

Die Reaktion von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyltriphosphan-1,3-diyl)zirconium(IV), $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PPh}-\text{PPh}-\text{PPh})]$, mit Diazoessigsäureethylester ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)

Evamarie Hey* und Frank Weller

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

Eingegangen am 15. Januar 1988

The Reaction of Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyltriphosphane-1,3-diyl)zirconium(IV), $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PPh}-\text{PPh}-\text{PPh})]$, with Ethyl Diazoacetate ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)

The reaction of bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyltriphosphane-1,3-diyl)zirconium(IV), $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PPh}-\text{PPh}-\text{PPh})]$ (1), with ethyl diazoacetate leads to insertion into both Zr–P bonds with formation of $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-N,N'(\text{CHCO}_2\text{Et})PPh}_2\text{PPh}]$ (2), which contains the novel 1,2,3-triphenyltriphosphane-1,3-bis-hydrazonido(2-) ligand. The ^{31}P -NMR spectrum shows that only the *meso* isomer of the P_3Ph_3 fragment is present in solution. The crystal structure analysis shows this, too, as well as the η^2 -bonding mode of both N,N' units to the zirconium atom.

Diazoalkane finden verbreitete Anwendung in der metallorganischen Chemie sowohl als Carbenquelle unter Eliminierung von N_2 ¹⁾, als auch zur Synthese von Komplexen mit side-on oder end-on gebundenen Diazoalkanen^{2–4)}, die eine wichtige Rolle als Modells-substanzen zur Stickstofffixierung spielen. Bisher sind nur einige Umsetzungen von Übergangsmetall-Verbindungen der Gruppen 4 und 5 mit Diazoalkanen bekannt. Jedoch weisen schon diese wenigen Beispiele auf vielfältige Koordinationsmöglichkeiten des N_2CR_2 -Moleküls hin^{5,6)}.

ester, die unter Insertion in beide Zr–P-Bindungen des Zirconocen-Phosphido-Komplexes 1 zur Bildung von 2 führt [Gl. (1)].

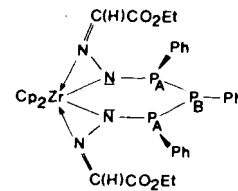
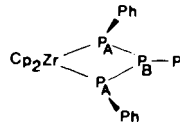
Spektroskopische Untersuchung

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von 2 werden die für ein A_2B -System mit kleinem $J_{\text{AB}}/\Delta\nu$ -Verhältnis zu erwartenden acht Linien beobachtet. Hieraus kann die chemische Verschiebung der unterschiedlichen Phosphoratome sowie die Kopplungskonstante J_{PP} berechnet werden¹⁰⁾.

Wie ein Vergleich mit den Daten der Ausgangsverbindung $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PPh}-\text{PPh}-\text{PPh})]$ (1)⁷⁾ zeigt (Tab. 1), ändert sich die Kopplungskonstante J_{PP} kaum, während das Signal von P_B um 165 ppm tieffeld- und von P_A um 61 ppm hochfeldverschoben auftritt. Für diese großen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zwischen 1 und 2 sind das Verschwinden des ZrP_3 -Ringes beim Übergang von 1 \rightarrow 2 und Aufhebung der Delokalisation der freien Elektronenpaare der Phosphoratome sowie die Spaltung der Zr– P_A -Bindung, die Mehrfachbindungscharakter besitzt, verantwortlich.

