

Aminophosphonium-methylide als Liganden in Titan-, Zirkonium- und Hafnium-organischen Verbindungen

Hubert Schmidbaur*, Reinhard Pichl und Gerhard Müller *)

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 14. August 1986

Aus den (Dimethylamino)methylphosphonium-methyliden $\text{Me}_{3-n}(\text{Me}_2\text{N})_n\text{P}=\text{CH}_2$ ($n = 1-3$, **1a-c**) und Bis(cyclopentadienyl)-metallchloriden cp_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) entstehen unter Umylidierung die Bis(cyclopentadienyl)[(dimethylamino)methylphosphonium-methylido]metall(IV)-chloride des Titans, Zirkoniums und Hafniums (**2a, b**; **3a-c**; **4a-c**) vom Typ A. Mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{MeP}=\text{CH}_2$ (**1b**) und cp_2ZrCl_2 wird daneben auch ein isomeres [Bis(dimethylamino)phosphonium-bis(methylido)]bis(cyclopentadienyl)zirkonium-chlorid (**5b**) erhalten (Typ B). Der relative Anteil der beiden Isomeren (**3b/5b**) hängt ab von dem bei der Synthese verwendeten Lösungsmittel. Die zu **5b** homologe Diethylamino-Verbindung **5b'** ist auf ähnliche Weise zugänglich und kann kristallin erhalten werden. Ihre Kristall- und Molekülstruktur wurde bestimmt: Der $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{CH}_2)_2$ -Ligand bildet mit dem Zr-Atom einen praktisch ebenen viergliedrigen Ring, dessen Ebene den Winkel zwischen den beiden cp-Ebenen halbiert. Das Cl-Atom liegt in der gleichen Ebene. In Lösung tritt bei höherer Temperatur ein Austauschvorgang ein, der die beiden CH_2 -Gruppen äquilibriert. — Bei den Titanverbindungen (**2a, b**) liegen die NMR-Signale der $\text{CH}(\text{P})$ -Gruppen bei extrem tiefen Feldstärken und zeigen ungewöhnlich kleine Kopplungskonstanten. Hieraus und aus strukturellen Daten vergleichbarer Verbindungen wird auf eine erhöhte Bindungsordnung in der $\text{Ti} \rightleftharpoons \text{C}$ -Bindung geschlossen.

Ylid-Komplexe der Elemente der vierten Nebengruppe des Periodensystems haben in den letzten Jahren immer wieder beträchtliches Interesse gefunden¹⁻¹⁴. Die Verbindungen sind für stöchiometrische und katalytische Reaktionen mit kleinen organischen Substraten von potentieller Bedeutung, da die Titan-, Zirkonium- und Hafnium-organischen Zwischenstufen mannigfaltigen Umsetzungen leicht zugänglich sind.

Bei den genannten Untersuchungen erwiesen sich die Bis(cyclopentadienyl)metall-Systeme als besonders geeignete Modelle, da sie strukturell eine erstaunliche Vielfalt zeigten. In Abhängigkeit vom Rest R am Phosphoratom traf man bei vierwertigen Metallen M auf zwei wesentliche Grundtypen von Komplexen (A und B), wobei aber unklar blieb, wie der Existenzbereich der isomeren Formen abgegrenzt ist (Gl. 1)^{5,8-14}.

Auf der Suche nach einem möglichst flexiblen Modell haben wir uns den Aminophosphonium-yliden **1a-c** zugewendet⁸⁻¹⁰, bei denen gegenläufige induktive und Rückbindungseffekte der $\text{R}_2\text{N}-\text{P}$ -Einheiten auch die ylidische $\text{P}=\text{CH}_2$ -Funktion entsprechend modifizieren sollten.

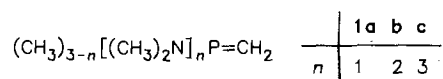
*) Röntgenstrukturanalyse.

Aminophosphonium Methylides as Ligands in Titanium-, Zirconium-, and Hafniumorganic Compounds

In transylidation reactions between the (dimethylamino)methylphosphonium methylides $\text{Me}_{3-n}(\text{Me}_2\text{N})_n\text{P}=\text{CH}_2$, ($n = 1-3$, **1a-c**) and bis(cyclopentadienyl)metal dichlorides cp_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) a series of bis(cyclopentadienyl)[(dimethylamino)methylphosphonium methylido]metal(IV) chlorides of titanium, zirconium, and hafnium are obtained (**2a, b**, **3a-c**, **4a-c**, type A). With $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{MeP}=\text{CH}_2$ (**1b**) and cp_2ZrCl_2 an isomeric [bis(dimethylamino)phosphonium bis(methylido)]bis(cyclopentadienyl)zirconium chloride (**5b**, type B) is also generated. The ratio of the two isomers (**3b/5b**) depends on the nature of the solvent applied in the synthesis. A diethylamino compound **5b'**, homologous to **5b**, is prepared similarly and can be obtained in crystalline form. Its crystal and molecular structure was determined. The $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{CH}_2)_2$ ligand forms a planar four-membered ring with the zirconium atom, the plane of which bisects the angle formed by the cp planes. The Cl atom is situated in the same plane. At elevated temperatures in solution an exchange process is induced which leads to an equilibration of the CH_2 groups. The $\text{CH}(\text{P})$ groups of the titanium compounds **2a, b** show NMR signals at extremely low field with unusually small coupling constants. These data and the structural parameters of related compounds suggest a high bond order for the $\text{Ti} \rightleftharpoons \text{CH}$ moiety.

