

Ein ringförmiger Zirkonium-Dreikernkomplex mit fünffach koordinierten Zentralatomen: Darstellung und Struktur von Tris[(di- π -cyclopentadienyl)(μ -terephthalato)zirkonium(IV)]-Dichlormethan(1/1)

U. Thewalt ^{*}, Simone Klima und K. Berhalter

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung, Universität Ulm, Oberer Eselsberg,
 D-7900 Ulm/Donau (B.R.D.)*

(Eingegangen den 15. September 1987)

Abstract

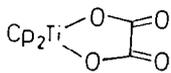
The reaction of zirconocene dichloride with disodium terephthalate in the two-phase system $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ yields the novel cyclic three-nuclear complex tris[di(π -cyclopentadienyl)(μ -terephthalato)zirconium(IV)] (**5**), which can be isolated as the CH_2Cl_2 solvate (1/1). The three dicarboxylato bridges act as (2 + 1)-dentate ligands, such that each Zr atom has three ligating O atoms in addition to its Cp ligands and thus has an 18-electron configuration. The twenty-seven-membered central ring of **5** is puckered. The structure of **5** has been solved by an X-ray diffraction study. The complex crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$, with $Z = 4$, and the lattice parameters a 30.123(5), b 13.427(2), c 12.843(2) Å, β 99.11(2)°.

Zusammenfassung

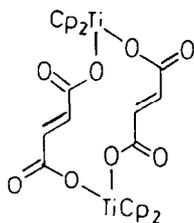
Bei der Umsetzung von Zirkonocendichlorid mit Dinatriumterephthalat im Zweiphasensystem $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ entsteht der neuartige ringförmige Dreikernkomplex Tris[di(π -cyclopentadienyl)(μ -terephthalato)zirkonium(IV)] (**5**), der als CH_2Cl_2 -Solvat isoliert werden kann. An jedem Zirkoniumatom sind drei O-Atome gebunden, dadurch bedingt, dass die Dicarboxylatgruppen als (2 + 1)-zähnlige Liganden fungieren. Die Zr-Atome weisen eine 18-Elektronenkonfiguration auf. Das 27-gliedrige zentrale Ringsystem von **5** ist gewellt. Der Bau von **5** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Kristalldaten: monoklin, $P2_1/n$ mit $Z = 4$, a 30.123(5), b 13.427(2), c 12.843(2) Å, β 99.11(2)°.

Einführung

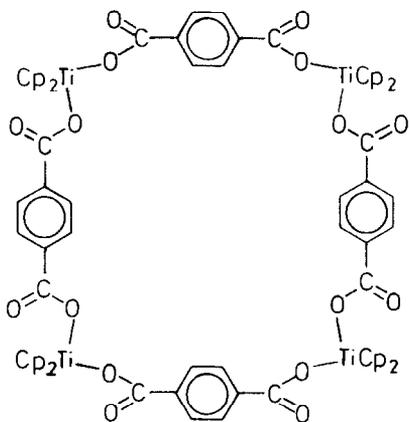
Für Komplexverbindungen, die bifunktionelle Liganden enthalten, gibt es – zumindest auf dem Papier – mehrere Realisierungsmöglichkeiten: Die Liganden



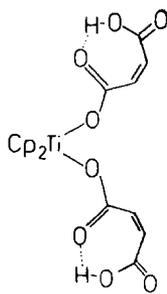
1



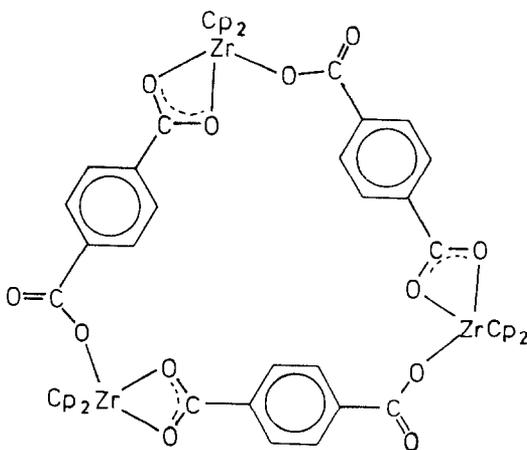
2



3



4



5

können als Chelatliganden einkerniger Spezies oder als Brücken mehrkerniger Komplexe fungieren oder auch nur "monofunktionell" agieren. Die Verbindungen **1** [1], **2** [2], **3** [3], **4** [1] mit Oxalato-, Fumarato-, Terephthalato- bzw. Maleinatoliganden sind strukturell gesicherte Repräsentanten solcher Dicarboxylatokomplexe, die alle $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Baugruppen enthalten.

