

## Verbrückte zweikernige Zirkonocenkomplexe

Helmut G. Alt\* und Christine E. Denner

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30,  
 W-8580 Bayreuth (Deutschland)*

(Eingegangen den 18. Mai 1990)

### Abstract

The ethylene complex  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$  (**1**) reacts with bifunctional H-acidic compounds under protonation of the ethylene ligand to give bridged dinuclear ethyl complexes: dicarbonic acids like malonic acid, succinic acid, maleic acid, fumaric acid and citraconic acid react with **1** to form  $\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-\text{OC}(\text{O})\text{R}(\text{O})\text{CO}-\text{Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{HC}=\text{CH}, \text{HC}=\text{CMe}$ ); diols like 1,2- and 1,3-dihydroxybenzene as well as ethylene glycol react with **1** to give  $\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-\text{OR}'\text{O}-\text{Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$  ( $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_4, \text{CH}_2\text{CH}_2$ ). Salicylic acid and **1** yield the asymmetrically bridged dinuclear complex  $\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$ . Ethanedithiol and **1** afford  $\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$ .

### Zusammenfassung

Der Ethylenkomplex  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$  (**1**) reagiert mit bifunktionellen H-aciden Verbindungen unter Protonierung des Ethylenliganden zu zweikernigen verbrückten Ethylkomplexen: Dicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Citraconsäure bilden mit **1**  $\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-\text{OC}(\text{O})\text{R}(\text{O})\text{CO}-\text{Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{HC}=\text{CH}, \text{HC}=\text{CMe}$ ); Dirole wie 1,2- bzw. 1,3-Dihydroxybenzol und Ethylenglykol ergeben mit **1**  $\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-\text{OR}'\text{O}-\text{Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$  ( $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_4, \text{CH}_2\text{CH}_2$ ). Salicylsäure reagiert mit **1** zum asymmetrisch verbrückten Zweikernkomplex  $\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$ . Ethandithiol liefert mit **1**  $\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$ .

### Einleitung

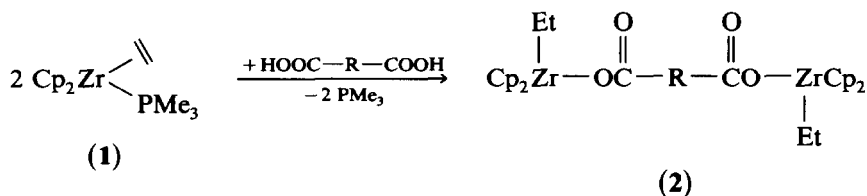
Der Ethylenkomplex  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$  (**1**) [1–3] besitzt mit dem  $\text{PMe}_3$ -Liganden eine ausgezeichnete "leaving-group" und zeigt daher sehr hohe Reaktivität: Alkohole, ROH ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ), bilden mit **1** die Ethyl-Alkoxyverbindungen  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{OR})$  [4,5], Acetylene and Olefine fünfgliedrige Metallacyklen [5,6].

In dieser Arbeit berichten wir über die Umsetzungen von **1** mit Dicarbonsäuren, Diolen, Salicylsäure und Ethandithiol, bei denen zweikernige Komplexe entstehen.

## Ergebnisse und Diskussion

### Umsetzungen von $Cp_2Zr(C_2H_4)(PMe_3)$ (1) mit Dicarbonsäuren

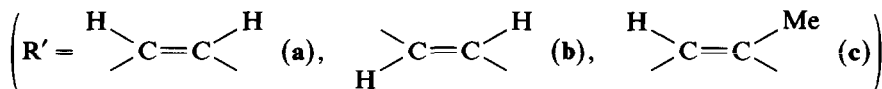
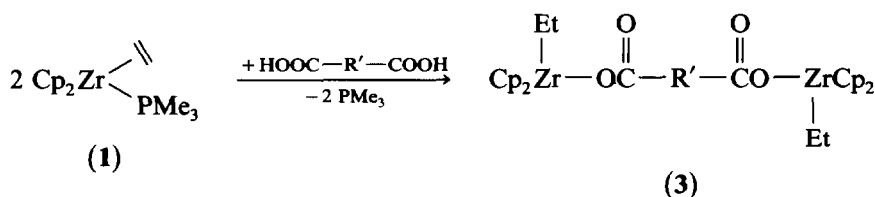
Die Umsetzung von 1 mit den gesättigten Dicarbonsäuren Malonsäure (a) bzw. Bernsteinsäure (b) führt zu den verbrückten Zweikernkomplexen 2a,b.



