

Journal of Organometallic Chemistry, 378 (1989) 375–385
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20256

Lithium- und Zirkonocen(IV)-Phosphido-Komplexe des *ortho*-Phenylenbisphosphidoliganden, 1,2-(PH)₂C₆H₄

Evamarie Hey *

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg/Lahn (B.R.D.)
 (Eingegangen den 27. Juni 1989)

Abstract

Treatment of *o*-phenylenebisphosphine, 1,2-(PH₂)₂C₆H₄, with *n*-BuLi in THF affords 1,2-{Li(THF)(PH)}₂C₆H₄ (**1**), which in turn yields 1,2-{Li(tmeda)_{1,5}-(PH)}₂C₆H₄ (**2**) on treatment with tmeda (*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine). **2** loses tmeda in vacuum to give 1,2-{Li(tmeda)(PH)}₂C₆H₄ (**3**). **1** reacts with Cp₂ZrCl₂ to give Cp₂Zr{1,2-(PH)₂C₆H₄} (**4**), which is more readily available by the reaction of Cp₂ZrMe₂ with 1,2-(PH₂)₂C₆H₄ in refluxing toluene. The IR and NMR spectra of **1**, **2** and **4** are discussed.

Zusammenfassung

o-Phenylenbisphosphin, 1,2-(PH₂)₂C₆H₄, setzt sich mit *n*-BuLi in THF zu 1,2-{Li(THF)(PH)}₂C₆H₄ (**1**) um, das mit tmeda (*N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin) 1,2-{Li(tmeda)_{1,5}(PH)}₂C₆H₄ (**2**) bildet. **2** geht unter Verlust von tmeda im Vakuum in 1,2-{Li(tmeda)(PH)}₂C₆H₄ (**3**) über. **1** reagiert mit Cp₂ZrCl₂ zu Cp₂Zr{1,2-(PH)₂C₆H₄} (**4**). **4** ist besser durch die Umsetzung von Cp₂ZrMe₂ mit 1,2-(PH₂)₂C₆H₄ in siedendem Toluol zugänglich. Die IR- und NMR-Spektren von **1**, **2** und **4** werden diskutiert.

o-Phenylenbisphosphin, 1,2-(PH₂)₂C₆H₄, wurde erstmals 1981 beschrieben [1], verbesserte Synthesen wurden in den darauffolgenden Jahren publiziert [2,3]. Das synthetische Potential dieses bifunktionellen Bisphosphins ist recht gross. So können Addukte von Übergangsmetallkomplexen synthetisiert werden [4], und die aciden P-H-Bindungen bieten die Möglichkeit zur Mono- und Disubstitution [1], wodurch auch die mono- und di-Natrium-substituierten Verbindungen zugänglich sind. Die

* Neue Anschrift: Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80 (B.R.D.).

Umsetzungen dieser Substanzen mit Dichlorelementorganyle von Hauptgruppenelementen führen zur Bildung von Heterocyclen [1,4,5]. Die in der Literatur erwähnten Beispiele zeigen bereits die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten, die *o*-Phenylenbisphosphin und dessen Derivate bieten.

Durch den Einsatz des *o*-Phenylenbisphosphidoliganden sollten P–H-funktionelle Zirkonocen-Phosphido-Komplexe zugänglich sein, da durch die chelatisierenden Eigenschaften Nebenreaktionen, wie sie beim Einsatz des Phenylphosphidoliganden beobachtet wurden [6], ausbleiben sollten. Im nachfolgenden werden die Synthese und spektroskopischen Eigenschaften der dilithiierten Phosphide, die sowohl als THF- als auch als tmeda-Addukt (*N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin) in reiner Form isolierbar sind, sowie die des P–H-funktionellen Zirkonocen(IV)-Bis-Phosphido-Komplexes $\text{Cp}_2\text{Zr}\{1,2-(\text{PH})_2\text{C}_6\text{H}_4\}$ (**4**) berichtet. Lithiumreagenzien vom Typ LiPR_2 sind als PR_2 -Übertragungsreagenzien von Bedeutung. Ein als Festkörper vorliegendes Reagenz bekannter Zusammensetzung bietet gegenüber in situ verwendeten Lösungen den Vorteil, dass Umsetzungen mit exakter Stöchiometrie durchgeführt werden können.

Die Synthese der Lithiumphosphide

Das Dilithiumphosphid, $1,2-\{\text{Li}(\text{THF})(\text{PH})\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**1**), kann durch Deprotonierung von *o*-Phenylenbisphosphin mit *n*-BuLi in THF in Form eines gelben, äusserst luftempfindlichen Feststoffes erhalten werden. **1** setzt sich mit einem Überschuss an tmeda zu dem Amin-Addukt $1,2-\{\text{Li}(\text{tmeda})_{1,5}(\text{PH})\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**2**) um, das durch Umkristallisieren aus Toluol als gelber feinkristalliner Festkörper erhalten wird. **1** und **2** sind sehr unangenehm riechende Substanzen, die sich bei Kontakt mit Filterpapier an Luft spontan entzünden.

