

JOM 23674

Synthese und Kristallstruktur von $\text{Cp}^0_2\text{Zr}\{\overline{\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)}\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}$ ($\text{Cp}^0 = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$). Erste röntgenstrukturanalytische Untersuchung eines Zirkonocen–Diphosphen-Komplexes *

Stefan Kurz und Evamarie Hey-Hawkins

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstrasse, W-7500 Karlsruhe (Germany)

(Eingegangen den 25. Februar 1993)

Abstract

The reaction of $\text{Cp}^0_2\text{ZrCl}_2$ ($\text{Cp}^0 = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) with one or two equivalents of $\text{LiPH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ in THF yields $\text{Cp}^0_2\text{Zr}\{\overline{\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)}\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}$ (**1**) as dark green crystals. An X-ray structure investigation shows the side-on coordination of a *trans*-(2,4,6-Me₃C₆H₂)P=P(2,4,6-Me₃C₆H₂) ligand, which is unstable when not coordinated to a metal centre. Compound **1** exhibits two identical Zr–P bond lengths (Zr–P 2.650(3) Å) in the solid state. The P–P bond length of 2.188(3) Å is closer to values observed for P–P single bonds than to those observed for P–P double bonds.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von $\text{Cp}^0_2\text{ZrCl}_2$ ($\text{Cp}^0 = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) mit einem oder zwei Äquivalenten an $\text{LiPH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ in THF liefert $\text{Cp}^0_2\text{Zr}\{\overline{\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)}\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}$ (**1**) in Form von dunkelgrünen Kristallen. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß in **1** formal ein im unkoordinierten Zustand instabiler *trans*-(2,4,6-Me₃C₆H₂)P=P(2,4,6-Me₃C₆H₂)-Ligand side-on an das Zirkoniumatom koordiniert ist. Die Zr–P-Bindungslängen sind identisch (Zr–P 2.650(3) Å). Die P–P-Bindungslänge entspricht mit 2.188(3) Å eher einer P–P-Einfachbindung als einer P–P-Doppelbindung.

1. Einleitung

Bei Umsetzungen von substituierten Zirkonocendichloriden $\text{Cp}^R_2\text{ZrCl}_2$ ($\text{Cp}^R = \text{C}_5\text{H}_5$ (= Cp), $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ (= Cp^0)) mit Lithiumphosphiden LiPHR' ($\text{R}' = \text{Cy}$, Ph, 2,4,6-Me₃C₆H₂, 2,4,6-^tBu₃C₆H₂) sind die gebildeten Produkte vom sterischen Anspruch der Substituenten Cp^R und R' abhängig. So liefert die Kombination von Cp mit Ph oder Cy (klein/klein) die metallacyclischen Verbindungen $\text{Cp}_2\text{Zr}(\overline{\text{PR}'\text{-PR}'\text{-PR}'})$ ($\text{R}' = \text{Ph}$ [1], Cy [2]). Terminale P–H-funktionelle Zirkonocen–Phosphido-Komplexe $\text{Cp}^R_2\text{Zr}(\overline{\text{PHR}'})$ (**X**) ($\text{Cp}^R = \text{Cp}$; $\text{R}' = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, 2,4,6-^tBu₃C₆H₂; **X** = PHR' , Cl) werden bei der Kombination klein/groß (Cp/2,4,6-Me₃C₆H₂, 2,4,6-^tBu₃C₆H₂) erhalten [3]. Setzt man hingegen $\text{Cp}^0_2\text{ZrCl}_2$ mit dem sterisch anspruchsvollen

$\text{LiPH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ um, so erhält man den Zirkonocen–Diphosphen-Komplex $\text{Cp}^0_2\text{Zr}\{\overline{\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)}\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}$ (**1**) als Hauptprodukt.

