

DARSTELLUNG UND STRUKTUR VON Cp_2ZrX_2 UND $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{X})(\text{H}_2\text{O})_2]^+ \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{TOLUOLSULFONAT}$)

WILTRAUD LASSER und ULF THEWALT*

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

(Eingegangen den 25. September 1985)

Summary

$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2$ (**C**) can be prepared from Cp_2ZrCl_2 and silver toluene-sulfonate in acetonitrile. Reaction of **C** with H_2O gives the ionic 18-electron species $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^+ \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$ (**D**). The structures of both complexes have been determined by X-ray analyses. The Cp_2Zr units in **C** and **D** have the usual bent metallocene structure. The metal-bonded O atoms of the three additional ligands in **D** lie in a plane bisecting the plane of the Cp ligands, the $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3$ group being symmetrically flanked by the H_2O ligands. The $\text{H}_2\text{O}-\text{Zr}-\text{OH}_2$ angle is 148° . On the other hand, the $\text{O}-\text{Zr}-\text{O}$ angle of 90° in **C** is relatively small for a Cp_2ZrX_2 compound.

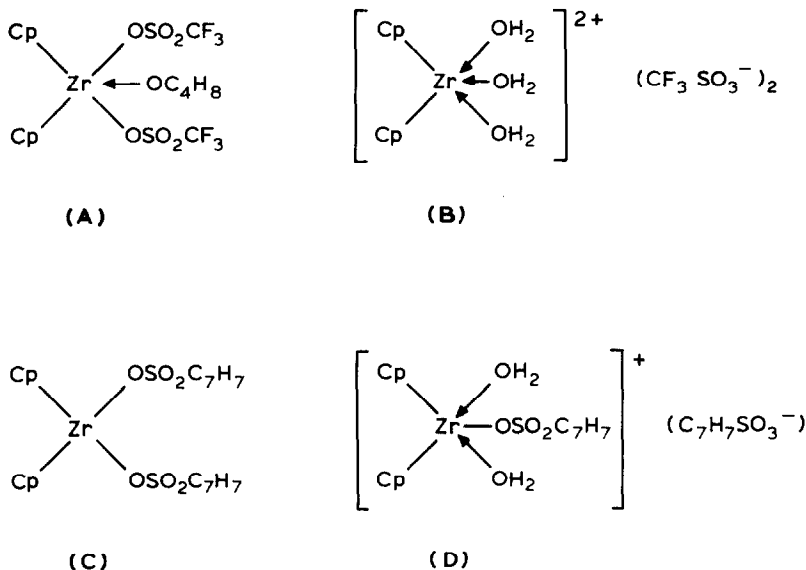
Zusammenfassung

$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2$ (**C**) kann aus Cp_2ZrCl_2 und Silbertoluolsulfonat in Acetonitril dargestellt werden. Bei der Umsetzung von **C** mit Wasser entsteht die ionische 18-Elektronenspezies $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^+ \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$ (**D**). Die Strukturen beider Komplexe wurden mittels Röntgenstrukturanalysen bestimmt. Die Cp_2Zr -Baugruppen in **C** und **D** weisen die übliche keilförmige Metallocenstruktur auf. Die metallgebundenen O-Atome der drei zusätzlichen Liganden in **D** liegen in der Ebene, die den Winkel zwischen Cp-Ebenen halbiert. Die Toluolsulfonatgruppe ist symmetrisch von den H_2O -Liganden flankiert, wobei der $\text{H}_2\text{O}-\text{Zr}-\text{OH}_2$ -Winkel 148° beträgt. Der $\text{O}-\text{Zr}-\text{O}$ -Winkel in **C** ist andererseits mit 90° für eine Cp_2ZrX_2 -Verbindung vergleichsweise klein.

Einführung

In vorausgehenden Arbeiten [1,2] entwickelten wir die Vorstellung, dass das Metallzentrum in Komplexen mit der $\text{Cp}_2\text{M}^{\text{IV}}$ -Baueinheit ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) durchaus die Tendenz hat, eine 18-Elektronenschale durch Anlagerung von drei einzähnigen

Liganden zu erreichen, dass dies aber nur unter sterisch besonders günstigen Bedingungen realisierbar ist. In der Regel sind daher nur zwei einzählige Liganden wie etwa in Cp_2TiCl_2 oder Cp_2ZrCl_2 gebunden (16-Elektronenspezies). Beispiele für die seltenen 18-Elektronenspezies sind die kürzlich von uns beschriebenen Zirkoniumkomplexe **A** [1] und **B** [2].