Die Menge des koordinierten Lösungsmittels kann ¹H-NMR-spektroskopisch durch Integration bestimmt werden. Der unterschiedliche Gehalt an koordiniertem Lösungsmittel (2 THF bzw. 3 tmeda) weist darauf hin, dass in **1** ein höherer Assoziationsgrad, wahrscheinlich über Li–P–Li–P-Brücken, vorliegt als in **2**. **2** geht beim Trocknen im Vakuum in die solvensärmere Verbindung $1,2-\{\text{Li}(\text{tmeda})(\text{PH})\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**3**) über, die eine geringere Löslichkeit in Toluol aufweist als **2**.

Dilithiierten bifunktionellen Systemen wurde bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt, und Röntgenstrukturanalysen sind nur von der monomeren Verbindung $1,2-\{\text{Li}(\text{tmeda})(\text{PPh})\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**I**) [7,8], sowie dem dimeren $\{[\text{Li}(\text{THF})_2]_2(\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh})\}_2$ (**II**) [9] beschrieben. Mit tmeda bildet **II** die in allen gängigen organischen Lösungsmitteln schwerlösliche Verbindung $\{[\text{Li}(\text{tmeda})]_2(\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh})\}_n$ (**III**), die in ihrer Zusammensetzung der hier beschriebenen Verbindung **3** entspricht.

Sowohl die Mono- als auch die Dinatrium- und -lithiumorthophenylenbisphosphide wurden von Issleib et al. in situ hergestellt und für Folgereaktionen eingesetzt. ³¹P- und ¹³C-NMR-Daten der Reaktionslösungen von $1,2-(\text{PH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ mit Natrium in THF werden angegeben, besitzen jedoch nach Aussage der Autoren eher orientierenden Charakter [10].

Spektroskopische Untersuchung

IR-Spektren

Die Infrarot-Spektren von **1** und **2** weisen neben den für den 1,2-disubstituierten Benzolliganden charakteristischen Banden (CH-Deformationsschwingung in der

Ringebene bei 1200–1000 cm^{-1} und nicht-ebene CH-Deformationsschwingung bei ca. 740 cm^{-1}) die Absorptionen der Donormoleküle THF und tmeda auf. Im Bereich von 600–300 cm^{-1} , in dem die Li–P-Schwingungen auftreten sollten, werden mehrere breite strukturierte Banden beobachtet. Eine genaue Zuordnung oder ein Strukturvorschlag aufgrund der beobachteten Absorptionen ist jedoch nicht möglich.

Die P–H-Valenzschwingungen werden im Bereich von 2300 bis 2200 cm^{-1} beobachtet (**1**: 2300s,Sch; 2261m; 2243s,Sch; **2**: 2260s,Sch; 2242st; 2238st, cm^{-1}). Sie sind verglichen mit der $\nu(\text{P-H})$ in primären Phosphinen langwellig verschoben [11].

NMR-Spektren

Die Protonenspektren (Tab. 1) ermöglichen die Ermittlung der Zusammensetzung. Die Resonanzen der koordinierten Donormoleküle THF und tmeda treten in den erwarteten Bereichen auf.

Tabelle 1

Chemische Verschiebungen in den ^1H -, ^{31}P -, ^7Li - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1** und **2**

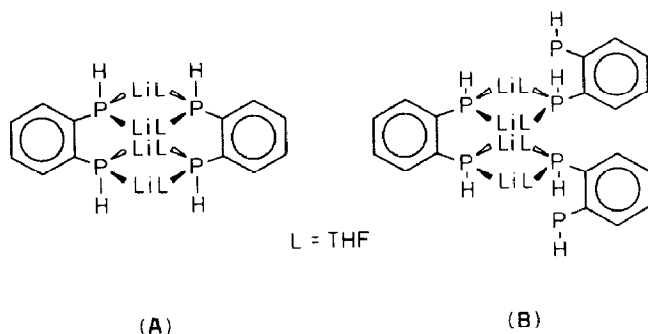
1			2		
δ (ppm)	Int.	Zuordnung	δ (ppm)	Int.	Zuordnung
^1H ^a :					
1.42,m	8H	THF	1.74,s	12H	N-CH ₂ -
3.54,m	8H	THF	1.94,s	36H	N-CH ₃
3.80	2H	d von m, P-H	2.48	2H	P-H
			2.82		
			2.93		
			3.27		
6.6–		C ₆ H ₄	6.63–	2H	C ₆ H ₄
7.4,m			6.66,m		
			7.49–		
			7.46,m		
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ^b :					
			-121.2,s		-127.5,s
$^{31}\text{P}-^1\text{H}$ ^b :					
			-118.9,m		-126.5
			-121.5,m		-127.3
			-123.9,m		-127.5
					-128.4
$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ ^c :					
			1.70,s,br		1.09,s
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ^d :					
		THF	25.73,s		45.99,s
		THF	68.01,s		57.36,s
		C ₆ H ₄ ^e	127.26		119.75
			127.77		129.87
			129.00		

^a In C₇D₈, RT, int. Standard C₆D₅CD₂H ($\delta = 2.09$ ppm). ^b In C₇D₈, RT, ext. Standard: 85% H₃PO₄. ^c In C₇D₈, RT, ext. Standard: 1 M LiBr/H₂O in C₇D₈. ^d In C₇D₈, RT, int. Standard C₆D₅CD₃ ($\delta = 20.4$ ppm). ^e Z.T. von Toluolresonanzen überlagert.

