

Chem. Ber. 114, 2731 – 2743 (1981)

Anionide Polyphosphane als Chelatliganden: Triphosphanato- P^1, P^3 -Komplexe des Titanocen-, Zirconocen- und Hafnocen-Systems

Hartmut Köpf* und Rolf Voigtländer

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 29. Dezember 1980

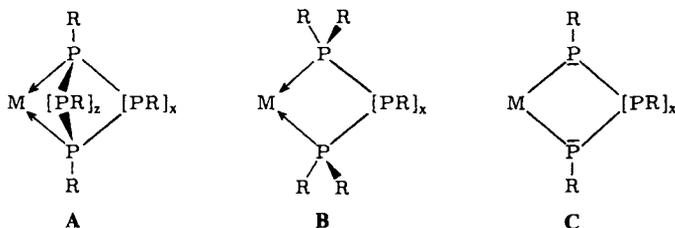
Metalocen-dichloride $(C_5H_5)_2MCl_2$ ($M = Ti, Zr, Hf; 1-3$) reagieren in Dioxan/Toluol oder THF mit Dikalium-poly(organophosphanen) $K_2[PR]_n$ unabhängig von der angebotenen Kettenlänge ($n = 3-5$) und vom Organosubstituenten zu luftempfindlichen Triphosphanato- P^1, P^3 -Chelaten $(C_5H_5)_2M[PR]_3$ mit $R = \text{Phenyl (1a-3a), Ethyl (1b-3b), Methyl (1c-3c) oder tert-Butyl (1d-3d)}$. ^{31}P -NMR- und Massenspektren bestätigen das Vorliegen viergliedriger MP_3 -Ringe. Es wird ein Strukturmodell **G** idealisierter C_s -Symmetrie mit gefaltetem Chelatring und äquatorialen Substituenten R an den P -Atomen vorgeschlagen, das auch mit 1H -NMR-Daten in Einklang ist.

Anionoidal Polyphosphanes as Chelate Ligands:

Triphosphanato- P^1, P^3 Complexes of the Titanocene, Zirconocene, and Hafnocene System

Metalocene dichlorides $(C_5H_5)_2MCl_2$ ($M = Ti, Zr, Hf; 1-3$) react in dioxane/toluene or THF with dipotassium poly(organophosphanes) $K_2[PR]_n$ to give, regardless of the chain length offered ($n = 3$ to 5) and of the organic substituent, the air-sensitive triphosphanato- P^1, P^3 chelates $(C_5H_5)_2M[PR]_3$, R being phenyl (**1a-3a**), ethyl (**1b-3b**), methyl (**1c-3c**), or *tert*-butyl (**1d-3d**). ^{31}P NMR and mass spectra confirm the presence of four-membered MP_3 rings. In accordance also with 1H NMR data, a structure model **G** of idealized C_s symmetry is proposed containing a folded chelate ring and an equatorial arrangement of the substituents R at the P atoms.

Polyphosphane können auf dreierlei Weise mit Übergangsmetallzentren M zu Chelatkomplexen zusammentreten:



Den Bicyclen **A** und den Monocyclen **B**, welche vierbindige Phosphor-Donoratome enthalten, liegen intakte Cyclo- bzw. Catenapolyphosphane als zweizählige Molekül-

Chem. Ber. 114 (1981)

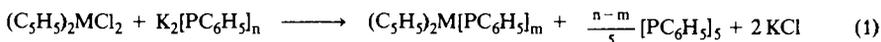
© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1981

0009-2940/81/0808-2731 \$ 02.50/0

liganden zugrunde. Dagegen leiten sich die Polyphosphanato-Chelate **C** mit ausschließlich dreibändigem Phosphor von anionoiden Phosphorketten ab, die durch Spaltung organosubstituierter Cyclopolyphosphane mit Alkalimetallen präparativ zugänglich sind.

Während es für **A** und **B** besonders in der Carbonylmetall-Reihe bereits zahlreiche Beispiele gibt¹⁾, trifft man bei der Suche nach Verbindungen mit dem Gerüst **C** noch weitgehend auf Neuland. Komplexe wie $(C_5H_5)_2Mo[PH]_2$ ²⁾ oder $[(C_6H_5)_3P]_2Pt[PC_6F_5]_2$ ³⁾ können als Diphosphanato-*P*¹,*P*²-Chelate und Grenzfall von **C** mit $x = 0$ betrachtet werden.

Wir haben vor längerer Zeit in der Umsetzung von Metallocen-dihalogeniden mit Dikalium-phenylpolyphosphanen nach (1) erstmals ein Verfahren zur Darstellung von Metallocen-polyphosphanato-Chelaten **C** mit $x > 0$ beschrieben⁴⁾. Zwei der äußerst luftempfindlichen, anfangs noch mit nach (1) entstandenem „Phosphobenzol“ $[PC_6H_5]_5$ verunreinigten und deshalb von uns irrtümlich als Pentaphosphanato-*P*¹,*P*⁵-Chelate angesehenen⁴⁾ Produkte wurden von *Issleib* rein erhalten und u. a. ³¹P-NMR-spektroskopisch als Triphosphanato-*P*¹,*P*³-Chelate $(C_5H_5)_2M[PC_6H_5]_3$ ($M = Ti, Zr$) mit der Vierringstruktur **C** ($x = 1$) identifiziert⁵⁾.



Für uns ist der nicht mehr streng „koordinative“ Bindungstyp **C** als elektronisches Analogon der Polychalkogenid-Chelate⁶⁾ von Interesse, von denen bisher Di-⁷⁾, Tetra-⁸⁾ und Pentasulfido-⁹⁾Vertreter durch Röntgenstrukturanalyse als Drei-, Fünf- und Sechsringe gesichert sind. Angesichts der ähnlichen Ringgrößenproblematik in **C** war eine weitergehende Klärung der Verhältnisse bei Metallocen-polyphosphanato-Chelaten mit verschiedenen Organosubstituenten R am Phosphor und sämtlichen Zentralatomen M der IV. Nebengruppe auch unter Berücksichtigung stereochemischer Aspekte wünschenswert.