Aufbauend auf einige Vorarbeiten berichten wir hier über eine recht vollständige Gruppe von Derivaten aller drei Metalle (Ti, Zr, Hf) mit den $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -substituierten Yliden. Daneben konnte die noch fehlende röntgenographische Charakterisierung eines Prototyps der Formel B aus der Ethylreihe nachgeholt werden.

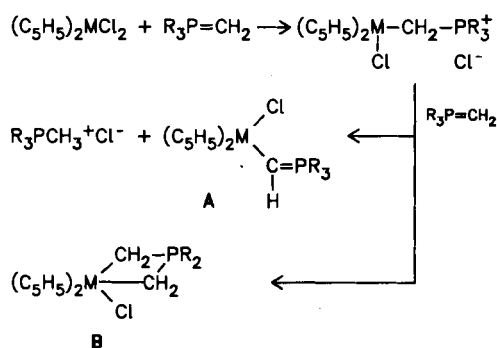
Die Dimethylamino-ylide **1a-c**¹⁵ sind wie die Ethylhomologen⁸ nach Literaturangaben leicht zugänglich. Sie schaffen bei den Komplexen günstige Voraussetzungen für die spektroskopische Identifizierung¹⁶.



Umylidierungsreaktion der Metallocen-dihalogenide mit den Aminophosphonium-yliden

Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2$ reagieren in einem inerten Lösungsmittel mit Phosphor-yliden unter Substitution eines der beiden Chloratome, wobei zunächst ein metalliertes Phosphonium-Kation entsteht, welches von überschüssigem Ylid (als Base) an der $\text{M}-\text{CH}_2-\text{P}^+$ -Brücke deprotoniert

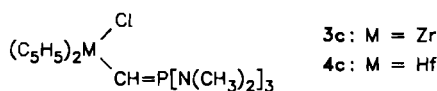
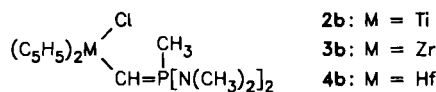
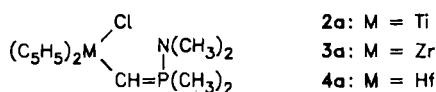
wird. Bei geeigneter Stöchiometrie der Reaktanden verläuft die zweistufige Umsetzung vollständig zum korrespondierenden Phosphoniumsalz und zu metallierten Yliden A. Die Bruttoreaktion entspricht damit dem Prinzip der „Umlidierung“¹⁷⁾.



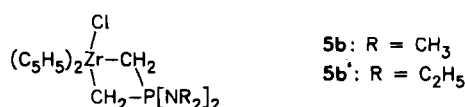
Ist wenigstens einer der Reste R am P-Atom eine Methylgruppe, so kann die Deprotonierung des Phosphonium-Kations auch an dieser eintreten, und es entsteht der Chelat-Komplex B.

Nach diesem Schema entstanden sowohl aus $(C_5H_5)_2TiCl_2$ als auch aus $(C_5H_5)_2HfCl_2$ mit den Yliden 1a–c ausschließlich die Produkte 2a, b und 4a–c vom Typ A, obwohl sich der Typ B nur bei 1c prinzipiell verbietet. Auch aus $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ entstehen mit 1a und (natürlich) 1c nur die metallsubstituierten Ylide (3a, c), nicht aber mit 1b. Dieses Reagens ergibt überraschend ein Isomerengemisch (3b/5b), dessen Komponenten NMR-spektroskopisch nebeneinander nachgewiesen werden können. Damit bestätigen sich die früheren Erfahrungen mit dem Ethyl-Homologen.

Typ A



Typ B



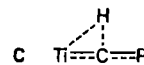
Beim Ethylhomologen können die Isomeren (A, B) getrennt erhalten werden, wenn die Synthesbedingungen entsprechend modifiziert werden⁹⁾. Im Experimentaltel wird eine Vorschrift zur Kristallisation von reinem 5b' gegeben.

Die Zusammensetzung des Isomerengemisches 3b/5b hängt ab vom verwendeten Lösungsmittel und entspricht dem Molverhältnis 3:1 in Benzol, aber 2:3 in Toluol (bei 30°C). Im gleichen Solvens ist die Zusammensetzung nicht merklich temperaturabhängig. So wird in Toluol von –50 bis +110°C keine Änderung des Verhältnisses der Intensitäten der NMR-Signale beobachtet. Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren der Individuen 3b und 5b geht auf gehinderte M–C-Rotationen (3b) bzw. scheinbaren CH₂-Platzwechsel (5b) zurück (s. u.).

Die Produkte der genannten Reaktionen sind gelbe (Zr) bis grüne (Hf) oder rote (Ti) Feststoffe mit definierten Schmelzpunkten, die sich in organischen Solventien gut lösen. Sie sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, wobei eine deutliche Steigerung der Reaktivität von Hf zu Ti erkennbar ist. Nach massenspektroskopischen Studien liegen sie monomer vor.