In **1** werden die Protonen der P–H-Gruppen als Dublett von Multipletts bei 3.8 ppm [$^1J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ 206 Hz] beobachtet. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint nur ein Singulett, das im protonengekoppelten Spektrum in mehrere Multipletts aufspaltet. Das recht komplexe Aufspaltungsmuster kann in erster Näherung als Triplet von Multipletts beschrieben werden (Abstände innerhalb des Triplets 205 Hz). Jedoch ist eine detaillierte Analyse des ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrums nicht möglich, da die beobachteten Multipletts stark verbreiterte Banden aufweisen. Tieftemperatur- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^7Li -NMR-spektroskopische Untersuchungen führen nur zu einer Linienverbreiterung der bei Raumtemperatur beobachteten Singulets, ^{31}P - ^7Li -Kopplung wird nicht beobachtet. In I–III tritt in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei Raumtemperatur ebenfalls nur je ein Singulett auf, das bei 193K in zwei Singulets (II) bzw. drei Singulets (III) übergeht. Im Gegensatz zu **1** und **2** wird im ^7Li -NMR-Spektrum bei tiefer Temperatur auch ^7Li - ^{31}P -Kopplung für I und II beobachtet [$^1J(^7\text{Li}-^{31}\text{P})$ 37–47 Hz] [9].

Lösungen von Lithiumphosphiden in stark polaren Lösungsmitteln zeigen häufig einen in der NMR-Zeitskala raschen Austausch, während Lösungen in Diethylether oder Aminen bei tiefer Temperatur auf eine Assoziation der Moleküle hinweisen [10,12,13]. NMR-spektroskopische Untersuchungen an 1,2-Phenylbis(alkyl)phosphinen und deren Anionen zeigen einen vergleichbaren Effekt [10]. Da diese Verbindungen zwei chirale Phosphoratome besitzen, sollten die beiden diastereomeren Formen NMR-spektroskopisch nachweisbar sein. Für die 1,2-Phenylbis(alkyl)phosphine treten im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale auf, während die Lithium-substituierten Bis(alkyl)-Phosphidokomplexe auch bei tiefer Temperatur nur ein Singulett zeigen. Dies lässt auf einen in der NMR-Zeitskala rasch ablaufenden Austausch über P–Li–P-Brücken schliessen, der für Phenylbis(alkyl)phosphine nicht möglich ist.

Auch das komplexe Aufspaltungsmuster, das im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum von **1** auftritt, lässt darauf schliessen, dass ein rascher Austausch über dimere (A) oder polymere (B) Einheiten vorliegt:



Issleib et al. schlossen auf das Vorliegen einer dimeren Einheit (vergleichbar A) für die alkylsubstituierten Lithiumphosphide 1,2-(LiPMe) $_2$ C $_6$ H $_4$ und 1,2-(LiPiPr) $_2$ -C $_6$ H $_4$ aus Messungen der ^{13}C -Spin-Gitter-Relaxationszeit [10]. Für einen höheren Assoziationsgrad in **1** sprechen die geringe Löslichkeit der Verbindung in allen gängigen organischen Lösungsmitteln (ausser THF), sowie das Vorliegen von nur einem THF-Molekül pro Lithiumatom.

Für **2** treten im ^1H -NMR-Spektrum vier Signale für die Protonen der Phosphidogruppe auf, die im phosphorentkoppelten Spektrum in ein Singulett übergehen (Tab. 1). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint ein Singulett, das im protonengekoppelten Spektrum in vier Linien aufspaltet. Das P_2H_2 -System in **2** bildet ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem, für das jeweils zehn Linien im Protonen- und Phosphor-NMR-Spektrum auftreten sollten. Da ein stark vereinfachtes Spektrum, in dem nur acht Linien auftreten, beobachtet wird, ist anzunehmen, dass hier ein scheinbares A_2X_2 -System vorliegt [14]. Für ein scheinbares A_2X_2 -System sollten insgesamt 12 Linien beobachtet werden, von denen jedoch vier nur eine geringe Intensität besitzen. Da die Bestimmung der Kopplungskonstanten und der Frequenzen der betrachteten Kerne von der Beobachtung aller 12 Linien abhängt, kann für **2** nur die Summe der Kopplungskonstanten $J(^{31}\text{P}(1)-^1\text{H}(1)) + J(^{31}\text{P}(1)-^1\text{H}(2))$ ($\Sigma = 229$ Hz) bestimmt werden [14].