Über den Bau entsprechender Verbindungen mit $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Baugruppen ist bisher nichts bekannt. Auch zur Struktur einkerniger $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Komplexen mit Carboxylatoliganden liegen keine Daten vor. Uns interessierte daher die Frage, ob bzw. inwieweit sich die Zirkonium(IV)-Verbindungen von den Titan(IV)-Verbindungen unterscheiden. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über den zyklischen Dreikernkomplex $\text{Tris}[\text{di}(\pi\text{-cyclopentadienyl})(\mu\text{-terephthalato})\text{zirkonium(IV)}]$ (**5**).

Ergebnisse und Diskussion

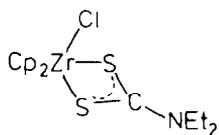
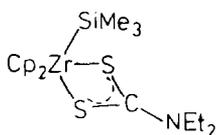
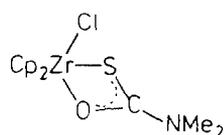
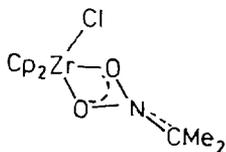
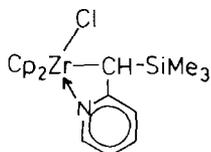
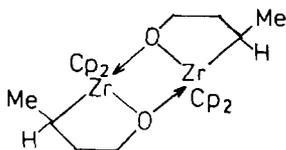
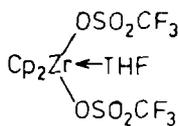
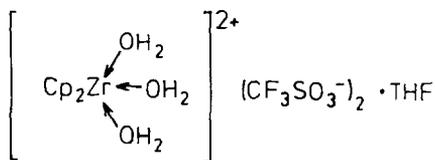
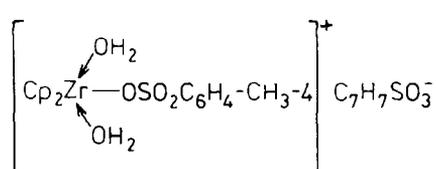
Bei der Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ mit Natriumterephthalat in dem Zweiphasensystem Chloroform/Wasser entsteht der Dreikernkomplex $\text{Tris}[\text{di}(\pi\text{-cyclopentadienyl})(\mu\text{-terephthalato})\text{zirkonium(IV)}]$ (**5**). **5** kristallisiert zusammen mit CH_2Cl_2 in Form farbloser Kristalle (1/1) aus, wenn die Chloroformphase mit CH_2Cl_2 /Ether überschichtet wird. Möglicherweise ist das Produkt, das Carraher aus den gleichen Edukten und im gleichen Lösungsmittelsystem (unter heftigem Rühren) als weissen Niederschlag erhalten hat und das er als einen hochpolymeren "Zirkonium polyester" auffasst [4], in Wirklichkeit der Komplex **5**.

Wie die Röntgenstrukturanalyse ergibt (s.u.), besitzen die Zr-Atome in **5** eine Fünffachkoordination und erreichen dadurch eine 18-Elektronenkonfiguration. **5** und der analog dargestellte Ti^{IV} -Komplex **3** stellen somit ein weiteres Paar von Verbindungen dar, bei denen die Metallzentren in der Zr-Verbindung eine 18- und in der Ti-Verbindung eine 16-Elektronenkonfiguration aufweisen.

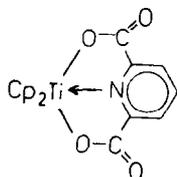
Die Bindungsverhältnisse in den Cp_2M -Komplexen (M = Element der 4. Nebengruppe) mit *drei* zusätzlich besetzten Koordinationsstellen am Zentralatom lassen sich mittels des Bindungsmodells von Lauher und Hoffmann [5,6] zwanglos deuten. Danach besitzt das $\text{Cp}_2\text{M}^{\text{IV}}$ -Fragment drei leere Orbitale geeigneter Orientierung und Symmetrie zur Aufnahme der zusätzlichen Liganden. Ob die entsprechende Koordination allerdings realisiert wird, hängt offenbar weitgehend davon ab, ob drei zusätzliche Liganden an dem Zentralatom Platz finden. "Geeignet" unter diesem Aspekt sind besonders Ligandenkombinationen aus einem Chelatliganden, der zu einem Vierring führt plus einem einzähnigen Liganden. Die Verbindungen **6** [7], **7** [8], **8** [9], **9** [10] und **10** [11] sind die entsprechenden Beispiele mit bekannter Struktur.