Die Verbindungen des Typs A zeigen in ihren ¹H-NMR-Spektren neben den Singulettsignalen für die C₅H₅-Gruppen auch die erwarteten Sätze von Dublettsignalen für die Reste P[N(CH₃)₂]_n(CH₃)_{3–n}. Die zugehörigen Multiplizitäten und Intensitäten entsprechen den vorgeschlagenen Formeln (vgl. Exp. Teil).

Von einigem Interesse ist jedoch die ¹H-Resonanz der M–CH=P-Brücke, die sich als extrem metallabhängig erweist. Mit M = Ti registriert man eine starke Tieffeldverschiebung (δ = 9.71 bzw. 10.31 für 2a, b) verbunden mit kleinen Werten für ²J(PCH). Bei 2a wird sogar ²J = 0 registriert. Für M = Zr liegen die δ-Werte um 6 ppm mit ²J-Konstanten von ca. 13 Hz, und für M = Hf verlagert sich das CH=P-Signal weiter bis nach δ = 4 (²J = 15 Hz). Man ist versucht, die Sonderstellung der Titanverbindungen auf eine höhere Bindungsordnung der Ti–CH–P-Brücke zurückzuführen, zumal eine Röntgenstrukturanalyse an (cp*)₂Ti(C₆H₅)CHP(C₆H₅)₃ einen sehr kurzen Ti–C(P)-Abstand von 2.033(6) Å und einen großen Winkel Ti–C–P von 138.5(3)° ergab¹⁴⁾. Nach diesen Befunden wäre sogar eine Agostizität des Brücken-H-Atoms gemäß C denkbar.



Damit in Übereinstimmung sind stark tieffeldverschobene ¹³C-NMR-Signale von Ti–CH–P mit kleinen ¹J(PC)-Werten, die erneut mit den entsprechenden Zr- und Hf-Daten kontrastieren. Die ³¹P-NMR-Resonanzen sind in allen Fällen Singulettsignale im Bereich von Oniumverbindungen des Phosphors.

Bei 5b, b' werden für die beiden CH₂-Gruppen getrennte Signale für ¹H und ¹³C registriert. Diese beiden Dubletts kollabieren erst oberhalb von 100°C (in Toluol) zu einem gemeinsamen breiten Signal. Als Ursache für diese Veränderung können ein langsamer Platzwechsel der CH₂-Gruppen von innerer nach äußerer Position (durch Zr–C-Bindungsbruch und Rotation um die verbleibende Zr–C-Bindung vor der Neuknüpfung) oder aber eine Verlagerung des Chlorliganden von einer Seite auf die andere diskutiert werden. Beides könnte interessanterweise als „Pseudorotation“

am fünfbindigen Zirkoniumatom gedeutet werden, was aber hier nicht weiter ausgeführt werden soll.

Molekülstruktur des Chelat-Komplexes 5b'

Der Komplex liegt auch im Kristall monomer vor; der deprotonierte ylidische Ligand ist über beide Methylid-Funktionen an das cp_2ZrCl -Fragment koordiniert (Abb. 1).

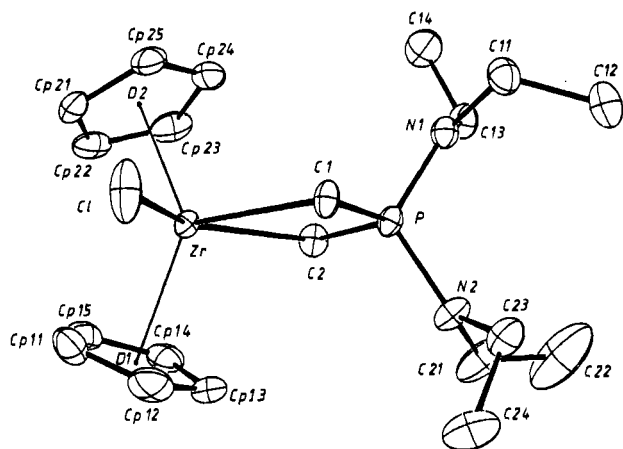


Abb. 1. Molekülstruktur von **5b'**. Die Schwingungsellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen

Die Umgebung des fünffach koordinierten Zr-Atoms ähnelt aber überraschenderweise nicht den für diese Koordinationszahl üblichen Geometrien. Vermutlich als Folge des Chelat-Vierlings ZrC_2P mit seinem kleinen Winkel von nur $68.2(1)^\circ$ an Zr ist die Koordinationsgeometrie vielmehr eher als pseudotetraedrisch anzusehen, wobei die cp-Ringe, das Cl-Atom und beide CH_2 -Gruppen zusammen je eine Koordinationsstelle besetzen. Dies wird durch die Geometrie der cp_2ZrCl -Einheit unterstrichen (Ebenenwinkel zwischen den cp-Ringen 49.8°), die sich nur unwesentlich von derjenigen in einer Vielzahl anderer cp_2ZrX_2 -Verbindungen unterscheidet¹⁸⁾. Das Cl- und beide Methylen-C-Atome liegen annähernd in einer Ebene, die den „Öffnungswinkel“ der cp-Ringe halbiert. Es ist bemerkenswert, daß die hauptsächlichlichen Metall-Akzeptor-Orbitale des gewinkelten cp_2Zr -Fragments ebenfalls in dieser Ebene liegen¹⁹⁾.