Der Zirkonocen(IV)-Phosphido-Komplex $\text{Cp}_2\text{Zr}\{1,2-(\text{PH})_2\text{C}_6\text{H}_4\}$ (**4**)

$\text{Cp}_2\text{Zr}\{1,2-(\text{PH})_2\text{C}_6\text{H}_4\}$ (**4**) ist durch die Umsetzung von **1** mit Cp_2ZrCl_2 in THF (Reaktion 1) bei Raumtemperatur zugänglich. Eine bessere Synthese bietet die Umsetzung von Dimethylzirkonocen mit *o*-Phenylenbisphosphin in siedendem Toluol (Reaktion 2), da hierbei nur Methan eliminiert wird. **4** ist ein gelber, feinkristalliner Feststoff, der sich bei erhöhter Temperatur zersetzt (Zers.pkt. ca. 190°C). Das braune Zersetzungsprodukt schmilzt nicht unterhalb von 260°C . Die Verbindung löst sich relativ gut in THF, jedoch ist die Löslichkeit in Toluol gering und in Pentan sehr schlecht. Die geringe Löslichkeit erschwert es, das nach Reaktion 1 gebildete Produkt von mitentstehendem LiCl zu trennen, während die nach Reaktion 2 erhaltene Verbindung in analysenreiner Form anfällt. **4** ist über mehrere Tage an Luft unzersetzt haltbar.

Spektroskopische Untersuchung von **4**

IR-Spektrum

Neben den Schwingungen der Cyclopentadienylliganden [15] und des 1,2-substituierten Benzolrings, für den die für 1,2-Substitution charakteristische Bande bei 750 cm^{-1} mit mittlerer Intensität auftritt, werden für die P-H-Gruppe drei Absorptionen im Bereich von 2320 bis 2240 cm^{-1} beobachtet. Von diesen besitzt eine nur geringe Intensität. Die zugehörige P-H-Deformationsschwingung kann der bei 930 cm^{-1} auftretenden Schwingung zugeordnet werden. Sie wird in $\text{OsCl}(\text{CO})_2(\text{PH-Ph})(\text{PPh}_3)_2$ bei 906 cm^{-1} mit geringer Intensität beobachtet [16]. Die P-H-Valenzschwingung wird in diesem Komplex einer Bande mittlerer Intensität bei 2264 cm^{-1} zugewiesen. Das Auftreten mehrerer Absorptionen im P-H-Bereich in **4** lässt auf das Vorliegen eines Diastereomerengemisches schliessen. So werden für die beiden Isomeren von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NO})(\text{P}^i\text{HPh})(\text{PPh}_3)$ zwei P-H-Valenzschwingungen bei 2281 bzw. 2255 cm^{-1} beobachtet [17].

Die Zr-P-Valenzschwingung in **4** kann einer Bande geringer Intensität bei 368 cm^{-1} zugeordnet werden. Diese Zuordnung erscheint im Vergleich mit den Angaben für andere Zirkonocen(IV)-Phosphido-Komplexe plausibel. So wird für die Zr-P-Valenzschwingung in $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PPh}_2)_2$ ein Wert von 356 cm^{-1} genannt [18], und

Tabelle 2

Chemische Verschiebung im ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum von **4**

δ (ppm)	Int.	Zuordnung
$^1\text{H}^a$:		
3.79,d	P-H, $^1J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ ca. 180 Hz	
5.86,s	5H	Cp
6.06,s	5H	Cp
6.5–7.8,m		C_6H_4
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^b$:		
–29.3,s		
–77.5,s		
$^{31}\text{P}-^1\text{H}$:		
–29.3,d ^c		
–77.5,d ^d		

^a In THF-*d*₈, RT, int. Standard THF ($\delta = 3.58$ ppm). ^b In THF-*d*₈, RT, Standard ext. 85% H_3PO_4 . ^c $^1J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 174 Hz. ^d Dublett mit Feinstruktur, $^1J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 259 Hz.

in dem phosphidoverbrückten Zweikernkomplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-PR}_2)_2\text{Rh}(\eta\text{-Indenyl})$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) wird diese Absorption bei 338 bzw. 325 cm^{-1} beobachtet [19].

NMR-Spektren

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **4** (Tab. 2) treten zwei Signale im Verhältnis 1/1 auf, die im protonengekoppelten Spektrum in zwei Dubletts aufspalten (Fig. 1), so dass auf das Vorliegen beider für **4** möglichen Diastereomeren geschlossen werden kann (Fig. 2).

Da in der *racemischen* Form das Proton einer Phosphidogruppe auf derselben Seite des ZrP_2C_2 -Ringes liegt wie das freie Elektronenpaar der zweiten Phosphidogruppe, kann eine Wechselwirkung der Protonen mit den Elektronenpaaren auftreten. Diese sollte zu einem Spektrum zweiter Ordnung sowie zu einer Schwächung der Zr–P-Bindung führen, was sich in einer Hochfeldverschiebung der Phosphorresonanz bemerkbar macht. Da das hochfeldverschobene Signal bei –77.5 ppm eine Feinstruktur im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum aufweist, kann diese Resonanz der *racemischen* Form zugeordnet werden, entsprechend wird das Dublett bei –29.3 ppm durch die *meso*-Form hervorgerufen. Für $\text{Cp}_2\text{Zr}\{1,2\text{-}(\text{PPh})_2\text{C}_6\text{H}_4\}$ werden im ^{31}P -NMR-Spektrum ebenfalls zwei Singuletts für die beiden diastereomeren Formen beobachtet. Auch hier tritt die der *meso*-Form zuzuordnende Resonanz bei tieferem Feld auf als die der *racemischen* Form [20].

