021	0.024	0.006
C24	0.8806(2)	0.1534(1)	0.7654(2)	0.051	0.057	0.123	0.018	0.008	0.028
C25	0.8098(1)	0.2006(1)	0.8297(1)	0.055	0.059	0.087	0.007	-0.003	0.025
C26	0.7100(1)	0.2606(1)	0.7942(1)	0.045	0.048	0.061	0.004	0.003	0.009
C31	0.6539(1)	0.4671(1)	0.7683(1)	0.040	0.035	0.040	-0.004	-0.001	0.004
C32	0.6040(1)	0.5164(1)	0.8438(1)	0.050	0.048	0.046	0.001	0.001	-0.003
C33	0.6876(2)	0.5519(1)	0.9213(1)	0.075	0.055	0.048	0.000	-0.005	-0.009
C34	0.8228(2)	0.5388(1)	0.9242(1)	0.067	0.059	0.056	-0.010	-0.020	0.001
C35	0.8742(1)	0.4935(1)	0.8482(1)	0.045	0.053	0.069	-0.007	-0.010	0.005
C36	0.7919(1)	0.4589(1)	0.7707(1)	0.041	0.046	0.053	-0.004	0.002	0.002
H1A	0.476(2)	0.343(1)	0.510(2)	0.054					
H1B	0.499(2)	0.243(1)	0.555(1)	0.054					
H4A	0.452(2)	0.549(1)	0.676(1)	0.054					
H4B	0.448(2)	0.493(1)	0.572(1)	0.053					
H 5	0.206(2)	0.537(1)	0.525(1)	0.063					
H 6	0.306(2)	0.416(1)	0.419(1)	0.051					
H 7	0.198(2)	0.266(1)	0.449(1)	0.061					
H 8	0.038(2)	0.290(1)	0.579(1)	0.064					
H 9	0.043(2)	0.462(1)	0.623(1)	0.065					
H10	0.470(2)	0.362(1)	0.855(1)	0.055					
H11	0.245(2)	0.448(1)	0.843(1)	0.055					
H12	0.070(2)	0.334(1)	0.762(1)	0.057					
H13	0.184(2)	0.189(1)	0.716(1)	0.056					
H14	0.433(2)	0.202(1)	0.774(1)	0.056					
H22	0.736(2)	0.233(1)	0.557(1)	0.061					
H23	0.909(2)	0.133(1)	0.622(1)	0.062					
H24	0.955(2)	0.112(1)	0.786(2)	0.074					
H25	0.832(2)	0.195(1)	0.907(1)	0.067					
H26	0.661(2)	0.290(1)	0.838(1)	0.057					
H32	0.502(2)	0.524(1)	0.844(1)	0.059					
H33	0.645(2)	0.585(1)	0.974(1)	0.065					
H34	0.885(2)	0.568(1)	0.982(1)	0.067					
H35	0.970(2)	0.485(1)	0.850(1)	0.059					
H36	0.831(2)	0.428(1)	0.719(1)	0.054					

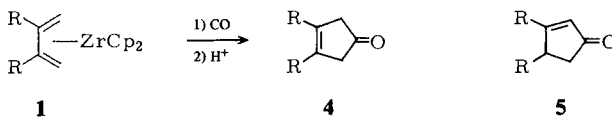
Die Ringsysteme der Phenylsubstituenten sind gegenüber der Ebene des Kohlenstoffgerüsts des Dienliganden gleichsinnig um Beträge von 43.9° bzw. 46.3° gedreht. Eine verbleibende Konjugation über die internen Kohlenstoffe C2 und C3 könnte ein Grund für die gegenüber **1d** deutlich verringerte Wechselwirkung dieser Kohlenstoffatome mit dem Metallzentrum in **1f** sein. Der auf 2.709 Å bzw. 2.719 Å vergrößerte Abstand des Zirconiumzentrums zu diesen C-Atomen hat eine deutliche Abflachung des Gerüsts dieses Komplexes, gebildet aus den vier Dien-Kohlenstoffatomen und dem Metall, zur Folge (siehe Tab. 7).