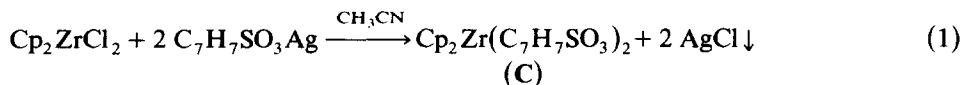


Es gibt Hinweise, dass 18-Elektronen- Cp_2ML_3 -Spezies als reaktive Zwischenstufen bei Reaktionen von Cp_2ML_2 -Verbindungen ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) auftreten [3]. Die Bindungsverhältnisse in den Cp_2ML_3 -Verbindungen lassen sich mittels der Vorstellungen von Lauher und Hoffmann [4] deuten.

Titananaloge zu **A** und **B** gibt es nicht. Des kleineren Zentralatomradius wegen existieren hier nur die 16-Elektronenspezies $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ [5] bzw. $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ [6,7]. Entstehen auch mit der vergleichsweise voluminösen Toluolsulfonatgruppe die zu **A** und **B** analogen 18-Elektronenspezies? In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Komplexe **C** und **D**, die wir bei der Bearbeitung dieser Frage isolieren konnten.

Ergebnisse und Diskussion

Biscyclopentadienylbistoluolsulfonatozirkonium(IV) entsteht bei der Umsetzung von Cp_2ZrCl_2 mit Silbertoluolsulfonat nach Gl. 1 mit hoher Ausbeute.



Moleküle des im Überschuss vorliegenden potentiellen Neutralliganden Acetonitril werden nicht am Zirkoniumatom angelagert. Dass prinzipiell die Anlagerung eines Neutralliganden an eine Cp_2ZrX_2 -Verbindung möglich ist, beweist die Existenz des oben erwähnten Komplexes **A**. Bei **C** reicht aber offenbar der verfügbare Raum nicht aus, um ein Acetonitrilmolekül am Zr-Zentrum zu binden.

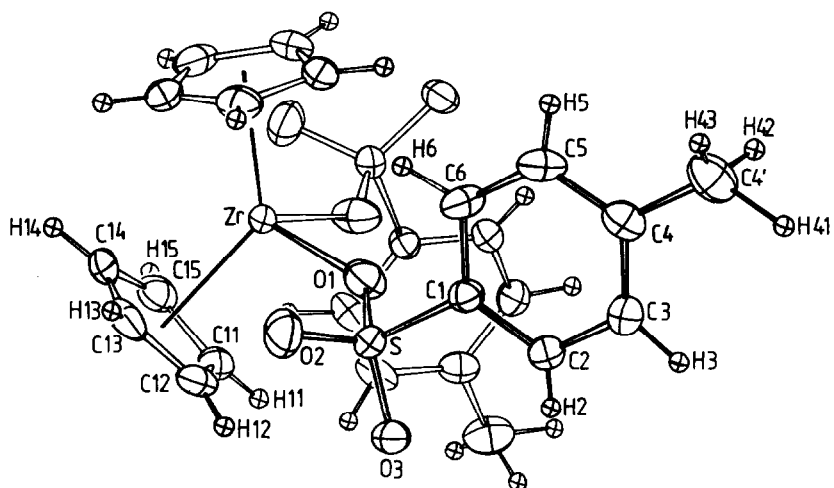


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung eines $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2$ -Moleküls (C).

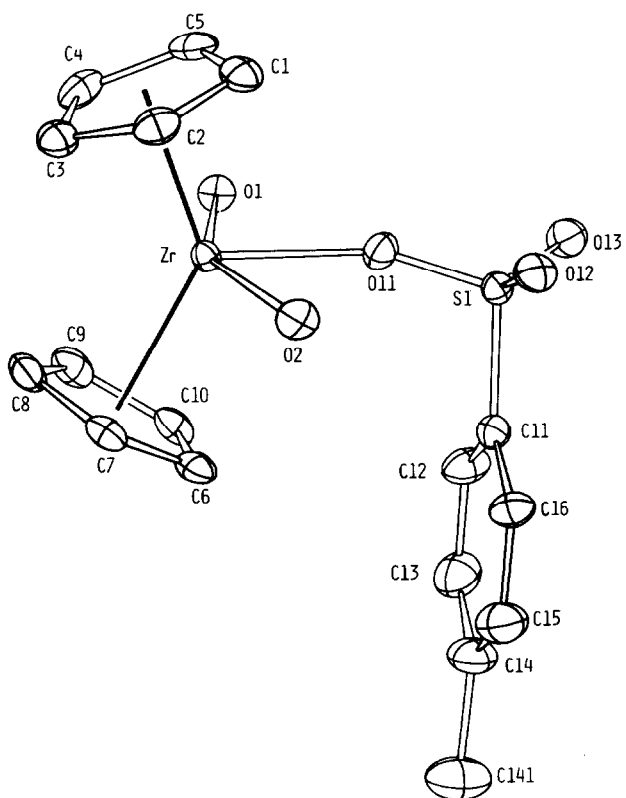


Fig. 2. ORTEP-Zeichnung eines $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Ions (D).