Im ^1H -NMR-Spektrum von **4** tritt ein Dublett ($\delta = 3.79$ ppm, $^1J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ ca. 180 Hz) für die Protonen der P–H-Gruppe der *meso*-Form auf. Die Resonanz der P–H-Gruppe der *racemischen* Form wird durch das Lösungsmittel (THF-*d*₈) überdeckt. Für die nicht-äquivalenten Cyclopentadienylringe werden zwei breite Singuletts beobachtet (Fig. 3a).

Wie aus Fig. 2 hervorgeht, sind die Cp-Liganden der *meso*-Form nicht-äquivalent, unabhängig davon, ob für den ZrP_2C_2 -Ring eine planare oder gewinkelte (butterfly) Anordnung angenommen wird. Für die *racemischen* Form sollte bei einer planaren Anordnung die Wechselwirkung der Cp-Liganden mit den Elektronenpaaren der P-Atome ähnlich gross sein, während eine gewinkelte Anordnung zu

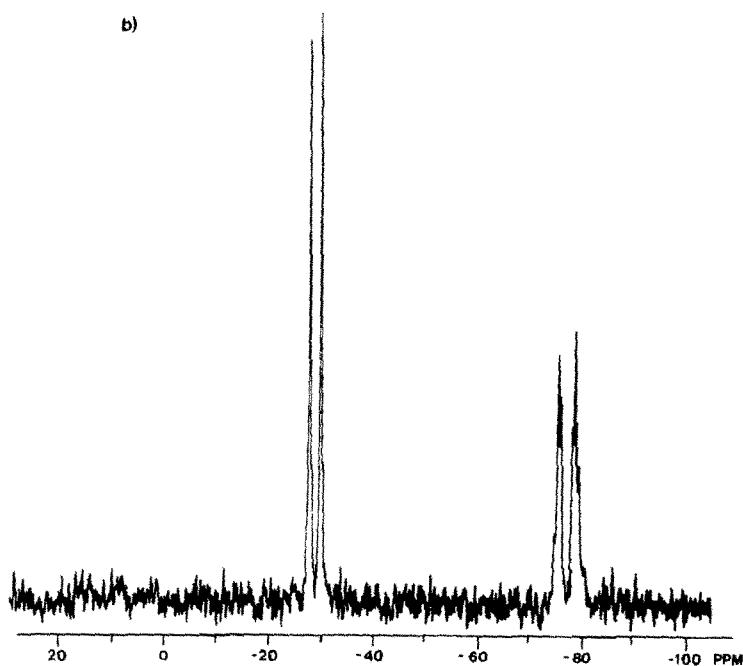
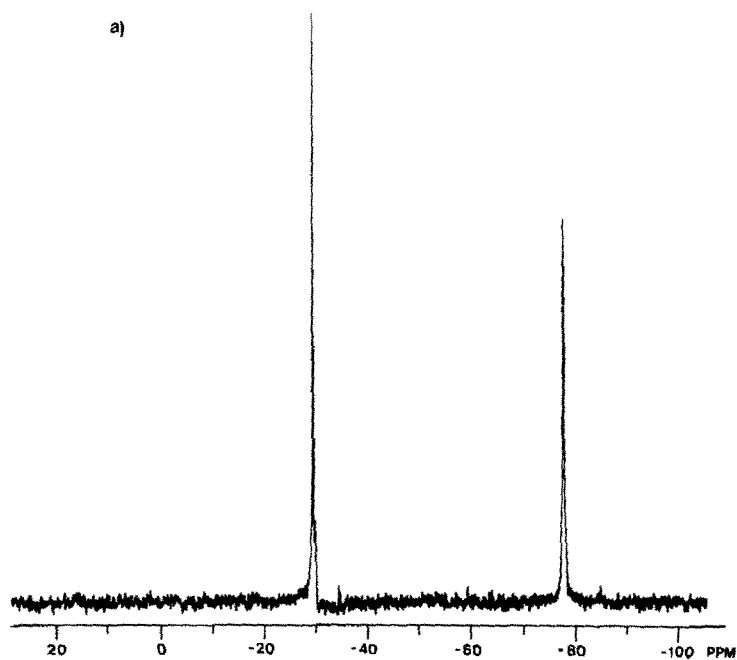


Fig. 1. ^{31}P -NMR-Spektrum von **4**: (a) protonenentkoppelt; (b) protonengekoppelt.

unterschiedlicher Wechselwirkung Anlass gibt. Figur 3b,c zeigen die phosphorentkoppelten ^1H -NMR-Spektren von **4** im Cp-Bereich. In Fig. 3b wurde als Entkoppelungsfrequenz die dem bei -29.3 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum auftretenden Signal zugehörige Frequenz gewählt, in Fig. 3c die des bei -77.5 ppm auftretenden

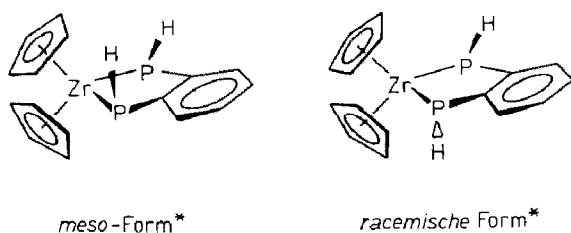


Fig. 2. Diastereomere Formen der Verbindung 4, nur jeweils eine enantiomere Form ist gezeigt.