(R = CH<sub>2</sub> (a), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (b))

Monomere Komplexe des Typs  $Cp_2Zr(Et)[OC(O)RCOOH]$  konnten bei dieser Reaktion nicht erhalten werden, müssen aber als reaktive Zwischenverbindungen angesehen werden. Die meisten der bisher beschriebenen Zweikernkomplexe des Zirkonocens besitzen eine Sauerstoffbrücke, wie z.B.  $[Cp_2Zr(Me)_2O]$  [7] (vgl. auch [4,8–12]). Ähnliche Befunde sind auch von entsprechenden Titanocenkomplexen bekannt (vgl. [13–15]).

Die Umsetzung von 1 mit den olefinischen Dicarbonsäuren Maleinsäure (a), Fumarsäure (b) und Citraconsäure (c) verläuft unter Protonierung des Ethylenliganden und Bildung der verbrückten Zweikernkomplexe 3a–c.

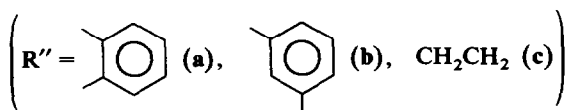
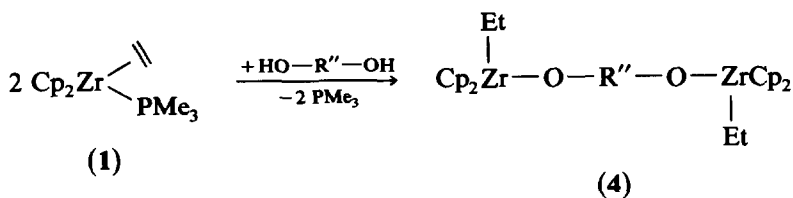


Die Koordination der olefinischen Doppelbindung der freien Dicarbonsäure an ein  $Cp_2Zr$ -Fragment konnte in keinem Fall festgestellt werden.

Ungesättigte Dicarbonsäurereste als Brückenliganden sind in der Titanocen-Komplexchemie bekannt [16,17]: so gelingt es z.B. bei der Umsetzung von  $Cp_2TiCl_2$  mit Natriumfumarat den zweifach verbrückten Zweikernkomplex  $Cp_2Ti[OC(O)CH=CH(O)CO]_2TiCp_2$  zu erhalten [16].

### Umsetzungen von $Cp_2Zr(C_2H_4)(PMe_3)$ (1) mit Diolen

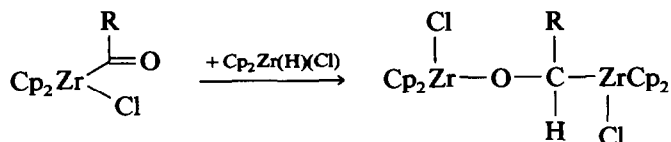
Aromatische Diole, wie 1,2- (a) und 1,3-Dihydroxybenzol (b), aber auch 1,2-Ethylenglykol (c) reagieren mit 1 zu entsprechenden Zweikernkomplexen 4.



Bei der Umsetzung von 1 mit Brenzkatechin konnte neben 4a auch der monomere Metallacyclus  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)$  erhalten werden [4], der bereits früher beschrieben wurde [18].