Übergangsmetall–Diphosphen-Komplexe, die einen side-on koordinierten Diphosphen-Liganden aufweisen, der im unkoordinierten Zustand nicht stabil ist, wurden bisher überwiegend von elektronenreichen Übergangsmetallen beschrieben (Ni [4,5], Pd [4,6] und Pt [4,6b,7]). Im Bereich der elektronenarmen Übergangsmetalle ist $\text{Cp}_2\text{Mo}(\overline{\text{PHPH}})$ [8] der einzige bisher röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Diphosphen-Komplex, während $\text{Cp}^R_2\text{Zr}(\overline{\text{PR}'\text{PR}'})$ [$\text{R} = \text{Ph}$, ^tBu, $\text{Cp}^R = 1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3$] [9] und $\text{Cp}_2\text{Ta}(\overline{\text{PPhPPh}})\text{H}$ [10] spektroskopisch charakterisiert wurden.

2. Synthese und spektroskopische Untersuchungen

Der Diphosphen-Komplex **1** ist durch die Umsetzung von $\text{Cp}^0_2\text{ZrCl}_2$ [11] mit einem oder zwei Äquiva-

Correspondence to: Dr. E. Hey-Hawkins.

* Professor Michael F. Lappert zum 65. Geburtstag gewidmet.

lenten an $\text{LiPH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ [12] in THF erhältlich. Stehenlassen einer konzentrierten Lösung von **1** in Toluol/Heptan bei Raumtemperatur liefert dunkelgrüne Kristalle. Im UV-Vis-Spektrum tritt entsprechend der Farbe des Komplexes eine Absorption bei 748 nm auf.

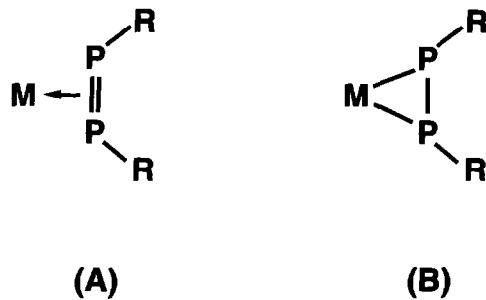
Diphosphen-Komplexe von Übergangsmetallen, in denen die $\text{P}=\pi$ -Bindung an der Koordination an das Übergangsmetall beteiligt ist, weisen eine ausgeprägte Hochfeldverschiebung der ^{31}P -Resonanz verglichen mit unkoordinierten Diphosphenen auf [4,13]. Während freie Diphosphene Resonanzen zwischen 380 und 600 ppm zeigen [4,13], werden in Diphosphen-Komplexen chemische Verschiebungen von -120 bis -22 ppm (für silylierte Diphosphen-Liganden) [4,5a–5c,5g,7a,13], -28 bis $+69$ ppm (für alkylierte Diphosphen-Liganden) [4,5b,5c,7a,13] und -23 bis $+35$ ppm (für arylsubstituierte Diphosphen-Liganden) [4,5b,5c,13] beobachtet. Der Molybdän-Komplex $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{P}(\text{H})\text{Ph})$ zeigt mit 203 ppm die geringste Hochfeldverschiebung [14]. Verglichen mit dem P_2H_2 -substituierten Nickelkomplex $(\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2)_2\text{Ni}(\text{P}(\text{H})\text{Ph})$ (-120 ppm, nur bei tiefen Temperaturen stabil) [5g] ist in der Molybdänverbindung die Resonanz um etwa 320 ppm zu tiefem Feld verschoben. In **1** tritt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei 138.7 ppm auf, tieffeldverschoben hierzu ist die Resonanz für $\text{Cp}''_2\text{Zr}(\text{PRPR})$ ($\text{R} = \text{Ph}$: 228.9 ppm, $\text{R} = \text{tBu}$: 270.6 ppm [9]). Hingegen werden für $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{P}(\text{H})\text{Ph})\text{H}$ zwei Dubletts bei -146 und -164 ppm [10] beobachtet.