Reaktionen mit Kohlenmonoxid

Wir führten Carbonylierungsversuche mit den (*s-cis*-Dien)zirconocen-Komplexen **1a**, **b**, **d** und **f**, den isomeren (*s-trans*-Dien)zirconocen-Komplexen **2b**, **d** und **f** sowie der metallacyclischen Fünfringverbindung **3a** durch. Die (*s-cis*- η^4 -1,3-Dien)- und (*s-trans*- η^4 -1,3-Dien)zirconocen-Isomeren zeigten dabei ein deutlich unterschiedliches Reaktionsverhalten.

Unter Bedingungen, bei denen die thermische Umlagerung **2** \rightarrow **1** hinreichend langsam erfolgt⁷⁾, konnten wir keine Umsetzung der (*s-trans*- η^4 -1,3-Dien)zirconocen-Komplexe **2b**, **d** und **f** mit Kohlenmonoxid feststellen. Im Gegensatz dazu findet unter den gleichen Reaktionsbedingungen der Einbau von CO in die isomeren (*s-cis*- η^4 -Dien)zirconocen-Verbindungen **1b**, **d** und **f** statt. Allerdings resultieren schon unter den angewandten milden Bedingungen ($T_R < -20^\circ\text{C}$) jeweils komplexe Gemische organometallischer Produkte, deren Zusammensetzung nicht aufgeklärt werden konnte.

Wir setzten daher die (*s-cis*- η^4 -Dien)-Komplexe **1d** und **f** sowie das Gleichgewichtsgemisch **1b/2b** unter Normalbedingungen mit Kohlenmonoxid um und hydrolysierten anschließend. Als einzige organische Reaktionsprodukte werden die Ketone **4d** und **f** in $\geq 60\%$ Ausbeute aus **1d** und **f** erhalten; ausgehend von **1b/2b** kann ein Gemisch der isomeren Cyclopentenone (**4b**, **5b** $\approx 1:1$) in nur $\approx 10\%$ Ausbeute neben einer nicht näher identifizierten Mischung höhermolekularer Produkte¹⁵⁾ isoliert werden (Tab. 6).



Tab. 6. Reaktion von (Dien)zirconocen-Komplexen mit CO: relative Carbonylierungsgeschwindigkeiten und Produktausbeuten bei 25°C

Verbindung:	1a	1b	1d	1f	3a
$k_{\text{rel.}}$	1 ^{a)}	2.5 ^{a)}	5 ^{a)}	250 ^{b)}	$5 \cdot 10^3$ ^{b)}
Keton 4 ^{c)}	– ^{d)}	11 ^{e)}	60	69	64 ^{f)}

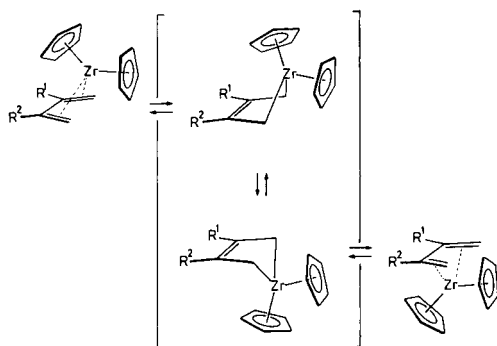
^{a)} Gemessen durch direkte Konkurrenzexperimente. – ^{b)} Abschätzung aus Konkurrenzversuchen, angegeben sind kleinste limitierende Werte. – ^{c)} Isolierte Ausbeute (%). – ^{d)} Kein CO-Einbau, NMR-spektroskopisch kann die Bildung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ unter Freisetzung des Diens erkannt werden. – ^{e)} Enthielt zur Hälfte das konjugierte Keton **5b**. – ^{f)} 4,5,6,7-Tetramethyl-2-indanon.

