

## Neue Metallacyclen des Titanocen-, Zirconocen- und Hafnocen-Systems mit *P,P'*-koordinierten Chelatliganden

Hartmut Köpf\* und Verena Richtering

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

(Eingegangen den 23. November 1987)

### Abstract

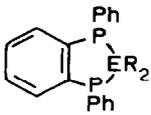
The *P,P'*-dilithium salt of *o*-phenylenebis(phenylphosphane) reacts with equivalent amounts of subgroup IV metallocene dichlorides,  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ;  $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ), to give the new five-membered chelate complexes  $\text{Cp}_2\text{M}(1,2\text{-PPhC}_6\text{H}_4\text{PPh})$  ( $\text{M} = \text{Ti, 1; Zr, 2; Hf, 3}$ ). Compounds 1–3 can be prepared more conveniently by reaction of *o*-phenylenebis(phenylphosphane) with equimolar amounts of the dimethylmetallocenes  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ). The  $^{31}\text{P}$  NMR spectra and the fragmentation of 1–3 in the mass spectra are discussed.

### Zusammenfassung

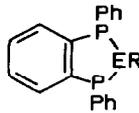
Das *P,P'*-Dilithiumsalz des *o*-Phenylenebis(phenylphosphans) reagiert mit äquivalenten Mengen von Metallocendichloriden der IV. Nebengruppe,  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ;  $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ), zu den neuen fünfgliedrigen Chelatkomplexen  $\text{Cp}_2\text{M}(1,2\text{-PPhC}_6\text{H}_4\text{PPh})$  ( $\text{M} = \text{Ti, 1; Zr, 2; Hf, 3}$ ). Die Verbindungen 1–3 lassen sich besser durch Reaktion des *o*-Phenylenebis(phenylphosphans) mit äquimolaren Mengen der Dimethylmetallocene  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) darstellen. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sowie die Fragmentierung von 1–3 im Massenspektrum werden diskutiert.

---

1,2-Bis(phenylphosphino)benzol [1,2] kann als Synthesebaustein für Cyclisierungsreaktionen vielseitig eingesetzt werden. Dabei ist offensichtlich die Bildung benzokondensierter Fünfringsysteme begünstigt. Issleib et al. [3] haben eine Reihe neuartiger P–E–P-Heterocyclen **A** und **B** durch Kopplung der dimetallierten aromatischen Phosphide mit Dichlorelementorganyle der III. bis V. Hauptgruppe des Periodensystems dargestellt:



(A)



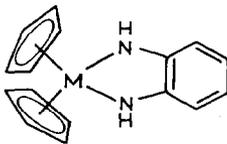
(B)

E = C, Si, Ge, Sn

E = B, Al, N, P, As

R = Me, Et, i-Pr, Ph

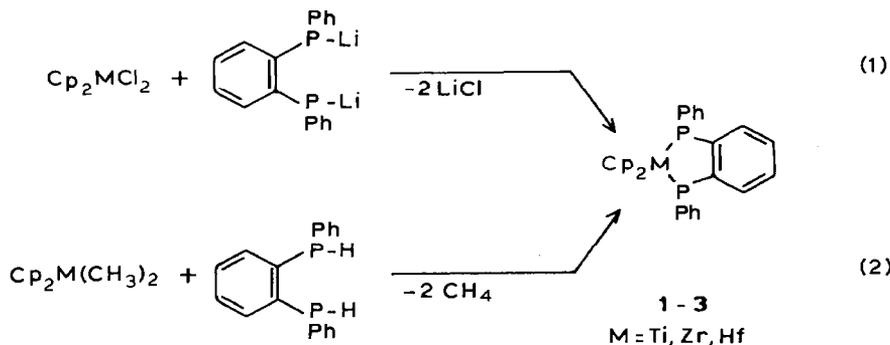
In der vorliegenden Arbeit werden erstmals P-E-P-Heterocyclen des Titanocen-, Zirconocen- und Hafnocen-Systems (E = Ti, Zr, Hf) beschrieben. Fünfring-Metalacyclen dieser Metallocene vom Typ C mit über Elemente der V. Hauptgruppe koordinierten Chelatliganden sind bisher nur vom Stickstoff bekannt, wobei es sich jedoch dabei eher um oligomere Mehrkernkomplexe handelt [4].