3. Röntgenstrukturanalyse

Die Molekülstruktur von **1** zeigt eine verzerrt tetraedrische Umgebung für das Zr-Atom ($\text{Zr}-\text{Zr}-\text{Zr}'$ 139.20° , $\text{P}-\text{Zr}-\text{P}'$ $48.78(4)^\circ$, $\text{Zr} =$ geometrischer Mittelpunkt eines Cp^0 -Liganden). Der $\text{Zr}-\text{Zr}-\text{Zr}'$ -Bindungswinkel ist aufgrund des sterischen Anspruchs der Liganden verglichen mit $\text{Cp}^0_2\text{ZrCl}_2$ ($\text{Zr}1-\text{Zr}-\text{Zr}1$ $136.8(1)^\circ$) [15] etwas aufgeweitet. Das Zr-Atom liegt auf einer kristallographischen zweizähligen Drehachse (Lage 00z (4a), Zr in $z = 0$ fixiert, Bezeichnung der symmetrieäquivalenten Atome mit ') (Abb. 1). An das Zr-Atom ist der Diphosphen-Ligand $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{-P}=\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ koordiniert, der im unkoordinierten Zustand nicht stabil ist. Wie in anderen Komplexen [4–8] führt auch hier die Wechselwirkung der π -Elektronen der $\text{P}=\text{P}$ -Bindung mit freien Akzeptororbitalen am Metall zu einer kinetischen Stabilisierung des Diphosphens. Tabelle 1 gibt einen Vergleich ausgewählter Bindungsabstände und -winkel von **1** mit denen literaturbekannter Übergangsmetall-Diphosphen-Komplexe. In Tabelle 2 sind Bindungsabstände und -winkel von **1** angegeben.

Der Diphosphen-Ligand in **1** weist die *trans*-Konfiguration auf, die auch in unkoordinierten Diphosphenen [4,16] (einzige Ausnahme [17]) und Diphosphen-Komplexen [4–8] beobachtet wird.

Diphosphene sind isolobal zu Olefinen [18], so daß in Analogie zur Koordinationsweise von Olefinen an Übergangsmetalle [19] zwei Grenzstrukturen für die Koordination eines Diphosphens an ein Übergangsmetall formuliert werden können:



Die $\text{M}-\text{P}$ - und $\text{P}-\text{P}$ -Bindungslängen sowie die $\text{P}-\text{P}-\text{R}$ -Bindungswinkel in Diphosphen-Komplexen sollten eine Zuordnung zu einer der beiden Grenzstrukturen erlauben, da durch eine synergistische Donor-Akzeptor-Bindung (B) eine verlängerte $\text{P}-\text{P}$ -Bindung resultieren sollte.

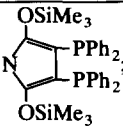
Der dreigliedrige Metallacyclus ZrP_2 weist einen kleinen $\text{P}-\text{Zr}-\text{P}'$ -Bindungswinkel [$48.78(4)^\circ$] neben zwei aufgeweiteten $\text{Zr}-\text{P}-\text{P}$ -Bindungswinkeln [$65.61(5)^\circ$] auf. Der Unterschied in den Bindungswinkeln des Dreirings ist in **1** ausgeprägter als in Diphosphen-Komplexen von elektronenreichen Übergangsmetallen (s. Tabelle 1), jedoch werden vergleichbare Werte in $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{P}(\text{H})\text{Ph})$ beobachtet [8]. Das Zirconocenfragment Cp^0_2Zr ist als 14-Elektronenfragment isolobal mit einer CH_2 -Gruppe [18]. Entsprechende Diphosphacyclopropane $\text{C}(\text{H})_2(\text{PR}-\text{PR})$ (Diphosphirane) sind durch die Umsetzung von Diphosphenen mit Diazomethan oder Diazoalkanen (R_2CN_2) zugänglich [20].

Die $\text{Zr}-\text{P}$ -Bindungslänge ($2.650(3)$ Å) liegt in dem Bereich, der für Zirconocen-Bisphosphido-Komplexe ($\text{Cp}''_2\text{Zr}(\text{P}(\text{SiMe}_3)_2)_2$: $\text{Zr}-\text{P}$ $2.634(2)$, $2.600(2)$ Å ($\text{Cp}'' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$) [21]; $\text{Cp}''_2\text{Zr}(\text{PH}(2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2))_2$ ($\text{Zr}-\text{P}$ $2.681(5)$, $2.682(5)$ Å [3b]) und zweikernige Komplexe wie $\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Mo}$, $\text{Zr}-\text{P}$ $2.631(1)$, $2.630(1)$ Å [22a], $2.618(3)$, $2.631(3)$ Å [22b], $\text{M} = \text{W}$, $\text{Zr}-\text{P}$ $2.619(3)$, $2.631(3)$ Å [23]) beobachtet wird und weist somit auf das Vorliegen von $\text{Zr}-\text{P}-\sigma$ -Bindungen hin.