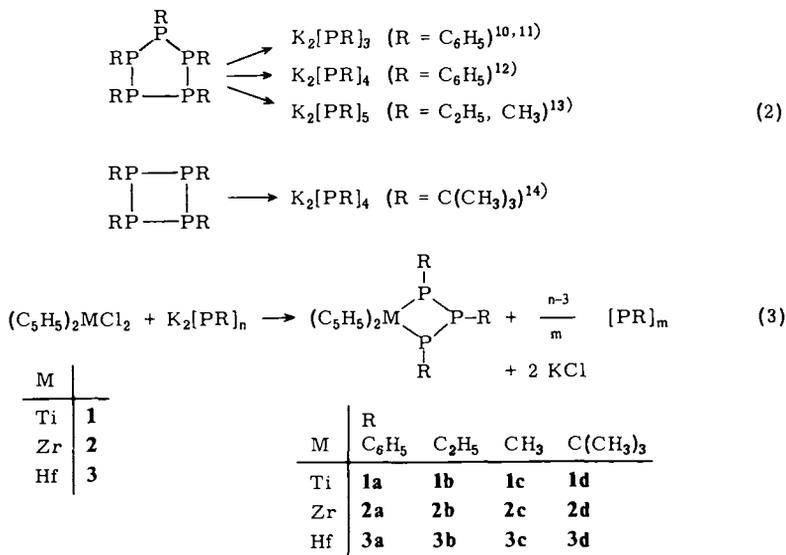
Präparative Befunde

Ausgehend von 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-, -ethyl- und -methylcyclopentaphosphan sowie von 1,2,3,4-Tetra-*tert*-butylcyclotetraphosphan haben wir durch Spaltung mit jeweils stöchiometrischen Mengen Kalium in Tetrahydrofuran (THF) bzw. Dioxan die in Schema (2) aufgeführten Dikalium-poly(organophosphane) nach Literaturvorschriften¹⁰⁻¹⁴⁾ dargestellt und als orangefarbene oder gelbe Feststoffe isoliert.

Ihre Umsetzung als Ligandsalze analog (1) mit den Metallocen-dichloriden **1-3** unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Dioxan/Toluol oder THF führt nach (3) ausschließlich zu den Triphosphanato-*P*¹,*P*³-Chelaten **1a-d**, **2a-d** und **3a-d**.

Die meisten der Komplexe lassen sich mit Pentan feinkristallin ausfällen und von gelöst bleibendem Cyclophosphan $[PR]_m$ abtrennen. **1c** und **1d** konnten nur in Lösung ³¹P-NMR-spektroskopisch erkannt werden.

In (3) erfolgt der Ringschluß unabhängig von der Länge ($n = 3-5$) der eingesetzten anionoiden Phosphor-Kette und von der Art der sie absättigenden Substituenten R selektiv zum viergliedrigen Metallacyclus. $[PR]_n$ -Ketten mit $n > 3$ dismutieren im Zuge der Reaktion in chelierende $[PR]_3$ -Einheiten und Cyclophosphan $[PR]_m$.



Hierbei ist von Bedeutung, ob die verwendeten Dikalium-poly(organophosphane) $\text{K}_2[\text{PR}]_n$ als einheitliche Verbindungen definierter Kettenlänge n vorliegen. Dies wird für $\text{K}_2[\text{PC}_6\text{H}_5]_3$, $\text{K}_2[\text{PC}_6\text{H}_5]_4$ und $\text{K}_2[\text{PC}(\text{CH}_3)_3]_4$ durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bestätigt, die – bei Einhaltung geeigneter Spaltungsstöchiometrien und ausreichender Reaktionszeiten in (2) – das Vorliegen einheitlicher Spezies in Lösung bekunden. Für $\text{K}_2[\text{PC}_6\text{H}_5]_3$ wurde ursprünglich aufgrund des vermeintlichen ^{31}P -Singulets eine cyclische¹⁰, nach verfeinerter Auflösung in ein einziges AB_2 -Multipllett^{15,16} eine quasisicyclische Struktur mit raschem intramolekularem Metallaustausch¹⁶ vorgeschlagen. Die Beobachtung von jeweils nur einem einzigen $\text{AA}'\text{BB}'$ -Muster bei $\text{K}_2[\text{PC}_6\text{H}_5]_4$ ^{15–17} und $\text{K}_2[\text{PC}(\text{CH}_3)_3]_4$ ¹⁸ wurde gleichfalls im Sinne quasisicyclischer Strukturen gedeutet^{16–18}. Wegen auftretender Löslichkeitsprobleme konnten von $\text{K}_2[\text{PCH}_3]_5$ und $\text{K}_2[\text{PC}_2\text{H}_5]_5$ bisher keine ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen werden, jedoch stützen entsprechende Befunde an $\text{Na}_2[\text{PCH}_3]_5$ ¹³ die angenommene fünfgliedrige Kettenstruktur.

Die Metallocen-Systeme der IV. Nebengruppe entfalten somit gegenüber Polyphosphanato-Liganden eine ähnliche Ringgrößenselektivität wie das Titanocen-System gegenüber Polychalkogenid-Liganden¹⁹; allerdings wird bei $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) der sechsgliedrige Chelatring bevorzugt. Im Gegensatz zur auffallenden Stabilität der Titanocen-pentachalkogenide steht die extreme Oxidations- und Solvolyseempfindlichkeit als hervorstechendste Eigenschaft der Metallocen-triphosphanato-Chelate. Sämtliche hier beschriebenen Verbindungen werden besonders rasch in Lösung, aber auch in Festsubstanz von Luftsauerstoff angegriffen, wobei Cyclophosphane freigesetzt werden. Die Komplexe sind in THF, Dioxan, Benzol und Toluol gut, in Ether und Pentan hingegen nur in Spuren löslich. Bereits deutliche Pentan-Löslichkeit zeigen allerdings die *tert*-Butyl-Derivate **2d** und **3d**. Tetra- und Trichlormethan bewirken eine Spaltung der $\text{M}-\text{P}$ -Bindungen unter Rückbildung von **1–3**. Auch Kohlenstoffdisulfid reagiert mit den zunächst darin löslichen Komplexen.

Entsprechend einem Charge-transfer-Typ der Lichtanregung der d^0 -Komplexe wird deren Farbe in erster Linie von der Reduzierbarkeit des M^{IV} -Zentral-Ions bestimmt: **1a–d** sind tief

