

Tabelle 3. Bedingungen bei der Fluorierung der Alkylphosphate 1–7.

t [h]	F ₂ [cm ³ min ⁻¹]	He [cm ³ min ⁻¹]	T [°C]
12	0	100	–60
4	5	50	–60
8	10	50	–40
12	15	50	–20
12	15	15	0
12	15	15	+25
12	0	15	[a]

[a] Raumtemperatur.

tionsgefäß entfernt, um einen Überdruck zu vermeiden. Die Bildung von SiMe₃F wurde mit ¹H-, ¹⁹F-NMR- und IR-Spektroskopie EI-MS nachgewiesen. Die Reaktionszeiten erhöhen sich mit steigenden Kettenlängen der Perfluoralkylgruppen. **8** war nach ca. 3 d vollständig reduziert; für jedes weitere Kohlenstoffatom in der Alkylkette wurde ein zusätzlicher Tag benötigt. So wurde **12** schließlich eine ganze Woche lang erhitzt. Nach Reaktionsende wurden die beiden nicht mischbaren Phasen separiert. Die in >90% Reinheit (NMR) erhaltene untere Perfluorophosphanphase wurde dann von den schwarzen, nicht flüchtigen Resten des Reduktionsmittels getrennt.

Eingegangen am 14. September 1994 [Z 7315/7316]

Stichworte: Fluorverbindungen · Massenspektrometrie · NMR-Spektroskopie · Phosphorverbindungen

- [1] J. F. Nixon, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1970**, *13*, 363.
- [2] J. F. Nixon, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1985**, *29*, 41.
- [3] S. L. Battle, PhD Thesis, University of Texas at Austin, **1993**.
- [4] F. W. Bennett, H. J. Emeleus, R. N. Hazeldine, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1565.
- [5] T. Mahmood, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3128.
- [6] H. J. Emeleus, J. D. Smith, *J. Chem. Soc.* **1959**, 375.
- [7] A. Haas, C. Limberg, S. R. Sterlin, *J. Fluorine Chem.* **1991**, *53*, 71.
- [8] K. G. Sharp, I. Schwager, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1697.
- [9] P. Cooper, R. Fields, R. N. Hazeldine, G. H. Mitchell, S. N. Nona, *J. Fluorine Chem.* **1982**, *21*, 317.
- [10] a) N. J. Maraschin, R. J. Lagow, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1459; b) T.-Y. Lin, PhD Thesis, University of Texas at Austin, **1992**; c) E. K. S. Liu, R. J. Lagow, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 167; d) *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 618; e) W. H. Lin, R. J. Lagow, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *50*, 15; f) T. E. Mlsna, PhD Thesis, University of Texas at Austin, **1992**.
- [11] a) S. Modena, P. Calini, G. Gregorio, G. Moggi, *J. Fluorine Chem.* **1988**, *40*, 349; b) F. R. Feher, P. W. Foerst, P. H. Liu, D. J. Kalots, J. S. McConaghy, Jr., *Eur. Pat. Appl.* 332601, **1989**; c) A. C. Sievert, W. R. Tong, M. J. Nappa, *J. Fluorine Chem.* **1991**, *53*, 397; d) G. B. Rutherford, MA Thesis, University of Texas at Austin, **1990**.
- [12] C. H. Dungan, J. R. VanWazer, *Compilation of Reported F-19 NMR Chemical Shifts – 1951–1967*, Wiley, New York, **1970**.
- [13] R. G. Cavell, J. A. Gibson, K. I. The, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7841.
- [14] W. Mahler, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 230.
- [15] G. V. Rosenthaler, J. A. Gibson, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 611.
- [16] K. Issleib, W. Seidel, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2681.
- [17] J. J. Kampa, PhD Thesis, University of Texas at Austin, **1992**.
- [18] G. W. Parshall, R. V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6273.

Konkurrierende Reaktionswege bei der Reaktion von Bis(pentafluorphenyl)boran mit Bis(η⁵-cyclopentadienyl)dimethylzirconium: Methan-Eliminierung oder Methyl-Hydrid-Austausch und ein Beispiel für fünffach koordinierten Kohlenstoff**

Rupert E. von H. Spence, Daniel J. Parks,
Warren E. Piers*, Mary-Anne MacDonald,
Michael J. Zaworotko und Steven J. Rettig