Dubletts. Fig. 3b und c sind nahezu identisch; es treten nun vier Signale anstelle der zuvor beobachteten zwei breiten Singulett auf. Diese können Resonanzen der Cp-Liganden der *meso*- und der *racemischen* Form zugeordnet werden. Jedoch ist eine absolute Zuordnung nicht möglich.

Für die Komplexe $\text{Cp}_2\text{M}(\overline{\text{PPhPPhPPh}})$ (IV, $\text{M} = \text{Zr, Hf}$), die sowohl im Festkörper [6,21] als auch in Lösung [22] nur in der *meso*-Form auftreten, werden aufgrund gleicher Überlegungen im ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale für die Cp-Liganden beobachtet. Hier ist jedoch eine genaue Zuordnung der nicht-äquivalenten Cyclopentadienylringe zu den beobachteten Resonanzen möglich. Wie aus Fig. 4 hervorgeht, sind grössere Kopplungskonstanten $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ für Cp(2) zu erwarten, da dieser Ring in einer günstigeren Position zur Wechselwirkung mit den Elektronenpaaren der Phosphoratome steht als Cp(1). So tritt im ^1H -NMR-Spektrum von IV ein Triplett für Cp(2) auf, während für Cp(1) ein breites Singulett resultiert [22].

Ähnliche Verhältnisse können für die *meso*-Form von 4 angenommen werden, während für die *racemische* Form die Wechselwirkung beider Cp-Ringe mit den Elektronenpaaren der P-Atome ähnlich sein sollte. Wie jedoch aus Fig. 3a–c ersichtlich ist, ermöglichen auch die phosphorentkoppelten ^1H -NMR-Spektren keine absolute Zuordnung der Signale. Da jedoch beide Singulett ähnlich auf die Entkopplung zu beiden ^{31}P -Resonanzen reagieren, erscheint die Annahme begründet, dass sich jedes Signal sowohl aus einer Resonanz der *meso*- als auch der *racemischen* Form zusammensetzt.

Wie wir an anderer Stelle zeigen [23], ist es durch den Einsatz geeigneter substituierter sekundärer Phosphidoliganden möglich, auch P–H-funktionelle Zirkonocen-(IV)-Monophosphido-Komplexe zu synthetisieren. Das synthetische Potential dieser Verbindungen, insbesondere die Reaktivität der P–H-Bindung, ist Gegenstand geplanter Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Handhabungen wurden unter Reinstargon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet [24] und unter Argon destilliert. Die NMR-Spektren wurden mit Geräten der Firma Bruker (CXP 200) und Varian (XL 200 und 300) aufgenommen. Die Infrarot-Spektren wurden als Nujol-Verreibungen zwischen CsI-Platten im Bereich von $200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ mit einem Perkin–Elmer-Gerät 577 registriert. Die Schmelzpunktsbestimmung wurde an unter Argon in Kapillaren eingeschmolzenen Substanzen durchgeführt, die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Cp_2ZrMe_2 [25] und *o*-Phenylenbisphosphin [2] wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.