Tab. 1. Massenspektren (70 eV) von 1a, b, 2a - d und 3a - d^{a)}

Zuordnung	1a	2a	3a	1b	2b	3b	2c	3c	2d	3d
		R = C ₆ H ₅			R = C ₂ H ₅		R = CH ₃		R = C(CH ₃) ₂	
C ₁₀ H ₁₀ MP ₃ R ₃ ⁺	502 (29)	544 (33)	634 (100)	358 (80)	400 (100)	490 (44)	358 (100)	448 (100)	484 (16)	574 (10)
C ₁₀ H ₁₀ MP ₃ R ₂ ⁺		467 (6)	557 (3)	329 (5)	371 (100)	461 (100)	343 (98)	433 (75)	427 (100)	517 (100)
C ₁₀ H ₁₀ MP ₃ R ⁺		390 (6)		300 (81)	342 (9)	432 (6)	328 (1)	418 (1)	370 (25)	460 (35)
C ₁₀ H ₁₀ MP ₃ ⁺	271 (2)			271 (100)	313 (28)	403 (12)	313 (2)	403 (2)	313 (41)	403 (58)
C ₁₀ H ₁₀ MP ₂ R ₂ ⁺	394 (13)	436 (6)	526 (2)	298 (8)						
C ₁₀ H ₁₀ MP ₂ R ⁺		359 (22)	449 (19)	241 (3) ^{b)}	311 (5)		281 (2)			373 (10) ^{b)}
C ₁₀ H ₁₀ MPR ₂ ⁺		405 (6)								
C ₁₀ H ₁₀ MPR ⁺		328 (6)								
C ₁₀ H ₈ MP ⁺		250 (11) ^{c)}	339 (8) ^{d)}	209 (1) ^{e)}			251 (4) ^{e)}		251 (30) ^{e)}	341 (88) ^{e)}
C ₁₀ H ₁₀ MR ⁺		297 (89)	387 (97)	207 (1)	249 (5)		235 (74)			325 (20) ^{d)}
C ₁₀ H ₁₀ M ⁺	178 (100)	220 (100)	310 (15)	178 (100)	220 (100)	310 (81)	220 (100)	310 (69)	220 (58)	310 (45)
C ₈ H ₆ M ⁺	152 (54)	194 (22)	284 (1)		194 (48)	284 (8)	194 (23)	284 (1)	194 (8)	284 (8) ^{b)}
C ₃ H ₅ M ⁺	113 (64)		245 (1)	113 (51)	155 (20)	245 (10)	155 (11)	245 (6)		
C ₃ H ₇ M ⁺	87 (17)		219 (10)	87 (9)	129 (1)		129 (1)			
T [°C]	156	150	170	55	100	100	145	110	140	154

a) *m/e*-Werte, in Klammern relative Intensität in %. Nur metallhaltige Fragment-Ionen sind aufgeführt. Die *m/e*-Werte beziehen sich auf das jeweils häufigste Metallisotop (⁶⁶Tl, ⁹⁰Zr, ¹⁶⁶Hf) des Isotopenmusters. - b) Hier R = H. - c) x = 9. - d) x = 8. - e) x = 10. d) Hier R = CH₃. - e) C₇H₇M⁺ 271 (4).

violett, **2a–d** und **3a–d** nur mehr gelb bis rot. Eine schwächere Farbabstufung in Abhängigkeit von R ist vom gelben **2c**, **3c** zum bräunlich gelben **2b**, **3b**, orangefarbenen **2a**, **3a** und roten **2d**, **3d** hin zu beobachten.

Spektroskopische Daten und Strukturmodelle

1. Massenspektren

In den Massenspektren von **1a**, **b**, **2a–d** und **3a–d** (Tab. 1) treten die Molekül-Ionen beim jeweils höchsten m/e -Wert mit relativen Signalintensitäten von 10–100% auf. Hieraus und aus der elementaranalytisch gesicherten Zusammensetzung leitet sich die Formulierung der Verbindungen als monomere Triphosphanato-Komplexe $(C_5H_5)_2M[PR]_3$ ab.

Alle zugeordneten Signalgruppen zeigen die erwartete Isotopenhäufigkeitsverteilung. Die beobachteten metallhaltigen Fragment-Ionen sind in Tab. 1 aufgeführt. Darüber hinaus sind neben $C_5H_5^+$ und $C_3H_3^+$ als weitere charakteristische Bruchstücke $P_3R_3^+$, $P_3R_2^+$, $P_2R_2^+$, PR_2^+ , PR^+ und R^+ anzutreffen.

Die bei den Alkyl-Derivaten komplette Serie $C_{10}H_{10}MP_3R_2^+$, $C_{10}H_{10}MP_3R^+$, $C_{10}H_{10}MP_3^+$ deutet auf eine stufenweise Abspaltung der organischen Radikale R unter Erhaltung des Metallocen- und Chelat-Gerüsts als wichtigen Fragmentierungsweg hin. Daneben spielt offenbar auch die Abtrennung von PR_x - oder P_2R_x -Einheiten eine Rolle, wie aus den vereinzelt erscheinenden Ionen $C_{10}H_{10}MP_2R_2^+$ bis $C_{10}H_{10}MR^+$ hervorgeht. Das Auftreten von $C_{10}H_{10}M^+$ in zumeist hoher Intensität und der weitere Abbau des Metallocen-Gerüsts zu $C_8H_8M^+$, $C_5H_5M^+$ und $C_3H_3M^+$ entspricht der Erwartung.

2. Kernresonanzspektren

Die Konstitution der Triphosphanato-Komplexe ergibt sich aus den $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren, die den Habitus eines A_2B -Spinsystems mit kleinem Verhältnis $J_{AB}/\Delta\nu$ zeigen (vgl. Tab. 2): Einem Tieffeld-Dublett (A_2 -Teilspektrum) steht ein Hochfeld-Triplett (B -Teilspektrum) im Intensitätsverhältnis 2:1 gegenüber (Abb. 1).

Demnach liegen cyclische Anordnungen **D** vor, in denen P_3 -Ketten über die endständigen Atome P-1 und P-3 an das Zentralatom M gebunden sind.

Demgegenüber gehören die Spektren der entsprechenden Dialkalimetall-triphosphane $M_2[PR]_3$ ^{15,16,20} zum AB_2 -Typ mit $J_{AB}/\Delta\nu > 0.2$. Die Tieffeldverschiebung des A_2 -Teilspektrums der Triphosphanato- P^1, P^3 -Chelate ist ungewöhnlich groß und deutet auf eine starke Donorwirkung der P_A -Atome gegenüber den elektronenarmen d^0 -Systemen M^{IV} hin. Bei $(C_5H_5)_2M[PR]_3$ mit $M = Ti, Zr, Hf$ und gleichbleibendem Rest R gibt sich die schwächere Acceptorneigung der elektropositiveren Metalle Zr und Hf in einer geringeren Tieffeldverschiebung des A_2 -Teilspektrums zu erkennen (Abb. 2).