TABELLE 1

BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND -WINKEL (°) IN $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2$ (C) ^a

Zr–C(11)	2.516(5)	Z–Zr–Z'	130.0(1)
Zr–C(12)	2.526(4)	O(1)–Zr–O(1')	90.1(1)
Zr–C(13)	2.485(5)	O(1)–Zr–Z	106.0(2)
Zr–C(14)	2.476(5)		
Zr–C(15)	2.500(5)	C(11)–C(12)–C(13)	108.1(4)
Zr–Z	2.201(5)	C(12)–C(13)–C(14)	107.2(5)
Zr–O(1)	2.091(3)	C(13)–C(14)–C(15)	108.9(4)
		C(14)–C(15)–C(11)	108.0(4)
		C(15)–C(11)–C(12)	107.8(4)
S–O(1)	1.490(3)		
S–O(2)	1.460(4)	Zr–O(1)–S	137.9(2)
S–O(3)	1.419(3)	O(1)–S–O(2)	111.3(2)
S–C(1)	1.756(4)	O(1)–S–O(3)	112.0(2)
C(1)–C(2)	1.387(6)	O(2)–S–O(3)	113.2(2)
C(2)–C(3)	1.399(6)	O(1)–S–C(1)	103.7(2)
C(3)–C(4)	1.386(6)		
C(4)–C(4')	1.497(9)	C(1)–C(2)–C(3)	119.8(4)
C(4)–C(5)	1.384(7)	C(2)–C(3)–C(4)	120.5(4)
C(5)–C(6)	1.378(7)	C(3)–C(4)–C(5)	118.5(4)
C(6)–C(1)	1.387(6)	C(4)–C(5)–C(6)	121.8(4)
		C(5)–C(6)–C(1)	119.5(4)
C(11)–C(12)	1.391(7)	C(6)–C(1)–C(2)	119.9(4)
C(12)–C(13)	1.404(7)		
C(13)–C(14)	1.400(8)		
C(14)–C(15)	1.374(7)	C(5)–C(4)–C(4')	121.3(4)
C(15)–C(11)	1.408(6)	C(3)–C(4)–C(4')	120.2(5)

^a Mit Z ist das Zentrum des Cp-Ringes bezeichnet.

Wir hatten erwartet, dass bei der Einwirkung von Wasser auf C (im Molverhältnis 3/1) die beiden anionischen Liganden durch drei H_2O -Moleküle aus der inneren in die äussere Koordinationssphäre verdrängt werden, wobei das Kation entsteht, das

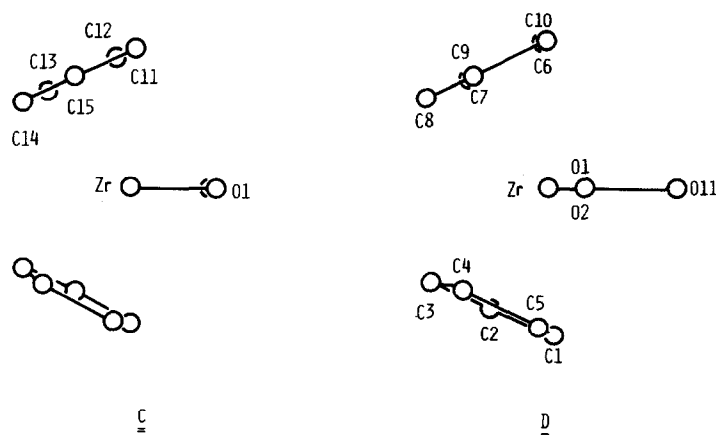


Fig. 3. Projektionen, welche die Umgebung des Zr-Atoms in den beiden Komplexen C und D zeigen; links: Projektion entlang O(1)–O(1')-Vektor; rechts: Projektion entlang O(1)–O(2)-Vektor.