Die (*s-cis*- η^4 -Dien)zirconocen-Komplexe **1d** und **1f** zeigen in Lösung eine deutlich unterschiedlich ausgeprägte Reaktivität gegenüber Kohlenmonoxid. Aus Konkurrenzexperimenten folgt eine gegenüber dem (2,3-Dimethylbutadien)zirconocen **1d** etwa 50mal größere relative Reaktionsgeschwindigkeit der Carbonylierung des 2,3-Diphenylbutadien-Komplexes **1f** bei 25°C. **1f** erreicht damit schon fast die hohe Reaktivität des Metallacyclus **3a**. Diese Verbindung reagiert unter den vorliegenden Bedingungen noch etwa 20mal schneller mit Kohlenmonoxid als (2,3-Diphenylbutadien)zirconocen **1f**.

Schlußfolgerungen

Die Verbindungen **1** zeigen für (η^4 -Dien)übergangsmetall-Komplexe ungewöhnliche Eigenschaften. Sie zeichnen sich durch zum Teil für diese Substanzklasse unübliche spektroskopische Parameter aus (z. B. $^2J_{\text{HH}}$ (gem.) $[\text{CH}_2] = 10 - 11 \text{ Hz}^{7)}$). Das NMR-spektroskopisch registrierte dynamische Verhalten dieser Komplexe in Lösung stellt eine recht seltene Eigenschaft für (η^4 -Dien)übergangsmetall-Verbindungen dar¹⁷⁾ und wurde bisher nur für vereinzelte Beispiele dokumentiert¹⁸⁾.

Als eine einfache Erklärung für diesen bei den Verbindungen **1a-f** beobachteten thermisch induzierten Automerisierungsprozeß, der zur gleichzeitigen Äquilibration der Cp-Liganden, der „inneren“ und „äußeren“ Wasserstoffe sowie der Aufhebung der Differenzierung verschiedener „Seiten“ des Dienliganden führt, bietet sich die Wanderung der Cp_2Zr -Einheit von einer zur anderen Fläche des koordinierten *s-cis*-Dienkonformeren unter Erhalt der Bindungen des Zirconiums zu den terminalen Dienkohlenstoffen an. Als Übergangszustand dieser Automerisierung ist eine planare Metallacyclopenten-Struktur¹⁹⁾ zu vermuten.



Ein Vergleich des Ergebnisses der Röntgenstrukturanalyse von **1d** und **f** mit der Struktur typischer Dien- π -Komplexe²⁰⁾ und einem Modell (**3**) für ein Metallacyclopenten¹¹⁾ mit „Envelope“-Grundzustandsstruktur²¹⁾ weist den (Dien)zirconocen-Komplexen allgemein bereits einen deutlichen Metallacyclopenten-Charakter zu. Dies macht es unseres Erachtens verständlich, daß die Verbindungen **1** abweichend vom üblichen Verhalten von (η^4 -Dien)übergangsmetall-Komplexen prinzipiell eine relativ niedrige Barriere des beobachteten Automerisierungsprozesses zeigen.

Tab. 7. Vergleich ausgewählter Strukturparameter der (Dien)zirconocen-Komplexe **1d** und **f** und des 2-[Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zircona]indans (**3**)^{a)}

	1d	1f	3
Zr – C _{term.} ^{b)}	2.300	2.289	2.30
Zr – C _{int.} ^{b)}	2.597	2.714	2.86
Θ ^{c)}	68.0°	60.7°	53.1°
<i>a</i> ^{d)}	0.68	0.86	1.08
C _{int.} – C _{term.}	1.451	1.473	1.47
C _{int.} – C _{int.}	1.398	1.392	1.42
Lit.	e)	e)	1)

a) Bindungsabstände in Å. – b) C_{term.} = C1, C4; C_{int.} = C2, C3 des Dienkohlenstoffgerüsts. – c) „Faltungswinkel“ zwischen den Ebenen C1, C2, C3, C4 der Dienkohlenstoffe und C1, Zr, C4. – d) Abstand (in Å) des Metallatoms von der Verbindung C1 – C4 in der Projektion auf die Ebene der Dienkohlenstoffe C1, C2, C3, C4. – e) Diese Arbeit.