Der Einfluß des Substituenten R bei gleichbleibendem M auf die Verschiebungswerte von A_2 - und B-Teilspektrum ist weniger ausgeprägt, aber gleichfalls erkennbar (Tab. 2). Die schwachen Begleitsignale zwischen –5 und +20 ppm in den abgebildeten Spektren werden durch Cyclopentaphosphane $[PR]_5$ verursacht²¹). Die für ein A_2B -System theoretisch zu erwartenden acht Linien (die Intensität der neunten Linie ist zu

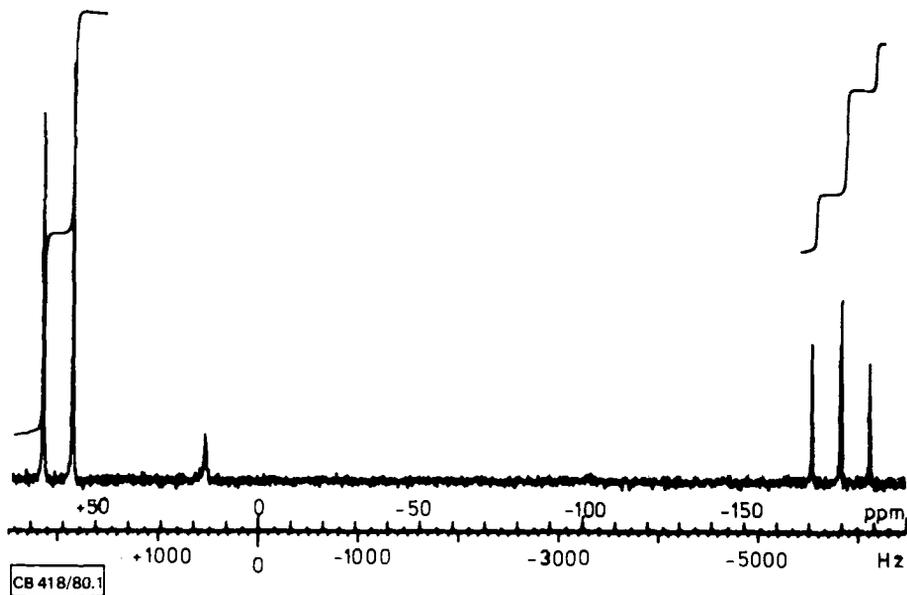


Abb. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (mit Signalintegramm) von **3c** in C_6D_6

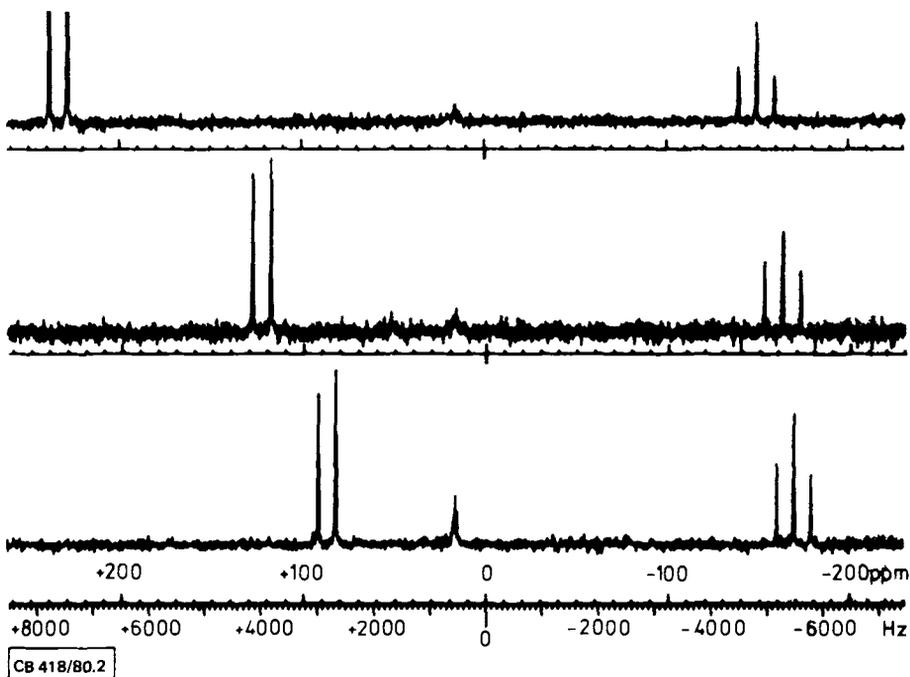


Abb. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1b** (oben), **2b** (Mitte) und **3b** (unten) in C_6D_6

Tab. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1a–d**, **2a–d** und **3a–d**

	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}[\text{PR}]_3$		δ_{A}	δ_{B}	J_{AB}	$J_{\text{AB}}/\Delta\nu$
	M	R	[ppm]	[ppm]	[Hz]	
1d ^{a)}	Ti	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	+253.70	-143.20	340.78	0.024
1b ^{a)}	Ti	C_2H_5	+234.27	-149.12	319.50	0.025
1c ^{a)}	Ti	CH_3	+208.70	-162.50	315.34	0.023
1a ^{a)}	Ti	C_6H_5	+191.20	-186.29	336.59	0.028
2d ^{b)}	Zr	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	+137.79	-156.24	338.24	0.036
2b ^{a)}	Zr	C_2H_5	+120.76	-164.24	326.66	0.031
2c ^{a)}	Zr	CH_3	+97.64	-174.17	315.76	0.036
2a ^{a)}	Zr	C_6H_5	+92.94	-189.78	349.45	0.034
3d ^{b)}	Hf	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	+105.42	-160.27	316.59	0.037
3b ^{a)}	Hf	C_2H_5	+84.98	-170.77	306.16	0.037
3c ^{a)}	Hf	CH_3	+61.21	-181.33	294.35	0.033
3a ^{b)}	Hf	C_6H_5	+67.32	-194.92	330.45	0.039

a) Lösungsmittel C_6D_6 . – b) Lösungsmittel $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$.