Die $\text{P}-\text{P}$ -Bindung in **1** ist mit $2.188(3)$ Å um bis zu 0.07 Å länger als die $\text{P}-\text{P}$ -Bindungslängen in elektronenreichen Übergangsmetall-Diphosphen-Komplexen (s. Tabelle 1). Während eine Bindungsordnung zwi-

TABELLE 1. Vergleich ausgewählter Bindungsabstände [Å] und -winkel [Grad] in **1** mit Übergangsmetall-Diphosphen-Komplexen

Verbindung	P-M-P (Grad)	M-P-P (Grad)	P-P-C (Grad)	P-P (Å)	R-P-P-R ^a (Grad)	Lit.
(Ph ₃ P) ₂ Pt(P(C ₆ F ₅)P(C ₆ F ₅))	54.8(2)	61.5(2) 63.6(2)	104.1(6) 102.0(6)	2.156(7)	- ^e	[7b]
Cp ₂ Mo(PHPPH) ^b	49.91(7)	64.7(2) 65.4(2)	-	2.146(3)	- ^e	[8]
(Et ₃ P) ₂ Ni(P(SiMe ₃)P(SiMe ₃))	57.13(5)	61.95(7) 60.93(6)	96.96(8) 97.87(8)	2.149(2)	147.7(2)	[5f]
L ¹ Pd(PPhPPh) ^c	53.3(1)	63.4(1)	101.9(3)	2.121(4)	163	[6a,6b]
L ² Ni(PPhPPh) ^d	56.7(1)	61.8(1) 61.6(1)	100.7(1) 101.3(1)	2.140(1)	175.7	[5c,5d]
1	48.78(4)	65.61(5)	112.7(1)	2.188(3)	135.1	Diese Arbeit

^a R = erstes Atom des P-Liganden; ^b P-H nicht lokalisiert; ^c L¹ = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂; ^d L² = Me-N ; ^e keine Angaben.

schen eins und zwei für letztere angenommen wird, weist der in **1** beobachtete P-P-Abstand eher auf das Vorliegen einer Einfachbindung hin (vgl. P-P in (PPh)₅ 2.217(6) Å [24]; P=P in Diphosphenen 2.001(3)–2.034(2) Å [4a,4b,16]).

Der P'-P-C1-Bindungswinkel von 112.7(1)° ist größer als die entsprechenden Bindungswinkel P-P-C in freien Diphosphenen (98°–109°) [4a,4b,16,25,26,27*]

und Diphosphen-Komplexen der elektronenreichen Übergangsmetalle (96°–104°, s. Tabelle 1).

In freien Diphosphenen sind die Atome des C-P-P-C-Fragments koplanar [4a,4b,16,25], während in Übergangsmetall-Diphosphen-Komplexen erhebliche Abweichungen beobachtet werden (175.7°–147.7°, s. Tabelle 1, stärkste Abweichung für **1**).