Tab. 8. Vergleich kristallographischer Daten der (Dien)zirconocen-Komplexe **1d** und **f**

	1d	1f		1d	1f
Formel	C ₁₆ H ₂₀ Zr	C ₂₆ H ₂₄ Zr	Z	4	4
Molmasse	303.6	427.7	μ	7.72	5.38
<i>a</i>	8.008(1) Å	10.157(1) Å	Wellenlänge λ	0.71069 Å	0.71069 Å
<i>b</i>	11.725(1)	14.631(1)	gemessene Reflexe	2266	4769
<i>c</i>	14.452(1)	13.706(1)	davon unbeob.	1614	3810
α	90°	90°	(<i>I</i> / σ (<i>I</i>) = 2.)		
β	90°	95.46(1)°	Absorpt.-Korr.	nein	nein
γ	90°	90°	verfeinerte		
<i>V</i>	1356.9 Å ³	2027.5 Å ³	Parameterzahl	124	340
<i>d</i> _c	1.486 g · cm ⁻³	1.401 g · cm ⁻³	<i>R</i>	0.0295	0.0217
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>R_w</i>	0.044	0.0276

Der Vergleich mit **3** zeigt aber darüber hinaus (Tab. 7), daß die strukturelle Verwandtschaft von **1d** und **1f** mit der metallacyclischen Verbindung deutlich unterschiedlich stark ausgeprägt ist. (2,3-Diphenylbutadien)zirconocen **1f** ähnelt in seiner Grundzustandsstruktur viel mehr dem Modell des metallacyclischen σ -Komplexes **3** als (2,3-Dimethylbutadien)zirconocen **1d**. Wir vermuten, daß dieser aus der Strukturbestimmung nachweisbare Grundzustandseffekt in erster Linie dafür verantwortlich ist, daß sich die Aktivierungsbarriere der Automerisierung von **1f** gegenüber **1d** viel weniger vom zu erwartenden limitierenden Wert der konformativen Äquilibrierung eines Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconacyclopentens unterscheidet¹⁰⁾. Es liegt die Vermutung nahe, daß bei diesen Verbindungen ein System experimenteller Beobachtung zugänglich wird, bei dem der Übergang von einer metallacyclischen Struktur **3** zu einem Kontinuum von (Dien)übergangsmetall- π -Komplexen **1** graduell variierender Strukturen und Reaktionsseigenschaften stattfindet²²⁾.

Der durch die Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **1d** und **f** ausgewiesene partielle σ -Charakter macht die gegenüber anderen (η^4 -Dien)metall-Komplexen ungewöhnlich hohe Reaktivität dieser (Dien)zirconocen-Komplexe gegenüber Kohlenmonoxid im allgemeinen verständlich. Die aus den Strukturen, weniger deutlich jedoch aus anderen spektroskopischen Parametern⁷⁾, abzulesenden Grundzustandsunterschiede der einzelnen Zirconocenkomplexe spiegeln sich in der abgestuften Reaktivität dieser Verbindungen gegenüber CO wider.

Diese Arbeit wurde vom *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* gefördert, A.-P. Chiang dankt der *Max-Planck-Gesellschaft* für eine Stipendium.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren bei variabler Temperatur wurden mit einem Varian NV-14-Spektrometer aufgenommen. Weitere allgemeine Angaben und die Darstellung der verwendeten (Dien)zirconocen-Komplexe siehe Lit.⁷⁾