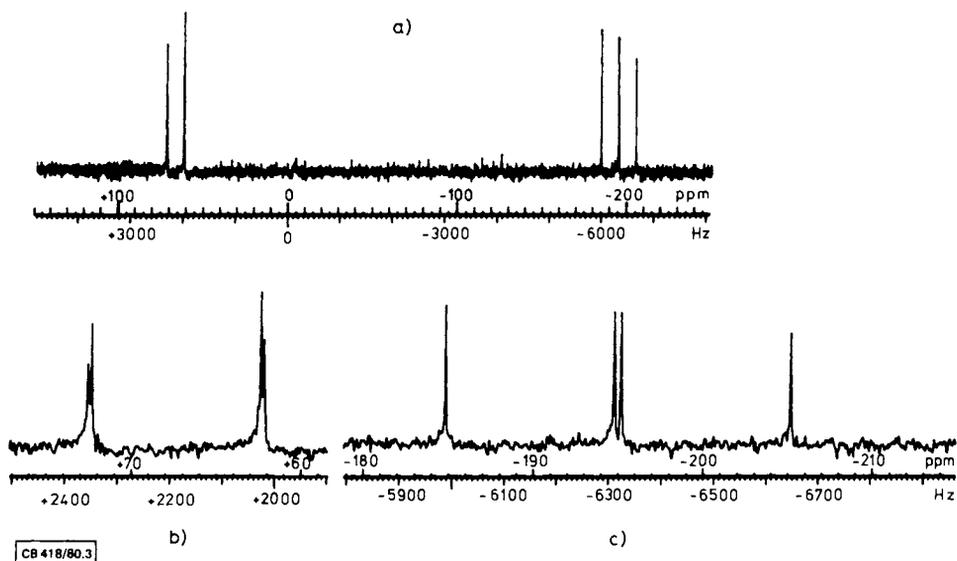
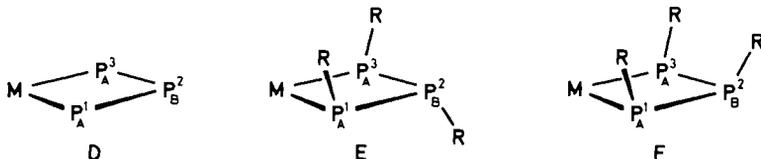


Abb. 3. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3a** in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$.
Spektrenbreite a) 13 kHz, b) und c) 1.3 kHz; b) A_2B -Teilspektrum, c) B -Teilspektrum

gering) treten bei der weiteren Auflösung der Spektren als Signalaufspaltung in Erscheinung (Abb. 3).

Das dann bei allen vermessenen Komplexen zu beobachtende Signalmuster (vgl. Abb. 3) stimmt jeweils mit dem speziellen Fall eines berechneten A_2B -Spektrums mit $J_{\text{AB}}/\Delta\nu < 0.05$ überein²²⁾. Daraus folgt, daß die Substituenten R am MP_3 -Chelatring eine den Konfigurationen E oder F entsprechende Stellung einnehmen.



Konfigurationen mit *trans*-Position der Substituenten an P-1 und P-3 hätten dagegen ein ABC-Spektrum²³⁾ erwarten lassen. Für eine gleichfalls denkbare rasche Inversion an den Phosphoratomen ist im allgemeinen die Inversionsbarriere zu hoch²⁴⁾.

Eine Verfeinerung des Strukturmodells ermöglichen die ¹H-NMR-Spektren der Triphosphanato-*P*¹,*P*³-Chelate (Tab. 3). Die Anordnung der Substituenten R in **E** wie in **F** läßt erwarten, daß die beiden Cyclopentadienyl-Ringe eines Moleküls chemisch nicht mehr äquivalent sind. In Übereinstimmung damit zeigen alle Verbindungen zwei ¹H-NMR-Signale unterschiedlicher chemischer Verschiebung für die als C_{p_a} und C_{p_e} unterschiedenen C₅H₅-Protonen (vgl. Tab. 3).

Tab. 3. ¹H-NMR-Spektren von **1a**, **b**, **2a** – **d** und **3a** – **d**

	M	(C ₅ H ₅) ₂ M[PR] ₃ R	δ _{C_{p_a}} [ppm]	δ _{C_{p_e}} [ppm]	J _{PH} ^{a)} [Hz]	Δδ [ppm]
1a ^{b)}	Ti	C ₆ H ₅	m 5.05	t 5.36	2.47	+ 0.31
2a ^{b)}	Zr	C ₆ H ₅	m 5.12	t 5.34	1.87	+ 0.22
3a ^{c)}	Hf	C ₆ H ₅	m 5.05	t 5.28	1.76	+ 0.23
2c ^{b)}	Zr	CH ₃	m 5.32	t 5.35	1.65	+ 0.03
3c ^{b)}	Hf	CH ₃	m 5.29	t 5.31	1.76	+ 0.02
1b ^{c)}	Ti	C ₂ H ₅	m 5.19	t 5.31	2.09	+ 0.12
2b ^{b)}	Zr	C ₂ H ₅	m 5.37	t 5.34	1.65	- 0.03
3b ^{b)}	Hf	C ₂ H ₅	t 5.35	t 5.33	1.76	- 0.02
2d ^{c)}	Zr	C(CH ₃) ₃	m 5.87	t 5.60	1.87	- 0.27
3d ^{c)}	Hf	C(CH ₃) ₃	t 5.80 ^{d)}	t 5.58	1.95	- 0.22

a) ³J_{P-M-C-H} für das C_{p_e}-Triplettsignal. – b) Lösungsmittel C₆D₆. – c) Lösungsmittel C₆D₅CD₃. – d) Hierfür J_{PH} = 0.43 Hz.

Die Verschiebungsdifferenzen Δδ = δ_{C_{p_e}} – δ_{C_{p_a}} der beiden C₅H₅-Signale liegen bei den Phenylderivaten **1a** – **3a** zwischen 0.31 und 0.22 und bei den *tert*-Butyl-Derivaten **2d**, **3d** bei - 0.27 bzw. - 0.22 ppm, während sie bei Ethyl- und Methyl-Derivaten nur noch 0.12 für **1b** und um ± 0.03 ppm für **2b**, **c** und **3b**, **c** betragen. Die weitere Aufspaltung der Signale, die allerdings meist nur beim C_{p_e}-Signal triplettartig aufgelöst wird, rührt von ³¹P-¹H-Kopplung her, wobei das C_{p_a}- und C_{p_e}-Signal jeweils unterschiedliche J_{PH}-Werte zeigen (Tab. 3, Abb. 4).

Diese Beobachtungen lassen sich durch die Annahme nichtebener, gefalteter MP₃-Vierringe mit axialem (C_{p_a}) und äquatorialem (C_{p_e}) C₅H₅-Ring am Metall erklären. Gefaltete Konformationen wurden für die viergliedrigen Ringe von Cyclotetraphosphanen im Kristall²⁵⁾ und in Lösung²⁴⁾ nachgewiesen, wobei in diesen nicht durch Metallatome