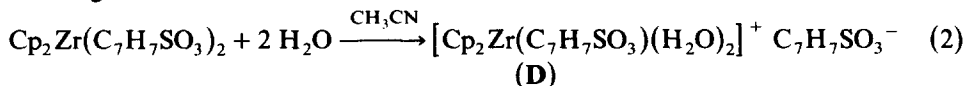
TABELLE 2

BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND -WINKEL (°) IN $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^+ (\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-) (\text{D})^a$

<i>Kation</i>					
Zr–O(1)	2.276(5)	C(11)–C(12)	1.401(11)	O(1)–Zr–O(2)	148.0(2)
Zr–O(2)	2.242(5)	C(12)–C(13)	1.350(16)	O(1)–Zr–O(11)	70.9(2)
Zr–O(11)	2.169(5)	C(13)–C(14)	1.442(14)	O(2)–Zr–O(11)	77.1(2)
Zr–Z(1)	2.225(10)	C(14)–C(15)	1.328(14)	Z(1)–Zr–Z(2)	130.9(3)
Zr–Z(2)	2.234(9)	C(15)–C(16)	1.416(15)	Zr–O(11)–S(1)	148.4(3)
Zr–C(1)	2.531(10)	C(16)–C(11)	1.392(10)	O(11)–S(1)–O(12)	111.5(3)
Zr–C(2)	2.552(9)	C(14)–C(141)	1.515(21)	O(11)–S(1)–O(13)	109.4(3)
Zr–C(3)	2.543(10)	C(1)–C(2)	1.366(12)	O(12)–S(1)–O(13)	116.1(3)
Zr–C(4)	2.497(9)	C(2)–C(3)	1.428(12)	O(11)–S(1)–C(11)	104.4(3)
Zr–C(5)	2.523(10)	C(3)–C(4)	1.412(11)	C(11)–C(12)–C(13)	119.6(8)
Zr–C(6)	2.544(9)	C(4)–C(5)	1.431(14)	C(12)–C(13)–C(14)	120.9(9)
Zr–C(7)	2.519(9)	C(5)–C(1)	1.431(11)	C(13)–C(14)–C(15)	118.3(11)
Zr–C(8)	2.557(8)	C(6)–C(7)	1.423(13)	C(14)–C(15)–C(16)	122.8(9)
Zr–C(9)	2.540(9)	C(7)–C(8)	1.415(12)	C(15)–C(16)–C(11)	117.5(8)
Zr–C(10)	2.549(9)	C(8)–C(9)	1.426(12)	C(16)–C(11)–C(12)	120.8(8)
S(1)–O(11)	1.476(6)	C(9)–C(10)	1.432(13)		
S(1)–O(12)	1.436(5)	C(10)–C(6)	1.435(10)		
S(1)–O(13)	1.456(6)				
S(1)–C(11)	1.762(9)				
<i>Anion</i>					
S(2)–O(21)	1.444(6)	C(21)–C(22)	1.395(13)	O(21)–S(2)–O(22)	114.1(3)
S(2)–O(22)	1.452(5)	C(22)–C(23)	1.415(18)	O(21)–S(2)–O(23)	112.8(4)
S(2)–O(23)	1.446(6)	C(23)–C(24)	1.347(17)	O(22)–S(2)–O(23)	110.6(3)
S(2)–C(21)	1.778(9)	C(24)–C(25)	1.416(16)	O(21)–S(2)–C(21)	107.5(4)
		C(25)–C(26)	1.390(17)	C(21)–C(22)–C(23)	117.0(10)
		C(26)–C(21)	1.400(13)	C(22)–C(23)–C(24)	123.1(11)
		C(24)–C(241)	1.553(22)	C(23)–C(24)–C(25)	117.7(12)
				C(24)–C(25)–C(26)	122.7(11)
				C(25)–C(26)–C(21)	116.8(9)
				C(26)–C(21)–C(22)	122.6(9)

^a Z(1), Z(2) sind die Zentren der C(1) bzw. C(6) enthaltenden Cp-Ringe.

auch in **B** vorliegt. Dies ist aber nicht der Fall: Tatsächlich wird nur eine Toluolsulfonatgruppe verdrängt, und es entsteht entsprechend Gl. 2 die 18-Elektronenverbindung **D**.