Der ZrC_2P -Ring ist praktisch planar. Die maximale Abweichung eines Atoms von der durch die Ringatome gelegten besten Ebene beträgt lediglich $0.015(1)$ Å (P); die Ebenen ZrC1C2 und C1C2P schließen einen Winkel von 2° ein. Das Cl-Atom weicht ebenfalls nur $0.118(2)$ Å von dieser Ebene ab. Die Molekülgeometrie ist damit durch angenäherte $C_s(m)$ -Symmetrie gekennzeichnet, von der nur die NEt_2 -Substituenten wegen ihrer unterschiedlichen Konformation deutlich abweichen. Die N-Atome selbst sind, wie bei einer Vielzahl von P-ständigen NR_2 -Gruppen zu beobachten, annähernd planar konfiguriert^{9,10,20)}.

Vermutlich als Folge der unterschiedlichen Lage der CH_2 -Gruppen relativ zum Chlor-Substituenten sind die Zr-C-Bindungslängen deutlich unterschiedlich: $2.419(2)$ Å für C1, dagegen $2.486(2)$ Å für C2, das formal *trans*-ständig zum

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [$^\circ$] in der Struktur von **5b'** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern)

Zr-C1	2.643(1)	P-C1	1.737(2)
Zr-C1	2.419(2)	P-C2	1.750(2)
Zr-C2	2.486(2)	P-N1	1.662(2)
Zr-Cp11	2.533(3)	P-N2	1.667(2)
Zr-Cp12	2.541(3)	N1-C11	1.478(3)
Zr-Cp13	2.532(3)	N1-C13	1.476(3)
Zr-Cp14	2.520(3)	C11-C12	1.519(4)
Zr-Cp15	2.566(3)	C13-C14	1.509(4)
Zr-D1 ^{a)}	2.25	N2-C21	1.446(4) ^{b)}
Zr-Cp21	2.513(3)	N2-C23	1.484(4)
Zr-Cp22	2.531(3)	C21-C22	1.313(6) ^{b)}
Zr-Cp23	2.534(3)	C23-C24	1.481(5)
Zr-Cp24	2.543(3)		
Zr-Cp25	2.529(3)		
Zr-D2 ^{a)}	2.24		
<hr/>			
C1-Zr-C1	73.9(1)	Zr-C1-P	95.2(1)
C1-Zr-C2	142.0(1)	Zr-C2-P	92.5(1)
C1-Zr-D1 ^{a)}	97.9	C1-P-N1	109.8(1)
C1-Zr-D2 ^{a)}	98.1	C1-P-N2	108.0(1)
D1-Zr-D2 ^{a)}	129.8	C2-P-N1	108.2(1)
C1-Zr-D1	118.3	C2-P-N2	110.1(1)
C2-Zr-D1	97.9	C1-P-C2	104.1(1)
C1-Zr-D2	111.8	N1-P-N2	116.0(1)
C2-Zr-D2	97.9		
C1-Zr-C2	68.2(1)		

^{a)} D1, D2 sind die Mittelpunkte der cp-Ringe. — ^{b)} Artifizell verkürzt durch Fehlordnung, siehe Exp. Teil.

elektronegativen Cl-Atom ist. Der Unterschied in den Zr-C-Bindungen führt jedoch praktisch nicht zu nennenswerten Unterschieden in den P-C-Bindungen (Tab. 1). Die Zr-C-Bindungen in **5b'** sind deutlich länger als einfache Zr-Alkyl-Bindungen, z. B. in $\text{cp}_2\text{ZrMe}_2^{21)}$ ($2.277(4)$ Å). Der dadurch angedeutete nur unvollständige Ladungstransfer von den carbanionischen C-Atomen auf das Metall führt zu P-C-Bindungen, die wegen ihrer größeren Polarität klar gegenüber Standard-P-C-Einfachbindungen verkürzt sind, und denen damit noch ein gewisser Ylid-Charakter zuzuschreiben ist. Ähnlich verkürzte P-C-Bindungen sind typisch für eine Vielzahl von Ylid-Komplexen¹⁾ und Phosphinomethanid-Verbindungen²²⁾ der Haupt- und Nebengruppenelemente.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie von der Hoechst AG, Knapsack und Frankfurt. Der NATO Scientific Affairs Division, Brüssel, danken wir die