Für Chelatverbindungen (Ringgrösse = 5), deren Chelatliganden potentielle Donoratome enthalten, kann die Aneinanderlagerung zweier einkerniger Komplexe, wie sie in **11** [12] realisiert ist, zur Erhöhung der Koordinationszahl führen. Es gibt auch $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Komplexe mit drei zusätzlichen einzähnigen Liganden. **12** [13], **13** [14] und **14** [15] sind die bekanntesten entsprechenden Spezies.

Das Ti-Atom der Cp_2Ti -Baugruppe weicht nach den bisher vorliegenden Informationen dem Zwang aus, Komplexe mit der Koordinationszahl fünf zu bilden: Der zu **13** analog dargestellte Ti-Komplex enthält nur zwei Aquoliganden [16] und dem zu **12** analog dargestellten Ti-Komplex fehlt der THF-Ligand [17]. Das unterschiedliche Koordinationsverhalten der Zr- und Ti-Komplexe ist sicherlich durch den

67891011121314

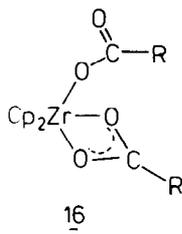
Unterschied der Kovalenzradien der Metallatome bedingt. Der erste und bisher einzige durch eine Röntgenstruktur gesicherte Cp_2Ti -Komplex mit der Koordinationszahl fünf (**15**) wurde erst 1986 dargestellt [18]. Er enthält den "massgeschneiderten", kompakten Dicolinatoliganden.

15

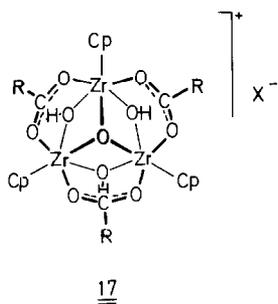
Alle drei Terephthalatgruppen in **5** liegen als unsymmetrische Brücken vor: je ein Ende fungiert als Chelatligand und das andere Ende als einzähniger Ligand. Die Gesamtanordnung der Chelatgruppen ist so, dass das (idealisierte) Molekül C_{3h} -Symmetrie aufweist.

5 ist ein seltenes Beispiel für einen Mehrkernkomplex, in dem (2 + 1)-zählige Dicarboxylatbrücken vorliegen. In den strukturell abgesicherten anderen Beispielen liegen entweder (1 + 1)- oder (2 + 2)-zählige Brücken vor, und zwar für die folgenden Zentralion/Brückengruppe-Kombinationen: (1 + 1) bei Cu^{II} /Terephthalat [19], Cu^{II} /Fumarat [20], Ti^{IV} /Fumarat [2], Ti^{IV} /Terephthalat [3]. (2 + 2) bei Cu^{II} /Terephthalat [19].

Nachdem sich nun herausstellt, dass Cp_2Zr -Komplexe mit drei zusätzlichen Liganden gar nicht so selten sind wie bisher angenommen wurde, liegt die Annahme nahe, dass auch in den anderen Dicyclopentadienylzirkonium(IV)-Carboxylaten und insbesondere den einkernigen die Zr-Zentren von drei O-Atomen umgeben sind (**16**).



Bei der Bildung von **5** sind die Cp_2Zr^{IV} -Baueinheiten intakt geblieben. Dies scheint eher die Ausnahme als die Regel zu sein; denn bei den Umsetzungen von Cp_2ZrCl_2 mit anderen Carbonsäuren in Anwesenheit von Wasser wird leicht eine Cp-Gruppe pro Zr-Atom abgegeben, und es entstehen die O-zentrierten Komplexe **17** [21,22].



Ein einzelnes Molekül von **5** ist in Fig. 1 dargestellt. Die Abbildung belegt, dass der 27-gliedrige zentrale Ring in erster Näherung als flache Scheibe angesehen werden kann. Die Zr-Atome bilden ein nahezu gleichseitiges Dreieck (Zr(1)–Zr(2) 10.75, Zr(2)–Zr(3) 10.64, Zr(3)–Zr(1) 10.58 Å).