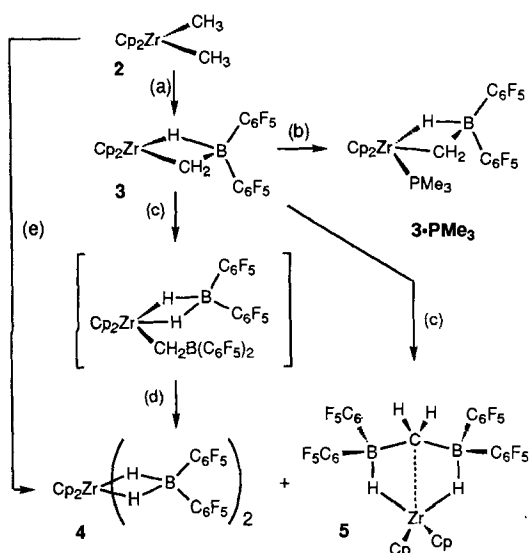
Die Kombination gewinkelter Metallocene von Metallen der Gruppe 4 mit Lewis-Säuren von Elementen der Gruppe 13 führt häufig zu Verbindungen, die die Polymerisation von Olefinen durch Ringöffnungs-Metathese-Reaktionen^[1] oder nach Ziegler-Natta-ähnlichen Mechanismen^[2] katalysieren können. Die Aktivierung der letztgenannten Systeme beinhaltet häufig eine Behandlung der Dichlorometallkomplexe [Cp₂MCl₂] mit Methylaluminoxan (MAO) im Überschuß. Das sich dabei bildende Kation in [Cp₂MCH₃]⁺[MAO][–] wird als die aktive Spezies der Katalysatoren angesehen^[3]. Alternativ hat sich die Alkyl-Abstraktion durch Reaktion von Komplexen des Typs [Cp₂ZrR₂] (R = H, Alkyl) mit äquimolaren Mengen an B(C₆F₅)₃^[3b,4] als effektiver Zugang zu Systemen mit aktiven Zentren erwiesen. Dieses Verfahren hat den Vorteil, die Mengen an Kokatalysator auf ein Minimum zu reduzieren.

Diese Befunde haben uns angeregt, Synthesemethoden für das elektrophile Boran HB(C₆F₅)₂ **1** zu entwickeln^[5]. Dieses dient als Reagens zur Einführung von B(C₆F₅)₂-Einheiten in das Strukturgerüst von Hilfsliganden zur Stabilisierung löslicher Ziegler-Natta-Katalysatoren. Während der Untersuchungen zeigte sich, daß das Boran **1** schon mit einfachen Alkylzirconoceniumkomplexen reagiert, wie die Reaktion mit [Cp₂Zr(CH₃)₂] **2** zeigt. **1** induziert dabei nicht nur Methyl-Wasserstoff-Austauschprozesse^[6], sondern auch die Eliminierung von Methan aus **2**. Das führt schließlich zur Bildung einer der seltenen Verbindungen mit einem fünffach koordinierten Kohlenstoffatom. Schema 1 zeigt einen Überblick über die hier diskutierten Reaktionen. Bei der Reaktion von **1** mit einem Äquivalent **2** in Benzol erhält man eine nicht zu trennende Mischung mehrerer Zirconium- und/oder B(C₆F₅)₂-haltiger Produkte. Dieselbe Reaktion in Hexan führt im Gegensatz dazu zur Bildung von Methan, welches ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, und zu nur einem Produkt **3**, einem ziegelroten Feststoff, der in 86% Ausbeute isoliert wurde.

3 zersetzt sich bei Raumtemperatur in Benzol innerhalb von ein bis zwei Stunden zu einer Reihe von Abbauprodukten. Mit PMe₃ bildet es ein stabiles 1:1-Addukt, **3** · PMe₃. Spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß **3** ein vierfach koordiniertes Boratom enthält^[7] (¹¹B-NMR, δ = –1.1), eine Zr-H-B-Gruppe (¹H-NMR, δ = –0.75, breit; IR, ν̃ = 102 cm^{–1}) sowie

[*] Prof. W. E. Piers, Dr. R. E. von H. Spence, D. J. Parks
Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry
Guelph Campus, Department of Chemistry and Biochemistry
University of Guelph
Guelph, Ontario, N1G 2W1 (Kanada)
Telefax: Int. + 519/766-1499
M.-A. MacDonald, Prof. M. J. Zaworotko
Department of Chemistry, Saint Mary's University
Halifax (Kanada)
Dr. S. J. Rettig
Department of Chemistry, University of British Columbia
Vancouver (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde von der Novacor Research and Technology Corporation of Calgary, Alberta, sowie vom Natural Sciences and Engineering Council of Canada durch ein Postgraduierten-Stipendium für D.J.P. finanziell gefördert.