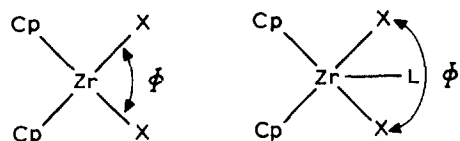
Ein Molekül von **C** ist in Fig. 1 und das Kation von **D** ist in Fig. 2 dargestellt. Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1 und 2 aufgeführt. Verbindung **C** besitzt eine (kristallographische) zweizählige Achse. In beiden Verbindungen sind die C_5 -Ringe annähernd symmetrisch an das Zr-Atom gebunden (Zr–C-Abstände in **C**: 2.47(1) bis 2.53(1) Å; in **D**: 2.50(1) bis 2.56(1) Å).

In Tabelle 3 werden **C** und **D** mit verwandten $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Verbindungen bezüglich ihrer Strukturparameter verglichen. Dabei bestätigt sich die frühere Beobachtung [1], dass die Geometrie der $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Baugruppe auffallend konstant ist; sie ist insbesondere unabhängig davon, ob am Zr-Atom zwei oder drei zusätzliche einzählige Liganden (oder ein einzähliger plus ein zweizähliger Ligand) gebunden

TABELLE 3

VERGLEICH CHARAKTERISTISCHER ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) IN VERBINDUNGEN MIT DER $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ -GRUPPE

Die Zentren der C_5 -Ringe sind mit Z, Z(1) und Z(2) bezeichnet. Die mit * versehenen Werte wurden aus den in den Originalen angegebenen Atomkoordinaten und Gitterkonstanten berechnet. Zur Bedeutung von ϕ s. unterstehende Skizze. Bei Cp_2ZrCl_2 ist nur das nicht fehlgeordnete Molekül berücksichtigt.



	Zr-Z		Z(1)-Zr-Z(2)	Winkel zwischen den Nor- malen der C ₅ -Ringe	φ	Literatur
<i>Koordinationszahl 4</i>						
Cp ₂ ZrCl ₂	2.19	2.20*	129.0	126.6	97.1	8
Cp ₂ Zr(NCO) ₂	2.19	2.20	130.9*	129.1	96.4	9
Cp ₂ Zr(C ₇ H ₇ SO ₃) ₂	2.20		130.0	127.4	90.1	diese Arbeit
<i>Koordinationszahl 5</i>						
Cp ₂ Zr(Cl)SOCN(CH ₃) ₂	2.23	2.24	128.5	126.7	138.1	10
Cp ₂ Zr(Cl)S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂	2.22	2.22	129.4	128.9	137.5	11
Cp ₂ Zr(CF ₃ SO ₃) ₂ OC ₄ H ₈	2.20	2.21	128.1	127.8	140.9	1
[Cp ₂ Zr(H ₂ O) ₃](CF ₃ SO ₃) ₂	2.21	2.19	129.0	128.3	145.2	2
[Cp ₂ Zr(C ₇ H ₇ SO ₃)(H ₂ O) ₂] ⁺ (C ₇ H ₇ SO ₃ ⁻)	2.23	2.23	130.9	130.9	148.0	diese Arbeit

sind. Der O-Zr-O-Winkel (ϕ) in **C** ist mit 90.1° deutlich kleiner als in anderen Cp_2ZrX_2 -Verbindungen.

Wie Fig. 3 zeigt, liegen die O-Atome der zwei bzw. drei zusätzliche Liganden nahezu in der Ebene, die den Winkel zwischen den C_5 -Ebenen halbiert. Der Abstand zwischen Zr und dem gebundenen Sauerstoffatom O(1) des Toluolsulfonatliganden in **C** ist mit $2.091(3)$ Å für eine Zr-O-Bindung relativ kurz. Der entsprechende Abstand Zr-O(11) in **D** beträgt $2.169(5)$ Å und ist vergleichbar mit dem Zr-O-Bin-

TABELLE 4

ENGE KONTAKTE ZWISCHEN DEM KATION UND SEINEN NACHBARN IN **D**

Donoratom	Akzeptoratom	Symmetrieoperation	Abstand (Å)
O(1)	O(11)	x, y, z	2.579
O(1)	O(13)	$3/2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$	2.747
O(1)	O(23)	$1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$	2.690
O(2)	O(11)	x, y, z	2.748
O(2)	O(12)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$	2.750
O(2)	O(22)	x, y, z	2.649

dungsabstand von 2.219(6) Å in $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{OC}_4\text{H}_8$ [1]. Der Zr–O-Abstand nimmt offenbar mit steigender Koordinationszahl des Zr-Atoms zu. In Verbindung **D** weisen die beiden H_2O -Liganden Zr–O-Abstände von 2.276(5) und 2.242(5) Å (Mittelwert: 2.259 Å) auf. Ähnliche Bindungslängen finden sich auch in $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2$ [2] (mittlerer Zr–O-Bindungsabstand 2.232 Å).