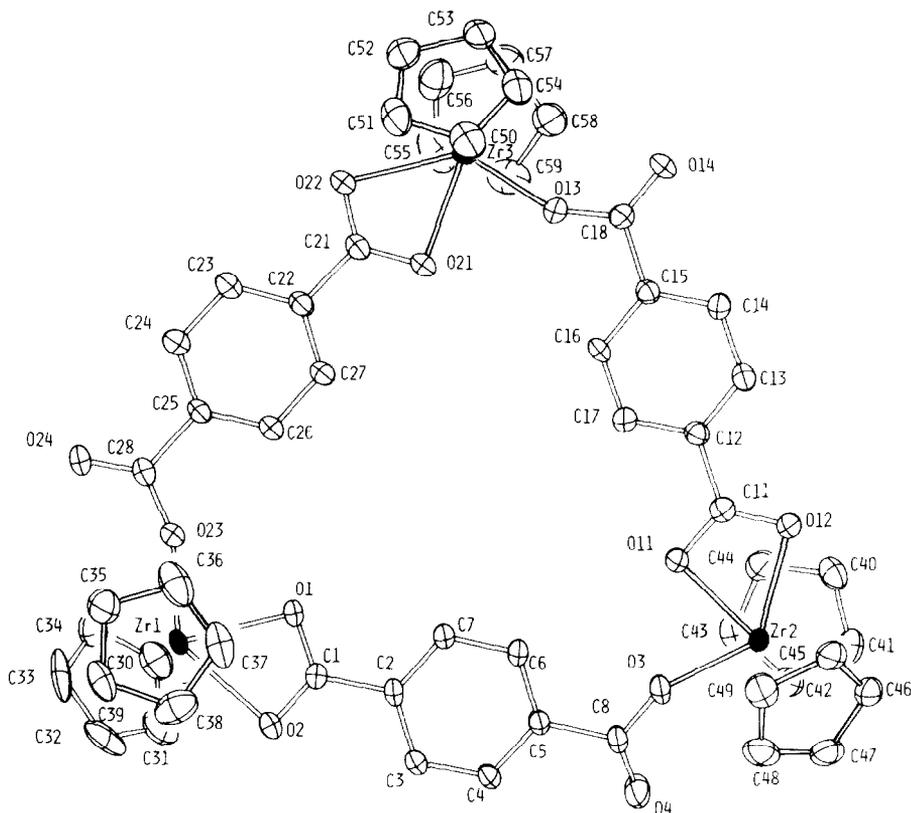


Fig. 1. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von **5**. Die Projektionsrichtung ist senkrecht zur Ebene der drei Zr-Atome.

Die wichtigeren Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die drei $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Baueinheiten des Moleküls stimmen bezüglich ihrer Geometrie in engen Grenzen miteinander überein. Zr–Z: 2.22 bis 2.24 Å; Z–Zr–Z: 128.9 bis 130.8° (Z = C_5 -Ring-Zentrum).

Diese Werte fallen (vergl. Tabelle 2) in die relativ engen für Cp_2ZrL_3 -Verbindungen typischen Bereiche von 2.20 bis 2.26 Å bzw. 127 bis 131°*. Die $\text{O}^1\text{–Zr–O}^3$ -Winkel in **5** (O^1, O^3 : die beiden nicht benachbarten O-Atome; Mittelwert 132.9°) sind relativ klein. Die entsprechenden Winkel in den anderen Verbindungen sind zum Teil wesentlich grösser (bis 148°). Die Erklärung, dass die Grösse dieser Winkel weitgehend durch den Raumbedarf der drei Liganden $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$ diktiert wird, liegt nahe. So lässt sich insbesondere verstehen, dass der Winkel dann relativ klein ist, wenn zwei Ligandatome zu einem viergliedrigen Chelatring gehören.

* Der ebenfalls fünffach koordinierte Komplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NO}_3)\text{Cl}$ [23] wird in der Tabelle nicht berücksichtigt, da (bedingt durch kristallographische Probleme) seine Strukturdaten mit grossen Fehlern behaftet sind.