Aufgrund der strukturellen Daten nehmen wir an,

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in **1**

Zr-P	2.650(3)	Zr-C7	2.548(5)	Zr-C8	2.526(5)
Zr-C9	2.566(5)	Zr-C10	2.615(5)	Zr-C11	2.591(5)
P-C1	1.855(5)	P-P'	2.188(3)	C1-C2	1.404(6)
C1-C6	1.427(7)	C2-C3	1.395(6)	C2-C21	1.528(7)
C3-C4	1.393(8)	C4-C5	1.370(7)	C4-C41	1.510(7)
C5-C6	1.399(7)	C6-C61	1.497(8)	C7-C8	1.440(6)
C7-C11	1.426(7)	C7-C71	1.521(7)	C8-C9	1.436(8)
C8-C81	1.491(7)	C9-C10	1.425(6)	C9-C91	1.505(7)
C10-C11	1.395(7)	C10-C101	1.514(7)	C11-C111	1.513(6)
C71-C72	1.545(7)	Zr-Ze	2.266		
P-Zr-P'	48.78(4)	Ze-Zr-Ze'	139.20		
Zr-P-P'	65.61(5)	C1-P-P'	112.7(1)		
P-C1-C2	116.3(3)	P-C1-C6	125.7(3)		
C2-C1-C6	117.3(4)	C1-C2-C3	121.4(4)		
C1-C2-C21	122.0(4)	C3-C2-C21	116.6(4)		
C2-C3-C4	121.7(4)	C3-C4-C5	116.6(4)		
C3-C4-C41	121.5(4)	C5-C4-C41	122.0(5)		
C4-C5-C6	124.5(5)	C1-C6-C5	118.5(4)		
C1-C6-C61	124.1(4)	C5-C6-C61	117.3(5)		
C8-C7-C11	107.8(4)	C8-C7-C71	126.2(4)		
C11-C7-C71	124.1(4)	C7-C8-C9	106.7(4)		
C7-C8-C81	127.1(5)	C9-C8-C81	125.0(4)		
C8-C9-C10	108.1(4)	C8-C9-C91	123.2(4)		
C10-C9-C91	127.0(5)	C9-C10-C11	108.6(4)		
C9-C10-C101	122.9(4)	C11-C10-C101	127.6(4)		
C7-C11-C10	108.8(4)	C7-C11-C111	125.3(5)		
C10-C11-C111	124.7(4)	C7-C71-C72	109.9(4)		
Zr-P'-P	65.61(5)				

Ze = geometrischer Mittelpunkt C7-C11.

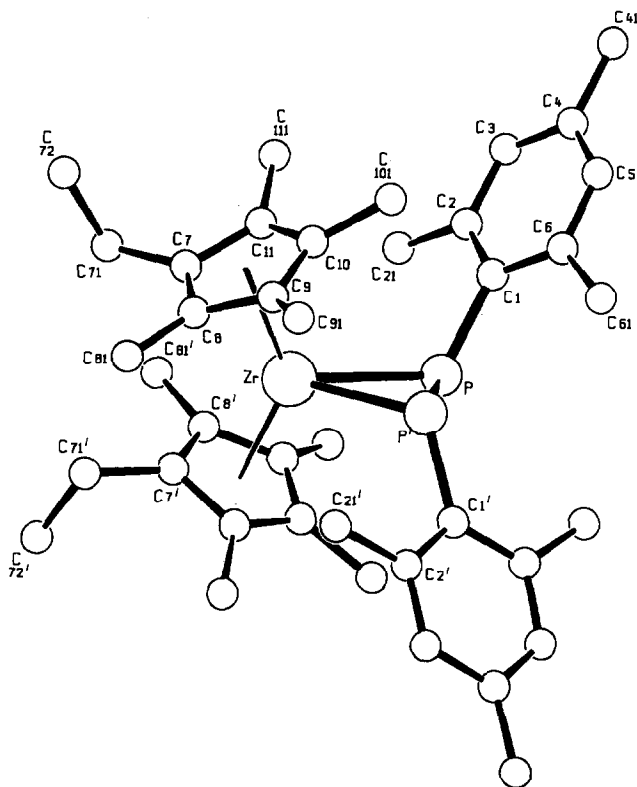


Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{Cp}^0_2\text{Zr}(\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2))_2$ (**1**) (SCHAKAL-Plot, ohne H-Atome).

daß in **1** die Koordinationsweise des Diphosphen-Liganden besser durch die Grenzformel **B** widergegeben wird, so daß man **1** auch als Koordination eines $\text{P}_2\text{R}_2^{2-}$ -Liganden (1,2-dimesityldiphosphan-1,2-diyl-Ligand) an ein $\text{Cp}^0_2\text{Zr}^{2+}$ -Fragment beschreiben kann. Diese Beschreibung der Bindungsverhältnisse erscheint plausibel, da kein Diphosphen-Komplex bei der Reaktion von Cp_2ZrCl_2 mit $\text{P}_2(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$ in Gegenwart von Mg-Spänen erhalten wird [28] und **1** mit Phenylacetylen unter Eliminierung des Diphosphans $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{H}_2\text{P}_2$ reagiert [28].

