

Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyltriphosphan-1,3-diy)zirconium(IV) und -hafnium(IV), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{PPh-PPh-PPh})]$ (M = Zr, Hf) und Struktur des Hafnocenderivates

Evamarie Hey^a, Simon G. Bott^b und Jerry L. Atwood^b

Fachbereich Chemie der Universität Marburg^a,
Hans Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Department of Chemistry, University of Alabama^b,
35486 Alabama, USA

Eingegangen am 2. Oktober 1987

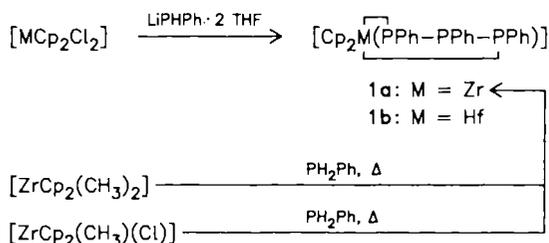
Synthesis of Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyltriphosphan-1,3-diy)zirconium(IV) and -hafnium(IV), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{PPh-PPh-PPh})]$ (M = Zr, Hf), and Structure of the Hafnocene Derivative

The reaction of $[\text{MCp}_2\text{Cl}_2]$ (M = Zr, Hf; Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) with $[\text{LiPPh} \cdot 2 \text{ THF}]$ and of $[\text{ZrCp}_2\text{Me}_2]$ with PH_2Ph leads to $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{PPh-PPh-PPh})]$ (**1a**, M = Zr; **1b**, M = Hf). The crystal structure of **1b** shows that only one diastereomer is present [(R) at P(1), (S) at P(3)] and that the HfP_3 metallacycle is virtually coplanar.

In den letzten Jahren nahm das Interesse an Übergangsmetall-phosphido-Komplexen stark zu. Hierbei wurde besonders Dialkyl- und Diaryl-¹⁾, aber auch P-funktionellen Phosphido-Liganden²⁾ Aufmerksamkeit geschenkt. Jedoch blieb das synthetische Potential dieser Verbindungen bisher nur wenig untersucht³⁾.

Übergangsmetallkomplexe mit P-funktionellen Phosphidogruppen lassen Folgereaktionen erwarten, die zum Aufbau neuer P-funktioneller Liganden führen können, wie an anderer Stelle gezeigt wird⁴⁾, die aber auch als mögliche Zwischenstufen bei der Synthese von Übergangsmetall-Phosphor-Mehrfachbindungen angesehen werden können.

Während unserer Untersuchungen zur Chemie des Phenylphosphido-Liganden ($-\text{PPh}$)⁵⁾ gelang uns die Synthese der (1,2,3-Triphenyltriphosphan-1,3-diy)metallocen(IV)-Komplexe **1a** und **1b**, die auch auf anderem Wege zugänglich sind⁶⁾.



Ein Metallocenkomplex mit terminaler PPh-Gruppe konnte nicht nachgewiesen werden. Auch bei Verwendung eines Unterschusses an Phenylphosphan oder Lithiumphenylphosphid wird lediglich die Bildung von **1a, b** beobachtet. Versuche, die von uns kürzlich beschriebene Verbindung $[\text{Mg}(\text{PPhPh})_2 \cdot \text{tmeda}]$ (tmeda = $\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NMe}_2$)⁹⁾ als Übertragungsreagenz für den Phenylphosphido-Liganden einzusetzen, schlugen fehl.

Das ³¹P-NMR-Spektrum und das ¹H-NMR-Spektrum^{6b)} weisen nur Signale für eines der zwei möglichen Isomeren auf. Das Vorliegen nur eines Diastereomeren [(R) an P(1), (S) an P(3), meso-

Form] wurde ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse von **1b** bestätigt (Abb. 1).