Förderung von Kontakten mit den Professoren *J. W. Gilje* und *R. E. Cramer*, University of Hawaii at Manoa, die wesentlich zu den hier beschriebenen Resultaten beigetragen haben.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter reinem, trockenem Stickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Bis(cyclopentadienyl) [(dimethylamino)dimethylphosphonium-methylido]titan(IV)-chlorid (2a): Zu einer Lösung von 2.37 g (9.52 mmol) cp_2TiCl_2 (cp = Cyclopentadienyl, C_5H_5) in 50 ml Toluol werden bei 0°C langsam 2.27 g **1a** (19.0 mmol), gelöst in 30 ml Toluol, getropft. Die sich unter Rühren vollziehende Umsetzung ist nach etwa 3 h beendet. Es wird auf -78°C gekühlt und der farblose Niederschlag abfiltriert: 1.45 g (98%) (Dimethylamino)trimethylphosphoniumchlorid. Aus dem roten Filtrat erhält man beim Abziehen des Solvens i. Vak. einen braunen Rückstand von 2.78 g **1a** (88%), der aus wenig Toluol kristallisiert werden kann; Schmp. 230°C. - $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 9.71, s, PCH; 6.04, s, C_5H_5 ; 2.04, d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 11.1 Hz, NCH_3 ; 0.90, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 11.7, PCH_3 . - $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 198.69, d, $\text{J}(\text{PC})$ = 41.36 Hz, PCH; 110.52, s, C_5H_5 ; 36.15, d, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 1.84, NCH_3 ; 12.53, d, $\text{J}(\text{PC})$ = 65.26, PCH_3 . - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 24.21, s.

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ClNPTi}$ (331.7) Ber. C 54.32 H 6.99 Cl 10.69 N 4.22
Gef. C 52.89 H 7.16 Cl 11.07 N 4.33

[Bis(dimethylamino)methylphosphonium-methylido]bis(cyclopentadienyl)titan(IV)-chlorid (2b): Wie für **2a** beschrieben aus 2.37 g cp_2TiCl_2 (9.52 mmol) und 2.82 g **1b** (19.0 mmol). Ausb. 2.20 g (64%), rotbrauner Feststoff, Zers.-P. 45°C. - $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 10.31, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 7.6 Hz, PCH; 6.10, s, C_5H_5 ; 2.17, d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 9.8, NCH_3 ; 1.63, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 12.0, PCH_3 . - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 48.92, s.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{ClN}_2\text{PTi}$ (360.7) Ber. C 53.27 H 7.26 Cl 9.83 N 7.77
Gef. C 52.03 H 7.14 Cl 9.66 N 7.14

Bis(cyclopentadienyl) [(dimethylamino)dimethylphosphonium-methylido]zirkonium(IV)-chlorid (3a): Wie für **2a** beschrieben werden aus 2.53 g cp_2ZrCl_2 (8.66 mmol) und 2.06 g **1a** (17.3 mmol) in insgesamt 70 ml Tetrahydrofuran nach 4 h bei 65°C als Niederschlag 1.32 g des Phosphoniumsalzes **1a** · HCl erhalten (98%). Aus dem orangefarbenen Filtrat gewinnt man 2.53 g **3a** (78%) als gelben Feststoff, Schmp. 159°C. - $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 6.1, s, C_5H_5 ; 5.65, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 6.4 Hz, PCH; 2.23, d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 10.6, NCH_3 ; 0.99, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 12.4, PCH_3 . - $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 109.64, s, C_5H_5 ; 120.15, d, $\text{J}(\text{PC})$ = 51.76 Hz, PCH; 36.13, s, NCH_3 ; 14.13, d, $\text{J}(\text{PH})$ = 66.4, PCH_3 . - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 31.24, s.

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{PZr}$ (375.0) Ber. C 48.04 H 6.18 Cl 9.45 N 3.74
Gef. C 47.42 H 6.46 Cl 9.43 N 3.94

[Bis(dimethylamino)methylphosphonium-methylido]bis(cyclopentadienyl)- (3b) und [Bis(dimethylamino)phosphonium-bis(methylido)]bis(cyclopentadienyl)zirkonium(IV)-chlorid (5b): Analog zu **3a** erhält man mit 3.07 g **1b** (20.7 mmol) und 3.03 g cp_2ZrCl_2 (10.4 mmol) als Produkte 2.72 g **1b** · HCl (95%) und 3.56 g (84%) eines gelben Feststoffs, Schmp. 143°C. In Lösung erweist sich die Substanz als Gemisch von **3b** und **5b**.

5b: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 6.02, s, C_5H_5 ; 2.26, d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 10.3 Hz, NCH_3 ; 0.58, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 4.03, PCH_2 ; -0.13, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 11.73, PCH_2 . - $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 110.81, s, C_5H_5 ; 35.22, d, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 1.95 Hz, NCH_3 ; 2.18, d, $\text{J}(\text{PC})$ = 68.92, PCH_2 ; -3.25, d, $\text{J}(\text{PH})$ = 53.41, PCH_2 . - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 63.50, s.