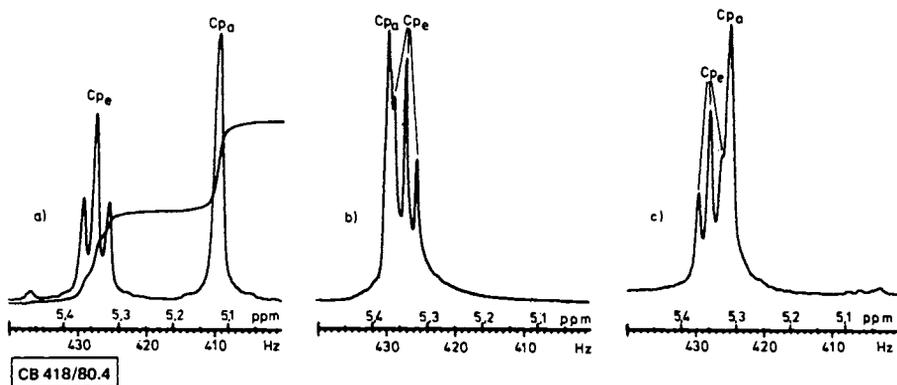
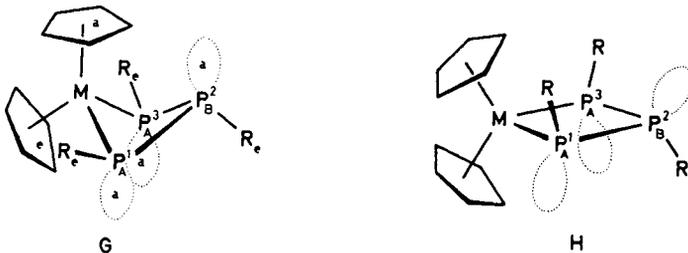


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektren im C_5H_5 -Bereich von a) **2a**, b) **2b** und c) **2c** in C_6D_6

heterosubstituierten Systemen alle Substituenten äquatorial angeordnet sind. Es ist daher plausibel, eine analoge Konformation **G** mit äquatorialen Substituenten am Phosphor auch für die Triphosphanato-Chelate anzunehmen.



Die Zuordnung der beobachteten Signale zu Cp_a und Cp_e (Tab. 3) basiert dann auf folgenden Überlegungen:

1. Die größeren J_{PH} -Werte sind für Cp_e zu erwarten, da dieser Ring zu den freien Elektronenpaaren der koppelnden P_A -Atome P-1 und P-3 in einer günstigen e,a-Wechselwirkung steht. Demgegenüber handelt es sich bei Cp_a um eine *trans*-artige a,a-Beziehung zu den gleichen Elektronenpaaren. Die Kopplungskonstanten J_{PH} betragen für Cp_e etwa 2, für Cp_a (meist nicht aufgelöst) etwa 0.4 Hz. Diese Zuordnung ist konform mit Befunden bei analogen *cis*- bzw. *trans*-Wechselwirkungen z. B. in Phospholenen²⁶⁾.

2. Die relative Lage des Cp_e zugeordneten Triplets und des Cp_a zugeordneten singulettartigen Multipletts hängt stark von der Art des Restes R ab (Tab. 3, Abb. 4). Dies läßt sich durch Annahme unterschiedlicher Faltungswinkel innerhalb der Grenzkonformationen **G** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) und **H** ($\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$) deuten.

3. Somit ist die Hochfeldlage des Cp_a -Signals bei den stark gefalteten Chelatringen **G** der Phenyl-Derivate **1a**–**3a** auf eine starke räumliche Annäherung (*cis*-artige a,a-Wechselwirkung) zwischen Cp_a -Protonen und dem freien Elektronenpaar des P_B -Atoms P-2 zurückzuführen, während die entsprechende räumliche Wechselwirkung

vom e,a-Typ zwischen Cp_e -Protonen und P_A -Elektronenpaaren schwächer abschirmend wirkt (Tiefeldsignal).

4. In den – aus Gründen des Raumbedarfs der *tert*-Butyl-Gruppen – in Richtung auf die ebene Konformation **H** „aufgeklappten“ Chelatringen der *tert*-Butyl-Derivate **2d** und **3d** ist das P_B -Elektronenpaar zwangsläufig von Cp_a unter Verlust der a,a-Wechselwirkung abgerückt, während gleichzeitig die e,a-Beziehung der P_A -Elektronenpaare zu Cp_e zunehmenden *cis*-Charakter erhält. Dies führt zu einer Umkehrung der relativen Signallagen von Cp_a und Cp_e (letzteres ist jetzt Hochfeldsignal) verglichen mit den Phenyl-Verbindungen.

5. Bei den Methyl- und Ethyl-Derivaten ist eine räumliche Situation zu vermuten, die zwischen den beiden Extremen **G** und **H** liegt. Daraus erklären sich die relativ geringen Verschiebungsdifferenzen bei diesen Verbindungen; auch die bei den Ethyl-Derivaten **2b** und **3b** eintretende Umkehrung der relativen Signallagen wird verständlich.

Diese Überlegungen werden durch temperaturabhängige NMR-Effekte gestützt. Die 1H -NMR-Spektren der Phenyl- und *tert*-Butyl-Derivate sind in $C_6D_5CD_3$ zwischen -95 und $+100^\circ C$ temperaturstabil. Dagegen beobachtet man bei den Methyl- und Ethyl-Derivaten **2b**, **c** und **3b**, **c** eine deutliche Abhängigkeit von der Meßtemperatur: Bei **2b** beispielsweise wandert das singulettartige Cp_a -Multipllett, das im Raumtemperaturspektrum bei niedrigerem Feld erscheint, mit sinkender Temperatur am tripllettartigen Cp_e -Signal vorbei zu höherem Feld (Abb. 5).

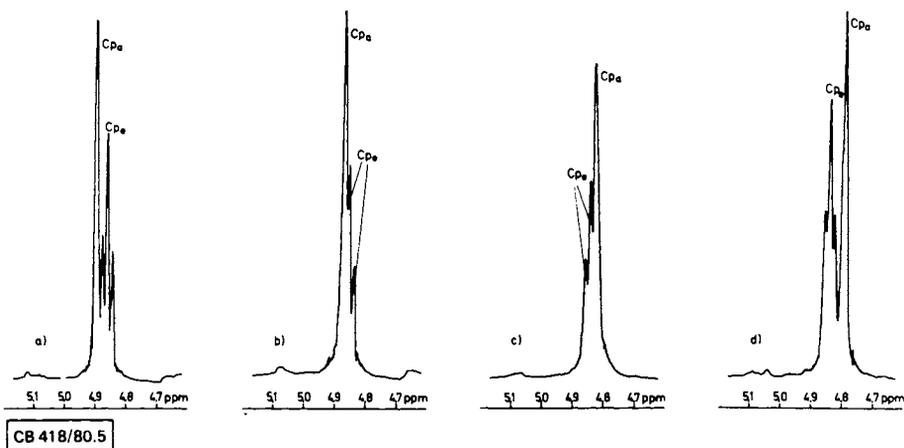


Abb. 5. 1H -NMR-Spektrum von **2b** in $C_6D_5CD_3$ bei a) $+25$, b) $+7$, c) -15 , d) $-50^\circ C$

Daraus ist zu entnehmen, daß sowohl die stark gefalteten Chelatringe der Phenyl-Derivate als auch die minimal gefalteten der *tert*-Butyl-Derivate im gemessenen Temperaturbereich konformativ starr sind. Die Befunde bei den weniger sperrigen Substituenten Methyl und Ethyl können durch die Annahme einer durch **G** und **H** begrenzten konformativen Beweglichkeit unter zeitlicher Änderung des Faltungswinkels erklärt werden, wobei die im Zeitmittel eingehaltenen Faltungswinkel als temperaturabhängig angesehen werden. Bei **2b** bewirkt dann die Temperaturerniedrigung eine Zunahme der Chelatringfaltung.