Darstellung und Carbonylierung des 4,5,6,7-Tetramethyl-2-zirconaindans 3a: Eine Lösung von 50 mg **1a** in 500 μ l [D₈]Toluol wird in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen auf 120 °C erhitzt. Die Abnahme der Konzentration des Ausgangsmaterials wird durch Integration der Methylresonanzen relativ zu Silicon als internem Standard für verschiedene Zeiten bestimmt. Die Umlagerung zu **3a** kann nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben werden. Es resultiert eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G_{120^\circ\text{C}}^\ddagger = 30 \pm 0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Zur präparativen Darstellung von **3a** erhitzt man eine Lösung von 1.95 g (5.1 mmol) **1a** in 200 ml Toluol für 24 h auf 120 °C. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt **3a** als orangerotes Öl, dessen Reinheit NMR-spektroskopisch zu > 95% bestimmt wird. Es erfolgt keine weitere Reinigung dieses Materials. – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 5.40$ (s, 10H, Cp), 2.43 (s, 6H, CH₃), 2.40 (s, 4H, CH₂), 1.82 (s, 6H, CH₃). – ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 134.6, 131.5, 128.7$ (aromat. C), 107.2 (¹J_{CH} = 174.2 Hz, Cp), 48.8 (¹J_{CH} = 131 Hz, CH₂), 17.4 (¹J_{CH} = 124 Hz, CH₃).

Eine Lösung von **3a** in 100 ml Toluol, hergestellt durch Thermolyse von 1.75 g (4.5 mmol) **1a**, wird für 3 h bei Raumtemp. in einer CO-Atmosphäre (1 bar) gerührt. Nach beendeter CO-Aufnahme (100 ml, 4.46 mmol) wird mit 30 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. abkondensiert. Nach chromatographischer Reinigung des pulvrigen Rückstandes an Kieselgel mit Hexan/Ether (2:1) erhält man 0.55 g (64%) *4,5,6,7-Tetramethyl-2-indanon*.

Carbonylierung des Gleichgewichtsgemisches der (η^4 -Butadien)zirconocen-Komplexe 1b/2b: 8.3 g (30.0 mmol) des Gemisches der Dienkomplexe **1b** und **2b** werden in 350 ml Benzol gelöst und 24 h bei Normalbedingungen in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre gerührt. Es werden 680 ml (30 mmol) CO aufgenommen. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., suspendiert den Rückstand in 50 ml Ether und hydrolysiert bei 0 °C mit 30 ml gesättigter wäßriger NH₄Cl-Lösung. Man rührt 1 h nach, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Ether. Nach Trocknen der vereinigten organischen Lösungen mit Magnesiumsulfat liefert die fraktionierende Destillation 260 mg (11%) eines äquimolaren Gemisches der Cyclopentenone **4b** und **5b**.

Carbonylierung von (2,3-Dimethylbutadien)zirconocen 1d: Die Carbonylierung von 7.5 g (24.7 mmol) **1d** (350 ml Benzol, CO-Aufnahme: 560 ml, 25 mmol, nach 22 h bei Raumtemp. und 1 bar Kohlenmonoxid) liefert nach Hydrolyse (NH₄Cl) und üblicher Aufarbeitung nach fraktionierender Destillation i. Vak. 1.62 g (60%) *3,4-Dimethyl-3-cyclopenten-1-on (4d)*.

Carbonylierung von (2,3-Diphenylbutadien)zirconocen 1f: Eine Lösung von 3.3 g (7.7 mmol) **1f** in 300 ml Toluol absorbiert im Laufe von 6 h unter Normalbedingungen 175 ml (7.8 mmol) CO. Nach der Hydrolyse (NH_4Cl) und Chromatographie an Kieselgel (Hexan/Ether 3:1) erhält man 1.25 g (69%) 3,4-Diphenyl-3-cyclopenten-1-on (**4f**).