3b: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 6.16, s, C_5H_5 ; 2.33, d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 10.25 Hz, NCH_3 ; 5.73, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 12.83, PCH; 1.46, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 12.46, PCH_3 . - $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 109.70, s, C_5H_5 ; 116.15, d, $\text{J}(\text{PC})$ = 54.69 Hz, PCH; 36.52, d, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 1.95, NCH_3 ; 13.22, d, $\text{J}(\text{PC})$ = 91.80, PCH_3 . - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 56.71, s.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{ClN}_2\text{PZr}$ (404.05) Ber. C 47.56 H 6.49 Cl 8.77 N 6.93
Gef. C 47.07 H 6.41 Cl 8.68 N 6.90

Bis(cyclopentadienyl) [tris(dimethylamino)phosphonium-methylido]zirkonium(IV)-chlorid (3c): Wie oben beschrieben erhält man aus 2.31 g cp_2ZrCl_2 (7.90 mmol) und 2.80 g **1c** (15.8 mmol) neben 1.55 g **1c** · HCl (92%) das gelbe Produkt **3c** in einer Ausbeute von 3.21 g (94%), Schmp. 170°C. - $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 6.20, s, C_5H_5 ; 5.67, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 11.4 Hz, PCH; 2.45, d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 9.6, NCH_3 . - $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 109.90, s, C_5H_5 ; 115.07, d, $\text{J}(\text{PC})$ = 88.87 Hz, PCH; 37.73, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 2.93, NCH_3 . - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 60.90, s.

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{ClN}_3\text{PZr}$ (433.1) Ber. C 47.10 H 6.80 Cl 8.20 N 9.70
Gef. C 45.62 H 7.03 Cl 8.40 N 9.42

Tab. 2. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **5b**. $B_{\text{eq}} = 4/3[a^2B(1,1) + b^2B(2,2) + c^2B(3,3) + ab \cdot \cos \gamma \cdot B(1,2) + ac \cdot \cos \beta \cdot B(1,3) + bc \cdot \cos \alpha \cdot B(2,3)]$

Atom	x	y	z	B(A ²)
Zr	0.15506(3)	0.41614(2)	0.27451(2)	2.966(5)
Cl	0.4301(1)	0.26441(9)	0.2921(1)	7.27(3)
P	0.3421(1)	0.70407(7)	0.24816(5)	3.33(1)
N1	0.4280(4)	0.8045(2)	0.3296(2)	4.08(6)
N2	0.3671(4)	0.7654(3)	0.1493(2)	4.99(7)
C1	0.4518(4)	0.5622(3)	0.2686(2)	3.80(6)
C2	0.0977(4)	0.6492(3)	0.2487(2)	4.19(7)
C11	0.6386(6)	0.8354(4)	0.3640(3)	5.36(9)
C12	0.7344(6)	0.9563(5)	0.3202(4)	7.0(1)
C13	0.3121(6)	0.8996(3)	0.3520(3)	5.08(8)
C14	0.2712(8)	0.8753(4)	0.4427(3)	7.2(1)
C21	0.2399(9)	0.8545(5)	0.1012(3)	9.5(1)
C22	0.295(1)	0.9813(6)	0.0923(5)	16.1(2)
C23	0.5512(6)	0.7655(4)	0.1192(3)	5.80(9)
C24	0.5288(9)	0.6821(6)	0.0440(3)	8.9(2)
CP11	0.0062(7)	0.2322(4)	0.1727(3)	6.3(1)
CP12	0.1144(7)	0.3254(5)	0.1247(3)	7.3(1)
CP13	0.0270(8)	0.4384(5)	0.1118(2)	7.0(1)
CP14	-0.1351(6)	0.4134(4)	0.1508(3)	5.95(9)
CP15	-0.1484(6)	0.2864(4)	0.1848(2)	5.42(9)
CP21	0.1131(7)	0.2745(4)	0.4083(3)	6.3(1)
CP22	-0.0570(6)	0.3303(5)	0.3827(2)	6.7(1)
CP23	-0.0104(6)	0.4644(5)	0.3943(2)	6.3(1)
CP24	0.1885(6)	0.4915(4)	0.4282(2)	5.70(9)
CP25	0.2639(6)	0.3745(4)	0.4369(2)	6.1(1)

[Bis(diethylamino)phosphonium-bis(methylido)]bis(cyclopentadienyl)zirkonium(IV)-chlorid (**5b'**): Wie oben beschrieben erhält man aus 3.83 g Cp_2ZrCl_2 (13.1 mmol) und 8.02 g $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ (39.3 mmol) in ca. 70 ml THF nach 5 h bei 65°C einen Niederschlag von Phosphoniumsalz, der abfiltriert wird. Das rosa Filtrat wird auf die Hälfte eingeeengt und auf -78°C abgekühlt, wobei das Produkt ausfällt. Es kann aus Toluol kristallisiert werden. Ausb. 4.72 g (78%), Schmp. 136°C. Die NMR-Daten sind in Lit.⁸⁾ angegeben.

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{ClN}_2\text{PZr}$ (460.15) Ber. C 52.20 H 7.45 Cl 7.71 N 6.20
Gef. C 50.74 H 7.50 Cl 7.75 N 6.20

Bis(cyclopentadienyl)[(dimethylamino)dimethylphosphonium-methylido]- (**4a**) [Bis(dimethylamino)methylphosphonium-methylido]bis(cyclopentadienyl)- (**4b**) und Bis(cyclopentadienyl)[tris(dimethylamino)phosphonium-methylido]hafnium(IV)-chlorid (**4c**): Zu einer Lösung von 2.98 g Cp_2HfCl_2 (7.85 mmol) in ca. 30 ml THF werden bei Raumtemp. innerhalb 1 h 15.70 mmol des entsprechenden Ylids getropft (1.87 g **1a**, 2.33 g **1b** bzw. 2.78 g **1c**). Die Lösung färbt sich grün, und es bildet sich ein Niederschlag. Nach 2 d bei 65°C ist die Umsetzung beendet. Durch Kühlen auf -78°C und Abfiltrieren werden fast 100% Phosphoniumsalz erhalten (1.21 g **1a** · HCl, 1.33 g **1b** · HCl bzw. 1.63 g **1c** · HCl). Die Filtrate ergeben beim Einengen i. Vak. und erneutem Kühlen auf -78°C grüne Feststoffe, die nach Trocknen i. Vak. analysenrein sind. Ausb. 3.23 g (89%) **4a**, 3.51 g (91%) **4b** bzw. 3.92 g (96%) **4c**.