Schema 1. Reaktionen von $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 1 mit $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2]$ 2. (a) 1, Hexan; $-\text{CH}_4$; (b) PMe_3 ; (c) $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$; (d) 2 $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, $-\text{CH}_2[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$; (e) 4 $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, Benzol; $-\text{CH}_4$, $-\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $-\text{CH}_2[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$; 4:5 \approx 1:2.

eine Methylengruppe, die an das Boratom gebunden ist, wie anhand der Tieffeldverschiebung und der Verbreiterung des ^1H -NMR-Signals wegen Quadrupolkopplung nachgewiesen wurde (^1H -NMR, $\delta = 5.30$). Diese Daten stehen in Einklang mit der in Schema 1 gezeigten Struktur für 3, die als eingefrorener Übergangszustand der Hydroborierung eines Zirconocen-Methylen-Komplexes beschrieben werden kann. Diese Anordnung wird durch $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ stabilisiert, wobei die Bindungsverhältnisse denen in $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})\text{AlMe}_2]$, Tebbes Reagens, entsprechen^[8].

Der Strukturvorschlag wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse^[9, 10] von $3 \cdot \text{PMe}_3$ bestätigt (Abb. 1). Der PMe_3 -Ligand besetzt eine *exo*-Koordinationsstelle und vermindert den Elektronenmangel am Zirconiumzentrum im koordinativ ungesättigten Komplex 3. Die Methylengruppe befindet sich in der mittleren Position und wird durch den PMe_3 -Liganden abgeschirmt,

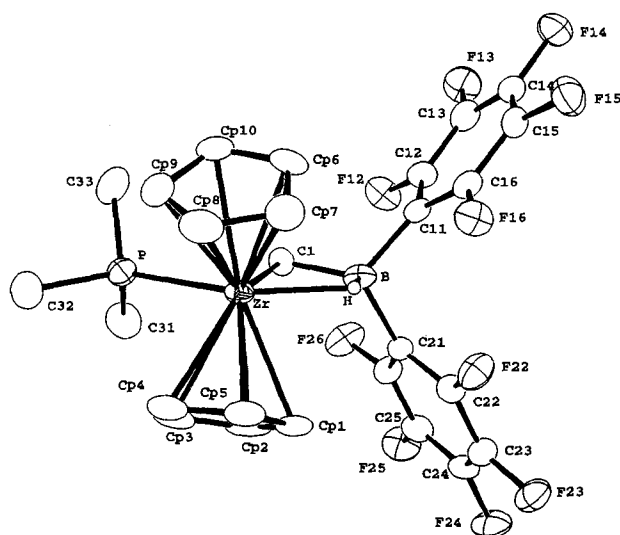


Abb. 1. Struktur von $3 \cdot \text{PMe}_3$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zr-P 2.726(3), Zr-C1 2.300(7), B-C1 1.586(12), B-H 1.51(5), Zr-H 1.99(5), Zr-CP1_{zent.} 2.232, Zr-CP2_{zent.} 2.225. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P-Zr-C1 72.83(19), Zr-C1-B 85.0(4), C1-B-C11 116.7(7), C1-B-C21 116.4(7), C11-B-C21 108.5(7), Zr-H-B 98(3), Cp1_{zent.}-Zr-Cp2_{zent.} 131.4.

was eine Hochfeldverschiebung des entsprechenden Signals im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta = 0.93$) relativ zum entsprechenden Signal von 3 zur Folge hat. Die Abstände Zr-C1 und C1-B sind mit 2.300(7) bzw. 1.586(12) Å typisch für Einfachbindungen zwischen diesen Bindungspartnern. Die Position des $\mu\text{-H}$ -Liganden mußte berechnet werden; die spektroskopischen und die strukturellen Daten sprechen deutlich für das Vorliegen einer viergliedrigen Zr-C-B-H-Einheit^[11] in $3 \cdot \text{PMe}_3$ und vermutlich ebenfalls in 3.

Bei der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2]$ mit dem Boran 1 im Überschuß in Benzol bildeten sich zwei zirconiumhaltige Produkte, 4 und 5, im Verhältnis von ca. 1:2. Das Nebenprodukt konnte spektroskopisch als Bis(dihydroborat)-Komplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2]$ 4 charakterisiert werden. Dafür sprechen das NMR-Spektrum, die für Zr-($\mu\text{-H}$)₂-B-Gruppen charakteristischen IR-Banden^[12] bei 2184, 2110 und 2028 cm^{-1} (Zr-($\mu\text{-D}$)₂-B, $\tilde{\nu} = 1597 \text{ cm}^{-1}$) sowie die Möglichkeit, die Verbindung alternativ aus $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]$ ^[13] und zwei Äquivalenten 1 zu synthetisieren.

