

FUNKTIONELLE TRIMETHYLPHOSPHANDERIVATE

XIX *. PHOSPHINOMETHYLSUBSTITUIERTE ZIRCONIUMVERBINDUNGEN ALS NUCLEOPHILE: SYNTHESE, REAKTION MIT CO UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(C_5H_5)_2Zr(CH_2PMe_2)_2]_2Ni$

HANS H. KARSCH*,

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

GERHARD MÜLLER und CARL KRÜGER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 2. April 1984)

Summary

The organozirconium-substituted phosphines $Cp_2Zr(X)CH_2PMe_2$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$; $X = Cl, CH_2PMe_2$) have been prepared from Cp_2ZrCl_2 and $LiCH_2PMe_2$. In these compounds, the phosphinomethyl group acts as a monohapto (η^1 -) ligand. On reaction with CO, the bis(phosphinomethyl)zirconium complex forms a red complex, which by means of NMR spectroscopy is shown to contain a novel zircona heterocycle. With $Ni(COD)_2$, $Cp_2Zr(CH_2PMe_2)_2$ forms the 2:1 complex $[Cp_2Zr(CH_2PMe_2)_2]_2Ni$. Crystals (from tetrahydrofuran) are triclinic, space group $P1$, with parameters a 13.433(5), b 18.062(3), c 19.505(2) Å, α 64.35(2), β 76.82(1), γ 71.28(2)°, V 4018.12 Å³, d_x 1.445 g cm⁻³ for $Z = 4$, $\mu(Mo-K_\alpha)$ 11.5 cm⁻¹, T 21°C. Refinement of 743 parameters on 8826 reflections converged at $R = 0.055$. The molecular structure consists of monomeric units with two bidentate $Cp_2Zr(CH_2PMe_2)_2$ molecules acting as chelating ligands to a tetrahedral Ni^0 centre. The six-membered $Zr(CH_2PMe_2)_2Ni$ rings adopt a chair conformation. Steric strain by interaction of the axial cyclopentadienyl and methyl ligands at Zr and P, respectively, causes these rings to be considerably flattened.

Zusammenfassung

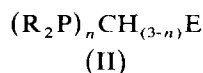
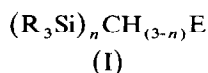
Die organozirconium substituierten Phosphane $Cp_2Zr(X)CH_2PMe_2$ ($X = Cl, CH_2PMe_2$) wurden aus Cp_2ZrCl_2 und $LiCH_2PMe_2$ dargestellt. In diesen Verbindungen

* XVIII. Mitteilung siehe Lit. 7.

dungen sind die Phosphinomethylgruppen als einzählige (η^1 -) Liganden gebunden. Die Reaktion des Bis(phosphinomethyl)zirconiumkomplexes mit CO ergibt einen Komplex, der nach Messgabe der NMR-Spektren einen neuartigen Zirconaheterocyclus enthält. $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ bildet mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ den 2:1 Komplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]_2\text{Ni}$. Die Kristalle (aus Tetrahydrofuran) sind triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Parametern a 13.433(5), b 18.062(3), c 19.505(2) Å, α 64.35(2), β 76.82(1), δ 71.28(2)°, V 4018.12 Å³, d_x 1.445 g cm⁻³ für $Z = 4$, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 11.5 cm⁻¹, T 21°C. Die Verfeinerung von 743 Parametern an 8826 Reflexen konvergierte bei $R = 0.055$. Die Molekülstruktur besteht aus monomeren Einheiten in denen zwei zweizählige $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ Moleküle als Chelatliganden an einem tetraedrischen Ni^0 -Zentrum fungieren. Die $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2\text{Ni}$ -Sechsringe nehmen die Sesselkonformation ein. Die durch die Wechselwirkung der axialen Cyclopentadienyl- und Methylgruppen an Zr und P bedingte sterische Spannung verursacht eine deutliche Abflachung dieser Sechsringe.

Einleitung

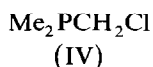
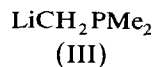
Während Silylmethylverbindungen des Typs I in der letzten Zeit intensiv un-



($\text{R} = \text{CH}_3$, $n = 1-3$; $\text{E} = \text{Hauptgruppenelement}(-\text{fragment})$)

tersucht wurden [1] und besonders als stabilisierende Substituenten für ungewöhnliche Oxidationsstufen, Koordinationszahlen und Bindungssysteme [2-4] viel Interesse fanden, sind Beispiele für analoge Phosphinomethylverbindungen II bisher vergleichsweise selten. Dies ist umso erstaunlicher, als durch die Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Phosphor die Bindungsmöglichkeiten erweitert werden können.

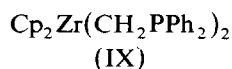
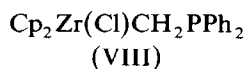
Nach der Darstellung der beiden "Antipoden" in der Reihe der Phosphinomethylverbindungen mit $n = 1$, III [5] und IV [6] sind wir seit einiger Zeit bestrebt, die "Lücke" zwischen diesen beiden Verbindungen auszufüllen.

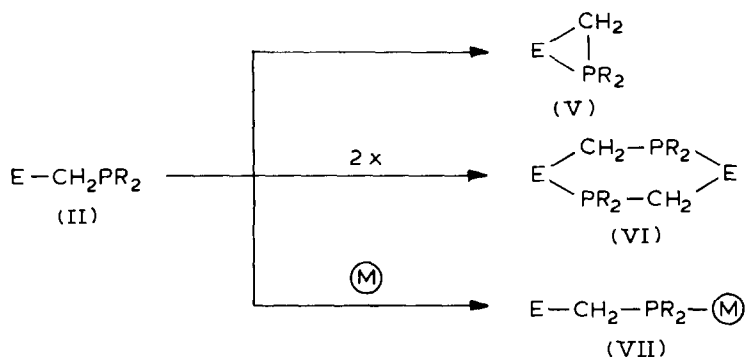


Die Systeme II können dabei den Donorcharakter des Phosphors zur intra- (V) oder intermolekularen (VI,VII) koordinativen Absättigung eines elektrophilen Zentralatoms nutzen.

Von allen Typen (II, V-VII) gibt es inzwischen Beispiele. Bei $\text{E} = \text{Hauptgruppenelement}(-\text{fragment})$ konnten bisher II [7], VI [8] und VII [7], bei "späten" Übergangsmetallen (z.B. Mn, Fe, Co, Ni) auch V [9] realisiert werden.

Dagegen scheint $\text{CuCH}_2\text{PPh}_2$ als Typ II vorzuliegen [10] und auch bei den Verbindungen VIII und IX ist die Phosphinomethylgruppe als monohapto-Ligand gebunden, wie durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt werden konnte [11].



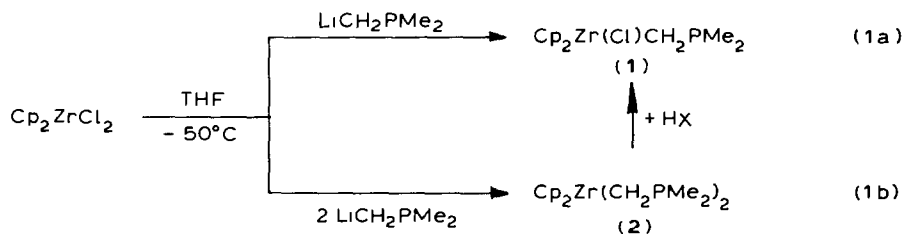


Für analoge Zr^{III} -Komplexe wurde eine dihapto-Koordination (Typ V) wahrscheinlich gemacht [11]. MO-Berechnungen deuten auf einen wesentlichen Beitrag der Phenylsubstituenten zur Stabilisierung der monohapto-Koordination hin. Gleichzeitig sollte eine Reduzierung der sterischen Anforderungen und eine Erhöhung des Elektronendonorcharakters eine dihapto-Koordination begünstigen [12]. Es lag deshalb nahe, die Möglichkeit einer dihapto-Koordination im System $\text{Zr}^{\text{IV}}/\text{CH}_2\text{PR}_2$ durch die Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{PMe}_2$ (**1**) und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ (**2**) zu überprüfen. Gleichzeitig sollte der Einfluss des nucleophilen Charakters der Phosphinomethylgruppe auf die Reaktivität dieser Verbindungsklasse und insbesondere die Möglichkeit, sie als heteroelementsubstituierte Phosphanliganden zum Aufbau von mehrkernigen, phosphinomethylverbrückten Heterometallkomplexen nutzen zu können, geprüft werden.