In diesem Zusammenhang erwähnenswert ist auch die Umsetzung von  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  mit  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrH}_2$  in Gegenwart von  $\text{H}_2$ , die unter C-C-Verknüpfung zum Zweikernkomplex  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{H})\text{Zr}-\text{OCH}=\text{CHO}-\text{Zr}(\text{H})(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  führt [19–21].

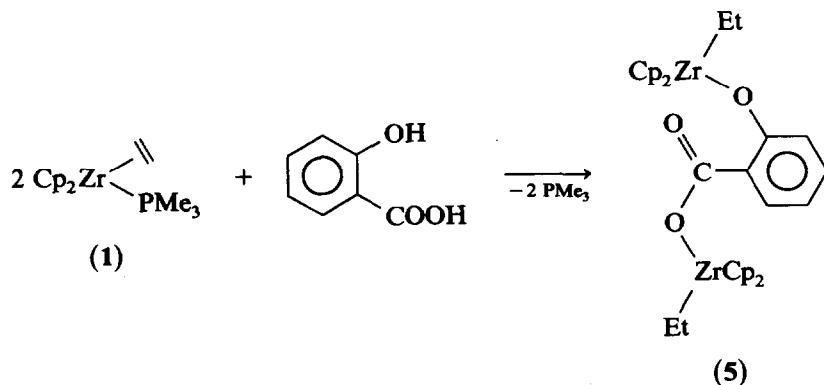
Komplexe dieses Typs, wie z.B.  $[\text{Cp}_2\text{ZrO}(\text{CH}_2)_3]_2$  [22], sind schon länger bekannt. Sie sind durch Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{Cl})]_n$  mit  $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{C}(\text{O})\text{R}](\text{Cl})$  zugänglich (vgl. [23]).



Für dialkoxyverbrückte Zweikernkomplexe vom Typ 4 gab es bis jetzt allerdings noch keine Synthesemethode.

*Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$  (1) mit Salicylsäure*

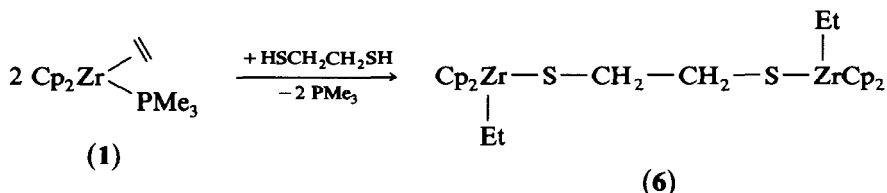
Salicylsäure reagiert mit 1 zum alkoxy-carboxylatverbrückten Zweikernkomplex 5.



Der Ethylenligand von 1 wird protoniert und der zweiwertige Salicylsäurerest verbrückt schließlich zwei  $\text{Cp}_2\text{ZrEt}$ -Fragmente. Aufgrund des asymmetrischen Brückenliganden wird auch der Zweikernkomplex 5 asymmetrisch.

Umsetzung von  $Cp_2Zr(C_2H_4)(PMe_3)$  (1) mit Ethandithiol

Auch Ethandithiol setzt sich mit 1 zu einem verbrückten Zweikernkomplex 6 um:

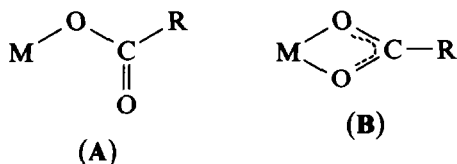


Es ist auffallend, daß andere Heteroatome als Schwefel oder Sauerstoff – wie z.B. Stickstoff, Phosphor oder Halogene – nur selten als Brückenliganden für  $Cp_2Zr$ - bzw.  $(C_5Me_5)_2Zr$ -Fragmente fungieren (vgl. [24–28]).

### Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 2–6

#### IR-Spektren

Von den dargestellten Produkten 2–6 zeigen die biscoxylatverbrückten Verbindungen 2 und 3  $\nu(C=O)$ -Banden im Bereich von  $1526\text{--}1546\text{ cm}^{-1}$  bzw. von  $1426\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$  (in Toluol). Die  $\nu(C=O)$ -Banden von 5 erscheinen bei  $1567$  und  $1454\text{ cm}^{-1}$  (in Toluol). Sie liegen bei deutlich niedrigerer Energie als die der Zirkonacyclen  $Cp_2ZrC_4H_6(O)CO$  [29] und  $Cp_2ZrC_2H_4(O)CO$  [6], die Beispiele für den Esterbindungstyp A sind. Dies deutet darauf hin, daß bei den Komplexen 2, 3 und 5 der Carboxylattyp B vorliegt, in dem beide Sauerstoffatome an das Metall koordiniert sind, so wie dies bei den Komplexen  $Cp_2Zr(Et)[OC(O)R]$  ( $R = H, Me, CF_3$ ;  $\nu(C=O) = 1537\text{--}1564\text{ cm}^{-1}$ , in Toluol [4]) oder bei  $Cp_2Zr(Cl)[OC(O)R]$  ( $R = H, Me$ ;  $\nu(C=O) = 1528\text{ cm}^{-1}$ , in Toluol [30]) beobachtet wurde.



#### $^1H$ -NMR-Spektren

Die  $^1H$ -NMR-Spektren von 2–6 (vgl. Tab. 1) lassen aufgrund des Aufspaltungsmusters und der Intensität der Signale eine eindeutige Identifizierung der Produkte zu. Bis auf 3c und 5 zeigen alle übrigen Zweikernkomplexe nur ein einziges Cp-Signal. Die Komplexe 3c und 5 liefern jeweils zwei Cp-Signale (5.83 und 5.88 bzw. 5.82 und 5.93 ppm), weil diese Zweikernkomplexe asymmetrisch sind. Die Ethylliganden erscheinen als Quartett- und Triplettssignal, wobei das Triplettssignal der Methylgruppe bei tieferem Feld (1.47–1.58 ppm) in Erscheinung tritt als das Quartettssignal der Methylenprotonen (1.01–1.18 ppm).

Die Signale der Brückenliganden werden in den zu erwartenden Bereichen beobachtet.

#### $^{13}C$ -NMR-Spektren

Die  $^{13}C$ -NMR-Spektren der Komplexe 2–6 bestätigen die  $^1H$ -NMR-spektroskopischen Ergebnisse. Sie erlauben eine eindeutige Zuordnung der Signale aufgrund