Das Hauptprodukt der Reaktion, 5, entsteht offenbar durch Komplexierung von 3 mit einem weiteren Äquivalent Boran. Das ^1H -NMR-Spektrum von 5 besteht aus Singulets bei $\delta = 5.23$, 2.29 (breit) und -2.05 (sehr breit) mit einem Intensitätsverhältnis von 10:2:2. Das spricht für die Erhaltung der Methyleneneinheit unter Bildung eines Komplexes mit der Formel $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{CH}_2\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2]$. Die ^{11}B -NMR chemische Verschiebung von $\delta = 0.0$ deutet auf vierfach koordinierte Boratome hin^[17]. Das Signal des Methylenkohlenstoffatoms konnte mit Standardpulsfolgen nicht gefunden werden, eine HMQC-Messung^[14] zeigte jedoch ein breites Signal bei $\delta = 0.5$ ($^1J_{\text{C-H}} = 120 \text{ Hz}$).

Die spektroskopischen Eigenschaften von 5 stimmen gut mit der zuvor angegebenen Formel überein. Eine Röntgenstrukturanalyse des Benzol-Solvats^[15, 10] enthüllte ein weiteres interessantes Detail: Aufgrund einer bindenden Wechselwirkung mit dem Zentralatom ist das Methylen-Kohlenstoffatom fünffach koordiniert (Abb. 2). Der Zr1-C11-Abstand ist mit 2.419(4) Å nur geringfügig länger als in 2 (2.27 Å)^[16] oder der Abstand Zr-C1 in $3 \cdot \text{PMe}_3$. Die Winkel H22-Zr1-H23 (126(1)°) und B1-C11-B2 (149.3(4)°) sind signifikant größer als erwartet^[17, 18]. So

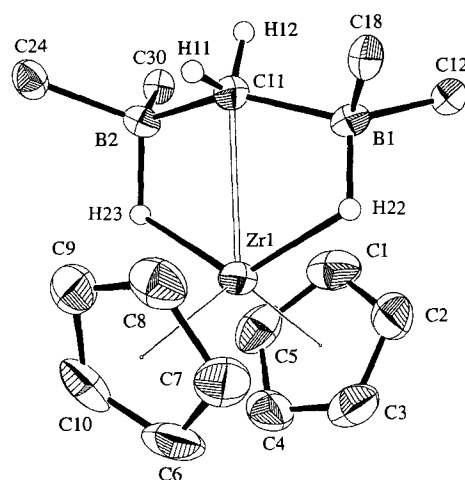
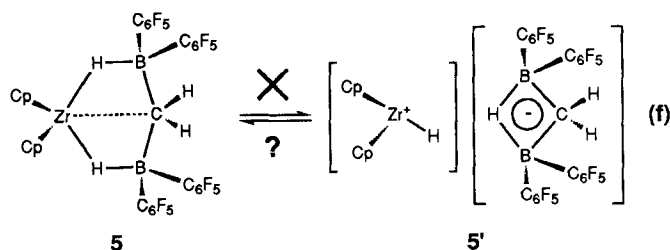


Abb. 2. Struktur von 5 im Kristall; Nicht-Cyclopentadienyl-Wasserstoffatome wurden lokalisiert und verfeinert. Die C_6F_5 -Gruppen wurden der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zr1-C11 2.419(4), Zr1-H22 1.97(3), Zr1-H23 1.94(3), C11-B1 1.697(7), C11-B2 1.693(7), B1-H22 1.13(3), B2-H23 1.27(3), Zr1-Cp1_{zent.} 2.19, Zr1-Cp2_{zent.} 2.19. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: H22-Zr1-H23 126(1), B1-C11-B2 149.3(4), B1-C11-Zr1 76.6(2), B2-Zr1-C11 78.0(2), Zr1-H22-B1 112(2), Zr1-H23-B2 110(2), C12-B1-C18 108.4(4), C24-B2-C30 106.0(4), Cp1_{zent.}-Zr1-Cp2_{zent.} 128.6.

ist eine Wechselwirkung zwischen Zr1 und C11 mit einer in etwa trigonal-bipyramidalen Anordnung der beteiligten Atome möglich. Die ungewöhnliche Umgebung von C11 macht sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch eine Hochfeldverschiebung bemerkbar. Für die B-C-B-Kohlenstoffatome in „freien“ chelatierenden Boranen des Typs $\text{RCH}_2\text{CH}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ haben wir chemische Verschiebungen von $\delta > 30$ beobachtet^[5].