Nach Abschluss unserer Untersuchungen [13] wurde auch von anderer Seite von vergleichbaren Untersuchungen an VIII und IX berichtet [14,15]. Auch über Darstellung und Reaktionen von **1** und **2** wurde jetzt unabhängig von uns berichtet, allerdings konnte **1** nicht isoliert werden [16].

Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

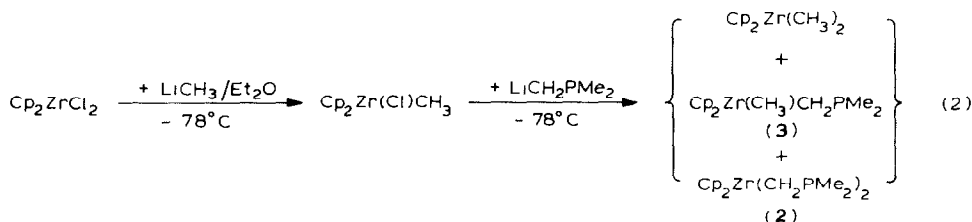
Die Darstellung der gewünschten Komplexe $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{PMe}_2$ (**1**) und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ (**2**) gelingt durch die Umsetzung von Cp_2ZrCl_2 mit $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ nach Gl. 1.



(Cp = C_5H_5 , $\text{HX} = [\text{Me}_3\text{PH}]\text{Cl}$)

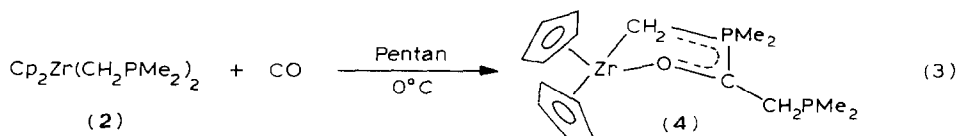
Beide Komplexe erhält man aus Pentan als gelbe, sehr luftempfindliche Kristalle, deren Lösungen sich durch Licht oder Erwärmen rasch zersetzen. Dabei ist **1** schwer rein zu erhalten, weil es sich von **2** bzw. Cp_2ZrCl_2 , in die es rasch disproportioniert, nur unter grossen Ausbeuteverlusten abtrennen lässt. Dies gilt

auch bei der alternativen Darstellung von **1** durch Umsetzung von **2** mit $[\text{Me}_3\text{PH}]\text{Cl}$. Dagegen lässt sich **2** problemlos und in guten Ausbeuten erhalten. Die damit anzunehmenden rasch verlaufenden Austauschvorgänge am Cp_2Zr -Zentrum werden auch dadurch belegt, dass es nicht gelingt, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PMe}_2$ (**3**) rein darzustellen. Nach Gl. 2 wird nur ein Gemisch aus Cp_2ZrMe_2 , **2** und **3** isoliert, dessen Auftrennung nicht vollständig gelang.

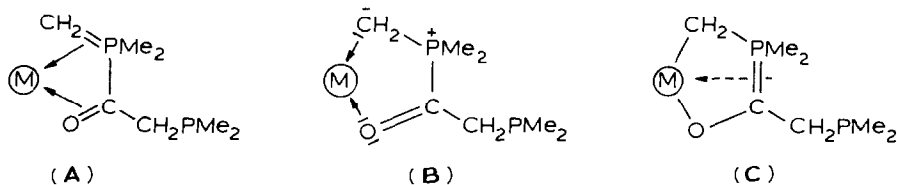


Aus den NMR-spektroskopischen Daten für **1**, **2** und **3** (s.u.) kann geschlossen werden, dass auch diese Komplexe die Phosphinomethylgruppe als η^1 -Ligand enthalten. Damit sollte das freie Elektronenpaar am Phosphor durch seinen nucleophilen Charakter reaktiv in Erscheinung treten können.

Die Einschlebung von CO in die Zirconium-Kohlenstoff- σ -Bindung bei $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ ist gut belegt und führt zu dem gelben Komplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ mit einer η^2 -Acylgruppe [17,18]. Dagegen bildet $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ bei 0°C mit CO einen roten Feststoff **4** (Gl. 3).

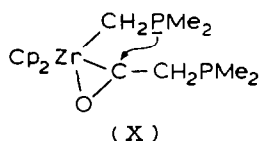


Auf Grund seiner spektroskopischen Daten (s.u.) ordnen wir **4** eine Struktur zu, wie sie in den Formeln A–C zum Ausdruck kommt.



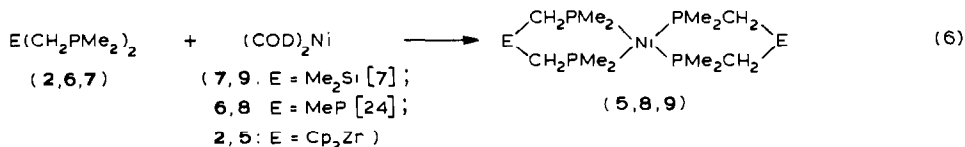
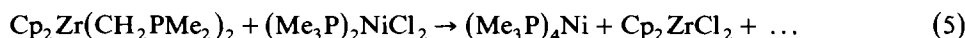
Danach liegt **4** als Komplex mit einem "Heterodiolefin"-Liganden (A) bzw. mit einem Ylid-Chelatliganden (B) vor. Auch eine Beschreibung als Heterozirconacyclopenten (C) bietet eine attraktive Alternative. Entsprechende Butadienkomplexe, z.B. $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)$, die ebenfalls rote Feststoffe darstellen und wie **4** in Lösung fluktuierend sind (s.u.), wurden kürzlich beschrieben [19].

Hier wie dort scheint die Farbe aus einem charge-transfer Übergang (π - d) zu resultieren. Die Zersetzlichkeit von **4** in Lösung verhinderte jedoch eine eingehendere diesbezügliche Untersuchung. Die Bildung von **4** kann über die Annahme einer hypothetischen Zwischenstufe X (in Analogie zu $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ [17]), die sich allerdings nicht nachweisen liess, und den Angriff eines nucleophilen P-Atoms auf den Acylkohlenstoff verstanden werden.



Die hier geforderte *exo*-Position des Acylsauerstoffs steht zwar im Gegensatz zum Befund an $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ [17], dies ist aber wegen der nur kleinen Rotationsbarriere um die $\text{Zr}-\text{C}$ -Bindung ohne Belang [18].

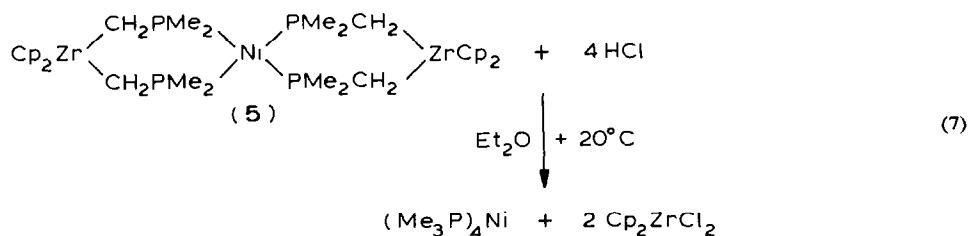
Wir haben eine Reihe von $\text{E}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ -Verbindungen ($\text{E} = \text{CH}_2$ [20], CMe_2 [21], SiMe_2 [21], SnMe_2 [21], PMe [21,22]) als Chelatliganden in Eisen(0)-Komplexen bezüglich ihrer C,H-Aktivierung untersucht und dabei auch $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ (**2**) mit einbezogen. Im Gegensatz zu den erstgenannten Verbindungen erweist sich **2** im Eisen(0)System [20–23] als inert (Gl. 4).