(C)

M = Ti, Zr, Hf

Die Synthese der neuen *P,P'*-koordinierten Chelatringe 1-3 erfolgte zunächst durch äquimolare Umsetzung der Metallocendichloride der IV. Nebengruppe mit *P,P'*-Dilithium-*o*-phenylenbis(phenylphosphan) nach Gl. 1. Mit grösserer Reinheit und Ausbeute allerdings gelang uns die Synthese von 1-3 durch  $\text{CH}_4$ -Eliminierung aus den Dimethylmetallocenen  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$  und dem 1,2-Bis(phenylphosphino)benzol nach Gl. 2. Sowohl die nach Gl. 1 als auch die nach Gl. 2 erhaltenen Verbindungen 1-3 wurden infrarot-, massen- und kernresonanzspektroskopisch sowie elementaranalytisch untersucht und ergaben übereinstimmende Werte (exp. Teil).



Die neuen Chelate zeigen bis auf **2** gute Löslichkeit in aromatischen Solvenzien und Tetrahydrofuran (THF), sind in unpolaren Lösungsmitteln jedoch fast unlöslich. In chlorierten Kohlenwasserstoffen tritt nach anfänglicher guter Löslichkeit Zersetzung ein. Die Substanzen sind als Feststoffe einige Zeit luftstabil, zersetzen sich allerdings in Lösung ausserhalb Inertgasatmosphäre rasch unter Gelbfärbung.

## Spektroskopische Daten

### IR-Spektren

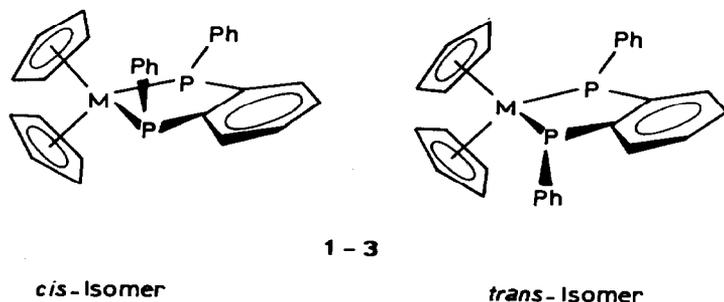
Neben den bekannten Absorptionen der Cp-Liganden findet man auch die dem Chelatliganden zuzuordnenden Absorptionen des einfach substituierten (Ph) sowie die des *o*-disubstituierten ( $C_6H_4$ ) Benzolkerns (vgl. exp. Teil).

### Massenspektren

Die Molekülionen treten beim jeweils höchsten  $m/z$ -Wert mit relativen Signalintensitäten von 10–40% auf. Als Signal höchster Intensität (Basispeak) ist bei allen Verbindungen ein dem Fragmentation  $[(C_6H_4)_2P]^+$  zuzuordnendes Signal zu beobachten. Im experimentellen Teil sind die metallhaltigen Fragmentationen von **1–3** und der Basispeak angegeben. Für alle Signale stimmen die Isotopenmuster mit den berechneten in guter Näherung überein. Fragmentationen mit intaktem Metallocen- oder Chelatgerüst zeigen bei **1** und **3** nur geringe Intensität. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Intensität zwar zu, allerdings infolge Zersetzungsreaktionen auch der Anteil von Fragmenten, die durch Verknüpfung zweier oder mehrerer Chelatliganden [**3**] entstanden sind.

### Kernresonanzspektren

Die  $^{31}P$ -NMR-Verschiebungen der benzokondensierten Chelatfünfringe **1–3** liegen im Erwartungsbereich für tertiären Phosphanphosphor. Die Spektren weisen je zwei scharfe  $^{31}P$ -Signale unterschiedlicher Intensität mit Verschiebungsdifferenzen von 2.99 (**1**), 1.3 (**2**) und 1.2 ppm (**3**) auf. Im Hochtemperaturspektrum (bis  $98^\circ C$ ) ist kein dynamischer Effekt zu beobachten. Durch die gehinderte Phosphorinversion existieren demnach zwei Isomere, von denen jedes im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum einem Signal zuzuordnen ist:



Das *cis/trans*-Verhältnis entspricht nicht 1/1, sondern weicht aufgrund der sterischen Begünstigung des *trans*-Produktes ab (Tab. 1). Das Isomer mit transständigen Phenylgruppen liegt also im Überschuss vor und ist hochfeldverschoben. Im Falle von **1** ist die *trans*-Form gegenüber der *cis*-Form mit 70%

Tabelle 1

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von 1–3

	$\delta(\text{ppm})^a$	<i>cis/trans</i> -Produkt <sup>b</sup> (%)	Lösungsmittel
1	-3.99 (s)	30	$\text{C}_6\text{D}_6$
	-6.87 (s)	70	
2	-40.19 (s)	5	THF/ $\text{C}_6\text{D}_6$
	-41.50 (s)	95	
3	-57.59 (s)	5	$\text{C}_6\text{D}_6$
	-58.80 (s)	95	

<sup>a</sup> Verschiebungen der Resonanzsignale zu tiefem Feld werden mit positivem Vorzeichen bezüglich 85%iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gekennzeichnet. <sup>b</sup> Proz. Verhältnis aus Signalintegration berechnet.

begünstigt, die von 2 und 3 mit 95%. Die Tieffeldverschiebung von 1 im Vergleich zu 2 und 3 basiert auf der stärkeren Akzeptoreigenschaft des weniger elektropositiven  $d^0$ -Systems bei Titan(IV) gegenüber Zirconium(IV) und Hafnium(IV).