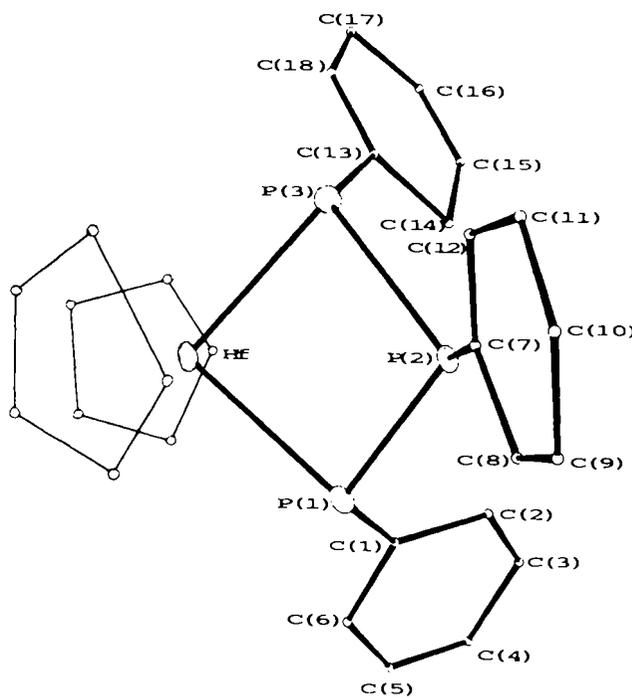


Abb. 1. Molekülstruktur von **1b** im Kristall

Der HfP_3 -Metallacyclus ist annähernd planar (Tab. 1), und die beobachtete geometrische Anordnung des Moleküls ist der des von Rheingold et al. beschriebenen $[\text{TiCp}_2(\text{AsPh})_3]$ ⁷⁾ sehr ähnlich. Die Hf-P-Bindungen sind annähernd gleich lang und weisen Mehrfachbindungscharakter auf. Der beobachtete mittlere Abstand von 2.58 Å liegt zwischen den für eine Hf-P-Einfach- und Doppelbindung ermittelten Werten [$\text{Hf}-\text{P}$: 2.682(1) Å; $\text{Hf}=\text{P}$: 2.488(1) Å¹¹⁾], so daß für **1b** eine weitgehende Delokalisierung der freien Elektronenpaare an P(1) und P(3) angenommen werden muß. Hierauf weist auch die geometrische Umgebung von P(1) und P(3) hin, die eine zwischen sp^2 und sp^3 liegende Hybridisierung andeutet.

Der $\text{Hf} \dots \text{P}(2)$ -Abstand [3.05(1) Å] deutet auf eine schwache transannuläre Wechselwirkung hin, da der van-der-Waals-Abstand $\text{Hf} \dots \text{P}$ 3.0 Å beträgt⁸⁾. Die P-P-Abstände entsprechen den in Cyclophosphanen, $[\text{PPh}]_5$ ⁹⁾, $[\text{PPh}]_6$ ¹⁰⁾ und $[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)]_4$ ¹¹⁾, beobachteten Werten.

Die Nichtäquivalenz der Cyclopentadienylringe, die sich in Lösung durch zwei Signale für die Cyclopentadienyl-Liganden bemerkbar macht^{6b)}, ist auch im Feststoff sichtbar (Abb. 1). Den

sehr spitzen Hf–P(1)–P(2)- und Hf–P(3)–P(2)-Bindungswinkeln [78.7(5) bzw. 79.1(4)°] steht ein stark aufgeweiteter P(1)–P(2)–P(3)-Winkel [112.5(6)°] gegenüber.

Tab. 1. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (Grad) in **1b**. Standardabweichungen in Klammern

Bindungsabstände (Å)		Bindungswinkel (°)	
Hf–P(1)	2.58(1)	P(1)–Hf–P(2)	45.3(3)
Hf–P(2)	3.05(1)	P(2)–Hf–P(3)	44.4(3)
Hf–P(3)	2.59(1)	P(1)–Hf–P(3)	89.6(3)
P(1)–C(1)	1.81(4)	Hf–P(1)–P(2)	78.7(5)
P(2)–C(7)	1.87(3)	P(2)–P(1)–C(1)	103(1)
P(1)–P(2)	2.21(1)	Hf–P(2)–P(3)	56.5(4)
P(2)–P(3)	2.18(1)	P(3)–P(2)–C(7)	111(1)
		Hf–P(1)–C(1)	116(1)
		Hf–P(2)–P(1)	56.1(4)
		P(1)–P(2)–C(7)	101(1)
		Hf–P(3)–P(2)	79.1(4)
		P(1)–P(2)–P(3)	112.5(6)
Abweichung von Ebene Hf P(1) P(2) P(3)			
Hf	0.025	P(1)	-0.032
		P(2)	0.038
		P(3)	-0.032