Wir machen hierfür sterische Gründe verantwortlich. Auch im Nickel(II)-System fungiert **2** nicht als Chelatligand. Die Carbanionaktivität ist in **2** offensichtlich noch hoch genug, um einen Reaktionsweg einzuschlagen, wie er auch im System $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ [10] beobachtet wird (Gl. 5). In geringen Mengen wird allerdings bei dieser Reaktion auch **5** gebildet, wofür offensichtlich eine Reduktion des Nickel(II) zu Nickel(0) verantwortlich ist. Tatsächlich gelingt es, **2** als Chelatligand in Nickel(0)-Komplexe einzuführen, ähnlich wie das auch für $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ [7] und $\text{MeP}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ [24] gefunden wird (Gl. 6).

Entscheidend für eine erfolgreiche Isolierung von **5** ist die Wahl des geeigneten Lösungsmittels: Führt man die Reaktion nach Gl. 6 nicht in Pentan (hierbei fällt der gebildete Komplex zum grössten Teil als dunkelgrüner Feststoff aus), sondern in THF durch (dabei bleibt der gebildete Komplex in Lösung) und wird das freigesetzte Cyclooctadien (COD) nicht anschliessend i. Vak. vollständig entfernt, so tritt offensichtlich eine Weiterreaktion mit COD ein, wodurch die Ausbeute an **5** drastisch reduziert wird. Demnach lässt sich **5** frei von THF aus Pentan oder nach Lösen in THF als THF-„Solvat“ isolieren.

5 wird von protischen Solventien wie Methanol rasch unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Ni}$ zersetzt, mit HCl (als $[\text{Me}_3\text{PH}]\text{Cl}$) lässt sich diese Protolyse gem. Gl. 7 formulieren.



Damit ist eine Übertragung der Phosphinomethylgruppe von Zirconium auf ein weiteres Metallzentrum möglich.

Die Lösungen von **5** sind bei O_2 - und H_2O -Ausschluss thermisch relativ stabil. Photochemisch ist jedoch eine rasche Zersetzung zu beobachten. Im Gegensatz zu **8,9**, aber auch zu **2** und $(Me_3P)_4Ni$ [25], die alle hellgelbe Kristalle bilden, wird **5** aus den grünen Lösungen in Form schwarzer Kristalle erhalten. Wir führen dies auf die Kombination eines elektronenarmen (Zr^{IV} , d^0) und eines elektronenreichen (Ni^0 , d^{10}) Metallzentrums zurück, wobei zunächst die Frage offenblieb, ob eine direkte Metall–Metall-Wechselwirkung oder eher ein charge-transfer Übergang für diese Farbe verantwortlich ist. Aus diesem Grund und um die strukturellen Eigenschaften verbrückender Phosphinomethylgruppen zu studieren, wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **5** durchgeführt (s.u.).

Spektroskopische Untersuchungen

Die *Massenspektren* (EI, 70 eV, 20 °C) zeigen bei **1**, **2** und **4** den Molpeak (bei letzterem mit geringer Intensität), daneben Fragmentionenpeaks, die der Abspaltung von H, Me, PMe, PMe_2 und CH_2PMe_2 entsprechen. Für **5** wird als höchster Massenpeak der des Fragments $Cp_2Zr(CH_2PMe_2)_2Ni(PMe_2)(CH_2PMe_2)$ ($m/e = 564$) beobachtet. Bei **2**, **4** und **5** tritt daneben auch noch ein Peak bei $m/e = 235$ (Cp_2ZrMe) mit hoher Intensität auf, was Rekombinationsreaktionen unter diesen Bedingungen belegt.

Bei den *Infrarotspektren* sind insbesondere die $\nu(Zr-C)$ -Schwingungsbanden diagnostisch wertvoll: sie tritt bei **1** einfach (430 cm^{-1}), bei **2** doppelt auf (440 und 415 cm^{-1}) und erlaubt so, die schwierige Abtrennung von **1** von den Nebenprodukten Cp_2ZrCl_2 und $Cp_2Zr(CH_2PMe_2)_2$ auf einfache Weise zu verfolgen. Bei **4** ist eine breite Bande bei 1548 cm^{-1} der $\nu(C=O)$ -Schwingung zuzuordnen, eine weitere Bande bei 1115 cm^{-1} könnte einer $\nu(P=C)$ -Schwingung zukommen. Das Spektrum von **5** weist ein Bandenmuster auf, wie es ähnlich für $(Me_3P)_4Ni$ [25] und auch für **9** [7] bzw. **8** [24] gefunden wird, daneben treten die für den Cp_2Zr -Rest typischen Banden auf.

Strukturbeweisend sind in allen Fällen die *NMR-Spektren*. Diese sind im Falle von **1**, **2**, **3** und **5** weitgehend temperaturunabhängig, wobei sich nur bei sehr tiefer Temperatur (-105 °C) Verbreiterungen, aber sonst keine wesentlichen Veränderungen beobachten lassen (s. Tab. 1). Innerhalb des Temperaturbereichs von $+30$ bis -105 °C liegt damit kein Hinweis auf eine η^2 -Koordination des Phosphinomethylliganden von **1**, **2** und **3** vor. Der im Vergleich zur CH_2PPh_2 -Gruppe erhöhte σ -Donorcharakter von CH_2PMe_2 und der verringerte sterische Einfluss sind also—wie ggf. nach Lit. [12] zu erwarten wäre—für eine koordinative Absättigung des $16e$ -Zr-Zentrums nicht ausreichend [26]. Die für **1**, **2** und **3** erhaltenen Daten (Tab. 1) bedürfen ansonsten keiner Kommentierung. Das Auftreten einer verbreiterten Singulettresonanz für die PCH_3 - und PCH_2 -Protonen bei **5** entspricht den Beobachtungen bei $(Me_3P)_4Ni$ [25].

Die NMR-Daten von **4** (Tab. 2) belegen nicht nur die chemischen Inäquivalenz der beiden Phosphorkerne, sondern auch der beiden CH_2 - und der $P(CH_3)_2$ -Gruppen. Anisochron sind darüberhinaus die CH_2 -Protonen beider Methyleinheiten sowie die PCH_3 - und die beiden C_5H_5 -Gruppen bei tiefer Temperatur. Eine Äquilibrierung der anisochronen C_5H_5 -Protonen ist durch Erwärmen zwar möglich,

TABELLE 1

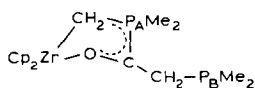
¹H- UND ³¹P(¹H)-NMR-DATEN VON 1, 2, 3 UND 5 (Toluol-*d*₈, TMS bzw. H₃PO₄ ext.)^a

Verbindung	$\delta(\text{PCH}_3)$ (² <i>J</i> (PH))	$\delta(\text{PCH}_2)$ (² <i>J</i> (PH))	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{P})$
Cp ₂ Zr(Cl)CH ₂ PMe ₂ (1)	1.18 d (3.4)	0.91 d (2.7)	6.16 s	-36.2 s ^b
Cp ₂ Zr(CH ₂ PMe ₂) ₂ (2)	1.12 d (3.4)	0.55 d (3.9)	6.16 s	-38.0 s ^b
Cp ₂ Zr(CH ₃)(CH ₂ PMe ₂) ^c (3)	1.08 d (3.2)	0.45 d (3.3)	5.99 s	-40.4 s ^b
[Cp ₂ Zr(CH ₂ PMe ₂) ₂] ₂ Ni ^d (5)	1.48 s(br)	1.08 s(br)	5.87 s	1.5 s ^b

^a Chem. Verschiebungen in ppm, *J* in Hz; +20 °C. ^b +20 bis -105 °C. ^c $\delta(\text{ZrCH}_3) \pm 0.0$ s. ^d Der aus THF kristallisierte, solvenshaltige Komplex weist durch das Intensitätsverhältnis eine Zusammensetzung gem. Komplex/THF = 2/1 nach.

jedoch wird das Hochtemperaturlimit durch rasche Zersetzung der Lösung oberhalb Raumtemperatur nicht erreicht. Für den Prozess lässt sich eine freie Energie $\Delta G_{30^\circ\text{C}}^\ddagger$ von ca. 15.7 kcal Mol⁻¹ angeben. Dieser Wert liegt erwartungsgemäss etwas höher als der für den vergleichbaren Komplex Cp₂Zr(η^4 -C₄H₈) angegebene Wert ($\Delta G_{-19.5^\circ\text{C}}^\ddagger$ 12.6 kcal Mol⁻¹) [19]. In beiden Fällen lässt sich dem fluktuierenden