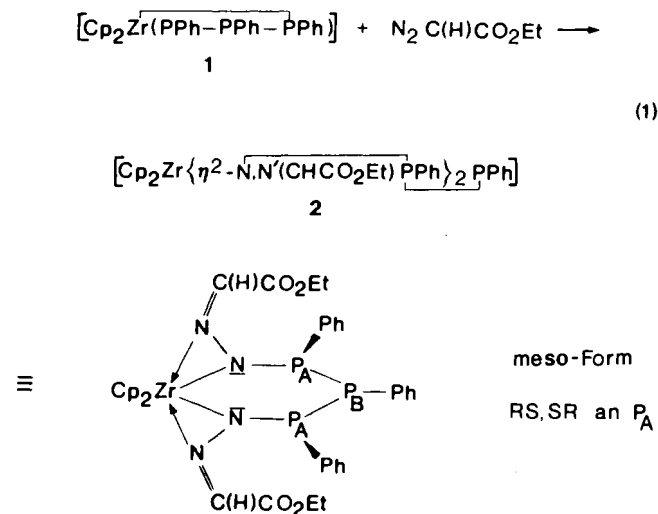
Tab. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten für 2, Vergleich mit $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PPh}-\text{PPh}-\text{PPh})]$ (1)⁷⁾

$\delta \text{P}_\text{A} / \text{ppm}$		$\delta \text{P}_\text{B} / \text{ppm}$	
33.8	33.6	-20.2	-24.4
29.4	29.3	-24.7	-28.9

 <p style="text-align: center;">2</p>	 <p style="text-align: center;">1</p>
---	--

$\delta \text{P}_\text{B}: -24.4 \text{ ppm}$ $\delta \text{P}_\text{A}: 31.4 \text{ ppm}$ $J_{\text{PP}}: 355.2 \text{ Hz}$ $J_{\text{AB}}/\Delta\nu: 0.08$	$\delta \text{P}_\text{B}: -189.8 \text{ ppm}$ $\delta \text{P}_\text{A}: 92.9 \text{ ppm}$ $J_{\text{PP}}: 349.5 \text{ Hz}$ $J_{\text{AB}}/\Delta\nu: 0.03$
---	--

Die Phosphoratome P_A in 2 sind chiral. Daher können prinzipiell, wie auch bei der Ausgangsverbindung 1, zwei isomere Formen auftreten. Da ein A_2B -System beobachtet wird, kann auf das Vorliegen der *meso*-Form in Lösung bei Raumtemperatur geschlossen werden. Auch die Röntgenstrukturanalyse von 2 zeigt nur das Vorliegen der *meso*-Form im Festkörper.



Im Rahmen unserer Untersuchungen zu *P*-funktionellen Phosphido-Liganden berichten wir nun über die Reaktion von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyltriphosphan-1,3-diyl)zirconium(IV), $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PPh}-\text{PPh}-\text{PPh})]$ (1)^{7–9)}, mit Diazoessigsäureethyl-

Im Protonenspektrum von **2** treten die Methylprotonen der Estergruppe als Triplett bei ca. 0.95 ppm auf, die CH₂-Gruppe wird bei 4.0 ppm beobachtet. Das Aufspaltungsmuster der CH₂-Gruppe ist äußerst komplex, da einerseits Kopplung mit den Protonen der Methylgruppe eintritt und zum anderen die Protonen der CH₂-Gruppe diastereotop sind. Auch die Nachbarschaft des prochiralen Kohlenstoffatoms der N=C(H)CO₂Et-Gruppierung bewirkt ein komplexeres Aufspaltungsmuster als das erwartete Quartett.

Eine Analyse des aus dreizehn Linien bestehenden Multipletts legt die Annahme nahe, daß es sich hier um vier einander überlagernde Quartetts mit Kopplungskonstanten $^3J_{HH} = 7.1$ Hz handelt (s. Tab. 2).

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten für **2**

δ/ppm, Int	Zuordnung
0.97, t, 6H	OCH ₂ CH ₃ , $^3J_{HH} = 7.1$ Hz
1.37–1.43, m, 2H	THF
3.48–3.52, m, 2H	THF
4.00, 4H	OCH ₂ CH ₃ , $^3J_{HH} = 7.1$ Hz
5.75, 6.29, s, 10H	Cp
6.71–6.74, m, 6.84–6.94, m	Ph
7.09–7.13, m, 7.31–7.38, m	
7.86–7.89, m, 2H	CH