Tabelle 1

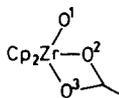
Die wichtigeren Abstände (Å) und Winkel (°) in **5**^a

Zr(1)–O(1)	2.24(1)	C(1)–O(1)	1.28(1)
Zr(1)–O(2)	2.30(1)	C(1)–O(2)	1.27(1)
Zr(1)–O(23)	2.06(1)	C(1)–C(2)	1.45(1)
Zr(2)–O(3)	2.06(1)	C(8)–O(3)	1.29(1)
Zr(2)–O(11)	2.25(1)	C(8)–O(4)	1.19(1)
Zr(2)–O(12)	2.37(1)	C(8)–C(5)	1.50(1)
Zr(3)–O(13)	2.08(1)	C(11)–O(11)	1.26(1)
Zr(3)–O(21)	2.22(1)	C(11)–O(12)	1.27(1)
Zr(3)–O(22)	2.33(1)	C(11)–C(12)	1.51(1)
Zr(1)–Z(1)	2.22	C(18)–O(13)	1.26(1)
Zr(1)–Z(2)	2.22	C(18)–O(14)	1.23(1)
Zr(2)–Z(3)	2.22	C(18)–C(15)	1.51(1)
Zr(2)–Z(4)	2.22	C(21)–O(21)	1.30(1)
Zr(3)–Z(5)	2.23	C(21)–O(22)	1.26(1)
Zr(3)–Z(6)	2.24	C(21)–C(22)	1.50(1)
		C(28)–O(23)	1.26(1)
		C(28)–O(24)	1.24(1)
		C(28)–C(25)	1.55(1)
Z(1)–Zr(1)–Z(2)	130.8	Zr(1)–O(23)–C(28)	154.4(6)
Z(3)–Zr(2)–Z(4)	128.9	Zr(2)–O(3)–C(8)	156.2(6)
Z(5)–Zr(3)–Z(6)	130.5	Zr(3)–O(13)–C(18)	152.2(6)
O(1)–Zr(1)–O(2)	56.7(2)	O(1)–C(1)–O(2)	116.0(8)
O(2)–Zr(1)–O(23)	133.1(3)	O(3)–C(8)–O(4)	123.4(10)
O(11)–Zr(2)–O(12)	56.2(2)	O(11)–C(11)–O(12)	119.1(7)
O(3)–Zr(2)–O(12)	131.5(2)	O(13)–C(18)–O(14)	125.3(8)
O(21)–Zr(3)–O(22)	57.2(2)	O(21)–C(21)–O(22)	117.0(8)
O(13)–Zr(3)–O(22)	134.0(2)	O(23)–C(28)–O(24)	125.9(9)

^a Z(N) (N=1,...6) sind die Zentren der Cyclopentadienylringe, welche C(31), C(35), C(40), C(45), C(50) bzw. C(55) enthalten.

All diese Winkel sind aber beträchtlich grösser als die L–Zr–L-Winkel in Cp₂ZrL₂-Verbindungen (Bereich 87 bis 101°, s. Zusammenstellung von Daten in [24]).

Die Zr–O-Abstände in **5** fallen in drei Klassen: die kurzen Zr–O¹-Abstände (s.



Skizze): 2.06(1) bis 2.08(1) Å, die langen Zr–O³-Abstände (2.30(1) bis 2.37(1) Å) und die dazwischenliegenden Zr–O²-Abstände (2.22(1) bis 2.25(1) Å).

Die Zr–O¹-Abstände sind ähnlich lang wie die Abstände in Cp₂ZrL₂-Verbindungen (L = uninegativ via O gebundener Ligand – beispielsweise Toluolsulfonat: 2.091(3) Å [15]). Dass die Zr–O³-Abstände länger als die Zr–O²-Abstände sind, lässt sich dadurch deuten, dass die O³-Atome den C- und H-Atomen der Cp-Ringe näher als die O²-Atome benachbart sind und daher eine grössere Abstossung erfahren. Dass die “zentralen” Liganden relativ eng am Zr-Atom gebunden sind, gilt auch – s. Tabelle 2 – für die anderen vergleichbaren Komplexe: für das

Tabelle 2

Daten zur Koordinationsgeometrie von fünffach koordinierten Komplexen mit der $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Baugruppe (Abstände in Å, Winkel in °; Z = Zentrum eines C_5 -Ringes. Zur Bedeutung von $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$, siehe Skizzen. Falls in einer Verbindung äquivalente Abstände oder Winkel vorkommen, werden die Mittelwerte aufgeführt)