Die Summe der Winkel zwischen C11 und den drei Atomen in der äquatorialen Ebene beträgt 358° , allerdings sind die Atome nicht ideal trigonal angeordnet; der Winkel Zr-C11-H11 ist mit $107(2)^\circ$ deutlich spitzer als der Winkel Zr1-C11-H12 mit $149(2)^\circ$. In den Lösungs-NMR-Daten wurde keinerlei Hinweis auf eine agostische Wechselwirkung gefunden. Frühere Beispiele fünffach koordinierten Kohlenstoffs enthielten entweder Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen vom Typ eines zwei Metallzentren verbrückenden Alkylidenganden^[19] oder „at“-Komplexe mit Lithium-Gegenionen^[20]. Bei einer formalen Betrachtung von **5** als Komplex von $[\text{Cp}_2\text{Zr}]^{2+}$ mit dem Dianion $[\text{CH}_2\{\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2]^{2-}$ würde man eine Anhäufung negativer Ladung auf dem Methylenkohlenstoffatom erwarten, die auf das elektrophile Zirconiumzentrum übertragen wird. Ein besseres Verständnis der Wechselwirkungen erfordert allerdings Rechnungen.

Ein plausibler Bildungsweg für **5** beinhaltet eine Komplexierung von **1** mit dem Tebbe-Reagens-artigen Komplex **3**, wenn das Boran die Metalloceneinheit von der Seite der μ -Methylen-Gruppe aus angreift. Bei der Reaktion von **3** mit dem Boran **1** im Überschuß bilden sich interessanterweise sowohl **4** als auch **5**, wiederum im Verhältnis von ca. 1:2, ein Hinweis darauf, daß eine Annäherung von der μ -Hydrid-Seite ebenfalls möglich ist. Hierbei entstünde eine Zwischenstufe, die in Schema 1 in Klammern dargestellt ist. Diese haben wir nicht isoliert. Jedoch können Signale bei $\delta = 4.95$ (Cp) und $\delta = 2.81$ (CH_2) im ^1H -NMR-Spektrum einer Mischung von **3** mit einem Äquivalent **1** dieser Verbindung zugeordnet werden. Eine Reaktion mit weiterem **1** führte zum Verschwinden dieser Signale und Zunahme der Signale von **4**^[21]. Ein anderer möglicher Reaktionsweg zur Bildung von **4** aus **1** und **2** beinhaltet einen Metall-Hydrid-Austausch^[6] und die Komplexierung weiterer Äquivalente von **1** an Zr-H-Einheiten. Der Nachweis der Verbindung $\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ^[4] in der Produktmischung von Reaktion (e) in Schema 1 ist in Einklang mit diesen Vorstellungen.



Eine weitere bedeutsame Eigenschaft von Komplex **5** ist seine *Inaktivität* als Katalysator für die Polymerisation von Ethylen unter Normalbedingungen. Nach neueren Arbeiten von Marks et al.^[22] würde man erwarten, daß das Isomer **5'**, ein hochaktiver Katalysator, zugänglich sein sollte [Gl. (f)]. Die Bedeutung von **5** für die Verwendung von Gegenionen der allgemeinen Formel $[\text{RCH}_2\text{CH}\{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2(\mu\text{-H})]^-$ mit homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren muß noch bestimmt werden. Sollten sich die in Gleichung (f) gezeigten Verbindungen wirklich unter realistischen Polymerisationsbedingungen ineinander umwandeln lassen, ist eine Verminderung der katalytischen Aktivität

zu erwarten. Diese Fragen untersuchen wir derzeit näher, außerdem die mechanistischen Details der Reaktion von **1** mit Dialkylzirconiumkomplexen.

Experimentelles

Alle NMR-Spektren wurden in C_6D_6 auf einem Varian-Unity-400-Spektrometer aufgenommen.

3: 15 mL Hexan wurden in ein Reaktionsgefäß einkondensiert, in der **1** (115 mg, 0.33 mmol) und **2** (84 mg, 0.33 mmol) bei -78°C vorgelegt waren, anschließend erwärmte man die Mischung auf Raumtemperatur. Nach 1 h Rühren mit Ultraschallbehandlung wurde ein roter Niederschlag abfiltriert. Ausbeute: 164 mg, 0.28 mmol, 86%. ^1H -NMR: $\delta = 5.70$ (10H; C_6H_5), 5.30 (2H; CH_2), -0.75 (1H, br; Zr-H-B). ^{19}F -NMR (Standard: CFCl_3 , $\delta = 0.0$): $\delta = -132.3$, -160.4 , -165.2 . ^{11}B -NMR (Standard: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $\delta = 0.0$): $\delta = -1.1$. IR (KBr, Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1640\text{ m}$, 1602 w (B-H-Zr), 1509 m , 1305 w , 1282 w , 1374 w , 1094 s , 1017 s , 967 s , 810 s , 775 m .