TABELLE 2

¹H-, ¹³C(¹H)- UND ³¹P(¹H)-NMR-DATEN VON 4 (Toluol-*d*₈, TMS bzw. H₃PO₄ ext., 0 °C)^a

	$\delta(\text{PCH}_3)$ (² <i>J</i> (PH)/ ¹ <i>J</i> (PC))	$\delta(\text{PCH}_2)$ (² <i>J</i> (PH)/ ¹ <i>J</i> (PC))	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{CO})$ (¹ <i>J</i> (PC))	
¹ H-NMR	1.06 d (10.6)	P _A	5.95 s		
	1.04 d (10.8)				-0.26 (13.5) ^b
	1.18 s (0)	P _B	5.74 s		-0.66 (5.0) ^b
	0.86 d (2.7)				1.70 (9.0) ^{c,d}
¹³ C(¹ H)-NMR	38.76 d (12.5)	P _A	110.07 s	55.65 d (83.0)	
	37.92 d (12.5)				-6.04 d (50.8)
	15.98 s (0)	P _B	107.21 s		1.29 (2.0) ^c
	14.88 s (0)				13.41 dd (4.9) ^e
³¹ P(¹ H)-NMR	$\delta(\text{P}_A)$ 30.7 d	$\delta(\text{P}_B)$ -49.2 d	<i>J</i> (P _A P _B) 36.6		

^a Chem. Verschiebungen in ppm, *J* in Hz. ^b ABX-Spinsystem, ²*J*(HH) 13.2. ^c ABXY-Spinsystem, ²*J*(HH) 14.5. ^d ³*J*(P_AH) = 1.5. ^e ²*J*(P_ACC) = 32.2.

Verhalten ein gemeinsamer Vorgang, nämlich das "Wandern" des Cp_2Zr -Fragments von einer zur anderen Seite des (Hetero-)diolefinrestes zugrunde legen. Dies unterstützt die Formulierung von **4** als einem diesen Diolefin-Komplexen verwandten Komplextyp.

Während die Zuordnung der ^1H -NMR-Daten durch selektive ^{31}P -Entkopplung zu sichern war, ist dies für die entsprechenden ^{13}C -NMR-Daten nicht möglich, so dass die getroffenen Zuordnungen hier prinzipiell willkürlich sind. Sie stimmen aber gut mit den Daten aus den ^1H -NMR-Spektren und der hieraus abgeleiteten Bindungsvorstellung überein.

Kristall- und Molekülstruktur von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]_2\text{Ni}$ (**5**)

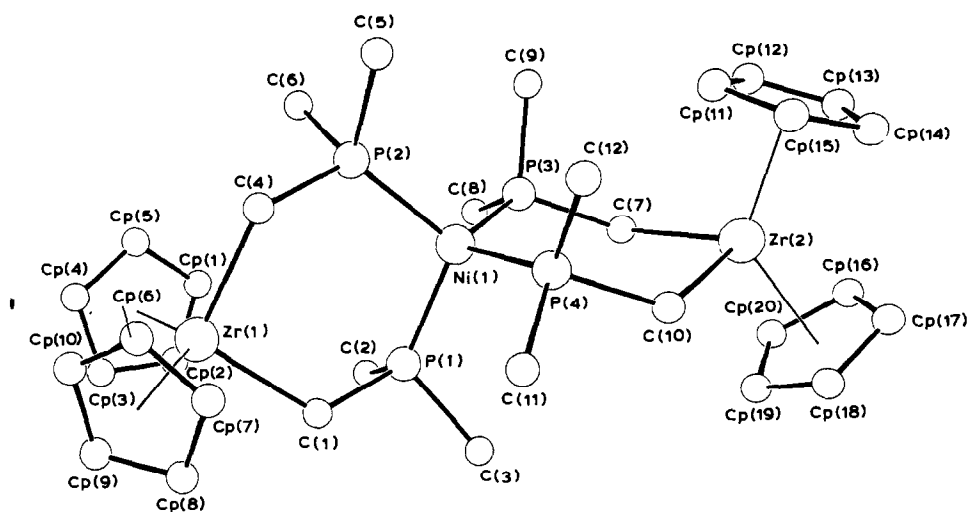
5 weist im Kristall zwei kristallographisch unabhängige Moleküle auf. Ausserdem enthält die asymmetrische Einheit zwei unabhängige Moleküle des Lösungsmittels THF, wobei allerdings an Hand der Verfeinerung nicht entschieden werden konnte, ob letztere mit ganzer oder nur teilweiser Besetzung vorliegen. Gemeinsames Strukturprinzip beider Moleküle sind zwei durch ein gemeinsames, annähernd tetraedrisch konfiguriertes Ni-Atom als Spirozentrum verknüpfte Ligandmoleküle $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$. Die dadurch ausgebildeten Sechsringe $\text{Ni}[\text{PC}]_2\text{Zr}$ nehmen Sesselkonformation ein. Je einer dieser beiden Sechsringe in jedem Molekül unterscheidet sich von dem des kristallographisch unabhängigen, zweiten Moleküls durch die "umgeklappte" Konformation in der Sesselanordnung (Fig. 1). Damit verhalten sich die beiden unabhängigen Moleküle wie optische Antipoden. (Zwei durch ein gemeinsames tetraedrisches Spiroatom verknüpfte Sechsringe in Sesselkonformation besitzen 2- (C_2 -) Symmetrie). Darüberhinaus liegen geringfügigere Unterschiede in der gegenseitigen Konformation der Zr-ständigen Cp-Liganden vor. Drei der vier zueinander gewinkelt angeordneten Cp-Ring-Paare sind "auf Deckung" befindlich, eines (an Zr(3)) "auf Lücke" orientiert. Weiterhin fallen Unterschiede in entsprechenden Bindungsabständen und -winkeln (Tab. 4), sowohl zwischen beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen als auch zwischen den Sechsringen innerhalb eines Moleküls auf, die deutlich ausserhalb der Standardabweichung liegen. Besonders signifikant sind diese für den Ni(2)/Zr(3) enthaltenden Ring in Molekül 2. Auf eine deutliche Stauchung des Sechsrings entlang der $\text{Zr} \cdots \text{Ni}$ Verbindungslinie weisen sowohl der geringere (nichtbindende) Ni(2) \cdots Zr(3)-Abstand (3.962(1) Å gegenüber 4.319(1)–4.416(1) Å in den anderen Ringen) als auch die Verkürzung der P- CH_2 Abstände im Ring, sowie eine Verkleinerung der Zr- CH_2 -P und CH_2 -P-Ni Winkel und eine Aufweitung der C-Zr-C und P-Ni-P Winkel hin (siehe Tab. 4). Da die sterische Belastung der einzelnen Sechsringe durch die axialen Substituenten (s. unten) für alle Ringe annähernd gleich gross sein sollte, sehen wir die Ursache dafür in Packungseffekten. Wie auch aus Fig. 2 ersichtlich ist, ist die Umgebung von Zr(3) im Kristall im Gegensatz zu der sonst eher lockeren Packung der Moleküle (d_x 1.445 g cm $^{-3}$ *) deutlich dichter gepackt. (Die nächsten

* Die aus der relativ geringen Dichte ableitbare lockere Packung der Moleküle im Kristall dürfte u.a. ihre Ursache in der geringen Symmetrie (idealisiert: 2 (C_2)) sowie der Sperrigkeit der einzelnen Moleküle haben. Eventuell dürfte auch das gemeinsame Vorliegen beider optischer Antipoden von Bedeutung sein, obwohl auch nur jeweils ein optischer Antipode in das Kristallgitter eingebaut werden konnte, wenn sich dadurch Packungsenergie gewinnen liesse.