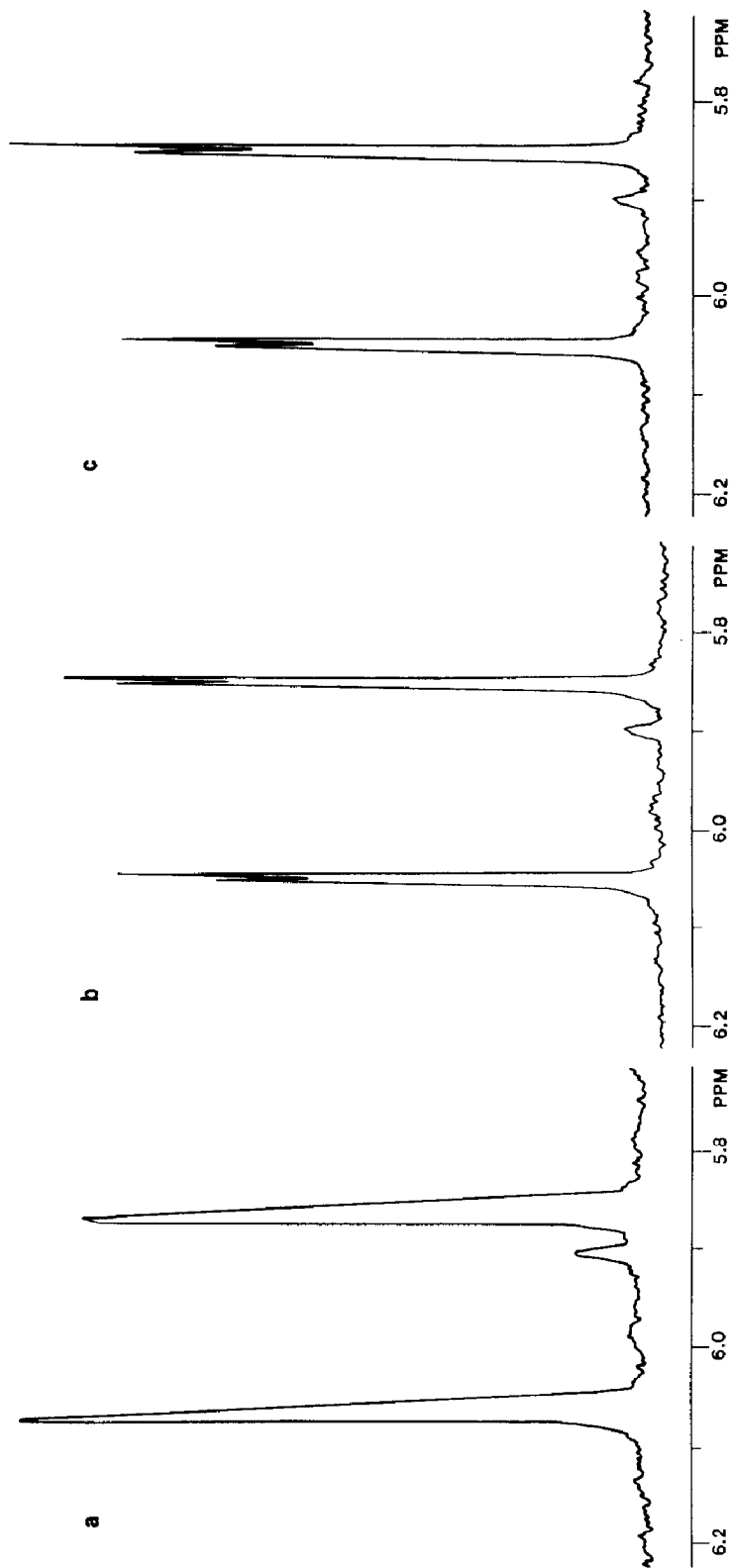


Fig. 3. Protonenspektrum (Cyclopentadienylbereich) von 4: (a) mit ^{31}P -Kopplung; (b) ^{31}P -entkoppelt (Entkopplungsfrequenz = Signal bei -30 ppm in ^{31}P -NMR); (c) ^{31}P -entkoppelt (Entkopplungsfrequenz = Signal bei -77 ppm in ^{31}P -NMR).

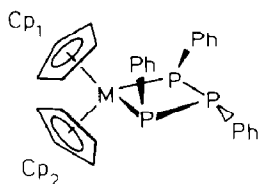


Fig. 4.

1,2- $\{Li(THF)(PH)\}_2C_6H_4$ (**1**)

Zu einer Lösung von 1,2-(PH_2) $_2C_6H_4$ (2 ml, 2.39 g, 16.82 mmol) in 30 ml THF werden 15 ml (2.25 g, 35.12 mmol) einer 15%igen n-BuLi-Lösung in Hexan bei Raumtemperatur unter Rühren langsam zugetropft. Die Reaktion ist exotherm, es wird Gasentwicklung beobachtet, und die Lösung färbt sich orange. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel i.V. abgezogen und der Rückstand mit ca. 15 ml Toluol versetzt. Zugabe von 5 ml Hexan und Abkühlen auf $-30^\circ C$ liefert **1** in Form eines gelben Pulvers. Ausb.: 4.45 g (88% d. Th.). Smp.: ca. $150^\circ C$ Zersetzung, das Zersetzungsprodukt schmilzt nicht unterhalb von $280^\circ C$. Gef.: C, 56.18; H, 7.22. $C_{14}H_{22}Li_2O_2P_2$ (298.16 g) ber.: C, 56.40; H, 7.44%.

1,2- $\{Li(tmeda)_n(PH)\}_2C_6H_4$ [$n = 1.5$ (**2**), 1 (**3**)]

1 (0.90 g, 3.02 mmol) wird mit 5 ml tmeda versetzt und die resultierende Suspension 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird überschüssiges tmeda i.V. abgezogen. Der gelbe Rückstand wird in 10 ml Toluol gelöst, die klare orangefarbene Lösung filtriert und das Filtrat auf $-30^\circ C$ abgekühlt. Hierbei fällt **2** als mikrokristalliner Feststoff an. Ausb.: 1.08 g (71% d. Th.). Smp.: $148-151^\circ C$.

Durch Umkristallisieren aus Pentan/Toluol und Trocknen im Hochvakuum bildet sich 1,2- $\{Li(tmeda)(PH)\}_2C_6H_4$ (**3**), dessen Zusammensetzung sowohl 1H -NMR-spektroskopisch als auch analytisch abgesichert wurde. Gef.: C, 55.43; H, 9.65; N, 14.23. $C_{18}H_{38}N_4Li_2P_2$ (386.36 g) ber.: C, 55.96; H, 9.91; N, 14.50%.