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit nachgereinigtem und getrocknetem Argon, gegebenenfalls unter Ausschluss von Licht und unter Verwendung über Na–K-Legierung absolutierter, frisch destillierter, argongesättigter Lösungsmittel, durchgeführt. Die Aufnahme der Kernresonanzspektren (Bruker WP 80) erfolgte mit im Vakuum eingeschmolzenen Proben unter Verwendung über K-Spiegel getrockneter, auf Molekularsieb aufbewahrter, deuterierter Lösungsmittel. Die IR-Spektren (Perkin–Elmer 457) wurden an KBr-Presslingen erhalten. Die Massenspektren wurden nach der EI-Methode (70 eV) auf einem stark modifizierten Varian (MAT 311 A) aufgenommen. Die angegebenen  $m/z$ -Werte beziehen sich auf die Isotope  $^{48}\text{Ti}$ ,  $^{90}\text{Zr}$  und  $^{180}\text{Hf}$ .

Die Darstellung der Metallocendichloride erfolgte nach Literaturvorschrift [5,6], ebenfalls die der Dimethylmetallocene [7–9]. Methyllithium und n-Butyllithium wurden von Aldrich bezogen, ebenso o-Bromchlorbenzol zur Darstellung des 1,2-Bis(phenylphosphino)benzols [1,2].

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1–3

*Methode A nach Gl. 1 (vgl. Tab. 2).* Zur Lösung des o-Phenylbis(phenylphosphans) in THF tropft man bei  $-40^\circ\text{C}$  während 30 min die n-Butyllithiumlösung in Hexan, entfernt das Kältebad und kocht 2 h unter Rückfluss. Die orangefarbene Lösung kühlt man erneut auf  $-40^\circ\text{C}$  und tropft unter kräftigem Rühren das in THF suspendierte Metallocendichlorid zu. Es tritt spontane Reaktion unter Änderung der Farbe ein. Nach 12 h Rühren wird das Reaktionsprodukt vom ausgefallenen LiCl getrennt, das THF abgezogen, das Rohprodukt in Toluol aufgenommen und filtriert. Die Lösung wird mit Pentan bis zur Ausfällung versetzt. Das Produkt wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und über Nacht im Hochvakuum bei  $25^\circ\text{C}$  getrocknet.

*Methode B nach Gl. 2 (vgl. Tab. 3).* Unter Lichtausschluss legt man bei  $0^\circ\text{C}$  das Dimethylmetallocen in Toluol vor, gibt die Ligandsäure zu und kocht 2 h unter

Tabelle 2

Präparative Daten für 1–3 (Methode A)

	5.0 mmol (HPhP) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (g), THF (ml)	10 mmol n-BuLi (c 1.6 mol/l) (ml)	5 mmol Cp <sub>2</sub> MCl <sub>2</sub> (g), THF (ml)	Farbe	Ausbeute (g (%))	Zer- setzung <sup>a</sup> (°C)
1	1.47 50	6.25	1.25 20	grün	1.72 (73)	80
2	1.47 50	6.25	1.45 20	orange	2.02 (79)	90
3	1.47 50	6.25	1.90 20	rot	1.69 (56)	110

<sup>a</sup> Ohne Luftausschluss.

Rückfluss, wobei CH<sub>4</sub> entweicht. Das Lösungsmittel wird abgezogen, die Substanz mit Pentan gewaschen und über Nacht im Hochvakuum bei 25 °C getrocknet.