4. Experimenteller Teil

Alle Handhabungen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet [29] und unter Stickstoff destilliert. Die NMR-Spektren wurden mit dem Gerät AC 250 der Firma Bruker aufgenommen (Standard $^1\text{H-NMR}$: internes C_6D_6 ; $^{31}\text{P-NMR}$: externe 85%ige H_3PO_4). Die Infrarot-Spektren wurden als Nujol-Verreibungen zwischen CsI-Platten im Bereich von $200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ mit einem Perkin-Elmer-Gerät Modell 883 registriert. Die Schmelzpunktbestimmung wurde an einer unter gereinigtem und getrockneten Stickstoff in einer Kapil-

lare eingeschmolzenen Probe durchgeführt, der Schmelzpunkt ist unkorrigiert. $\text{Cp}^0_2\text{ZrCl}_2$ [11] und $\text{LiPH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ [12] wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.

4.1. $\text{Cp}^0_2\text{Zr}\{\overline{\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)}\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}$ (**1**)

(a) 1:1-Reaktion: Zu einer Lösung von $\text{Cp}^0_2\text{ZrCl}_2$ (1.75 g, 3.80 mmol) in 80 ml THF wird bei -70°C eine Lösung von $\text{LiPH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ (0.58 g, 3.80 mmol) in 50 ml THF gegeben. Man läßt auf Raumt. erwärmen und rührt noch über Nacht. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch intensiv rot. Dann wird das Lösungsmittel i.V. abgezogen und der Rückstand in ca. 70 ml Toluol aufgenommen. LiCl wird abfiltriert, die Mutterlauge konzentriert und 25 ml Heptan zugegeben. Stehenlassen bei Raumtemperatur liefert **1** in Form von tiefgrünen Kristallen. Ausb.: 0.21 g (8,8% d. Th. bez. $\text{LiPH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$). Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung treten Signale für **1** (138.7, s), $\text{Cp}^0_2\text{Zr}(\text{Cl})(\text{PH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2))$ (19.9, d, $^1J(^{31}\text{P}\text{--}^1\text{H})$ 243 Hz) und $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{H})\text{P}\text{--}\text{P}(\text{H})(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ (beide Isomere, -110 und -117 ppm, Multipletts) auf.

(b) 1:2-Reaktion: Gleiche Durchführung wie bei (a). Ansatz: 1.18 g (2.56 mmol) $\text{Cp}^0_2\text{ZrCl}_2$ in 80 ml THF, 0.78 g (5.13 mmol) $\text{LiPH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ in ca. 60 ml THF. Ausb. an **1** (grünes Pulver): 0.83 g (26%). Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung treten Signale für **1** (138.7, s), $\text{Cp}^0_2\text{Zr}(\text{Cl})(\text{PH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2))$ (19.9, d, $^1J(^{31}\text{P}\text{--}^1\text{H})$ 243 Hz), $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{H})\text{P}\text{--}\text{P}(\text{H})(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ (beide Isomere, -110 und -117 ppm, Multipletts) und $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{PH}_2$ (-155 ppm, t) auf.

1: Schmp.: 83°C . IR-Spektrum: 1730s, 1714s, 1632s, 1600st, 1552m, 1312s, 1287m, 1238m, 1184st, 1165st, br, 1086sst, 1022sst, 979sst, 880m, 845st, 771m, 709m, 690m, br, 643m-st, 625m-st, 611m, 548st, 521st, 452st, 365st, 295m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250 MHz, δ/ppm , 25°C): 0.98t (6H, CH_2CH_3 , $J(^1\text{H}\text{--}^1\text{H})$ 7.5 Hz), 1.30s (6H, *p*- CH_3 in $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$), 1.85m (24H, $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$), 2.25q (4H, CH_2CH_3 , $J(^1\text{H}\text{--}^1\text{H})$ 7.5 Hz), 2.28s und 3.35s (je 6H, *o*- CH_3 in $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$), 6.74s und 6.94s (je 2H, $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 101 MHz, δ/ppm): 138.7, s. UV-Vis (Toluol): $\lambda = 748\text{ nm}$ ($\epsilon = 121\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$).