4a: ¹H-NMR (C_6D_6): δ = 6.1, s, C_5H_5 ; 4.10, d, ²J(PH) = 8.8 Hz, PCH; 2.33, d, ³J(PH) = 10.8, NCH₃; 1.09, d, ²J(PH) = 11.6, PCH₃. - ¹³C-NMR (C_6D_6): δ = 109.11, s, C_5H_5 ; 103.77, d, J(PC) = 60.55 Hz, PCH; 36.65, d, J(PC) = 1.95, NCH₃; 13.41, d, J(PC) = 89.84, PCH₃. - ³¹P{¹H}-NMR (C_6D_6): δ = 36.52, s.

4b: ¹H-NMR (C_6D_6): δ = 6.06, s, C_5H_5 ; 4.02, d, ²J(PH) = 15.4 Hz, PCH; 2.39, d, ³J(PH) = 10.0, NCH₃; 1.46, d, ²J(PH) = 12.2, PCH₃. - ¹³C-NMR (C_6D_6): δ = 109.11, s, C_5H_5 ; 103.85, d, J(PC) = 78.85 Hz, PCH; 36.72, d, ²J(PC) = 1.95, NCH₃; 13.49, d, J(PC) = 90.66, PCH₃. - ³¹P{¹H}-NMR (C_6D_6): δ = 62.74, s.

4c: ¹H-NMR (C_6D_6): δ = 6.13, s, C_5H_5 ; 3.89, d, J(PC) = 14.4 Hz, PCH; 2.47, d, ³J(PH) = 9.6, NCH₃. - ¹³C-NMR (C_6D_6): δ = 109.24, s, C_5H_5 ; 102.77, d, J(PC) = 94.73 Hz, PCH; 37.86, d, ²J(PC) = 2.93, NCH₃. - ³¹P{¹H}-NMR (C_6D_6): δ = 68.11, s.

4a: $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ClHfNP}$ (462.3)

Ber. C 38.97 H 5.02 Cl 7.67 N 3.03
Gef. C 37.73 H 5.25 Cl 7.68 N 2.96

4b: $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{ClHfN}_2\text{P}$ (491.3)

Ber. C 39.11 H 5.23 Cl 7.22 N 5.70
Gef. C 38.61 H 5.42 Cl 7.27 N 5.43

4c: $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{ClHfN}_3\text{P}$ (520.4)

Ber. C 39.23 H 5.61 Cl 6.81 N 8.07
Gef. C 37.79 H 5.55 Cl 6.73 N 7.86

Röntgenstrukturanalyse von **5b'**: Ein geeigneter Einkristall (Kristallgröße ca. 0.33 × 0.40 × 0.42 mm³) wurde aus Toluol erhalten. Kristalldaten: $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{ClN}_2\text{PZr}$, M_r = 460.15, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), a = 7.122(1), b = 10.308(1), c = 15.705(1) Å, α = 85.74(1), β = 102.13(1), γ = 98.58(1)°, V = 1113.5 Å³, D_{ber} = 1.372 gcm⁻³, Z = 2, T = 22°C, $F(000)$ = 480, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ = 6.8 cm⁻¹.

Auf einem automatisierten Einkristalldiffraktometer wurden die integrierten Intensitäten von 4353 unabhängigen Reflexen vermessen (Θ -2 Θ -scan, $\Delta\omega$ = 0.8 + 0.35 tan Θ , $(\sin \Theta/\lambda)_{\text{max}}$ = 0.616, hkl :

+8, ±12, ±19, Mo-K_α-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Graphit-Monochromator, Enraf-Nonius CAD4). Nach Lp-Korrekturen wurde eine durch periodische Messung von drei Standardreflexen (008, 441, 242) angedeutete lineare Intensitätsabnahme von 4.3% isotrop korrigiert. 500 Reflexe mit $I \leq 2.0\sigma(I)$ wurden als „unbeobachtet“ eingestuft und für alle folgenden Rechnungen nicht verwendet.

$P\bar{1}$ wurde als Raumgruppe angenommen und durch erfolgreiche Verfeinerung bestätigt. Reduzierte-Zellen-Berechnungen deuteten keine höhere Laue-Symmetrie an. Die Struktur wurde durch Patterson-Methoden gelöst und durch Fourier-Synthesen vervollständigt. Die Lagen von 28 H-Atomen konnten nach anisotroper Verfeinerung der Nicht-H-Atome Differenz-Synthesen entnommen werden, 16 wurden nach idealisierter Geometrie berechnet. Eine durch alternative Lagen der Atome C21/C22 in der Differenz-Synthese angedeutete Fehlordnung dieser Ethylgruppe konnte nicht aufgelöst werden. Die anschließende Verfeinerung dieser Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren resultierte in artifiziell deutlich verkürzten Bindungsabständen.