Tabelle 1  
<sup>1</sup>H-NMR-Daten <sup>a,s</sup>

Komplex	$\delta$ (Cp)	$\delta$ (CH <sub>2</sub> ) [J(H,H) Hz]	$\delta$ (CH <sub>3</sub> ) [J(H,H) Hz]	Weitere $\delta$ -Werte [J(H,H) Hz]
Cp <sub>2</sub> (Et)Zr-OC(O)CH <sub>2</sub> (O)CO-Zr(Et)Cp <sub>2</sub>	2a <sup>b</sup>	5.78	1.02(q)[7.5]	CH <sub>2</sub> 2.83(2,s)
Cp <sub>2</sub> (Et)Zr-OC(O)CH <sub>2</sub> (O)CO-Zr(Et)Cp <sub>2</sub>	2b <sup>c</sup>	5.79	1.10(q)[7.7]	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 2.12(4,d)[0.5]
Cp <sub>2</sub> (Et)Zr-OC(O)CH <sub>2</sub> (O)CO-Zr(Et)Cp <sub>2</sub>	3a,b <sup>d</sup>	5.69	1.03(q)[7.7]	=CH 6.68(2,s)
Cp <sub>2</sub> (Et)Zr-OC(O)CH(CH <sub>3</sub> )O)CO-Zr(Et)Cp <sub>2</sub>	3c <sup>e</sup>	5.83/5.88	1.04(q)[7.5]	=CH 5.30(1,d)[1.5]
Cp <sub>2</sub> (Et)Zr-OC(O)CH(CH <sub>3</sub> )O)CO-Zr(Et)Cp <sub>2</sub>	3c <sup>e</sup>	5.83/5.88	1.08(q)[7.5]	=C(CH <sub>3</sub> ) 1.59(3,d)[1.5]
Cp <sub>2</sub> (Et)Zr-1,2-OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O-Zr(Et)Cp <sub>2</sub>	4a	5.86	1.18(q)[7.6]	1,2-OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O 6.76(2,m); 6.49(2,m)
Cp <sub>2</sub> (Et)Zr-1,3-OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O-Zr(Et)Cp <sub>2</sub>	4b	5.83	1.13(q)[7.6]	1,3-OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O 7.04(1,9)[8.1]
Cp <sub>2</sub> (Et)Zr-OC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O-Zr(Et)Cp <sub>2</sub>	4c	5.80	1.05(q)[7.6]	OC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O 3.76(4,s)
Cp <sub>2</sub> (Et)Zr-OC(O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O-Zr(Et)Cp <sub>2</sub>	5f	5.82/5.93	1.15(4,br,q)[7.6]	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 8.03(1,dd) [7.9;1.9]
Cp <sub>2</sub> (Et)Zr-S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S-Zr(Et)Cp <sub>2</sub>	6	5.74	0.72[7.6]	[7.12(1,dt)8.2;1.0] 6.67(1,dt)7.1;-0.81 6.48(1,dd)8.2;1.0] S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S 3.34(4,s)

<sup>a</sup> In Toluol-d<sub>6</sub>; bei 25 °C,  $\delta$ (ppm) rel. Toluol ( $\delta$  = 2.09 ppm). <sup>b</sup>  $\nu$ (CO) = 1546, 1439 cm<sup>-1</sup> (in Toluol). <sup>c</sup>  $\nu$ (CO) = 1532, 1460 cm<sup>-1</sup> (in Toluol). <sup>d</sup>  $\nu$ (CO) = 1534, 1426 cm<sup>-1</sup> (in Toluol). <sup>e</sup>  $\nu$ (CO) = 1526, 1452 cm<sup>-1</sup> (in Toluol). <sup>f</sup>  $\nu$ (CO) = 1567, 1454 cm<sup>-1</sup> (in Toluol). <sup>g</sup> s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, br = breit, dd = Doppeldublett, dt = Doppelttriplett.

Table 2

<sup>13</sup>C-NMR-Daten <sup>a</sup>

Komplex		$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_3)$	Weitere $\delta$ -Werte
$\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2(\text{O})\text{CO}-\text{Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$	<b>2a</b>	111.4	43.0	16.9	OC(O) 181.8; CH <sub>2</sub> : 45.9
$\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_2(\text{O})\text{CO}-\text{Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$	<b>2b</b>	111.3	30.6	16.9	OC(O) 187.8; (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 42.7
$\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-\text{OC}(\text{O})(\text{CH})_2(\text{O})\text{CO}-\text{Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$	<b>3a,b</b>	111.3	43.2	16.9	OC(O) 179.7; CH= 134.9
$\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-\text{OC}(\text{O})\text{CHC}(\text{CH}_3)(\text{O})\text{CO}-\text{Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$	<b>3c</b>	111.3/ 111.5	42.9/ 43.5	16.9/ 17.0	OC(O) 179.4, 182.7; CH= 144.8; C(CH <sub>3</sub> )= 122.1; C(CH <sub>3</sub> )= 22.7
$\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-1.2\text{-OC}_6\text{H}_4\text{O}-\text{Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$	<b>4a</b>	111.4	36.9	17.8	1.2-OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O 119.9, 120.0, 154.2
$\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-1.3\text{-OC}_6\text{H}_4\text{O}-\text{Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$	<b>4b</b>	111.2	35.7	17.7	1.3-OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O 107.8, 109.8, 129.3, 166.5
$\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$	<b>4c</b>	110.4	32.2	17.8	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O 76.4
$\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$	<b>5</b>	111.2/ 111.8	37.6/ 41.9	17.3/ 17.7	OC= 167.2; OC(O)= 181.8; OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 118.3, 121.3, 132.6, 134.3
$\text{Cp}_2(\text{Et})\text{Zr}-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}-\text{Zr}(\text{Et})\text{Cp}_2$	<b>6</b>	110.2	33.8	18.8	S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S 40.6