1a setzt sich nicht mit den Verbindungen [Cr(CO)₅(NMe₃)] und [Fe(η⁵-C₅H₅)(CO)₂(THF)][PF₆] zu phosphidoverbrückten zweier-nigen Komplexen um. Weitere Untersuchungen zur Reaktivität des MP₃-Metallacyclus sind vorgesehen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln und unter Argon ausgeführt.

Bis(cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyltriphosphan-1,3-diyl)zirconium(IV) (1a)

1) Mit [LiPPhPh · 2 THF]¹²⁾: Zu 1.19 g (4.1 mmol) Zirconocendichlorid in 20 ml Toluol werden bei –70°C 2.11 g (8.1 mmol) [LiPPhPh · 2 THF] in 20 ml Toluol zugetropft. Es wird noch 90 min bei –70°C gerührt, dann auf Raumtemp. erwärmt. Hierbei färbt sich die zunächst rote Lösung braunrot. Es wird 30 min bei Raumtemp. gerührt, wobei sich ein brauner Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert, und durch Abkühlen des klaren roten Filtrats auf –30°C erhält man **1a** als gelborange Kristalle. Ausb. 0.41 g.

2) Mit Phenylphosphan. I) 1:1-Umsetzung: Zu 1.10 g (4.4 mmol) Dimethylzirconocen in 20 ml Toluol werden bei Raumtemp. 0.48 g (0.42 ml, 4.4 mmol) Phenylphosphan gegeben und die Lösung 90 min unter Rückfluß erhitzt, wobei sich unter Gasentwicklung die Farbe von Hellgelb über Orange nach Rot ändert. Man läßt abkühlen. Durch Zugabe von 20 ml Pentan und Abkühlen auf –30°C wird **1a** als gelbes Pulver erhalten. Ausb. 0.52 g.

II) 1:2-Umsetzung: Durchführung wie I), Ansatz 0.96 g (3.8 mmol) Dimethylzirconocen in 20 ml Toluol, 0.84 g (0.74 ml, 7.6 mmol) Phenylphosphan. Ausb. 1.25 g.

III) 1:3-Umsetzung: Durchführung wie I), Ansatz 2.36 g (9.4 mmol) Dimethylzirconocen in 25 ml Toluol, 3.10 g (2.72 ml, 28.2 mmol) Phenylphosphan. Ausb. 4.63 g.

IV) Aus Phenylphosphan und Methylzirconocenchlorid. Durchführung wie I), Ansatz 1.58 g (5.8 mmol) Methylzirconocenchlorid in 20 ml Toluol, 0.64 g (0.56 ml, 5.8 mmol) Phenylphosphan. Neben **1a** können 0.77 g (2.6 mmol) Zirconocendichlorid isoliert werden. Ausb. 0.61 g.

Eigenschaften von **1a**: Schmp. 229–231°C (233–235°C^{6a}). – ³¹P{¹H}-NMR- und ¹H-NMR-Spektren entsprechen den zuvor berichteten Daten^{6b}). – IR (Nujol, CsI): 1580 cm⁻¹ s, 1475 s, 1430 s, 1365 m, 1069 m, 1022 m, 1018 s, 1010 s, 997 m, 844 m, 830 s, 814 ss, 809 ss, 800 ss, 742 s, 733 ss, 695 ss, 480 m.