(1) 4.065	} Δ = 7.1 Hz	(3), (4) 4.003	} Δ = 3.9 Hz
(1) 4.048		(2) 3.993	
(3) 4.038	} Δ = 3.4 Hz	(3), (4) 3.985	} Δ = 3.7 Hz
(1) 4.030		(2) 3.975	
(3), (4) 4.021	} Δ = 3.4 Hz	(4) 3.967	} Δ = 3.7 Hz
(1) 4.012		(2) 3.957	
(3), (4) 4.003		(2) 3.940	

(siehe auch Text)

(1) bis (4): Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu den beobachteten Quartetts (1) bis (4)

Die Nichtäquivalenz der Cyclopentadienyl-Liganden, die in der Molekülstruktur (Abb. 1) sichtbar ist, zeigt sich auch in den ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren. Es treten zwei Signale für die unterschiedlichen Cyclopentadienylringe auf (s. Tab. 2 und 3).

Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, können die an die Phosphoratome P1 und P2 koordinierten Phenylringe im Festkörper zwei verschiedene Orientierungen einnehmen. Die für die Phenylprotonen und Phenylkohlenstoffatome beobachteten Resonanzen mit komplizierten Aufspaltungsmustern weisen ebenfalls auf das Vorliegen mehrerer nichtäquivalenter Phenylringe hin.

Tab. 3. ¹³C-NMR-Daten für **2**

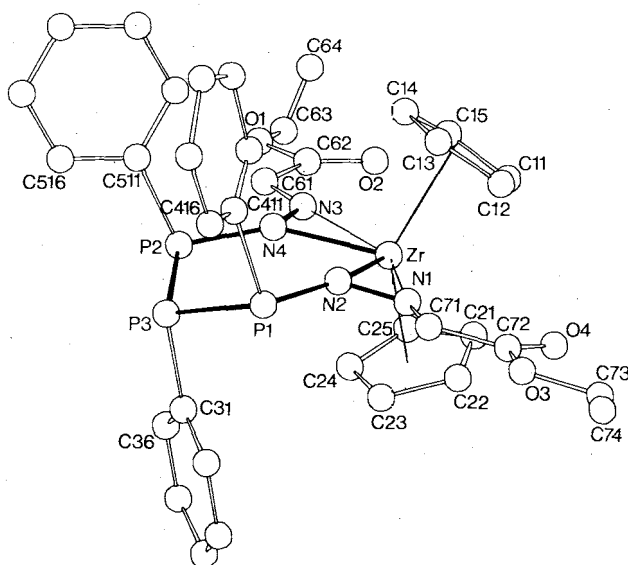
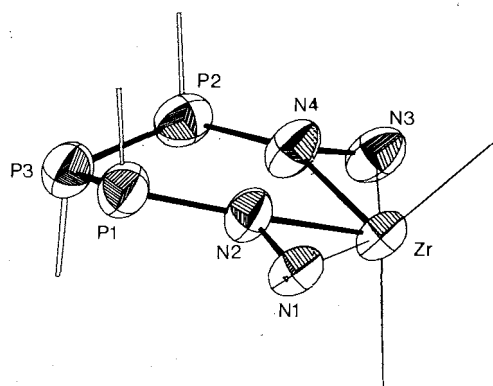
δ/ppm = 14.5 (COCH₂CH₃), 60.4 (COCH₂CH₃), 26.0 und 67.9 (THF), 111.4 und 111.9 (C₅H₅), 120.1–136.0 (Ph, CHCO₂Et), 163.5 (CO₂Et)

cm⁻¹ (vNN) sowie eine Bande mittlerer Intensität bei 772 cm⁻¹ (vPN) beobachtet¹¹).

Molekülstruktur von **2**

2 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur, Abb. 2 die Geometrie des zentralen ZrN₄P₃-Rings. In Tab. 4 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel zusammengestellt. Tab. 5 gibt die Atomkoordinaten von **2** wieder. Die Verbindung kristallisiert mit 0.5 THF als eingeschlossenem Kristallsolvens.