3 · PMe_3 : Zu einer eingefrorenen Suspension von **3** (147 mg, 0.25 mmol) in Benzol (3 mL) wurde bei -78°C PMe_3 im Überschuß einkondensiert (1.5 Äquivalente). Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und filtriert; durch Zugabe von Hexan (15 mL) konnte das Produkt als limonengrüner Feststoff ausgefällt werden, der dann abfiltriert wurde. Ausbeute 113 mg, 0.17 mmol, 68%. Kristalle erhielt man durch Umkristallisieren aus Benzol. ^1H -NMR: $\delta = 5.07$ (d, 10H, J(P,H) = 2.4 Hz; C_6H_5), 0.93 (dd, 2H, $^3\text{J}(\text{P,H}) = 12.7\text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 3.9\text{ Hz}$; CH_2), 0.54 (d, 9H, $^2\text{J}(\text{P,H}) = 6.4\text{ Hz}$; PCH_3), -1.9 (br, 1H; Zr-H-B). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Standard: Benzol, $\delta = 128.0$, HMQC [14]): $\delta = 105.1$ (C_6H_5), 33.0 (CH_2), $^1\text{J}(\text{C,H}) = 128\text{ Hz}$, 15.6 (d, $^1\text{J}(\text{P,C}) = 24.4\text{ Hz}$, PCH_3). ^{11}B -NMR: $\delta = -30.3$. ^{19}F -NMR: $\delta = -131.8$, -162.1 , -165.9 . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Standard: 85proz. H_3PO_4 , $\delta = 0.0$): $\delta = -3.0$.

4 · C_6H_6 : Benzol (25 mL) wurde in ein Reaktionsgefäß einkondensiert, in dem $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]$ (44.5 mg, 0.2 mmol) und **1** (138 mg, 0.4 mmol) bei -78°C vorgelegt waren. Die Mischung wurde bis zum Rückfluß erhitzt; beim Abkühlen kristallisierte **4** in weißen Nadeln aus. Die Kristalle wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 122 mg, 0.13 mmol, 67%. Durch Umkristallisieren aus Benzol erhielt man klare Würfel des Benzolsolvats von **4**. ^1H -NMR: $\delta = 5.42$ (s, C_6H_5), 0.38 (br, $\mu\text{-H}$); ^{11}B -NMR: $\delta = -12.9$ (t, $^1\text{J}(\text{H,B}) = 64\text{ Hz}$). ^{19}F -NMR: -133.0 , -156.8 , -163.4 . Analyse: ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{14}\text{F}_{20}\text{B}_2\text{Zr} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$: C 48.36, H 2.03; gef. (mehrere Proben): C 47.61, 47.71, H 1.77, 1.81. IR (KBr, Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2184\text{ w}$ (br), 2110 w (br), 2028 w (br), 1645 m , 1514 s , 1288 m , 1260 m , 1114 m , 1094 m , 957 s , 826 m .

5 · C_6H_6 : Benzol (7 mL) wurde in einen Kolben gegeben, in dem **2** (126 mg, 0.5 mmol) und **1** (346 mg, 1 mmol) vorgelegt waren. Beim Rühren färbte sich die Mischung unter Gasentwicklung dunkelrot. Nach 30 min wurde die Reaktionsmischung bis zum Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen bildeten sich farblose Kristalle. Diese wurden abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 225 mg, 0.22 mmol, 45%. ^1H -NMR: $\delta = 5.23$ (s, 10H; C_6H_5), 2.29 (s, 2H; CH_2), -2.05 (br, 2H; Zr-H-B); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (HMQC): $\delta = 111.1$ (C_6H_5), 0.5 (CH_2), $^1\text{J}(\text{C,H}) = 120\text{ Hz}$. ^{19}F -NMR: -132.4 , -157.2 , -163.4 . ^{11}B -NMR: 0.0 (fwhm, 135 Hz). IR (Nujol, KBr): $\tilde{\nu} = 1937$ (w), 1902 (w), 1857 (m), 1822 (w), 1779 (w), 1644 (m), 1516 (s), 1284 (m), 1128 (w), 1098 (s), 1025 (m), 1015 (w), 978 (s), 895 (w), 883 (w), 855 (w), 838 (w), 824 (m), 818 (m), 793 (w), 766 (w), 754 (w), 744 (w), 702 (w), 647 (m). Analyse: ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{F}_{20}\text{Zr}$: C 49.35, H 2.35; gef.: C 49.49, H 2.14.