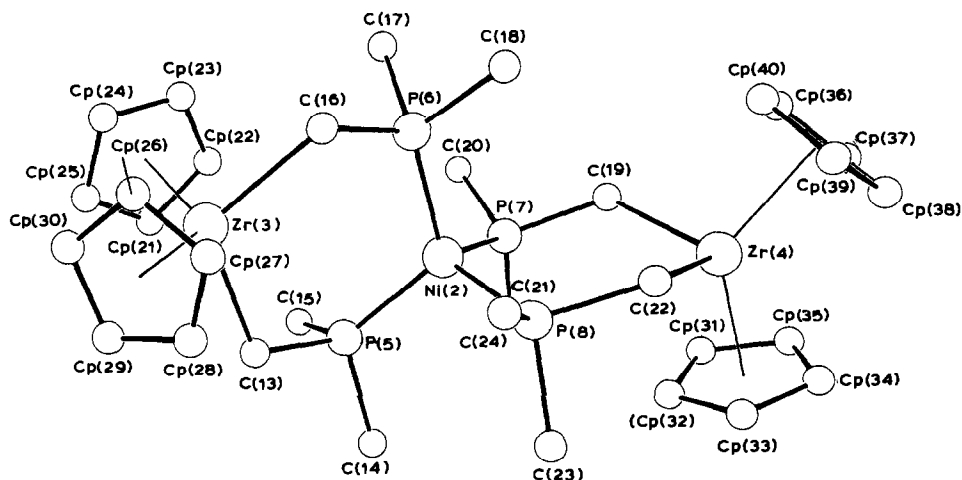
Nachbarn sind die THF-Atome 6–10, sowie die Cp-Ringe eines weiteren symmetrieäquivalenten Zr(3)-Atoms). Im Folgenden wird nicht weiter explicit auf diese Unterschiede eingegangen.

Die bereits erwähnte sterische Belastung der Ni[PC]₂Zr-Sechsringe durch die axialen Methylgruppen an den P-Atomen und den axialständigen Cp-Ring an Zr äussert sich in einer deutlichen Abflachung der sesselförmigen Sechsringe (kürzester Abstand zwischen einem Cp- und einem Methyl-C-Atom: 3.32(1)–3.52(2) Å; Ebenenwinkel PNiP/PCPC: 143.9, 149.2 (Molekül 1), 141.3, 143.7° (Molekül 2);

(Fortsetzung s. S. 206)



Molekül 1



Molekül 2

Fig. 1. Perspektivische Darstellungen (ORTEP) der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]_2\text{Ni}$ (5) zusammen mit den verwendeten Atombezeichnungen.

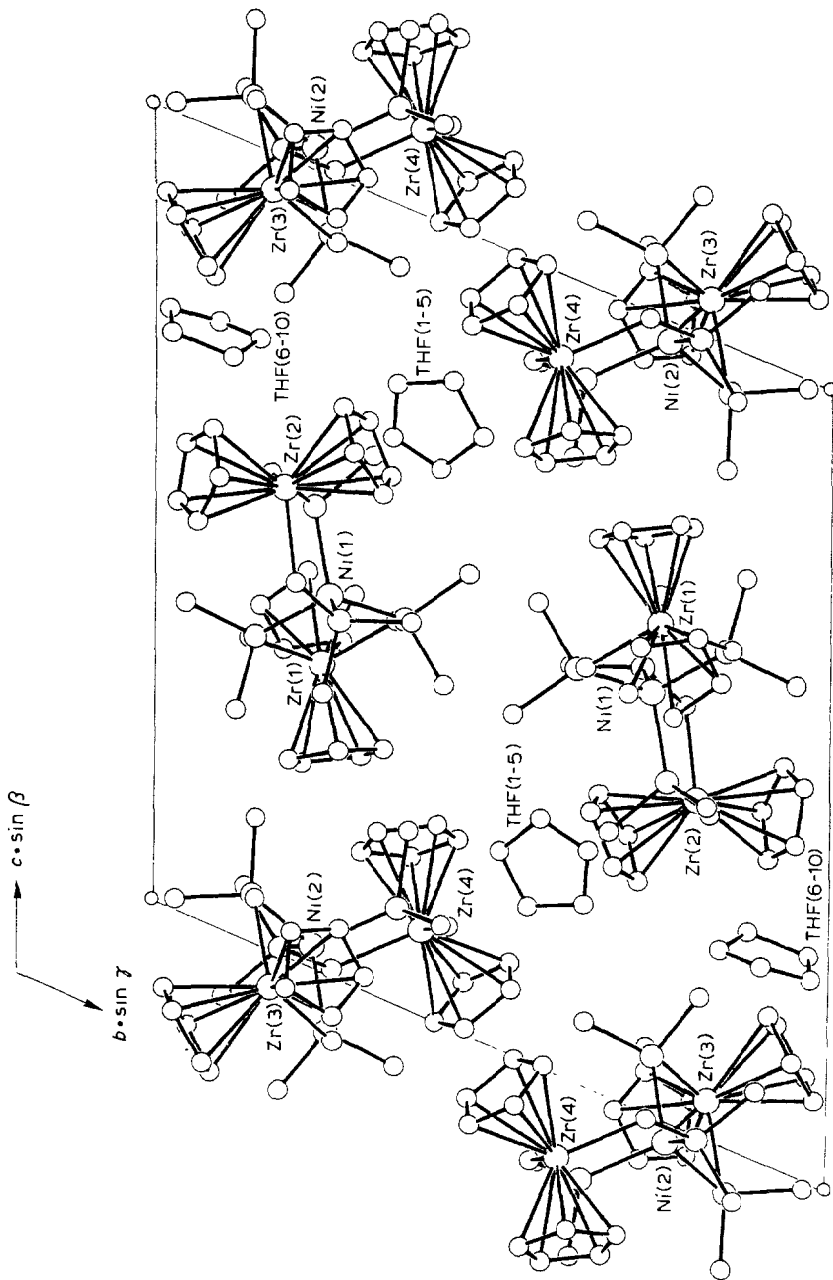


Fig. 2. Projektion des Zellinhalts von **5** entlang der kristallographischen a -Achse.

TABELLE 3

 ATOMKOORDINATEN ($\times 10^4$) DER NICHT-WASSERSTOFFATOME VON $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]_2\text{Ni}$ (5)

Atom	x	y	z
Zr(1)	14218(1)	7506(1)	3843(1)
Zr(2)	7741(1)	8068(1)	5841(1)
Zr(3)	3675(1)	1764(1)	10472(1)
Zr(4)	- 2122(1)	3991(1)	8940(1)
Ni(1)	10956(1)	7387(1)	4729(1)
Ni(2)	895(1)	2382(1)	9728(1)
P(1)	11396(2)	8496(1)	3830(1)
P(2)	12266(2)	6277(1)	4841(1)
P(3)	9553(2)	7245(1)	4477(1)
P(4)	10601(2)	7623(1)	5771(1)
P(5)	2189(2)	1477(1)	9409(1)
P(6)	942(2)	2605(1)	10725(1)
P(7)	- 500(2)	1915(1)	9924(1)
P(8)	711(2)	3635(1)	8797(1)
C(1)	12748(6)	8587(5)	3782(5)
C(2)	11269(7)	8785(7)	2815(5)
C(3)	10589(7)	9530(5)	3880(6)
C(4)	13605(6)	6402(5)	4777(4)
C(5)	12288(7)	5334(5)	5746(5)
C(6)	12438(7)	5695(5)	4232(5)
C(7)	8272(6)	7898(5)	4711(4)
C(8)	9454(8)	7490(7)	3485(5)
C(9)	9328(7)	6180(6)	4838(7)
C(10)	9275(6)	8264(5)	5955(5)
C(11)	11413(8)	8221(7)	5873(6)
C(12)	10814(8)	6757(7)	6706(5)
C(13)	3505(6)	1517(5)	9440(4)
C(14)	2275(7)	1517(6)	8436(5)
C(15)	2254(7)	334(5)	9877(5)
C(16)	2205(6)	2700(5)	10802(5)
C(17)	549(7)	1902(6)	11709(5)
C(18)	56(7)	3613(6)	10784(5)
C(19)	- 1787(6)	2676(5)	9913(4)
C(20)	- 664(7)	1050(5)	10850(5)
C(21)	- 621(7)	1364(5)	9347(5)
C(22)	- 595(6)	4397(5)	8752(5)
C(23)	1075(8)	3787(6)	7774(5)
C(24)	1536(7)	4290(5)	8775(6)
Cp(1)	13590(8)	7253(6)	2850(5)
Cp(2)	13939(9)	7986(6)	2470(5)
Cp(3)	15027(8)	7794(7)	2499(5)
Cp(4)	15371(8)	6921(7)	2900(6)
Cp(5)	14501(8)	6585(6)	3108(5)
Cp(6)	15412(9)	7037(8)	4871(6)
Cp(7)	14728(8)	7712(8)	4925(6)
Cp(8)	14878(8)	8420(6)	4248(7)
Cp(9)	15717(9)	8075(8)	3817(6)
Cp(10)	16011(8)	7211(7)	4237(7)
Cp(11)	8405(8)	6487(5)	6551(5)
Cp(12)	7473(8)	6611(6)	6285(6)
Cp(13)	6647(8)	7046(7)	6644(6)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z
Cp(14)	7066(9)	7199(7)	7160(5)
Cp(15)	8164(8)	6831(6)	7116(5)
Cp(16)	5905(7)	9043(7)	5615(6)
Cp(17)	6231(8)	9144(7)	6183(6)
Cp(18)	7064(8)	9533(6)	5867(6)
Cp(19)	7243(8)	9657(6)	5104(6)
Cp(20)	6524(7)	9361(6)	4954(5)
Cp(21)	3861(7)	181(5)	11054(5)
Cp(22)	2901(7)	534(5)	11395(5)
Cp(23)	3115(7)	873(5)	11858(4)
Cp(24)	4201(7)	754(6)	11788(5)
Cp(25)	4658(6)	319(6)	11296(5)
Cp(26)	4721(9)	2696(7)	10498(6)
Cp(27)	4278(8)	3152(6)	9844(7)
Cp(28)	4663(8)	2776(6)	9366(5)
Cp(29)	5387(7)	2067(6)	9667(6)
Cp(30)	5468(8)	1991(7)	10406(7)
Cp(31)	-2286(7)	3092(5)	8290(5)
Cp(32)	-1324(7)	3327(5)	7957(5)
Cp(33)	-1571(7)	4216(6)	7547(5)
Cp(34)	-2658(9)	4529(6)	7619(5)
Cp(35)	-3120(8)	3833(6)	8082(5)
Cp(36)	-3528(7)	4217(6)	10010(5)
Cp(37)	-4000(7)	4627(6)	9367(6)
Cp(38)	-3615(7)	5306(6)	8869(6)
Cp(39)	-2841(7)	5335(6)	9153(6)
Cp(40)	-2762(7)	4655(7)	9933(6)
THF(10)	6464(14)	1563(12)	2426(11)
THF(1)	6353(13)	3600(11)	2263(10)
THF(2)	6547(11)	4431(9)	1930(8)
THF(3)	6102(11)	4858(9)	2471(8)
THF(4)	5562(12)	4255(10)	3090(9)
THF(5)	5822(12)	3538(10)	2954(9)
THF(6)	7368(11)	1148(9)	2808(8)
THF(7)	7823(10)	257(9)	2820(8)
THF(8)	6875(11)	224(9)	2537(8)
THF(9)	6168(10)	953(8)	2438(7)