Die Geometrie der Toluolsulfonat-Liganden in **C** und **D** entspricht den Erwartungen [12]. Bei **C** liegen keine bemerkenswerten intra- und/oder intermolekularen Wechselwirkungen vor. Bei **D** dagegen treten zwischen dem Kation einerseits und den umgebenen Kationen und Anionen andererseits eine Reihe enger Kontakte auf, die wohl als H-Brücken zu interpretieren sind (vgl. Tab. 4).

Experimentelles und Strukturbestimmung

Bis(cyclopentadienyl)bis(toluolsulfonato)zirkonium(IV) (C)

Darstellung. Eine Lösung von 1.40 g $\text{AgC}_7\text{H}_7\text{SO}_3$ (5 mmol) in 30 ml wasserfreiem Acetonitril wurde zu einer Lösung von 0.73 g Cp_2ZrCl_2 (2.5 mmol) in 20 ml wasserfreiem Acetonitril gegeben. Nach 1-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde vom ausgefallenen AgCl abfiltriert. Bei 4°C kristallisierte die farblose Titelverbindung innerhalb eines Tages an der Gefäßwand rein aus. Ausbeute 1.27 g (90%). Geeignete Kristalle für die Röntgenmessungen erhielten wir durch Umkristallisation aus Acetonitril. Die Kristalle zerfließen an der Luft. Gef.: C, 50.59; H, 4.31; S, 11.19. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_2\text{Zr}$ (563.79) ber.: C, 51.13; H, 4.29; S, 11.37%. IR-Daten (Nujol, cm^{-1}): 1305s, 1280s, 1180w, 1150s, 1110w, 1090m, 1060w, 1020m, 990w, 930mb, 810s, 680s, 585w, 565s, 530w. ^1H -NMR-Daten (CDCl_3 , δ in ppm): 2.40(s, CH_3), 6.46 (s, C_5H_5), 7.50(q, C_6H_4).

Röntgenstrukturanalyse. Die Röntgenmessungen erfolgten an einem Kristall (Abmessungen: 0.35, 0.27, 0.25 mm), der in eine Lindemann-Glaskapillare einge-

TABELLE 5

LAGEPARAMETER UND ÄQUIVALENTE ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN FÜR $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2$ (**C**)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zr	0.0000(0)	0.2361(1)	0.2500(0)	0.035(1)
S	0.1181(1)	−0.0100(1)	0.3241(1)	0.044(1)
O(1)	0.0604(1)	0.0115(5)	0.2727(2)	0.066(3)
O(2)	0.1460(1)	0.1861(5)	0.3351(3)	0.076(4)
O(3)	0.1220(1)	−0.1169(4)	0.4111(1)	0.051(2)
C(1)	0.1486(1)	−0.1578(5)	0.2468(2)	0.040(3)
C(2)	0.1710(1)	−0.3451(6)	0.2766(3)	0.045(3)
C(3)	0.1956(1)	−0.4623(6)	0.2153(3)	0.048(3)
C(4)	0.1966(1)	−0.3946(6)	0.1240(2)	0.048(3)
C(4')	0.2197(2)	−0.5266(12)	0.0565(4)	0.072(6)
C(5)	0.1749(1)	−0.2052(8)	0.0967(3)	0.056(4)
C(6)	0.1515(1)	−0.0859(6)	0.1569(2)	0.051(3)
C(11)	0.0222(2)	0.2245(6)	0.0862(3)	0.050(3)
C(12)	−0.0327(1)	0.2779(7)	0.0728(2)	0.053(3)
C(13)	−0.0364(2)	0.4680(7)	0.1156(3)	0.063(4)
C(14)	0.0170(2)	0.5317(6)	0.1529(3)	0.062(5)
C(15)	0.0529(1)	0.3847(7)	0.1353(3)	0.057(4)