Das **2**-Molekül besitzt kein Symmetrieelement und gehört somit zur Punktgruppe C₁. Der Triphenyltriphosphan-1,3-bis-hydrazonido(2-)-Ligand ist über die Stickstoffatome N1, N2 bzw. N3, N4 side-on an das Zirconiumatom gebunden, das dadurch sechsfach koordiniert ist.

Abb. 1. Molekülstruktur von [Cp₂Zr{η²-N,N'(CHCO₂Et)PPh₂]₂PPh] (**2**)Abb. 2. Ansicht des ZrN₄P₃-Fragmentes in [Cp₂Zr{η²-N,N'(CHCO₂Et)PPh₂]₂PPh] (**2**). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

In **2** sind die Atome der ZrN₂C-Einheiten koplanar (s. Tab. 4). Die N₂PC-Einheit ist unsymmetrisch an das Zr-Atom gebunden. Die Zr–N-Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.149 bis 2.382 Å [Differenz der Zr–N-Bindungsabstände: Zr–N1, N2: 0.23 Å; Zr–N3, N4: 0.18 Å]. Hier kann die Koordination des

Im IR-Spektrum von **2** treten die Absorptionen der Cyclopentadienyl- und Phenylliganden sowie der CHCO₂Et-Gruppe auf. Weiterhin werden starke Banden bei 1500 (νC=N) und bei ca. 1100

Tab. 4. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (Grad) in 2. Standardabweichungen in Klammern

Zr-N1	2.382(8)	Zr-N3	2.346(8)
Zr-N2	2.149(8)	Zr-N4	2.167(8)
N1-N2	1.340(10)	N3-N4	1.339(11)
N2-P1	1.742(8)	N4-P2	1.727(9)
P1-P3	2.212(4)	P2-P3	2.202(5)
P1-C411	1.949(18)	P1-C421	1.820(16)
P2-C511	1.774(16)	P2-C521	1.869(23)
P3-C31	1.866(9)		
N1-C71	1.281(12)	N3-C61	1.310(13)
N1...P1	2.682	N3...P2	2.662
N2-Zr-N4	77.8(3)	P1-P3-P2	112.7(2)
N1-Zr-N2	33.9(3)	N3-Zr-N4	34.2(3)
Zr-N2-P1	154.4(5)	Zr-N4-P2	152.2(6)
N1-N2-Zr	82.7(5)	N3-N4-Zr	80.2(5)
N2-N1-Zr	63.4(5)	N4-N3-Zr	65.6(5)
N1-N2-P1	120.5(6)	N3-N4-P2	120.0(7)
N2-P1-P3	104.8(3)	N4-P2-P3	105.0(3)
C411-P1-P3	96.6(6)	C421-P1-P3	103.4(5)
C411-P1-N2	105.2(6)	C421-P1-N2	102.5(5)
	C411-P1-C421	6.8(7)	
C511-P2-P3	106.9(6)	C521-P2-P3	94.3(7)
C511-P2-N4	105.4(5)	C521-P2-N4	101.6(6)
	C511-P2-C521	15.0(7)	
C31-P3-P1	99.4(3)	C31-P3-P2	101.0(3)
C71-N1-Zr	170.4(8)	C71-N1-N2	126.1(9)
C61-N3-Zr	169.0(8)	C61-N3-N4	124.9(9)
N-C(H)CO ₂ Et-Gruppe:			
C63-C64	1.372(36)	C73-C74	1.526(20)
C61-C62	1.454(18)	C71-C72	1.473(15)
O1-C63	1.460(26)	O3-C73	1.488(15)
O1-C62	1.351(16)	O3-C72	1.345(13)
O2-C62	1.223(16)	O4-C72	1.193(13)
C62-C61-N3	116.9(12)	C72-C71-N1	116.7(10)
O1-C62-C61	108.8(13)	O3-C72-C71	109.7(11)
O1-C63-C64	116.3(24)	O3-C73-C74	103.6(12)
O2-C62-C61	127.6(14)	O4-C72-C71	127.6(12)
O2-C62-O1	123.5(15)	O4-C72-O3	122.7(12)
C63-O1-C62	121.0(15)	C73-O3-C72	115.2(10)

Abweichungen (A) von der besten Ebene durch:

(1) Zr, N3, N4, C61; Zr: -0.008; N3: 0.028; N4: -0.032; C61: -0.016.