Eingegangen am 10. Januar 1995 [Z 7621]

Stichworte: Borane · Katalyse · Sandwichkomplexe · Zirconiumverbindungen

- [1] R. H. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, 243, 907.
- [2] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.
- [3] a) J. J. Eisch, A. M. Piortowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7219; b) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *ibid.* **1991**, 113, 3623; c) T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 57; d) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325; e) P. G. Gassman, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7875.
- [4] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10015.
- [5] D. J. Parks, R. E. von H. Spence, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 809.
- [6] J. A. Marsella, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2361.
- [7] R. G. Kidd in *NMR of Newly Accessible Nuclei*, Vol. 2 (Hrsg.: P. Laszlo), Academic Press, New York, **1983**.
- [8] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3611.
- [9] Daten zur Strukturanalyse von **3** · PMe_3 : $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{F}_{10}\text{BPZr}$, $0.40 \times 0.60 \times 0.70\text{ mm}$, monoklin, $P2_1/n$, $a = 10.884(4)$, $b = 16.002(5)$, $c = 15.312(6)$ Å,

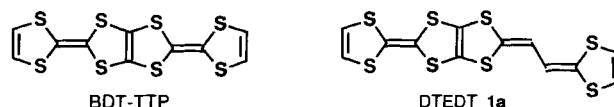
$\beta = 103.71(3)^\circ$, $V = 2590.8(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.686 \text{ mg m}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$, ω -Scan, $T = 298 \text{ K}$, 4731 gemessene Reflexe, 4552 unabhängig, 3129 Reflexe mit $I_{\text{net}} > 3.0 \sigma(I_{\text{net}})$, $\mu = 0.55 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmission = 0.735 und 0.999, $R(F) = 0.057$, $R_w = 0.052$, $\text{GoF} = 4.31$, Zahl der Parameter = 356. Nach einer anisotropen Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurden verbrückende und Methylen-Wasserstoffatome in berechnete Positionen eingesetzt ($D_{\text{C-H}} = 1.00 \text{ \AA}$ bzw. 1.08 \AA). Methylwasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert. Entsprechend den Atomen, an die sie gebunden sind, wurden allen Wasserstoffatomen Temperaturfaktoren zugeordnet, die nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert wurden. Alle kristallographischen Berechnungen wurden mit der PC-Version des NRCVAX-Programmpakets durchgeführt, das auf einem IBM-kompatiblen 80486-Computer implementiert war: E.J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F. L. Lee, P. S. White, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, 22, 384 [10].

- [10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 10 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9399.
- [12] W. K. Kot, N. M. Edelstein, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1339.
- [13] P. C. Wäiles, H. Weigold, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, 405.
- [14] a) V. J. Robinson, A. D. Bain, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, 31, 865; b) A. Bax, S. Subramanian, *J. Magn. Reson.* **1986**, 67, 565.
- [15] Daten zur Strukturanalyse von $5 \cdot 1.5 \text{ C}_6\text{H}_6$: $\text{C}_{44}\text{H}_{33}\text{F}_{20}\text{B}_7\text{Zr}$, $0.15 \times 0.30 \times 0.50 \text{ mm}$, Triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 14.8025(8)$, $b = 14.9622(7)$, $c = 9.8708(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 93.972(8)^\circ$, $\beta = 108.340(7)^\circ$, $\gamma = 94.416(8)^\circ$, $V = 2058.8(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.685 \text{ mg m}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, ω -Scan, $T = 294^\circ\text{K}$, 9839 gemessene Reflexe, 9467 unabhängig, 3885 Reflexe mit $I_{\text{net}} > 3.0 \sigma(I_{\text{net}})$, $\mu = 3.91 \text{ cm}^{-1}$, min./max. Transmission = 0.9023 und 1.0000, $R(F) = 0.039$, $R_w = 0.032$, $\text{GoF} = 1.60$, Zahl der Parameter = 620. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bei voller Matrix verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen, die B-H- und die Methylenwasserstoffatome mit isotropen thermischen Parametern verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden mit den Vorgaben C-H = 0.98 \AA und B(H) = 1.2 \AA (gebundenes Atom) in berechneten Positionen fixiert. Alle Berechnungen wurden auf einer Silicon-Graphics-Indigo-Workstation mit dem teXscan Crystal Structure Analysis Package durchgeführt: Molecular Structure Corporation, The Woodlands, TX, USA, **1992**.
- [16] a) W. E. Hunter, D. C. Hrnir, R. Vann Bynum, R. A. Pentilla, J. L. Atwood, *Organometallics* **1983**, 2, 750; b) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7410.
- [17] Die MM2-Minimierung von $\text{CH}_2[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ ergab einen B-C-B-Winkel von ca. 122° .
- [18] Typische L-Zr-L Werte für Zr^{IV} -Metallocene liegen bei ca. 95° : D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, P. I. Riley in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, **1982**, S. 551.
- [19] J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* **1983**, 83, 135.
- [20] a) D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *Organometallics* **1994**, 13, 4267; b) R. J. Morris, G. S. Girolami, *ibid.* **1989**, 8, 1478; c) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *ibid.* **1991**, 10, 134.
- [21] Eine breite CH_2 -Resonanzsignal bei $\delta \approx 3.1$ ist in Einklang mit der Anwesenheit von freiem Boran $\text{CH}_2[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$, das bei diesen Reaktionen entstehen muß.
- [22] L. Jia, X. Yang, C. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1994**, 13, 3755.