Ebenenwinkel PCPC/CZrC: 146.7, 145.0 (Molekül 1), 146.5, 146.0° (Molekül 2)). Es kommt jedoch nicht zu einer Boot- (oder verdrillten Boot-) Konformation wie bei dem Komplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$, bei dem P-ständige Phenylringe vorliegen [15].

Die annähernd tetraedrische Umgebung des Ni-Atoms als Spirozentrum wird durch *endo*- und *exo*-zyklische P-Ni-P Winkel belegt, die nicht nennenswert von der Tetraedernorm abweichen (Ausnahme: P(5)-Ni(2)-P(6)). Der Winkel zwischen den Ebenen P(1)Ni(1)P(2) und P(3)Ni(1)P(4) beträgt 90.9, der entsprechende Winkel im Molekül 2 92.8°.

Die Ni-P Bindungslängen liegen im Erwartungsrahmen für homoleptische Nickel(0)-Komplexe mit Phosphanliganden. Die Zr-Atome sind pseudotetraedrisch konfiguriert. Erwartungsgemäss stehen hier grösseren D-Zr-D Winkeln (D =

TABELLE 4

WICHTIGE ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) VON $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]_2\text{Ni}$ (5)

(Standardabweichungen in Einheiten der letzten, signifikanten Stelle in Klammern. Entsprechende Werte der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle sind gegenübergestellt. D = Mittelpunkt der Cp-Ringe)

Molekül 1		Molekül 2	
Zr(1)–C(1)	2.270(8)	Zr(3)–C(13)	2.314(8)
Zr(1)–C(4)	2.281(8)	Zr(3)–C(16)	2.323(9)
Zr(2)–C(7)	2.277(8)	Zr(4)–C(19)	2.292(9)
Zr(2)–C(10)	2.273(8)	Zr(4)–C(22)	2.295(8)
Ni(1)–P(1)	2.164(3)	Ni(2)–P(5)	2.156(3)
Ni(1)–P(2)	2.168(2)	Ni(2)–P(6)	2.166(3)
Ni(1)–P(3)	2.168(2)	Ni(2)–P(7)	2.186(3)
Ni(1)–P(4)	2.171(3)	Ni(2)–P(8)	2.184(3)
Ni(1) ··· Zr(1)	4.367(1)	Ni(2) ··· Zr(3)	3.962(1)
Ni(1) ··· Zr(2)	4.416(1)	Ni(2) ··· Zr(4)	4.319(1)
P(1)–C(1)	1.853(8)	P(5)–C(13)	1.808(8)
P(2)–C(4)	1.854(8)	P(6)–C(16)	1.805(8)
P(3)–C(7)	1.835(8)	P(7)–C(19)	1.829(9)
P(4)–C(10)	1.842(9)	P(8)–C(22)	1.843(9)
Zr–C(Cp-Ringe, Bereich):		2.50(1)–2.58(1)	
2.49(1)–2.56(1)			
P(1)–Ni(1)–P(2)	109.5(1)	P(5)–Ni(2)–P(6)	119.4(1)
P(3)–Ni(1)–P(4)	109.4(1)	P(7)–Ni(2)–P(8)	110.1(1)
Ni(1)–P(1)–C(1)	117.0(3)	Ni(2)–P(5)–C(13)	116.5(3)
Ni(1)–P(2)–C(4)	117.0(3)	Ni(2)–P(6)–C(16)	114.4(3)
Ni(1)–P(3)–C(7)	117.6(3)	Ni(2)–P(7)–C(19)	116.9(3)
Ni(1)–P(4)–C(10)	117.9(3)	Ni(2)–P(8)–C(22)	118.0(3)
P(1)–C(1)–Zr(1)	123.4(4)	P(5)–C(13)–Zr(3)	114.1(4)
P(2)–C(4)–Zr(1)	123.2(4)	P(6)–C(16)–Zr(3)	115.6(4)
P(3)–C(7)–Zr(2)	125.1(4)	P(7)–C(19)–Zr(4)	121.1(4)
P(4)–C(10)–Zr(2)	124.6(5)	P(8)–C(22)–Zr(4)	121.5(4)
C(1)–Zr(1)–C(4)	99.9(3)	C(13)–Zr(3)–C(16)	113.7(3)
C(7)–Zr(2)–C(10)	96.8(3)	C(19)–Zr(4)–C(22)	102.5(3)
D(1)–Zr(1)–D(2)	129.6	D(5)–Zr(3)–D(6)	128.8
D(3)–Zr(2)–D(4)	129.0	D(7)–Zr(4)–D(8)	128.0
C(2)–P(1)–C(3)	96.8(5)	C(14)–P(5)–C(15)	94.0(5)
C(5)–P(2)–C(6)	94.7(4)	C(17)–P(6)–C(18)	96.2(5)
C(8)–P(3)–C(9)	94.7(6)	C(20)–P(7)–C(21)	95.4(4)
C(11)–P(4)–C(12)	94.7(5)	C(23)–P(8)–C(24)	95.0(5)

Mittelpunkt der Cp-Ringe, Mittelwert: 128.9(4)°) kleinere C–Zr–C Winkel innerhalb der Sechsringe gegenüber, die zu 99.9(3), 96.8(3) (Molekül 1) bzw. 102.5(3), 113.7(3)° (Molekül 2) gefunden werden. Auch die übrigen Bindungsabstände und -winkel weichen nicht wesentlich von den Erwartungswerten ab. Insbesondere sind keine aussergewöhnlich kurzen Zr ··· Ni Abstände festzustellen. Die intramolekularen Zr ··· Ni Abstände sind in Tab. 4 aufgeführt; es treten keine intermolekularen Zr ··· Ni Kontakte < 5.0 Å auf. Desgleichen gibt es keine Abstände < 5.0 Å zwischen einzelnen Metallen und den Kristall-THF-Molekülen. Damit lässt sich die intensive Farbe von **5** nur auf eine charge-transfer-Wechselwirkung zurückführen, deren Natur aber noch nicht geklärt ist [27].