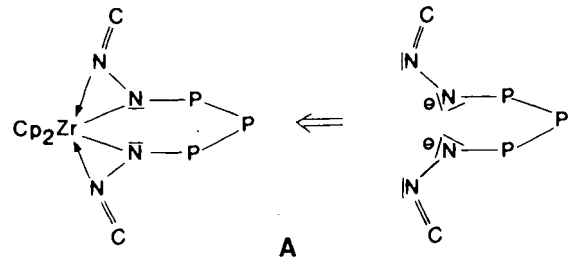
(2) Zr, N1, N2, C71; Zr: -0.004; N1: 0.013; N2: -0.001; C71: -0.008.

(3) Zr, N1, N2, N3, N4; Zr: 0.012; N1: 0.003; N2: -0.017; N3: -0.023; N4: 0.025.

(4) P1, P2, N2, N4; P1: -0.050; P2: 0.051; N2: 0.068; N4: -0.069. Abweichung von Zr und P3 von der Ebene (4): Zr: 0.4227; P3: 0.4745.

Winkel zwischen Ebene (4) und Ebene P1, P2, P3: 157.1°.

Winkel zwischen Ebene (4) und Ebene Zr, N2, N4: 14.9°.

 N₂CP-System als σ -Bindung von N2 (bzw. N4) und Donor-Bindung von N3 (bzw. N1) gemäß A beschrieben werden.


Der freie Ligand besitzt an N2 und N4 lokalisierte negative Ladungen und lokalisierte C-N-Doppelbindungen [C=N: 1.281 und 1.310 Å].

 Tab. 5. Atomkoordinaten und äquivalente anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für alle Nicht-Wasserstoffatome von 2 mit Standardabweichungen $U_{\text{äq}} = 1/3 (\sum_{ij} U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j)$

Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Zr	.3295(1)	.2353(1)	.2290(1)	.0508(9)
P(1)	.0747(3)	.0777(2)	.2023(2)	.059(3)
P(2)	.0309(3)	.3568(2)	.0998(2)	.062(3)
P(3)	-.0106(3)	.2043(3)	.0898(2)	.063(3)
N(1)	.3053(7)	.0568(6)	.2705(6)	.053(7)
N(2)	.2046(7)	.1230(6)	.2354(6)	.053(7)
N(3)	.2315(8)	.4043(7)	.1694(6)	.060(8)
N(4)	.1595(8)	.3308(6)	.1707(6)	.059(8)
C(11)	.4699(7)	.2547(8)	.3562(7)	.094(4)
C(12)	.4134(7)	.1646(8)	.3940(7)	.093(4)
C(13)	.2830(7)	.1956(8)	.4053(7)	.093(4)
C(14)	.2588(7)	.3048(8)	.3746(7)	.090(4)
C(15)	.3743(7)	.3413(8)	.3443(7)	.094(4)
C(21)	.5518(8)	.2362(7)	.1628(6)	.082(4)
C(22)	.5126(8)	.1433(7)	.1522(6)	.083(4)
C(23)	.4150(8)	.1701(7)	.0864(6)	.085(4)
C(24)	.3940(8)	.2795(7)	.0564(6)	.083(4)
C(25)	.4785(8)	.3203(7)	.1036(6)	.087(4)
C(32)	.1313(8)	.0804(5)	-.0135(5)	.085(4)
C(33)	.2103(8)	.0603(5)	-.0882(5)	.110(5)
C(34)	.2475(8)	.1384(5)	-.1560(5)	.100(5)
C(35)	.2059(8)	.2381(5)	-.1479(5)	.099(5)
C(36)	.1274(8)	.2620(5)	-.0758(5)	.087(4)
C(31)	.0957(8)	.1799(5)	-.0079(5)	.061(3)
C(412)	-.042(2)	.175(1)	.335(1)	.077(7)
C(413)	-.139(2)	.183(1)	.416(1)	.091(8)
C(414)	-.228(2)	.110(1)	.438(1)	.11(1)
C(415)	-.221(2)	.029(1)	.379(1)	.09(1)
C(416)	-.123(2)	.022(1)	.308(1)	.078(8)
C(411)	-.054(2)	.096(1)	.296(1)	.11(2)
C(422)	.011(1)	.075(1)	.377(1)	.079(7)
C(423)	-.072(1)	.057(1)	.461(1)	.11(1)
C(424)	-.203(1)	.068(1)	.447(1)	.082(9)
C(425)	-.246(1)	.056(1)	.369(1)	.08(1)
C(426)	-.152(1)	.065(1)	.284(1)	.062(7)
C(421)	-.034(1)	.083(1)	.299(1)	.028(6)
C(512)	-.082(1)	.430(1)	.251(1)	.068(6)
C(513)	-.187(1)	.472(1)	.295(1)	.085(8)
C(514)	-.303(1)	.495(1)	.252(1)	.073(7)
C(515)	-.315(1)	.476(1)	.165(1)	.10(1)
C(516)	-.211(1)	.433(1)	.121(1)	.08(1)
C(511)	-.094(1)	.410(1)	.164(1)	.044(6)
C(522)	-.090(2)	.346(2)	.279(1)	.11(1)
C(523)	-.187(2)	.377(2)	.336(1)	.13(1)
C(524)	-.296(2)	.439(2)	.297(1)	.101(9)
C(525)	-.307(2)	.469(2)	.201(1)	.084(9)
C(526)	-.209(2)	.438(2)	.144(1)	.07(1)
C(521)	-.101(2)	.377(2)	.183(1)	.065(7)
C(61)	.199(1)	.503(1)	.1349(8)	.069(3)
C(62)	.290(2)	.571(1)	.140(1)	.091(4)
C(63)	.322(2)	.751(2)	.078(2)	.179(9)
C(64)	.269(3)	.844(3)	.097(2)	.11(1)
O(1)	.243(1)	.6689(7)	.0971(8)	.12(1)
O(2)	.3910(9)	.5485(7)	.1787(9)	.13(1)
C(71)	.311(1)	-.0414(9)	.2985(7)	.057(3)
C(72)	.433(1)	-.099(1)	.3324(8)	.066(3)
C(73)	.541(1)	-.269(1)	.395(1)	.096(4)
C(74)	.499(2)	.626(1)	.432(1)	.119(6)
O(3)	.4226(8)	-.2006(6)	.3612(6)	.083(8)
O(4)	.5285(8)	-.0660(6)	.3353(7)	.093(8)

Das Zentralatom besitzt die Koordinationszahl sechs. Sterische Wechselwirkung der C(H)CO₂Et-Gruppen an N1 und N3 mit den Cyclopentadienyl-Liganden führt zu einer starken Aufweitung der Zr–N–C(H)CO₂Et-Bindungswinkel auf ca. 170° und Verlängerung des Zr–N1(N3)-Bindungsabstandes sowie zu einer Aufweitung der Zr–N2–N1- bzw. Zr–N4–N3-Bindungswinkel auf 82.7 bzw. 80.2° und Verkleinerung der Zr–N1–N2- bzw. Zr–N3–N4-Bindungswinkel auf 63.4 bzw. 65.6°.

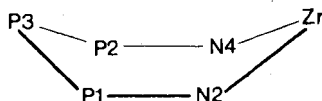
Die Zr–N2(N4)-Bindungsabstände liegen in der Größenordnung der für Zirconocenamide beobachteten Zr–N-Bindungsabstände [vgl. [Cp₂Zr(η¹-NC₄H₉)₂]: mittlerer Zr–N-Bindungsabstand 2.17 Å¹²⁾, während die um 0.23 bzw. 0.18 Å verlängerten Zr–N3(N1)-Bindungen Donorbindungscharakter besitzen. Auch in den von Floriani et al. beschriebenen Komplexen [Cp₂Zr{η²-Ph₂CN=NY}(X)] (X = Y = Me; X = Cl, Y = H) ist der Hydrazonido(1–)-Ligand unsymmetrisch an das Zentralatom koordiniert (Differenz der Zr–N-Bindungsabstände ist 0.18 Å für X = Y = Me)¹³⁾.