Verbindung bzw. Kation	$\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$	Zr-X ¹	Zr-X ²	Zr-X ³	Zr-Z	X ¹ -Zr-X ³	Zr-Zr-Z	Quelle
<i>Verbindungen mit einem ein- und einem zweizähligen (einen Vierring liefernden) Liganden</i>								
$[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2)_3]$ (5)	O, O, O	2.07(1)	2.24(1)	2.33(1)	2.23	132.9	130.1	diese Arbeit
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{Cl}$ (6)	Cl, S, S	2.556(2)	2.635(2)	2.723(2)	2.22	137.5	129.4	[7]
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{SiMe}_3$ (7)	Si, S, S	2.815(1)	2.670(1)	2.713(1)	2.22	134.1	129.9	[8]
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SOCNMe}_2)_2\text{Cl}$ (8)	Cl, S, O	2.550(2)	2.641(2)	2.249(4)	2.23	138.1	128.5	[9]
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{O}_2\text{NCMe}_2)_2\text{Cl}$ (9)	Cl, O, O	2.536(1)	2.218(2)	2.230(2)	2.23	134.5	127.5	[10]
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}$ (10)	Cl, C, N	2.564(2)	2.38(1)	2.341(6)	2.26	138.4	127.8	[11]
<i>Verbindungen mit drei einzähligen Liganden</i>								
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{THF})$ (12)	O, O, O	2.219(6)	2.278(9)	2.219(6)	2.21	140.9	128.1	[13]
$[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ (13)	O, O, O	2.261(7)	2.195(7)	2.239(7)	2.20	145.2	129.0	[14]
$[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+}$ (14)	O, O, O	2.276(5)	2.169(5)	2.242(5)	2.23	148.0	130.9	[15]

$[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ -Kation in **13** und die beiden Komplexe **6** und **7** mit Dithiocarbaminatliganden. Für **9** sind die Unterschiede der relevanten Zr–O-Bindungen nicht so stark ausgeprägt.

Experimentelles

Darstellung

Lösungen von 292.3 mg Zirkonocendichlorid (1 mmol) in 40 ml Chloroform und 220 mg Dinatriumterephthalat (1 mmol) in 5 ml Wasser werden 15 min miteinander gerührt. Dann wird die Wasserphase abgetrennt; die Chloroformphase wird filtriert und über Calciumchlorid getrocknet. Anschliessend überschichtet man die Chloroformphase mit 40 ml Dichlormethan/Diethylether-Gemisch (1/1). Über Nacht kristallisiert neben einem nicht näher untersuchten Niederschlag die Verbindung $5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ in farblosen, leicht trüben Kristallen aus, die an der Luft innerhalb einiger Stunden verwittern. Ausbeute: 0.193 g (47%). Gef.: C, 52.4; H, 3.4; O, 15.1. $\text{C}_{55}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{Zr}_3$ (1241.51) ber.: C, 53.21; H, 3.57; O, 15.46%. IR (KBr, cm^{-1}): 3100w, 1710sh, 1640s, 1580s, 1510s, 1440m, 1390w, 1355sh, 1325m, 1170sh, 1150s, 1125s, 1100sh, 1080sh, 1010vs, 850w, 910w, 870vs, 855sh, 810s, 740vs, 710sh, 665w, 575sh, 525s, 375sh, 340s.

Röntgenkristallographie

Die Röntgenmessungen erfolgten an einem Kristall mit den Abmessungen $0.2 \times 0.4 \times 0.6$ mm mit graphit-monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung (λ 0.71069 Å) auf einem Philips-PW1100-Einkristalldiffraktometer. Der Kristall war mit Klarlack überzogen worden. Kristalldaten für $\text{C}_{55}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{Zr}_3$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, Gitterkonstanten (aus den θ -Werten von 21 Reflexen): a 30.123(5), b 13.427(2), c 12.843(2) Å, β 99.11(2)°. Gemessene Dichte: 1.60 g cm^{-3} , für $Z = 4$ berechnete Dichte: 1.609 g cm^{-3} , μ 6.7 cm^{-1} .

Die Intensitätsdaten wurden im $\theta/2\theta$ -Betrieb gesammelt; $2\theta(\text{max})$: 48°; 8064 unabhängige Reflexe erfasst; Lp-, aber keine Absorptionskorrektur angebracht. Die 7450 Reflexe mit $F_o \geq 1\sigma(F_o)$ bei den nachfolgenden Rechnungen benutzt. Die Struktur wurde mittels der automatisierten Pattersonmethode und nachfolgender ΔF -Synthesen bestimmt. Die H-Atome der Phenylringe liessen sich in ΔF -Synthesen lokalisieren. H-Atome (an den berechneten Positionen für C_5 - und C_6 -Ringe; C–H 1.0 Å) wurden bei den F_c -Berechnungen berücksichtigt. Verfeinert wurden nur die Nicht-H-Atome. Die Kristalle enthalten Methylenchlorid. Die eingebauten CH_2Cl_2 -Moleküle sind allerdings in hohem Masse fehlgeordnet. Die Atome der CCl_2 -Gruppe wurden nach anfänglichen Versuchen, sie zu verfeinern, ignoriert, da bei den Rechnungen unrealistisch hohe Temperaturfaktoren auftraten.