<sup>a</sup> In Toluol, bei 25 °C,  $\delta(\text{ppm})$  rel. Toluol ( $\delta = 20.4$  ppm).

ihrer chemischen Verschiebung und Multiplizitäten (*J*-moduliertes bzw. NOE-Spektrum). Die Signale für die Cp-Liganden sind zwischen 110.2 und 111.8 ppm zu finden. Die Methylsignale der Ethylliganden liegen zwischen 16.9 und 17.8 ppm, während die Methylengruppen zwischen 30.6 und 43.5 ppm erscheinen. Die Signale für die Brückenliganden treten in den erwarteten Bereichen auf. Die Signale für die Carboxylatbrücken erscheinen mit ähnlicher chemischer Verschiebung wie die der monomeren Carboxylat-Ethyl-Komplexe  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})[\text{OC}(\text{O})\text{R}]$  (R = H, Me, CF<sub>3</sub>) [4].

Analog der Aufspaltung der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind für **3c** und **5** – aufgrund der jeweils asymmetrischen Brückenliganden – zwei verschiedene Cp-Signale zu beobachten (vgl. [11,20,31]). Beispielsweise werden für die beiden Ethylliganden von **3c** erwartungsgemäß verschiedene Werte (CH<sub>2</sub>: 42.9/43.5; CH<sub>3</sub>: 16.9/17.0) festgestellt.

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in Argon-Atmosphäre unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei und frisch destilliert. Die spektroskopische Charakterisierung erfolgte mit folgenden Instrumenten: IR: Perkin Elmer 983G, NMR: Jeol FX 90Q bzw. Bruker AC 300. Die Ausgangsverbindung  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$  (**1**) [1] wurde nach Literaturangabe dargestellt.

*Darstellung von  $Cp_2(Et)Zr-OC(O)R(O)CO-Zr(Et)Cp_2$  (2) und  $Cp_2(Et)Zr-OC(O)R'(O)CO-Zr(Et)Cp_2$  (3)*

Allgemeine Vorschrift: 200 mg (0.61 mmol)  $Cp_2Zr(C_2H_4)(PMe_3)$  (1) werden in 50 ml Toluol gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Zur Lösung wird unter Rühren ein halbes Äquivalent der entsprechenden Dicarbonsäure – gelöst in Tetrahydrofuran – gegeben. Dabei verfärbt sich die orange Lösung hellgelb. Das Toluol wird im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand mit Pentan gewaschen und anschließend in Toluol gelöst. Die Lösung wird auf etwa 10 ml eingeeengt und in kaltes Pentan getropft. Das Produkt fällt dabei flockig aus. Das Solvens wird dekantiert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Ausbeuten: ca. 65%. **2b**: Fp: 130 °C; Gef.: C 53.72, H 5.54,  $C_{28}H_{34}O_4Zr_2$  (616.95); ber.: C 54.51, H 5.56%. **3b**: Fp: 137 °C; Gef.: C 55.08, H 5.37,  $C_{29}H_{34}O_4Zr_2$  (628.96); ber.: C 55.38, H 5.45%.