Die N–P-, P–P- und P–C-Bindungsabstände liegen in der für Einfachbindungen erwarteten Größenordnung.

Die Phosphoratome P1, P2 und P3 besitzen pyramidale Geometrie. Von den beiden möglichen Isomeren des P₃Ph₃-Fragmentes ist auch im Feststoff [mit (S)- oder (R)-Konfiguration an P1, (R) oder (S) an P2] nur die *meso*-Form realisiert. Für die an P1 und P2 gebundenen Phenylringe sind im Feststoff zwei unterschiedliche Orientierungen möglich.

Durch das Vorliegen einer C–N-Doppelbindung ist prinzipiell die Möglichkeit für das Auftreten von *E,Z*-Isomeren gegeben. Jedoch wird im Feststoff nur eine Orientierung beobachtet (N1=C71: Z; N3=C61: Z; bei dieser Zuordnung wird die Zr–N1- bzw. Zr–N3-Donor-Bindung mit berücksichtigt). Eine Aussage über das Auftreten von Doppelbindungsisomeren in Lösung durch NMR-spektroskopische Untersuchungen ist nicht möglich, da das durch die Prochiralität der Kohlenstoffatome C61 und C71 hervorgerufene Multiplett nicht eindeutig analysiert werden kann. Die Resonanz des Protons am α-Kohlenstoffatom der C(H)CO₂Et-Gruppe kann ebenfalls nicht eindeutig zugewiesen werden, so daß auch hier keine Rückschlüsse auf das Vorliegen von isomeren Formen möglich sind.

Die Atome P1, P2, N2, N4 liegen in einer Ebene; das Zirconiumatom und das Phosphoratom P3 weichen um 0.42 bzw. 0.47 Å von dieser Ebene ab (s. Tab. 4), so daß der ZrN₂P₃-Sechsring in der Wannenkonformation auftritt:



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Handhabungen wurden unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch gereinigt und getrocknet. [Cp₂Zr(PPh–PPh–PPh)] (1) wurde nach Lit.⁹⁾ hergestellt, N₂C(H)CO₂Et von der Firma Aldrich bezogen. Der Schmelzpunkt ist unkorrigiert. Die NMR-Spektren wurden an einem unter Argon in 5-mm-NMR-Röhrchen eingeschmolzenem Präparat gemessen. – ¹H-NMR: Bruker AC 300 (300 MHz, [D₈]Toluol, 25°C); chemische Verschiebungen bezogen auf δ = 2.09 für [D₈]Toluol. – ¹³C-NMR: Bruker AC 300 (75.5 MHz, [D₈]Toluol, 25°C); δ = 20.4 für [D₈]Toluol. – ³¹P-NMR: Varian XL 200 (81

MHz, [D₈]Toluol, 25°C); chemische Verschiebungen bezogen auf externe 85proz. H₃PO₄.

[Cp₂Zr{η²-N,N'(CHCO₂Et)PPh₂PPh}] (2): Zu 2.72 g (5.0 mmol) 1, gelöst in 20 ml THF, werden langsam bei Raumtemp. unter Rühren 0.52 ml (0.57 g, 4.9 mmol) N₂C(H)CO₂Et mit einer Injektionspritze getropft. Es tritt eine exotherme Reaktion ein, bei der sich die Reaktionslösung etwas heller färbt. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt, danach das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der ölige rote Rückstand wird mit Hexan versetzt und über Nacht gerührt. Hierbei fällt 2 als gelbes Pulver an. Gelbe Kristalle können aus Pentan/THF (ca. 1:1) durch Abkühlen auf 0°C erhalten werden. Die Kristalle enthalten 0.5 THF als eingeschlossenes Lösungsmittel (s. Analysen, Kristallstruktur). Ausb. 1.5 g [74%, bez. auf N₂C(H)CO₂Et], Schmp. 119–121°C. – IR (Nujol, CsI, cm⁻¹): 1705 st, 1580 s, br, 1525 s, Sch, 1500 st, 1495 m, Sch, 1438 m, 1395 s, Sch, 1372 m, 1343 m, 1308 s, 1260 s, 1204 st, 1131 s, Sch, 1120–1080 sst, br, 1068 m, Sch, 1028 m, 1018 s, Sch, 1000 s, 909 s, 828 m, Sch, 810 sst, 772 m, 745 st, 698 m, 562 s, 555 s, 500 s, 485 s, Sch, 465 s, 400 s, 375 s, 321 s.