Die maximale Restelektronendichte (im Bereich der vermuteten CH_2Cl_2 -Gruppe) beträgt 4.2 e \AA^{-3} . Die abschliessenden R -Indices sind $R = 0.079$ und $R_w(F) = 0.093$. Atomparameter s. Tabelle 3. Die Rechnungen wurden mit Hilfe des SHELX76- und des SHELXS86-Programmsystems durchgeführt [25,26]. Die benutzten Formfaktorwerte für Neutralatome und ihre Korrekturwerte stammen aus [27,28]. Listen der anisotropen Temperaturparameter und der F_o/F_c -Werte können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik GmbH, D-7514 Eggen-

Tabelle 3

Atomparameter für $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5)

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Zr(1)	0.6208(1)	0.3565(1)	0.5070(1)	C(40)	0.3774(3)	0.8392(7)	1.0192(8)
O(1)	0.5679(1)	0.4304(4)	0.5850(5)	C(41)	0.4052(3)	0.9195(3)	1.0440(8)
O(2)	0.6337(1)	0.4982(4)	0.6083(5)	C(42)	0.4325(3)	0.9307(7)	0.9701(8)
O(3)	0.5024(2)	0.7605(4)	0.9513(5)	C(43)	0.4195(3)	0.8578(7)	0.8910(8)
O(4)	0.5449(3)	0.8772(5)	0.9007(9)	C(44)	0.3872(3)	0.8010(7)	0.9248(8)
C(1)	0.5938(2)	0.4994(6)	0.6279(6)	C(45)	0.4785(3)	0.7324(7)	1.2477(7)
C(2)	0.5782(2)	0.5752(5)	0.6943(5)	C(46)	0.4718(3)	0.8356(7)	1.2380(7)
C(3)	0.6018(2)	0.6626(6)	0.7197(6)	C(47)	0.5035(4)	0.8786(8)	1.1896(8)
C(4)	0.5861(3)	0.7338(6)	0.7815(7)	C(48)	0.5324(3)	0.8030(11)	1.1657(9)
C(5)	0.5473(2)	0.7164(5)	0.8255(6)	C(49)	0.5152(3)	0.7109(8)	1.1996(8)
C(6)	0.5235(2)	0.6273(5)	0.8036(6)	Zr(3)	0.3006(1)	0.1324(1)	0.6592(1)
C(7)	0.5379(2)	0.5584(6)	0.7353(6)	O(21)	0.3645(1)	0.2076(4)	0.6395(5)
C(8)	0.5310(3)	0.7939(6)	0.8949(7)	O(22)	0.3435(2)	0.0849(4)	0.5313(5)
C(30)	0.6000(4)	0.4648(9)	0.3478(10)	O(23)	0.5637(2)	0.2765(5)	0.4517(6)
C(31)	0.6381(5)	0.5026(9)	0.3975(11)	O(24)	0.5566(2)	0.1359(5)	0.3584(6)
C(32)	0.6723(4)	0.4393(13)	0.4006(11)	C(21)	0.3726(2)	0.1497(6)	0.5634(7)
C(33)	0.6559(5)	0.3541(11)	0.3419(11)	C(22)	0.4151(2)	0.1642(6)	0.5180(6)
C(34)	0.6104(5)	0.3754(11)	0.3094(9)	C(23)	0.4295(3)	0.0917(6)	0.4569(8)
C(35)	0.6549(4)	0.1875(7)	0.5521(10)	C(24)	0.4709(3)	0.1065(6)	0.4228(8)
C(36)	0.6283(4)	0.2075(10)	0.6265(11)	C(25)	0.4951(2)	0.1884(6)	0.4463(6)
C(37)	0.6458(4)	0.2816(10)	0.6855(9)	C(26)	0.4804(2)	0.2606(6)	0.5040(6)
C(38)	0.6841(4)	0.3142(8)	0.6516(11)	C(27)	0.4395(2)	0.2506(6)	0.5396(6)
C(39)	0.6893(3)	0.2509(8)	0.5612(9)	C(28)	0.5425(3)	0.2005(7)	0.4143(7)
Zr(2)	0.4564(1)	0.7693(1)	1.0541(1)	C(50)	0.3344(4)	0.0170(7)	0.8037(10)
O(11)	0.4489(2)	0.6137(4)	0.9890(5)	C(51)	0.3372(4)	-0.0328(7)	0.7099(10)
O(12)	0.4065(2)	0.6494(4)	1.1065(4)	C(52)	0.2932(4)	-0.0526(6)	0.6605(9)
O(13)	0.3103(2)	0.2325(4)	0.7847(4)	C(53)	0.2649(3)	-0.0204(7)	0.7302(11)
O(14)	0.2700(2)	0.2386(5)	0.9141(6)	C(54)	0.2899(3)	0.0248(7)	0.8169(9)
C(11)	0.4168(2)	0.5911(5)	1.0365(6)	C(55)	0.2666(4)	0.2233(13)	0.4923(11)
C(12)	0.3891(2)	0.4990(5)	1.0035(6)	C(56)	0.2404(5)	0.1329(12)	0.5032(12)
C(13)	0.3550(2)	0.4700(6)	1.0549(6)	C(57)	0.2183(3)	0.1482(9)	0.5877(11)
C(14)	0.3269(2)	0.3897(5)	1.0152(6)	C(58)	0.2309(3)	0.2421(9)	0.6295(11)
C(15)	0.3339(2)	0.3446(5)	0.9215(6)	C(59)	0.2594(3)	0.2869(8)	0.5715(12)
C(16)	0.3696(3)	0.3759(6)	0.8724(7)				
C(17)	0.3965(3)	0.4516(6)	0.9109(7)				
C(18)	0.3016(2)	0.2655(6)	0.8707(7)				