Im Einklang mit diesen Ergebnissen stehen Tieftemperaturmessungen des ^{31}P -NMR-Spektrums von **2c**. Dabei zeigt sich bei Absenken der Temperatur von $+30$ auf -60°C eine Hochfeldverschiebung aller Signale von 5.4 ppm. Dies entspricht einer Verkleinerung der Valenzwinkel am Phosphor²¹⁾, was im Modell **G** \rightleftharpoons **H** mit einer stärkeren Faltung des MP_3 -Rings gleichbedeutend ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter nachgereinigtem Argon als Schutzgas und unter Verwendung absol. wasser- und luftfreier Lösungsmittel. – NMR-Spektren: Die festen Verbindungen wurden in geschlossener Apparatur in Meßröhrchen gefüllt, die Lösungsmittel bei -196°C aufkondensiert und die Röhrchen unter Vak. abgeschmolzen. Vermessen wurden gesättigte Lösungen in C_6D_6 oder $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$. – ^1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (80 MHz); für temperaturabhängige Messungen auch Varian XL 100 (100 MHz). – ^{31}P -PFT-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (PAPS-Meßtechnik) und Bruker SXP (90 MHz); Breitband- ^1H -Entkopplung über einen Bereich von 1000 Hz. – Elementaranalysen: Prof. Dipl.-Ing. Dr. H. Malissa und G. Reuter, Analytische Laboratorien, 5270 Gummersbach 1 Elbach. – Molmassen wurden massenspektrometrisch ermittelt und beziehen sich auf ^{48}Ti , ^{90}Zr oder ^{180}Hf . – Massenspektren: Varian MAT 311 A.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-triorganyltriphosphano- P^1, P^3)metall(IV)-Komplexe **1a–d**, **2a–d** und **3a–d**:* Zur Suspension oder Lösung des Dikalium-poly(organophosphans) $\text{K}_2[\text{PR}]_n$ werden unter Rühren äquimolare Mengen **1** bzw. **2** oder **3** im angegebenen Lösungsmittel getropft oder – bei der Darstellung von **1c** und **1d** – als Feststoff zugegeben (Tab. 4). Die sich dunkler färbende Mischung wird während der Reaktionszeit bei der angegebenen Temp. gerührt. Nach Abziehen der Lösungsmittel i. Vak. wird in 100–150 ml Toluol aufgenommen, über eine D3-Fritte filtriert und i. Vak. auf 10–20 ml eingengt, wobei **2c** auskristallisiert. Die Komplexe **1a, b**, **2a, b**, **3a–c** fallen bei Zugabe von etwa 20 ml Pentan aus. Bei **2d** und **3d** wird das Toluol-Filtrat i. Vak. völlig vom Solvens befreit und der Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen. Die filtrierte Pentan-Lösung wird i. Vak. auf 5 ml eingengt, wobei **2d** und **3d** ausfallen. – Nach Absaugen und Waschen mit wenig Pentan wird i. Vak. getrocknet.

*Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyltriphosphano- P^1, P^3)titan(IV) (**1a**)*

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{P}_3\text{Ti}$ (502.3) Ber. C 66.95 H 5.02 P 18.50 Ti 9.54
Gef. C 67.03 H 4.91 P 18.45 Ti 9.03 Molmasse 502

*Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-triethyltriphosphano- P^1, P^3)titan(IV) (**1b**)*

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{P}_3\text{Ti}$ (358.2) Ber. C 53.65 H 7.04 P 25.94 Ti 13.37
Gef. C 53.47 H 6.89 P 25.72 Ti 13.18 Molmasse 358

*Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyltriphosphano- P^1, P^3)zirkonium(IV) (**2a**)*

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{P}_3\text{Zr}$ (545.7) Ber. C 61.63 H 4.62 P 17.03 Zr 16.72
Gef. C 61.52 H 4.58 P 16.95 Zr 16.66 Molmasse 544

*Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-triethyltriphosphano- P^1, P^3)zirkonium(IV) (**2b**)*

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{P}_3\text{Zr}$ (401.5) Ber. C 47.86 H 6.28 P 23.14 Zr 22.72
Gef. C 47.73 H 6.13 P 22.93 Zr 22.45 Molmasse 400

Tab. 4. Präparative Daten für die Metallocen-tri-phosphanato- P^1, P^3 -Chelate
1a – d, 2a – d und 3a – d

	5.0 mmol $K_2[PR]_n$ [g] Solvens [ml]	5.0 mmol $(C_5H_5)_2MCl_2$ [g] Solvens [ml]	Reakt.-Zeit, -Temp. [h (°C)]	Ausb. [g (%)] Farbe
1a	4.32 $K_2[PC_6H_5]_4 \cdot 4$ Dioxan 10 Dioxan	1.25 1 40 Toluol	3 (100)	1.43 (57) tiefviolett ^{a)}
1b	1.89 $K_2[PC_2H_5]_5$ 50 Dioxan	1.25 1 50 Toluol	2 (40)	1.25 (70) schwarz ^{a)}
1c	2.26 $K_2[PCH_3]_5 \cdot 2$ THF 450 THF	1.25 1 –	72 (20)	– (–) schwarzviolett ^{b)}
1d	2.51 $K_2[PC(CH_3)_3]_4 \cdot THF$ 200 THF	1.25 1 –	1 (–90)	– (–) schwarzviolett ^{b)}
2a	2.73 $K_2[PC_6H_5]_3 \cdot 2$ THF 30 THF	1.46 2 70 THF	1 (60)	2.29 (84) orange ^{a)}
2b	1.89 $K_2[PC_2H_5]_5$ 50 THF	1.46 2 50 THF	2 (0)	0.80 (40) gelbbraun ^{a)}
2c	2.26 $K_2[PCH_3]_5 \cdot 2$ THF 100 THF	1.46 2 100 THF	5 (20)	1.34 (75) gelb ^{c)}
2d	2.51 $K_2[PC(CH_3)_3]_4 \cdot THF$ 175 THF	1.46 2 75 THF	16 (20)	0.83 (34) dunkelrotbraun ^{a)}
3a	2.73 $K_2[PC_6H_5]_3 \cdot 2$ THF 50 THF	1.90 3 50 THF	1 (20)	1.80 (57) gelborange ^{a)}
3b	1.89 $K_2[PC_2H_5]_5$ 75 THF	1.90 3 75 THF	1 (20)	1.54 (63) gelb ^{a)}
3c	2.26 $K_2[PCH_3]_5 \cdot 2$ THF 150 THF	1.90 3 150 THF	1 (20)	1.59 (71) tironengelb ^{a)}
3d	2.51 $K_2[PC(CH_3)_3]_4 \cdot THF$ 125 THF	1.90 3 75 THF	72 (20)	0.80 (28) tiefrot ^{a)}

a) Pulver. – b) Lösung. – c) Feine Nadeln.