Experimentelles

Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]_2\text{Ni}$ (5)

Schwarze Einkristalle von $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{NiP}_4\text{Zr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ wurden aus THF-Lösungen durch langsames Einengen bei 50°C erhalten ($M_r = 873.92$ für $5 \cdot \text{THF}$). Nach Diffraktometerdaten (Enraf-Nonius CAD4) kristallisiert **5** triklin mit a 13.433(5), b 18.062(3), c 19.505(2) Å, α 64.35(2), β 76.82(1), γ 71.28(2)°, V 4018.12 Å³, d_x 1.445 g cm⁻³ für $Z = 4$, $F(000) = 1808$, T 21°C. Die erfolgreiche Lösung und Verfeinerung der Struktur in $P\bar{1}$ liess die azentrische Alternative als unwahrscheinlich erscheinen. Von geeigneten Einkristallen wurden bei Raumtemperatur unter Verwendung eines Graphitmonochromators und eines Szintillationszählers die integrierten Intensitäten von 20374 Reflexen vermessen (Mo- K_α Strahlung, λ 0.71069 Å, ϑ -2 ϑ scans, ϑ -Bereich: $1.2 < \vartheta < 28.4^\circ$, hkl -Bereich: $0 - \pm 17$, $0 - \pm 24$, $0 - + 25$, wobei die Kristall- und Gerätestabilität periodisch an Hand von 3 Standardreflexen (261, $60\bar{2}$, 117) überprüft wurde. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate der ϑ -Werte von 75 genau zentrierten Reflexen ($7.2 < \vartheta < 22.7^\circ$) diente zur Bestimmung der genauen Zelldaten und ihrer Standardabweichungen. Nach Mittelung doppelt gemessener Reflexe verblieben 20096 Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.039$), von denen 8826 mit $I > 2.0 \sigma(I)$ nach Korrekturen für Untergrund-, Strahlungsschäden-, Lorentz- und Polarisierungseffekte für alle weiteren Rechnungen verwendet wurden. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet ($\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ 11.5 cm⁻¹). Die Strukturlösung erwies sich als äusserst schwierig, wofür vermutlich die später gefundene Pseudo- A -Zentrierung der Zelle durch die beiden Ni-Atome der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle die Ursache bildete. (Reduzierte-Zellen-Berechnungen deuteten auf keine Symmetrie höher als triklin hin). Die Interpretation der Patterson-Synthese wurde dabei durch das überwiegende Auftreten intermolekularer Vektoren erschwert, während direkte Methoden wegen der durch die Pseudozentrierung bedingten ungleichen Verteilung der Strukturfaktoren auf die Paritätsgruppen ebenfalls zu keiner brauchbaren Lösung führten. Eine Lösung wurde schliesslich auf folgende Weise erreicht: Es wurden 6 sukzessive Fourier-Synthesen in $P\bar{1}$ über die halbe Zelle gerechnet, wobei die erste Synthese mit dem höchsten Nicht-Ursprungs-Peak der Patterson-Synthese phasiert wurde, die darauffolgenden zusätzlich mit dem jeweils nächstniedrigeren Peak der vorhergehenden Fourier-Synthese. Die 12 stärksten Peaks einer darauffolgenden Fourier-Synthese über die ganze Zelle in $P\bar{1}$ liessen sich dann zu 6 Paaren mit gemeinsamer Summe der jeweiligen Koordinaten ordnen, woraus die Lage des Inversionszentrums hervorging. Die anschliessende Verschiebung des Ursprungs auf das Symmetriezentrum ergab die richtigen Koordinaten der 6 Metallatome in der asymmetrischen Einheit. Die Vervollständigung der Struktur erfolgte mit den üblichen Fourier-Methoden. Nach anisotroper Verfeinerung der Parameter der Nicht-H-Atome in 3 grossen Blöcken, die zyklisch variiert wurden, konnten die Lagen der Kristall-THF-Atome sowie die von 50 der 104 H-Atome einer Differenz-Synthese entnommen werden. Die restlichen wurden nach idealisierter Geometrie berechnet ($d(\text{C-H})$ 0.95 Å). Die abschliessende Verfeinerung aller Nicht-H-Atome in der Blockkaskade konvergierte bei $R = 0.055$, $R_w = 0.064$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ (THF-Atome isotrop, U_{iso} der H-Atome = 0.08 Å²). Dabei wurden die THF-Atome ausschliesslich als C-Atome behandelt und auf die Berücksichtigung der dazugehörigen H-Atome verzichtet. Ebensowenig konnte auf Grund der Verfeinerungsergebnisse zwischen ganzer oder nur teilweiser Besetzung

der Solvensmoleküle unterschieden werden. Eine abschliessende Differenz-Fourier-Synthese ergab keine Peaks grösser als $0.87 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ mit den Maxima in der Umgebung der THF-Moleküle, bzw. der Metallatome. Tabelle 3 enthält die Lageparameter, wichtige Abstände und Winkel sind in Tab. 4 zusammengefasst. Figur 1 gibt perspektivische Darstellungen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle zusammen mit der verwendeten Atomnummerierung. Figur 2 zeigt die Projektion des Zellinhalts entlang der a -Achse. Weitere Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturverfeinerung, einschliesslich einer Liste der verwendeten Programme sowie der Quellen für die Streufaktoren sind in Lit. 19f enthalten. Listen der beobachteten und berechneten Strukturaktoren, sowie der H-Atom-Koordinaten und der anisotropen thermischen Parameter werden hinterlegt [28].

Präparativer Teil

Die Reaktionen wurden durchweg unter Stickstoffatmosphäre und unter Verwendung absolutierter Lösungsmittel durchgeführt. $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ [5] und $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Fe}$ [23] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Die dargestellten Verbindungen wurden spektroskopisch vermessen: Massenspektrometer Varian 311A; IR-Spektrometer Perkin-Elmer 577 (Nujol-Verreibung zwischen CsI-Fenstern); NMR-Spektrometer Bruker HX 90, JEOL FX-60, JEOL C 60-HL. Die Mikroanalysen wurden von M. Barth und U. Graf durchgeführt.

$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{PMe}_2$ (1)

2.0 g (6.85 mmol) Cp_2ZrCl_2 und 560 (6.83 mmol) $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ werden bei -50°C 2 h in THF gerührt. Man entfernt bei 0°C das Lösungsmittel i. Vak., behandelt den Rückstand bei 0°C mit 70 ml Pentan und filtriert bei dieser Temperatur. Durch langsames Abkühlen wachsen zunächst farblose Nadeln (Cp_2ZrCl_2), die entfernt werden. Weiteres Abkühlen und ggf. Einengen ergibt verschiedene Fraktionen gelber Nadeln, die i. Vak. getrocknet werden und in unterschiedlichem Masse mit Cp_2ZrCl_2 und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ verunreinigt sind. Die Fraktionen mit dem höchsten Anteil an 1 werden nochmals vorsichtig bei tiefer Temperatur aus Pentan umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Die Lagerung erfolgt bei -20°C . Zur Reinheitskontrolle während der fraktionierten Kristallisation wird das IR-Spektrum herangezogen. Ausbeute 340–800 mg (15–35%).

Gef.: C, 46.83; H, 5.35. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ClPZr}$ (231.9) ber.: C, 47.04; H, 5.47%.

$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ (2)

Es wird wie bei der Darstellung von 1 gearbeitet, jedoch mit 1120 mg $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$. Die erhaltenen gelben Kristalle sind nach dem Umkristallisieren aus Pentan analytisch rein, müssen aber wie 1 bei tiefer Temperatur gelagert werden. Ausbeute 2.2 g (87%) Gef.: C, 51.50; H, 6.92. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{P}_2\text{Zr}$ (371.6) ber.: C, 51.72; H, 7.05%.