(DTEDT)[Au(CN)₂]_{0.4}: ein organischer Supraleiter mit neuartigem π -Elektronengerüst – vinyloges, anelliertes Tetrathiafulvalen**

Yohji Misaki*, Natsuko Higuchi, Hideki Fujiwara, Tokio Yamabe*, Takehiko Mori*, Hatsumi Mori* und Shoji Tanaka

Sehr gut leitende und supraleitende organische Feststoffe haben in der Organischen und der Physikalischen Chemie sowie in der Festkörperphysik viel Aufmerksamkeit erregt^[1]. Um den metallischen Zustand auch bei sehr niedrigen Temperaturen zu stabilisieren und darüber hinaus einen Übergang zur Supraleitung zu erreichen, wird die Bildung einer Struktur mit zweidimensionalem (2D) Elektronensystem als brauchbarste Strategie angesehen. Dazu werden üblicherweise mit überkappten Dichalkogengruppen substituierte Tetrathiafulvalene (TTF), wie Bis(ethyldithio)tetrathiafulvalen (BEDT-TTF) verwendet^[1, 2]. Allerdings neigt auch 2,5-Bis(1,3-dithiol-2-yliden)-1,3,4,6-tetrathiapentalen (BDT-TTP)^[3], ein TTF-„Dimer“, ohne solche Substituenten dazu, 2D-Metalle zu bilden, wie unsere Untersuchungen ergaben^[4]. Das ausgedehnte π -Elektronensystem von BDT-TTP wird durch anellierte TTF-Donoren gebildet. Diese finden derzeit große Beachtung, da sie als neuartige Donoren für organische Supraleiter von erheblichem Interesse sind^[5, 6]. Wir beschreiben hier die Synthese des ersten vinylogenen BDT-TTPs, 2-(1,3-Dithiol-2-yliden)-5-(2-ethandiyliden-1,3-dithiol)-1,3,4,6-tetrathiapentalen (DTEDT) **1a**, das ein 2,2'-Ethandiylidenbis(1,3-dithiol) **2**^[6] enthält. Das Radikalkation des Donors **1a** bildet ein supraleitendes [Au(CN)₂]-Salz und viele metallische Salze, die bis zur Temperatur von flüssigem Helium herab stabil sind.



Zur Synthese von DTEDT (Schema 1) wurde das 1,3-Dithiol-2-on **3** mit Natriummethanolat und α, α -Dichlormethylmethylether zum Tetrathiopentalen **4** umgesetzt. Bei dieser Eintopfreaktion wurde Aceton als Lösungsmittel verwendet, da α, α -Dichlormethylmethylether mit den sonst üblichen Lösungsmitteln, z. B. Methanol, reagiert. Die Reaktion von **4** mit wässriger Tetrafluoroborsäure lieferte das entsprechende 1,3-Dithioliumsalz **5**, das mit Triethylphosphit in Gegenwart von Natriumiodid zum Phosphonat **6** umgesetzt wurde. Diese Verbindung reagiert mit dem 2-Formylmethyliden-1,3-dithiol **7**^[6a] in Gegenwart von Lithiumdiisopropylamid zu **8**. Die Kupplung von **8** mit dem

[*] Dr. Y. Misaki, Prof. Dr. T. Yamabe, N. Higuchi, H. Fujiwara
Division of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering
Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606-01 (Japan)
Telefax: Int. + 75/751-7279

Dr. T. Mori
Department of Organic and Polymeric Materials, Faculty of Engineering,
Tokyo Institute of Technology
O-okayama, Tokio 152 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5734-2876
Dr. H. Mori, Dr. S. Tanaka
International Superconductivity Technology Center
Shinonome, Tokio 135 (Japan)
Telefax: Int. + 3/3536-5717

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert („Molecular Conductors“, Grant 06243215).