geschlossen war, mit graphitmonochromatisierter Mo- K_α -Strahlung (λ 0.71069 Å) auf einem Philips-PW1100-Einkristalldiffraktometer. Kristalldaten: monoklin, $C2/c$, Gitterkonstanten: a 24.970(4), b 6.579(1), c 14.334(2) Å, β 101.30(2)°; für $Z = 4$ berechnete Dichte: 1.622 g cm $^{-3}$; gemessene Dichte: 1.62 g cm $^{-3}$ (Schwebemethode in CCl $_4$ /CH $_2$ Br $_2$). Intensitätsdaten bei Raumtemperatur gemessen; $\theta/2\theta$ -Betrieb; $2\theta(\text{max}) = 54^\circ$; 2525 unabhängige Reflexe erfasst. Lp-, aber keine Absorptionskorrektur angebracht (μ 6.1 cm $^{-1}$); die 2352 Reflexe mit $F_0 \geq 2\sigma(F_0)$ für die weiteren Rechnungen benutzt. Struktur mittels Patterson-Methode gelöst. H-Atome in ΔF -Synthesen lokalisiert. Nicht-H-Atome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, $R = 0.051$ und $R_w(F) = 0.059$; $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004F^2$. Atomparameter s. Tabelle 5 [13]. Maximale Restelextronendichte in einer

TABELLE 6

LAGEPARAMETER UND ÄQUIVALENTE ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN FÜR [Cp $_2$ Zr(C $_7$ H $_7$ SO $_3$)(H $_2$ O) $_2$] $^+$ (C $_7$ H $_7$ SO $_3$) $^-$ (D)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zr	0.6288(1)	0.2198(1)	0.6273(1)	0.023(1)
O(1)	0.7466(3)	0.2608(4)	0.7430(3)	0.032(4)
O(2)	0.5018(3)	0.2859(5)	0.5391(3)	0.039(5)
S(1)	0.5597(1)	0.5124(1)	0.6834(1)	0.027(1)
O(11)	0.6161(3)	0.4057(4)	0.6778(3)	0.035(5)
O(12)	0.5077(3)	0.5504(5)	0.5976(3)	0.041(5)
O(13)	0.6111(3)	0.6104(5)	0.7380(3)	0.043(5)
C(11)	0.4901(4)	0.4527(6)	0.7416(4)	0.031(6)
C(12)	0.5244(5)	0.4157(9)	0.8296(5)	0.047(8)
C(13)	0.4720(6)	0.3645(10)	0.8733(6)	0.060(11)
C(14)	0.3815(6)	0.3449(9)	0.8300(6)	0.055(10)
C(15)	0.3504(6)	0.3825(10)	0.7470(6)	0.059(10)
C(16)	0.4026(5)	0.4380(8)	0.6988(5)	0.042(8)
C(141)	0.3228(9)	0.2834(13)	0.8775(10)	0.097(17)
S(2)	0.2710(1)	0.2606(1)	0.4728(1)	0.031(1)
O(21)	0.2881(3)	0.3822(5)	0.4413(4)	0.047(5)
O(22)	0.3457(3)	0.2028(5)	0.5340(3)	0.045(5)
O(23)	0.2309(3)	0.1751(5)	0.4022(3)	0.040(5)
C(21)	0.1953(4)	0.2822(7)	0.5341(5)	0.035(7)
C(22)	0.1550(6)	0.3984(9)	0.5319(6)	0.057(10)
C(23)	0.0960(7)	0.4110(10)	0.5826(8)	0.069(12)
C(24)	0.0749(6)	0.3156(10)	0.6283(7)	0.063(11)
C(25)	0.1186(7)	0.2002(10)	0.6298(7)	0.070(13)
C(26)	0.1782(6)	0.1805(8)	0.5826(6)	0.049(9)
C(241)	0.0138(9)	0.3334(12)	0.6876(10)	0.099(17)
C(1)	0.6761(5)	0.3247(8)	0.5052(5)	0.042(8)
C(2)	0.6352(5)	0.2177(9)	0.4679(5)	0.042(8)
C(3)	0.6809(5)	0.1092(8)	0.5094(5)	0.041(8)
C(4)	0.7541(5)	0.1536(9)	0.5747(5)	0.042(8)
C(5)	0.7531(5)	0.2877(9)	0.5709(5)	0.045(8)
C(6)	0.5138(5)	0.1261(7)	0.6900(5)	0.038(7)
C(7)	0.5221(5)	0.0453(7)	0.6213(5)	0.040(7)
C(8)	0.6039(5)	-0.0136(7)	0.6477(6)	0.042(8)
C(9)	0.6493(5)	0.0346(7)	0.7322(5)	0.043(8)
C(10)	0.5935(5)	0.1202(7)	0.7594(5)	0.039(7)

abschliessenden ΔF -Synthese: $1.65 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ (in der Nachbarschaft der SO_3 -Einheit). Benutzte Formfaktorwerte für Neutralatome aus [14], Korrekturwerte aus [15]. Benutztes Programmsystem: SHELX-System [16].