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-trimethyltri-phosphanato- P^1, P^3)zirkonium(IV) (2c)

$C_{13}H_{19}P_3Zr$ (359.4) Ber. C 43.44 H 5.33 P 25.85 Zr 25.38
Gef. C 43.23 H 5.21 P 25.57 Zr 25.02 Molmasse 358

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-tri-tert-butyltri-phosphanato- P^1, P^3)zirkonium(IV) (2d)

$C_{22}H_{37}P_3Zr$ (485.7) Ber. C 54.41 H 7.68 P 19.13 Zr 18.78
Gef. C 54.39 H 7.60 P 19.01 Zr 18.52 Molmasse 484

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyltri-phosphanato- P^1, P^3)hafnium(IV) (3a)

$C_{28}H_{25}HfP_3$ (632.9) Ber. C 53.14 H 3.98 Hf 28.20 P 14.68
Gef. C 52.89 H 3.99 Hf 28.36 P 14.65 Molmasse 634

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-triethyltri-phosphanato- P^1, P^3)hafnium(IV) (3b)

$C_{16}H_{25}HfP_3$ (488.8) Ber. C 39.32 H 5.16 Hf 36.52 P 19.01
Gef. C 39.12 H 5.17 Hf 36.94 P 18.61 Molmasse 490

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-trimethyltri-phosphanato- P^1, P^3)hafnium(IV) (3c)

$C_{13}H_{19}HfP_3$ (446.7) Ber. C 34.95 H 4.29 Hf 39.96 P 20.80
Gef. C 34.80 H 4.40 Hf 40.26 P 20.16 Molmasse 448

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-tri-*tert*-butyltriphosphanato- P^1, P^3)hafnium(IV) (3d)C₂₂H₃₇HfP₃ (573.0) Ber. C 46.12 H 6.51 Hf 31.15 P 16.22

Gef. C 45.99 H 6.48 Hf 30.98 P 16.02 Molmasse 574

- 1) Vgl. Übersicht in *O. Stelzer*, *Top. Phosphorus Chem.* **9**, 1 (1977).
- 2) ^{2a)} *J. C. Green, M. L. H. Green* und *G. E. Morris*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 212.
– ^{2b)} *E. Cannillo, A. Coda, K. Prout* und *J. C. Daran*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **33**, 2608 (1977).
- 3) *P. S. Elmes, M. L. Scudder* und *B. O. West*, *J. Organomet. Chem.* **122**, 281 (1976).
- 4) *H. Köpf*, *Angew. Chem.* **83**, 914 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 840 (1971).
- 5) *K. Issleib, G. Wille* und *F. Krech*, *Angew. Chem.* **84**, 582 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 527 (1972).
- 6) Vgl. *H. Köpf* und *S. K. S. Hazari*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **426**, 49 (1976), und dort zitierte Literatur.
- 7) ^{7a)} *K. Mennemann* und *R. Mattes*, *Angew. Chem.* **89**, 269 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 260 (1977); und zitierte Literatur. – ^{7b)} *A. Müller, W. O. Nolte* und *B. Krebs*, *Angew. Chem.* **90**, 286 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 279 (1978).
- 8) ^{8a)} *B. R. Davis, I. Bernal* und *H. Köpf*, *Angew. Chem.* **83**, 1018 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 921 (1971). – ^{8b)} *H. D. Block* und *R. Allmann*, *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 53 (1975).
- 9) ^{9a)} *P. E. Jones* und *L. Katz*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 745 (1969). – ^{9b)} *E. F. Epstein, I. Bernal* und *H. Köpf*, *J. Organomet. Chem.* **26**, 229 (1971). – ^{9c)} *E. G. Muller, J. L. Petersen* und *L. F. Dahl*, *J. Organomet. Chem.* **111**, 91 (1976).
- 10) *K. Issleib* und *E. Fluck*, *Angew. Chem.* **78**, 597 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 587 (1966).
- 11) *M. Baudler* und *M. Bock*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **395**, 37 (1973).
- 12) *K. Issleib* und *K. Krech*, *Chem. Ber.* **99**, 1310 (1966).
- 13) *K. Issleib, C. Rockstroh, I. Duchek* und *E. Fluck*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **360**, 77 (1968).
- 14) *K. Issleib* und *M. Hoffmann*, *Chem. Ber.* **99**, 1320 (1966).
- 15) *P. R. Hoffman* und *K. G. Caulton*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6370 (1975).
- 16) *M. Baudler, D. Koch, E. Tolls, K. M. Diedrich* und *B. Kloth*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **420**, 146 (1976).
- 17) *M. Baudler* und *D. Koch*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **425**, 227 (1976).
- 18) *M. Baudler, C. Gruner, G. Fürstenberg, B. Kloth, F. Saykowski* und *U. Özer*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446**, 169 (1978).
- 19) ^{19a)} *H. Köpf* und *B. Block*, *Chem. Ber.* **102**, 1504 (1969). – ^{19b)} *H. Köpf*, *Chem. Ber.* **102**, 1509 (1969).
- 20) *E. Fluck* und *K. Issleib*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **339**, 274 (1965).
- 21) *L. R. Smith* und *J. L. Mills*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3852 (1976).
- 22) *F. A. Bovey*, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, S. 99, Academic Press, New York-London 1969.
- 23) *R. J. Abraham*, *The Analysis of High Resolution NMR Spectra*, S. 77, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1971.
- 24) *J. P. Albrand, A. Cogne* und *J. B. Robert*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2600 (1978).
- 25) ^{25a)} *G. J. Palenik* und *J. Donohue*, *Acta Crystallogr.* **15**, 564 (1962). – ^{25b)} *J. C. J. Bart*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 762 (1969). – ^{25c)} *F. Sanz* und *J. J. Daly*, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1083.
- 26) *J. P. Albrand, D. Gagnaire, M. Picard* und *J. B. Robert*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4593.

[418/80]