*Darstellung von  $Cp_2(Et)Zr-OR''O-Zr(Et)Cp_2$  (4) und  $Cp_2(Et)Zr-S(CH_2)_2S-Zr(Et)Cp_2$  (6)*

Allgemeine Vorschrift: 220 mg (0.68 mmol) 1 werden in 60 ml Tetrahydrofuran gelöst. Unter Rühren wird ein halbes Äquivalent Diol bzw. Dithiol, in Tetrahydrofuran gelöst, zugegeben. Nach 30 Minuten wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand mit Pentan gewaschen und anschließend in Toluol gelöst. Nach Eintropfen der Lösung in kaltes Pentan fällt das Produkt flockig aus. Nach dem Dekantieren wird der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Ausbeuten: ca. 55%. **4a**: Fp: 180 °C; Gef.: C 58.73, H 5.46,  $C_{30}H_{34}O_2Zr_2$  (608.99); ber.: C 59.16, H 5.67%.

*Darstellung von  $Cp_2(Et)Zr-OC(O)C_6H_4O-Zr(Et)Cp_2$  (5)*

180 mg (0.55 mmol)  $Cp_2Zr(C_2H_4)(PMe_3)$  (1) werden in 50 ml Toluol gelöst und mit einem halben Äquivalent der in Tetrahydrofuran gelösten Salicylsäure versetzt. Nach 20 Minuten Reaktionszeit hat sich die Lösung von orange nach hellgelb verfärbt, und das Toluol/Tetrahydrofuran-Gemisch wird im Hochvakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit Pentan gewaschen, in Toluol gelöst und die Lösung in kaltes Pentan eingetropft. Das Produkt **5** fällt aus, die Lösung wird dekantiert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 40%. Fp: 145 °C; Gef.: C 58.03, H 5.21,  $C_{31}H_{34}O_3Zr_2$  (636.99); ber.: C 58.45, H 5.38%.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

## Literatur

- 1 H.G. Alt, C.E. Denner, U. Thewalt und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C83.
- 2 P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger und R. Betz, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1035.
- 3 T. Takahashi, M. Tamura, M. Saburi, Y. Uchida und E. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 852.
- 4 H.G. Alt und C.E. Denner, *J. Organomet. Chem.*, 391 (1990) 53.
- 5 H.G. Alt und C.E. Denner, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) C15.
- 6 H.G. Alt und C.E. Denner, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 53.

- 7 J.A. Marsella, K. Folting, J.C. Huffman und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5596.
- 8 J.L. Petersen, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) 179.
- 9 G. Erker, U. Dorf, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Organometallics*, 6 (1987) 680.
- 10 G. Erker, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 103.
- 11 G. Erker und K. Kropp, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2437.
- 12 E.M. Brainina, R.K. Freidlina und A.N. Nesmeyanov, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, 154 (1964) 1113.
- 13 H.G. Alt, K.-H. Schwind, M.D. Rausch und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) C7.
- 14 B. Honold, U. Thewalt, M. Herberhold, H.G. Alt, L.B. Kool und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 105.
- 15 H.G. Alt, G.S. Herrmann und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C50.
- 16 H.-P. Klein, K. Döppert und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 203.
- 17 T. Gütthner und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 235.
- 18 K. Andrä und E. Hille, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 169.
- 19 J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6733.
- 20 E.J. Moore, D.A. Straus, J. Armantrout, B.D. Santarsiero, R.H. Grubbs und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2068.
- 21 P.T. Barger, B.D. Santarsiero, J. Armantrout und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5178.
- 22 H. Takaya, M. Yamakawa und K. Mashima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1283.
- 23 K.I. Gell und J. Schwartz, *J. Organomet. Chem.*, 162 (1978) C11.
- 24 R.D. Sanner, J.M. Manriquez, R.E. Marsh und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 8351.
- 25 J.M. Manriquez und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 6229.
- 26 P.J. Walsh, F.J. Hollander und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 8729.
- 27 T. Cuenca und P. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 61.
- 28 J. Ellermann und F. Poersch, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 380; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 355.
- 29 H. Yasuda, T. Okamoto, Y. Matsuoka, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa und N. Kasai, *Organometallics*, 8 (1989) 1139.
- 30 A. Cutler, M. Raja und A. Todaro, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2877.
- 31 R. Choukroun, F. Dahan und D. Gervais, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) C33.