Abschätzung relativer Carbonylierungsgeschwindigkeiten der Zirconocenkomplexe 1a, b, d, f und 3a: Man löst gleiche Anteile des (η^4 -Dien)zirconocen-Komplexes **1a** und des Gemisches von **1b/2b** in 500 μl [D_6]Benzol und leitet durch die Lösung des Gemisches dieser drei Komplexe durch eine dünne Kapillare einen Kohlenmonoxidstrom. Nach bestimmten Zeitabständen, zu Beginn 300 s, nach etwa halbem Umsatz 600 s, wird die Abnahme der Konzentration der Ausgangsmaterialien durch Integration der $^1\text{H-NMR-Cp-Resonanzen}$ gegen einen Silicon-Standard bestimmt. Es zeigt sich, daß unter den angewandten Bedingungen die Carbonylierungsgeschwindigkeit von **1b** deutlich geringer ist als die Einstellung des Gleichgewichtes **1b/2b**. Eine Auftragung nach dem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung ($\ln A/A_0$ gegen t) ergibt für beide Komplexe **1a** und **1b/2b** Geraden, die durch den Ursprung gehen. Da zu vermuten ist, daß unter diesen Bedingungen die effektive CO-Konzentration für die beteiligten Ausgangsmaterialien gleich ist, ergeben sich aus dem Vergleich der Steigungen der beiden resultierenden Geraden direkt relative Reaktionsgeschwindigkeiten der Carbonylierung dieser Verbindungen: $k_{1a}/k_{1b} = 1:2.5$ (Tab. 6). Aus einem entsprechenden Konkurrenzexperiment wird $k_{1b}/k_{1d} = 1:2$ erhalten. Einen anderen Konzentrations-/Zeit-Verlauf zeigt ein Konkurrenzexperiment zwischen Komplexen sehr unterschiedlicher Carbonylierungsgeschwindigkeiten (**1f** und **1d**). Die Behandlung nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung liefert für die Abreaktion von **1f** in der Auftragung $\ln A/A_0$ gegen t wieder eine Gerade, die durch den Ursprung führt. **1f** reagiert aber gegenüber **1d** so schnell mit CO, daß erst eine einsetzende Abreaktion (und damit eine Konzentrationsveränderung von **1d**) zu beobachten ist, wenn **1f** (nach etwa 200 s) zu $\approx 80\%$ abreaktiert hat. Man hat aus dieser Beobachtung zu schließen, daß in diesem Falle die effektive CO-Konzentration für die beteiligten Reaktionspartner nicht mehr gleich ist, eine direkte Bestimmung der relativen Reaktionsgeschwindigkeit also nicht erfolgen kann. Aus der Empfindlichkeit der verwendeten Analysenmethode (NMR) läßt sich jedoch abschätzen, daß die resultierende Konzentrationsveränderung für **1d** im Verlaufe von 200 s für $k_{1f}/k_{1d} \leq 50$ noch erkannt worden wäre. Eine entsprechende Behandlung eines Konkurrenzexperimentes der Carbonylierung von **1f** und **3a** ergibt einen limitierenden Wert für $k_{3a}/k_{1f} \geq 20$.

- ¹⁾ W. R. Dolbier jr. und H. M. Frey, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1974**, 1674.
- ²⁾ E. J. Corey und S. W. Walinsky, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8932 (1972).
- ³⁾ R. F. Heldeweg und H. Hogeveen, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6040 (1976); B. F. G. Johnson, J. Lewis und D. J. Thompson, Tetrahedron Lett. **1974**, 3789; C.-W. Yip, P. Au, T.-Y. Luh und S. W. Tam, J. Organomet. Chem. **175**, 221 (1979).
- ⁴⁾ D. M. P. Mingos, Adv. Organomet. Chem. **15**, 1 (1977); J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 20; M. Elian und R. Hoffmann, Inorg. Chem. **14**, 1058 (1975).
- ⁵⁾ G. Erker und K. Kropp, J. Organomet. Chem. **194**, 45 (1980); F. Rosenfeldt und G. Erker, Tetrahedron Lett. **21**, 1637 (1980); J. Organomet. Chem. **224**, 29 (1982); Tetrahedron **38**, 1292 (1982).
- ⁶⁾ J. K. Kochi, Organometallic Mechanisms and Catalysis, Academic Press, New York 1978.
- ⁷⁾ Synthese und Umlagerung der Verbindungen **1b**, **c**, **d**, **f** zu den isomeren (*s-trans*- η^4 -Dien)zirconocen-Komplexen **2b**, **c**, **d**, **f**: G. Erker, J. Wicher, K. Engel und C. Krüger, Chem. Ber. **115**, 3300 (1982), vorstehend.
- ⁸⁾ G. Erker, J. Organomet. Chem. **134**, 189 (1977).
- ⁹⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973; H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 219 (1970); L. M. Jackman und F. A. Cotton (Eds.), Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York 1975.