C₃₈H₄₁N₄O_{4.5}P₃Zr (809.9) Ber. C 56.35 H 5.10 N 6.92
Gef. C 56.02 H 5.21 N 6.69

Röntgenstrukturanalyse von 2: Zur Messung diente ein Einkristall mit den Abmessungen 0.1 × 0.19 × 0.65 mm, der in eine Glaskapillare eingeschmolzen war. Weissenberg-Aufnahmen hatten erkennen lassen, daß ein triklines Kristallsystem vorlag, im Verlauf der Rechnungen bestätigte sich die Raumgruppe P1.

Für die Intensitätsmessungen diente ein automatisches Vierkreisdiffraktometer der Fa. Enraf-Nonius. 20 Reflexe mit θ > 10° wurden benutzt, um die Gitterkonstanten zu verfeinern [a = 10.782(3), b = 13.444(2), c = 14.868(2) Å, α = 76.44(1), β = 87.23(2), γ = 81.54(2)°, d = 1.298 g/cm³, V = 2072 Å³, Z = 2].

Im Bereich von 2° < θ < 23° wurden mit Mo-K_α-Strahlung und ω-scan bei einer minimalen scan-Zeit von 9 s die Intensitäten von 6085 Reflexen registriert¹⁴⁾. Nach der Datenreduktion blieben 5724 Reflexe, von denen 4168 [F > 5σ(F)] als beobachtet gewertet wurden. Die Lage des Zr-Atoms wurde mit Patterson-Methoden gefunden, die Koordinaten der übrigen Atome ergaben sich aus Differenz-Fourier-Synthesen. Fünf- und Sechsringe wurden als starre Gruppen berechnet, wobei die Phenylgruppen an den Phosphoratomen P1 und P2 als zweifach fehlgeordnet mit je 50% Besetzungswahrscheinlichkeit angenommen wurden. Es ergaben sich R-Werte von R = 0.089 und R_w = 0.085.

CAS-Registry-Nummern

1: 37299-22-2 / 2: 113725-95-5 / 2 · 0.5 THF: 113829-14-4 / N₂C(H)CO₂Et: 623-73-4

- W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **90** (1978) 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 800.
- K. D. Schramm, J. Ibers, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1231, 2435, 2441.
- A. Nakamura, T. Yoshida, M. Cowie, S. Otsuha, J. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2108.
- W. A. Herrmann, G. Kriechbaum, M. L. Ziegler, P. Wülknitz, *Chem. Ber.* **114** (1981) 276.
- S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1918.
- L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, A. F. Hill, U. Thewalt, B. Wolf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 408.
- H. Köpf, R. Voigtländer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2731.
- K. Issleib, G. Wille, F. Krech, *Angew. Chem.* **84** (1972) 582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 527.
- E. Hey, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Chem. Ber.* **121** (1988) 561.
- P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.), *NMR*, Vol. 5, Springer Verlag, Heidelberg 1971.

- ¹¹⁾ J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1981.
- ¹²⁾ R. V. Bynum, W. E. Hunter, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2368.
- ¹³⁾ S. Gambarotta, M. Basso-Bert, C. Floriani, C. Gastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 374.
- ¹⁴⁾ Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52935, des Autors und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

[4/88]