Bis(cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyltriphosphan-1,3-diyl)hafnium(IV) (1b): Zu 3.56 g (9.4 mmol) Hafnocendichlorid in 25 ml Toluol werden bei –40°C 4.67 g (18.0 mmol) [LiPPhPh · 2 THF]¹²⁾ in 45 ml Toluol zugetropft. Es wird noch 90 min bei –40°C gerührt, dann läßt man auf Raumtemp. erwärmen. Wenig brauner Feststoff hat sich gebildet. Die Lösung wird filtriert, und durch Abkühlen des klaren rotorangen Filtrats auf –30°C kann **1b** als orange kristalliner Feststoff erhalten werden. Ausb. 3.15 g, Schmp. 236–238°C. – ³¹P{¹H}-NMR- und ¹H-NMR-Spektren entsprechen den zuvor berichteten Daten^{6b}). – IR (Nujol, CsI): 1579 cm⁻¹ ss, 1473 ss, 1429 ss, 1368 m, 1157 m, 1128 m, 1068 s, 1025 m, 1011 s, 998 m, 902 m, 851 m–s, 842 s, 835 s, 828 ss, 818 ss, 745 Sch, m, 735 ss, 689 ss, 480 s, 418 m, 409 m, 270 m.

C₂₈H₂₅HfP₃ (632.9) Ber. C 53.14 H 3.98
Gef. C 52.85 H 4.09

Röntgenstrukturanalyse von **1b**

Einkristalle wurden durch Abkühlen einer bei Raumtemp. gesättigten Lösung von **1b** in Toluol/Pentan (5:1) gewonnen. Es wurde ein 0.40 × 0.55 × 0.63 mm³ großer Kristall vermessen. **1b** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/a mit den Gitterkonstanten a = 8.137(4), b = 36.547(18), c = 8.294(12) Å, β = 100.18(5)°, V = 2428 Å³, d = 1.731 g/cm³, Z = 4.

Die Intensitäten von 2615 Reflexen im Bereich 2° < 2θ < 40° wurden bei 22°C auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) unter Verwendung von Mo-K_α-Strahlung mit Graphit-Monochromator gemessen. Unter Verwendung von 1618 beobachteten Reflexen [I > 3σ(I)] wurden 149 Parameter verfeinert¹³⁾, wobei die CH-Gruppen der Phenyl- und Cp-Ringe als starre Gruppen mit r(C–H) = 1.00 Å und jeweils gleichen isotropen Temperaturfaktoren berechnet wurden¹³⁾. Vom Hafnium- und den Phosphoratomen wurden anisotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Die Geometrie der gefundenen Cp-Ringe weicht stark vom idealen Fünfring ab. Es liegt eine Fehlordnung vor, welche eine bessere Übereinstimmung (R = 0.11; R_w = 0.10) verhindert.

CAS-Registry-Nummern

1a: 37299-22-2 / **1b**: 111767-37-4 / ZrCp₂Cl: 1291-32-3 / HfCp₂Cl₂: 12116-66-4 / ZrCp₂(CH₃)₂: 12636-72-5 / ZrCp₂(CH₃)(Cl): 1291-45-8 / LiPPhPh · 2 THF: 111662-53-4

¹⁾ R. T. Baker, J. F. Whitney, S. S. Wreford, *Organometallics* **2** (1983) 1049.

²⁾ A. M. Arif, A. H. Cowley, C. M. Nunn, M. Pakulski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 994.

³⁾ D. M. Roddick, B. D. Santarsiero, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4670.

⁴⁾ E. Hey, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 421; **1987**, 597.

⁵⁾ E. Hey, L. M. Engelhardt, C. L. Raston, A. H. White, *Angew. Chem.* **99** (1987) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 81.

- ⁶⁾ ^{6a)} K. Issleib, G. Wille, F. Krech, *Angew. Chem.* **84** (1972) 582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 527. — ^{6b)} H. Köpf, R. Voigtländer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2731.
- ⁷⁾ P. Mercado, A.-J. DiMaio, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **99** (1987) 252; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 244.
- ⁸⁾ S. Fraga, J. Karwowski, K. M. S. Saxena, *Handbook of Atomic Data*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York 1976.
- ⁹⁾ J. J. Daly, *J. Chem. Soc. A.* **1964**, 6147.
- ¹⁰⁾ J. J. Daly, *J. Chem. Soc. A.* **1966**, 428; **1965**, 4789.
- ¹¹⁾ F. Sanz, J. J. Daly, *J. Chem. Soc. A.* **1971**, 1083.
- ¹²⁾ E. Hey, *Habilitationsschrift*, Philipps-Universität Marburg, 1987.
- ¹³⁾ Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52807, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[276/87]