Diaquabis(cyclopentadienyl)toluolsulfonato-zirkonium(IV)-toluolsulfonat

Darstellung. In eine Lösung von **C** in wasserfreiem Acetonitril (hergestellt wie oben beschrieben, ausgehend von $0.73 \text{ g Cp}_2\text{ZrCl}_2$ (2.5 mmol)) wurden $135 \text{ } \mu\text{l H}_2\text{O}$ (7.5 mmol) eingespritzt. Innerhalb von zwei Tagen wuchsen an der Gefässwand farblose Kristalle von **D**. Ausbeute 1.39 g (93%). Umkristallisation aus Acetonitril lieferte Kristalle, die zu den Röntgenmessungen geeignet waren. Die Kristalle sind an der Luft beständig. Gef.: C, 47.77 ; H, 4.68 ; S, 10.55 . $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{S}_2\text{Zr}$ (599.82) ber.: C, 48.06 ; H, 4.71 ; S, 10.69% . IR-Daten (Nujol, cm^{-1}): $3500\text{--}3200\text{m}$, 1910w , 1670m , 1260s , 1240s , 1150s , 1120s , 1100s , 1075m , 1062m , 1030s , 1010s , 865w , 850s , 835m , 810s , 705m , 680s , 580w , 558s . $^1\text{H-NMR}$ -Daten (CH_3CN , δ in ppm): $7.50(\text{q}, \text{C}_6\text{H}_4)$, $6.46(\text{s}, \text{C}_5\text{H}_5)$.

Röntgenstrukturanalyse. Kristall (Abmessungen $0.36, 0.40, 0.40 \text{ mm}$) in einer Lindemann-Glaskapillare eingeschlossen. Messanlage, Strahlung und Messdetails wie bei **C**. Kristalldaten: monoklin, $P2_1/n$, Gitterkonstanten: a $16.140(3)$, b $10.666(2)$, c $15.821(4) \text{ \AA}$, β $106.49(2)^\circ$; für $Z = 4$ berechnete Dichte: 1.525 g cm^{-3} ; gemessene Dichte: 1.51 g cm^{-3} (in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Br}_2$). Intensitätsdaten: $2\theta(\text{max})$: 50° ; 4594 unabhängige Reflexe erfasst. Lp-, aber keine Absorptionskorrektur angebracht (μ 5.47 cm^{-1}); die 3932 Reflexe mit $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$ für die weiteren Berechnungen benutzt. Struktur mit Hilfe des XMY-Programms [17] gelöst. Mehrzahl der H-Atome in ΔF -Synthesen lokalisierbar, aber bei den weiteren Berechnungen nicht berücksichtigt. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu $R = 0.072$ und $R_w(F) = 0.075$; $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005F^2$. Atomparameter s. Tabelle 6 [13]. Maximale Restelektronendichte in einer abschliessenden ΔF -Synthese $0.84 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Literatur

- 1 U. Thewalt und W. Lasser, Z. Naturforsch. B, **38** (1983) 1501.
- 2 U. Thewalt und W. Lasser, J. Organomet. Chem., **276** (1984) 341.
- 3 G.L. Hillhouse und J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., **106** (1984) 5472.
- 4 J.W. Lauher und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., **98** (1976) 1729.
- 5 U. Thewalt und H.-P. Klein, Z. Kristallogr., **153** (1980) 307.
- 6 U. Thewalt und H.-P. Klein, J. Organomet. Chem., **194** (1980) 297.
- 7 H.-P. Klein und U. Thewalt, Z. Anorg. Allg. Chem., **476** (1981) 62.
- 8 K. Prout, T.S. Cameron, R.A. Forder, S.R. Critchley, B. Denton und G.V. Rees, Acta Cryst. B, **30** (1974) 2290.
- 9 S.J. Anderson, D.S. Brown und K.J. Finney, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1979) 152.
- 10 M.E. Silver und R.C. Fay, Organometallics, **2** (1983) 44.
- 11 M.E. Silver, O. Eisenstein und R.C. Fay, Inorg. Chem., **22** (1983) 759.
- 12 S.K. Arora und M. Sundaralingam, Acta Cryst. B, **27** (1971) 1293.
- 13 Weitere Einzelheiten zu diesen Strukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angaben der Hinterlegungsnummer CSD51691, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 14 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst. A*, 24 (1968) 321.
- 15 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 16 SHELX-76 Programmsystem; G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.
- 17 XMY-Programm, T. Debaerdemaeker, Universität Ulm.