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-o-phenylenbisphosphin-1,2-diyllirkonium(IV), $Cp_2Zr\{1,2-(PH)_2C_6H_4\}$ (**4**)

(a) Aus **1**. Zu einer Lösung von **1** (0.24 g, 0.80 mmol) in 20 ml THF werden bei Raumtemperatur unter Rühren 0.24 g (0.82 mmol) Cp_2ZrCl_2 gegeben. Die Lösung färbt sich tiefrot, dann orange. Es wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, dann wird das Lösungsmittel i.V. abgezogen. Der orangefarbene, feste Rückstand wird mit 10 ml Toluol versetzt und die orangefarbene Lösung filtriert. Abkühlen des Filtrates auf $-30^\circ C$ liefert **4** als feinkristallines gelbes Pulver. Die Verbindung ist an Luft über mehrere Tage stabil. Ausb.: 0.20 g (69% d. Th.).

(b) Aus 1,2-(PH_2) $_2C_6H_4$. 1,2-(PH_2) $_2C_6H_4$ (0.5 ml, 0.59 g, 4.15 mmol) wird mit einer Injektionsspritze langsam zu einer gerührten Lösung von Cp_2ZrMe_2 (1.04 g, 4.14 mmol) in 20 ml Toluol gegeben. Es wird keine Reaktion beobachtet. Das Reaktionsgemisch wird für 2–3 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Lösung orange färbt und ein Teil des Produktes als gelbes Pulver ausfällt. Ausb.: 1.22 g (81% d. Th.). Smp.: ca. $190^\circ C$ Zersetzung. Gef.: C, 53.16; H, 4.52; P, 17.22. $C_{16}H_{16}P_2Zr$ (361.47 g) ber.: C, 53.17; H, 4.46; P, 17.14%. IR-Spektrum: 3120ss, 3098ss, 3070ss, 3040s [$\nu_s(CH)$, Cp, C_6H_4]; 2315s–m, 2278ss, 2245m–st [$\nu(PH)$];

1562s–m, 1542ss (C_6H_4); 1462m, 1440s, 1434st [$\nu_s(CC)$, Cp]; 1420s; 1360s [$\nu_{as}(CC)$, Cp]; 1260ss, br; 1240s; 1157ss; 1100ss; 1015m–st (C_6H_4); 1010m–st [$\delta_{as}(CH)$, Cp]; 921s [$\delta(PH)$]; 890s–m; 862s–m, 841m–st [$\gamma_{as}(CH)$, Cp]; 828m, Sch; 818sst [$\delta_s(CH)$, Cp]; 810sst; 795sst; 748m–st (C_6H_4); 742m, Sch; 730m; 708ss; 535ss, br; 490ss; 450s; 435s; 338s [$\nu(ZrP)$]; 268s; 249ss cm^{-1} .

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die finanzielle Unterstützung gedankt. Teile dieser Arbeiten wurden an der Research School of Chemistry, Australian National University in Canberra durchgeführt, der für eine Visiting Fellowship gedankt sei.

Literatur

- 1 K. Issleib, E. Leissring und H. Meyer, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 4475.
- 2 E.P. Kyba, S.-T. Liu und R.L. Harris, *Organometallics*, 2 (1983) 1877.
- 3 H.-J. Würz, E. Quien und H.P. Latscha, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1706.
- 4 K. Issleib, E. Leissring und H. Schmidt, *Phosphorus Sulfur*, 18 (1983) 15.
- 5 K. Issleib, E. Leissring und M. Riemer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 519 (1984) 75.
- 6 E. Hey, S.G. Bott und J.L. Atwood, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 561.
- 7 P. Brooks, D.C. Craig, M.J. Gallagher, A.D. Rae und A. Sarroff, *J. Organomet. Chem.*, 323 (1987) C1.
- 8 D.M. Anderson, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und I. Moss, *Inorg. Chim. Acta*, 141 (1988) 157.
- 9 D.M. Anderson, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, W.-P. Leung und J.A. Zora, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) C13.
- 10 A. Zschunke, M. Riemer, E. Leissring und K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 525 (1985) 35.
- 11 E.F. Mooney (Hrsg.), *Annual Reports on NMR-Spectroscopy*, Vol. 5B, Academic Press, London, New York, 1973.
- 12 A. Zschunke, M. Riemer, H. Schmidt und K. Issleib, *Phosphorus Sulfur*, 17 (1983) 237.
- 13 I.J. Colquhoun, H.C.E. McFarlane und W. McFarlane, *Phosphorus Sulfur*, 18 (1983) 61.
- 14 R.J. Abraham, *The Analysis of High Resolution NMR Spectra*, Elsevier, Amsterdam 1971, Kapitel 4 und 6.
- 15 H.P. Fritz, *Adv. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 239.
- 16 D.S. Bohle und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) C4.
- 17 W.E. Buhro und J.A. Gladysz, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 3507.
- 18 S.R. Wade, M.G.H. Wallbridge und G.R. Willey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2555.
- 19 R.T. Baker und T.H. Tulip, *Organometallics*, 5 (1986) 839.
- 20 H. Köpf und V. Richtering, *J. Organomet. Chem.*, 346 (1988) 355.
- 21 E. Hey, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 1271.
- 22 H. Köpf und R. Voigtländer, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2731.
- 23 E. Hey und U. Müller, *Z. Naturforsch.*, Manuskript eingereicht.
- 24 D.D. Perrin, W.L.F. Armarego und D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, New York, 1980.
- 25 P.C. Wailes, H. Weigold und A.P. Bell, *J. Organomet. Chem.*, 35 (1972) 155.