- 10) J. Jeffery, M. F. Lappert, N. Tuyet Luong-Thi, J. L. Atwood und W. E. Hunter, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 1081; F. R. Jordan, E. Tsang und J. R. Norton, J. Organomet. Chem. **149**, C 53 (1978).
- 11) M. F. Lappert, T. R. Martin, J. L. Atwood und W. E. Hunter, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 476.
- 12) Vergleiche: G. Fachinetti, G. Fochi und C. Floriani, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1946; J. L. Atwood, G. K. Barker, J. Holton, W. E. Hunter, M. F. Lappert und R. Pearce, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6645 (1977).
- 13) M. G. B. Drew, S. M. Nelson und M. Sloan, J. Organomet. Chem. **39**, C 9 (1972); F. S. Stephens, J. Chem. Soc. A **1970**, 2745.
- 14) J. L. Atwood, R. D. Rogers, W. E. Hunter, C. Floriani, G. Fachinetti und A. Chiesi-Villa, Inorg. Chem. **19**, 3812 (1980); S. J. Anderson, D. S. Brown und K. J. Finney, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 152; Y. Dusauroy, J. Protas, P. Renaut, B. Gautheron und G. Tainturier, J. Organomet. Chem. **157**, 167 (1978).
- 15) Eine zu geringe Reaktivität von **1b** gegenüber CO ist als Grund für die niedrige Ausbeute des gewünschten Reaktionsproduktes 3-Cyclopenten-1-on (**4b**) auszuschließen. Wir vermuten vielmehr, daß ein Zwischenprodukt der Reaktionsfolge der Umsetzung des (*s-cis*- η^4 -Butadien)zirconocens (**1b**) mit Kohlenmonoxid bevorzugt mit dem in diesem Falle in vergleichsweise hohen Konzentrationen anwesenden (*s-trans*- η^4 -Butadien)zirconocen (**2b**) unter Einbau weiteren Butadiens abreagieren kann. Wir konnten zeigen, daß **2b** in der Tat schon unterhalb Raumtemperatur sehr rasch mit verschiedenen organischen Carbonylverbindungen unter C-C-Verknüpfung reagiert¹⁶⁾. Mit dem Keton **4b** werden dabei nach der Hydrolyse Produktgemische erhalten, die denen aus der direkten Carbonylierung des Gleichgewichtsgemisches **1b/2b** sehr ähnlich sind.
- 16) G. Erker und K. Engel, unveröffentlichte Versuche.
- 17) Ein analoges Verhalten ist dagegen für (η^3 -Allyl)-Komplexe ein sehr häufig beobachtetes Phänomen: M. Tsutsui und A. Cortney, Adv. Organomet. Chem. **16**, 241 (1977); E. G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle und G. Wilke, J. Organomet. Chem. **97**, 183 (1975); J. K. Krieger, J. M. Deutch und G. M. Whitesides, Inorg. Chem. **12**, 1535 (1973).
- 18) G. Wilke, R. Benn, persönliche Mitteilung; J. W. Faller und A. M. Rosan, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4858 (1977).
- 19) G. K. Barker, M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 1839.
- 20) O. S. Mills und G. Robinson, Proc. Chem. Soc., London **1960**, 421; Acta Crystallogr. **16**, 758 (1963).
- 21) Die ebenfalls bekannten planaren Metallacyclopenten-Komplexe der „quadratisch-planaren“ Bisligand-Pt(II)-Einheit¹⁹⁾ sind keine geeigneten Modelle für Verbindungen des hier untersuchten pseudotetraedrisch koordinierten frühen Übergangsmetalls Zirconium.
- 22) M. J. S. Dewar und R. C. Dougherty, The PMO Theory of Organic Chemistry, S. 300, Plenum Press, New York 1975; M. J. S. Dewar und G. P. Ford, J. Am. Chem. Soc. **101**, 783 (1979).

[5/82]