*Bis(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-o-phenylenbis(phenylphosphan)diato-P,P'-titan(IV) (1).* IR (KBr) ( $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>): 3100 ( $\nu$ -CH, Cp), 3040 ( $\nu$ -CH, Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 1698, 1562 ( $\nu$ -CC, Ph), 1472 ( $\nu$ -PC,  $\gamma$ -CC, Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 1430 ( $\omega$ -CC, Cp), 1255, 1112, 1062, 1010 ( $\delta$ -CH, Cp), 993, 885, 795 ( $\gamma$ -CH, Cp, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 734 ( $\gamma$ -CH, Ph), 687 ( $\gamma$ -CH, Ph), 660 ( $\gamma$ -CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). MS (70 eV, 220 °C):  $m/z$  = 470 (14, M<sup>+</sup>), 405 (2, M<sup>+</sup> - Cp), 355 (5, M<sup>+</sup> - Cp - C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>), 285 (4, M<sup>+</sup> - PPh<sub>2</sub>), 255 (13, CpTiP<sub>2</sub>PhH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 183 (100, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sup>+</sup>), 144 (14, CpTiP<sup>+</sup>).

Gef.: C, 71.10; H, 5.02. Molmasse 470 (MS). C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>P<sub>2</sub>Ti (470.40) ber.: C, 71.49; H, 5.14%.

*Bis(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-o-phenylenbis(phenylphosphan)diato-P,P'-zirconium(IV) (2).* IR (KBr) ( $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>): 3100 ( $\nu$ -CH, Cp), 3050 ( $\nu$ -CH, Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 1635, 1580 ( $\nu$ -CC, Ph), 1477 ( $\nu$ -PC,  $\gamma$ -CC, Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 1434 ( $\omega$ -CC, Cp), 1260, 1127, 1065, 1015 ( $\delta$ -CH, Cp), 990, 900, 800 ( $\gamma$ -CH, Cp, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 735 ( $\gamma$ -CH, Ph), 694 ( $\gamma$ -CH, Ph), 670 ( $\gamma$ -CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). MS (70 eV, 220 °C):  $m/z$  = 512 (38, M<sup>+</sup>), 435 (23, M<sup>+</sup> - Ph), 370 (14, M<sup>+</sup> - Cp - Ph), 297 (40, CpZrP<sub>2</sub>PhH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 186 (15, CpZrP<sup>+</sup>), 183 (100, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sup>+</sup>).

Gef.: C, 65.03; H, 4.64. Molmasse 512 (MS). C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>P<sub>2</sub>Zr (513.72) ber.: C, 65.47; H, 4.71%.

*Bis(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-o-phenylenbis(phenylphosphan)diato-P,P'-hafnium(IV) (3).* IR (KBr) ( $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>): 3100 ( $\nu$ -CH, Cp), 3040 ( $\nu$ -CH, Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 1570 ( $\nu$ -CC, Ph), 1475 ( $\nu$ -PC,  $\gamma$ -CC, Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 1432 ( $\omega$ -CC, Cp), 1257, 1120, 1060, 1015 ( $\delta$ -CH, Cp), 990, 895, 810 ( $\gamma$ -CH, Cp, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 735 ( $\gamma$ -CH, Ph), 690 ( $\gamma$ -CH, Ph), 665 ( $\gamma$ -CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). MS (70 eV, 300 °C):  $m/z$  = 602 (11, M<sup>+</sup>), 537 (2, M<sup>+</sup> - Cp), 525 (2, M<sup>+</sup> - Ph), 387 (13, CpHfP<sub>2</sub>PhH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 372 (15, Cp<sub>2</sub>HfP<sub>2</sub><sup>+</sup>), 276 (6, CpHfP<sup>+</sup>), 183 (100, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sup>+</sup>).

Tabelle 3

Präparative Daten für 1–3 (Methode B)

	2.5 mmol (HPhP) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (g)	2.5 mmol Cp <sub>2</sub> M(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (g), Toluol (ml)	Ausbeute (g (%))
1	0.74	0.52 50	0.92 (78)
2	0.74	0.63 50	1.11 (87)
3	0.74	0.83 50	0.96 (64)

Gef.: C, 55.52; H, 3.91. Molmasse 602 (MS).  $C_{28}H_{24}P_2Hf$  (600.99) ber.: C, 55.96; H, 4.03%.

### Dank

Frau A. Stöckel danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn. M. Dettlaff für die Messung der Kernresonanzspektren und Frau D. Bernhardt für die Erstellung der Elementaranalysen.

### Literatur

- 1 F.G. Mann und M.J. Pragnell, *J. Chem. Soc., C, Org.* (1966) 916.
- 2 F.G. Mann und A.J.H. Mercer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1972) 1631.
- 3 K. Issleib, E. Leissring und M. Riemers, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 519 (1984) 75.
- 4 H. Köpf und T. Klapötke, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1986.
- 5 G. Wilkinson und J.M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4281.
- 6 E. Samuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3548.
- 7 T.S. Piper and G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 8 K. Klaus und H. Bestian, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 654 (1962) 8.
- 9 E. Samuel und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6263.