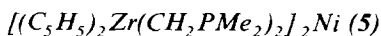
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{PMe}_2)$ (3)

2.0 g (6.85 mmol) Cp_2ZrCl_2 in 50 ml Ether werden bei -78°C mit 6.85 ml 1 N $\text{LiCH}_3/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung versetzt. Man lässt unter Rühren auf -20°C kommen, dann wird wieder auf -78°C gekühlt und 560 mg (6.83 mmol) $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ werden zugesetzt. Man lässt erneut unter Rühren auf -20°C kommen, dann wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 60 ml Pentan aufgenommen. Nach der Filtration wird i. Vak. zur Trockene eingengt. Der gelbe Rückstand

enthält gem. dem ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum Cp_2ZrMe_2 , $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})\text{CH}_2\text{PMe}_2$ und **2**, eine Abtrennung gelang aber nicht.



1.0 g (2.69 mmol) **2** wird in 50 ml Pentan gelöst und auf -30°C gekühlt. Die Stickstoffatmosphäre wird durch CO ersetzt, dann lässt man auf 0°C erwärmen. Nach 2 h wird die rote Lösung filtriert und langsam abgekühlt. Es wachsen rote Kristalle, Ausb. 650 mg (60%). Gef.: C, 50.87; H, 6.50. $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{P}_2\text{OZr}$ (399.6) ber.: C, 51.10; H, 6.56%.



Eine Lösung von 2.0 g (5.38 mmol) **2** in 50 ml Pentan wird mit einer Lösung von 740 mg (2.69 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in 70 ml Pentan langsam bei 0°C unter Rühren vereinigt. Die überstehende Lösung wird vom ausgefallenen Niederschlag abdekantiert und dieser i. Vak getrocknet, Ausb. 2.0 g (93%). Gef.: C, 47.84; H, 6.82; Ni, 7.39. $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{NiP}_4\text{Zr}$ (801.8) ber.: C, 47.94; H, 6.54; Ni, 7.32%.

Zur Kristallzüchtung wird **5** in wenig THF gelöst und die Lösung bei $+50^\circ\text{C}$ langsam auf ein geringes Volumen eingedampft. Die Restlösung wird von den so erhaltenen schwarzen Kristallen abdekantiert, diese werden noch zweimal mit wenig Pentan gewaschen. Gef.: C, 48.30; H, 6.77; Ni, 6.82; $5 \cdot 0.5\text{THF}$ ber.: C, 48.69; H, 6.68; Ni, 7.01%.

Umsetzung von 2 mit $[\text{Me}_3\text{PH}]\text{Cl}$

1.0 g (2.69 mmol) **2** und 300 mg (2.67 mmol) $[\text{Me}_3\text{PH}]\text{Cl}$ werden bei 0°C in 30 ml THF 5 h gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand wie bei **1** aufgearbeitet und analysiert.

Umsetzung von 2 mit $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Fe}$

Man lässt 2.0 g (5.38 mmol) **2** und 970 mg (2.69 mmol) $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Fe}$ in 50 ml Pentan 4 d bei Raumtemperatur stehen. Dann wird die Lösung filtriert. Durch Kühlen kristallisiert der grösste Teil des unumgesetzten **2** aus, das spektroskopisch (IR, NMR) identifiziert wird. Die Restlösung enthält neben wenig **2** die Hauptmenge des unumgesetzten $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Fe}$ (IR, NMR).

Umsetzung von 2 mit $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$

1.0 g (2.69 mmol) **2** und 760 mg (2.70 mmol) $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ werden 6 h bei 0°C in 30 ml THF gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Entsprechend ihrer Löslichkeit lassen sich **5**, Cp_2ZrCl_2 und $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Ni}$ voneinander abtrennen und entsprechend identifizieren. Weitere Produkte sind nicht eindeutig zuzuordnen.

Umsetzung von 5 mit $[\text{Me}_3\text{PH}]\text{Cl}$

1.2 g (1.5 mmol) **5** und 675 mg (6.0 mmol) $[\text{Me}_3\text{PH}]\text{Cl}$ werden 2 h in 40 ml THF bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand wird mit Pentan extrahiert. Die Aufarbeitung und Identifizierung der Produkte als Cp_2ZrCl_2 und $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Ni}$ erfolgt wie bei der vorstehenden Umsetzung.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet. Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Priv.-Doz. Dr. F.R. Kreissl, für die Überlassung von Ni(COD)₂ Herrn Dr. P. Jolly, Mülheim.

Literatur

- 1 Siehe z.B.: C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.*, 239 (1982) 93; C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith und A.C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 827; M.F. Lappert, L.M. Engelhardt, C.L. Raston und A.H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1323.
- 2 Siehe z.B.: P.J. Davidson, M.F. Lappert und R. Pearce, *Chem. Rev.*, 76 (1976) 219; P.J. Davidson, D.H. Harris und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2268; J.D. Cotton, P.J. Davidson und M.F. Lappert, *ibid.*, 2275.
- 3 Siehe z.B.: J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé und J. Jaud, *Phosphorus and Sulfur*, 17 (1983) 221; J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo und J.-G. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 3625.
- 4 R.R. Schrock und G.W. Parshall, *Chem. Rev.*, 76 (1976) 243.
- 5 H.H. Karsch und H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 762.
- 6 H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 823.
- 7 H.H. Karsch und A. Appelt, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1399.
- 8 H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, in Vorbereitung.
- 9 H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 783.
- 10 Th. Kaufmann und R. Jousen, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3930.
- 11 N.E. Shore und H. Hope, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4251.
- 12 P. Hofmann, P. Stauffert und N.E. Shore, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2153.
- 13 Wir haben über diese Ergebnisse in Kurzform bereits vorgetragen bzw. berichtet: (a) International Conference on Organophosphorus Chemistry, Nizza, 5–9 September 1983; siehe hierzu: H.H. Karsch und A. Appelt, *Phosphorus and Sulfur*, 18 (1983) 287; (b) XI. International Conference on Organometallic Chemistry, Callaway Gardens, 10–14 October 1983, Abstracts, p. 197.
- 14 (a) R. Choukroun und D. Gervais, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1300; (b) R. Choukroun, M. Etienne und D. Gervais, XI. International Conference on Organometallic Chemistry, Callaway Gardens, 10–14 October 1983, Abstracts, p. 203.
- 15 N.E. Shore, S.J. Young, M.M. Olmstead und P. Hofmann, *Organometallics*, 2 (1983) 1769.
- 16 L.M. Engelhardt, G.E. Jacobsen, C.L. Raston und A.H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 220.
- 17 G. Fachinetti, G. Fochi und C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1946.
- 18 G. Erker und F. Rosenfeldt, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 605; *J. Organomet. Chem.*, 188 (1980) C1.
- 19 (a) G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich und C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6344; (b) G. Erker, J. Wicher, K. Engel und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3300; (c) Y. Kai, N. Kaneshisa, K. Miki, N. Kasai, K. Mashima, K. Nagasuna H. Yasuda und A. Nakamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 191; (d) G. Erker, K. Engel, C. Krüger und A.-P. Chiang, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3311; (e) G. Erker, K. Engel, C. Krüger und G. Müller, *Organometallics*, 3 (1984) 128; (f) G. Erker, K. Engel, C. Krüger und G. Müller, *Organometallics*, Manuskript eingereicht; (g) G. Erker, C. Krüger und G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck; (h) für die Ausbildung einer reinen Zirconacyclopenten-Struktur beim σ -gebundenen *o*-Xylyliden-Liganden siehe: M.F. Lappert, T.R. Martin, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 476.
- 20 H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 21 H.H. Karsch, A. Appelt und D. Neugebauer, in Vorbereitung.
- 22 H.H. Karsch und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 312.
- 23 (a) H.H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 637; *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2220; H.H. Karsch, *Inorg. Synth.*, 20 (1980) 69; (b) J.W. Rathke und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3272; T.V. Harris, J.W. Rathke und E.L. Muetterties, *ibid.*, 100 (1978) 6966.

- 24 H.H. Karsch und G. Müller, noch unveröffentlicht
- 25 H.-F. Klein und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 885; *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, 9 (1970) 903.
- 26 Dieser Aspekt wurde für **1** und **2** bereits diskutiert [16], allerdings nur anhand der Raumtemperaturspektren, die diesbezüglich nicht schlüssig sind.
- 27 Wegen der hohen Empfindlichkeit der Lösungen von **5** waren Versuche, Elektronenspektren aufzunehmen, bisher nicht erfolgreich.
- 28 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50890, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.