stein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungs-Nummer CSD-52690, angefordert werden.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- 1 K. Döppert, R. Sanchez-Delgado, H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 205.
- 2 H.-P. Klein, K. Döppert und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 203.

- 3 U. Thewalt, K. Döppert, T. Debaerdemaeker, G. Germain und V. Nastopoulos, *J. Organomet. Chem.*, 326 (1987) C37.
- 4 C.E. Carraher, *European Polymer J.*, 8 (1972) 215.
- 5 J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 6 T.A. Albright, J.K. Burdett und M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York, 1985, S. 394–396.
- 7 M.E. Silver, O. Eisenstein und R.C. Fay, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 759.
- 8 T.D. Tilley, *Organometallics*, 4 (1985) 1452.
- 9 M.E. Silver und R.C. Fay, *Organometallics*, 2 (1983) 44.
- 10 B.N. Diel und H. Hope, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4448.
- 11 S.I. Bailey, D. Colgan, L.M. Engelhardt, W.-P. Leung, R.I. Papasergio, C.L. Raston und A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 603.
- 12 H. Takaya, M. Yamakawa und K. Mashima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1283.
- 13 U. Thewalt und W. Lasser, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1501.
- 14 U. Thewalt und W. Lasser, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 341.
- 15 W. Lasser und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) 201.
- 16 U. Thewalt und H.-P. Klein, *J. Organomet. Chem.*, 194 (1980) 297.
- 17 U. Thewalt und H.-P. Klein, *Z. Kristallogr.*, 153 (1980) 307.
- 18 R. Luk, L. Zsolnai, G. Huttner, E.W. Neuse und H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 177.
- 19 M. Verdaguer, J. Gautheron, S. Jeannin, Y. Jeannin und O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4291.
- 20 P. Charpin, G. Chevrier, M. Lance, D. Vigner und F. Tinti, *Acta Cryst. C*, 43 (1987) 216.
- 21 U. Thewalt, K. Döppert und W. Lasser, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 303.
- 22 S. Klima und U. Thewalt, unveröffentlicht.
- 23 L.G. Kuz'mina, A.I. Yanovskii, Yu.T. Struchkov, M.Kh. Minacheva und E.M. Brainina, *Koord. Khim.*, 11 (1985) 116.
- 24 C.E. Holloway, I.M. Walker und M. Melnik, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 143.
- 25 SHELX76-Programmsystem; G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.
- 26 SHELXS86-Programmsystem; G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.
- 27 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst., A*, 24 (1968) 321.
- 28 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.