Die Verfeinerung von 226 Parametern an 3853 Observablen nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollen Matrix konvergierte bei R = 0.037, R_w = 0.056, GOF = 2.2. Die minimalisierte Funktion war $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 4F_o^2/\sigma^2(F_o^2)$ und $\sigma^2(F_o^2) = [\sigma^2(I) + (0.04 F_o^2)]/Lp^2$. Dabei wurden alle Nicht-H-Atome anisotrop behandelt, die H-Atome wurden konstant in die Strukturfaktoren-Berechnung mit einbezogen [$B(\text{iso})$ = 4.0 Å²]. Im letzten Zyklus war das größte Verhältnis shift/error 0.13. Eine abschließende Differenz-Synthese ergab eine maximale Restelektrodenichte von 0.46 e/Å³. Das für die Rechnungen verwendete Programmpaket war SDP-PLUS²³. Weitere Einzelheiten zur bei der Datensammlung und Strukturverfeinerung benutzten Methodik finden sich in Lit.²⁴. Tab. 2 enthält die Parameter der Nicht-H-Atome, Tab. 1 ausgewählte Abstände und Winkel. Abb. 1 gibt die Molekülstruktur wieder (ORTEP²⁵). Vollständige Parameter- und Strukturlisten wurden hinterlegt²⁶.

CAS-Registry-Nummern

1a: 28706-87-8 / **1b**: 28706-86-7 / **1c**: 28706-85-6 / **2a**: 105693-68-3 / **2b**: 105693-69-4 / **3a**: 105693-70-7 / **3b**: 105693-72-9 / **3c**: 105693-73-0 / **4a**: 105693-74-1 / **4b**: 105727-59-1 / **4c**: 105693-75-2 / **5b**: 105693-71-8 / **5b'**: 98256-05-4 / $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$: 98297-71-3 / Cp_2TiCl_2 : 1271-19-8 / Cp_2ZrCl_2 : 1291-32-3 / Cp_2HfCl_2 : 12116-66-4

¹⁾ H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **95**, 980 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 907.

²⁾ L. E. Manzer, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2567.

³⁾ H. Schmidbaur, W. Scharf, H. J. Füller, *Z. Naturforsch. Teil B*, **32** (1977) 858.

⁴⁾ W. Scharf, D. Neugebauer, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **90** (1978) 628; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 601.

⁵⁾ J. C. Baldwin, N. L. Keder, C. E. Strouse, W. C. Kaska, *Z. Naturforsch., Teil B*, **35** (1980) 1289.

⁶⁾ K. I. Gell, J. Schwartz, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3207.

⁷⁾ G. W. Rice, G. B. Ansell, M. A. Modrick, S. Zentz, *Organometallics* **2** (1983) 154.

⁸⁾ H. Schmidbaur, R. Pichl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 352.

⁹⁾ H. Schmidbaur, R. Pichl, G. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 395.

¹⁰⁾ H. Schmidbaur, R. Pichl, G. Müller, *Angew. Chem.* **98** (1986) 572; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 574.

¹¹⁾ G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, C. Krüger, *Organometallics* **4** (1985) 1310.

¹²⁾ G. Erker, P. Czisch, C. Krüger, J. M. Wallis, *Organometallics* **4** (1985) 2059.

- ¹³⁾ G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 1177.
- ¹⁴⁾ H. J. R. DeBoer, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, J. M. Wallis, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 641; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 639.
- ¹⁵⁾ K. Issleib, M. Lischewski, *J. Prakt. Chem.* **312** (1970) 135.
- ¹⁶⁾ K. Issleib, M. Lischewski, A. Zschunke, *Org. Magn. Reson.* **5** (1973) 401.
- ¹⁷⁾ H.-J. Bestmann, *Chem. Ber.* **95** (1962) 58.
- ¹⁸⁾ D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, P. I. Riley in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Vol. 3, S. 559ff, Pergamon Press, Oxford 1982.
- ¹⁹⁾ J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1729. Vgl. auch G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1986) 1, und dort zitierte Literatur.
- ²⁰⁾ A. H. Cowley, R. E. Davis, K. Remadna, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2146.
- ²¹⁾ W. E. Hunter, D. C. Hrcir, R. Vann Bynum, R. A. Penttila, J. L. Atwood, *Organometallics* **2** (1983) 750.
- ²²⁾ H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Organometallics* **4** (1985) 1624; **5** (1986) 1664.
- ²³⁾ B. A. Frenz in *Computing in Crystallography* (H. Schenk, R. Olthof-Hazelkamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi, Hrsg.), Delft University Press, Delft, Holland 1978.
- ²⁴⁾ H. Schmidbaur, A. Schier, C. M. F. Frazão, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 976.
- ²⁵⁾ C. K. Johnson, *ORTEP II, Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1976.
- ²⁶⁾ Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52071, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.

[188/86]