4.2. Kristallstrukturanalyse [30]

Datensammlung: bei -60°C auf einem STOE-STADI IV-Diffraktometer mit Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (λ 0.71069 Å); 2125 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F \geq 3\sigma(F_o)$, Meßbereich: $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, Wyckoff- ω -Scan.

Kristalldaten: $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{P}_2\text{Zr}$; 690.06 [amu], orthorhombisch, *Aba2* (Nr. 41), $a = 13.846(9)$, $b =$

20.043(14), $c = 13.149(14) \text{ \AA}$, $V = 3654.9 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{per}} = 1.298 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.54 \text{ cm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur. Die beobachteten Auslöschungen lassen auf die Raumgruppen $C2cb$ (Nr. 41) oder $Cmca$ (Nr. 64) schließen. Mit direkten Methoden konnte das Vorliegen der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $C2cb$ gezeigt werden. Die Daten wurden entsprechend in die Standardaufstellung $Aba2$ transformiert. Das Zr-Atom liegt auf der speziellen Lage $00z$ und wurde in $z = 0$ fixiert.

Strukturlösung: Direkte Methoden [31], Verfeinerung mit SHELX-76 [32], 198 Parameter, Zr-, P-, und C-Atome anisotrop, H-Atome isotrop auf idealisierten Positionen, Gewichtung $1/(\sigma^2(F_o))$, $R = 0.034$, $R_w = 0.031$.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und Herrn Prof. Dr. D. Fenske, Universität Karlsruhe, für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. H. Goesmann, Universität Karlsruhe, danken wir für die Messung der Beugungsintensitäten.

Literatur und Bemerkungen

- 1 E. Hey, S.G. Bott und J.L. Atwood, *Chem. Ber.*, **121** (1988) 561.
- 2 F. Fromm, G. Baum und E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **615** (1992) 35.
- 3 (a) ($R' = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) E. Hey und U. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 1538; (b) ($R' = 2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) E. Hey-Hawkins und S. Kurz, *J. Organomet. Chem.*, Zur Publikation eingereicht.
- 4 Übersichtsartikel: (a) A.H. Cowley und N.C. Norman, *Prog. Inorg. Chem.*, **34** (1986) 1; (b) A.H. Cowley, *Polyhedron*, **3** (1984) 389; (c) A.-M. Caminade, J.-P. Majoral und R. Mathieu, *Chem. Rev.*, **91** (1991) 575 und dort zit. Lit.
- 5 Ni-Diphosphen-Komplexe: (a) H. Schäfer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **34** (1979) 1358; (b) H. Schäfer und D. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **546** (1987) 55; (c) H. Schäfer, D. Binder, B. Deppisch und G. Mattern, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **546** (1987) 79; (d) H. Schäfer, D. Binder und D. Fenske, *Angew. Chem.*, **97** (1985) 523; (e) D. Fenske und K. Merzweiler, *Angew. Chem.*, **96** (1984) 600; (f) B. Deppisch und H. Schäfer, *Acta Crystallogr., Teil B*, **38** (1982) 748; (g) H. Schäfer und D. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **557** (1988) 45.
- 6 Pd-Diphosphen-Komplexe: (a) J. Chatt, P.B. Hitchcock, A. Pidcock, C.P. Warrens und K.R. Dixon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2237; (b) J. Chatt, P.B. Hitchcock, A. Pidcock, C.P. Warrens und K.R. Dixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 932.
- 7 Pt-Diphosphen-Komplexe: (a) H. Schäfer und D. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **560** (1988) 65; (b) P.S. Elmes, M.L. Scudder und B.O. West, *J. Organomet. Chem.*, **122** (1976) 281.
- 8 E. Cannillo, A. Coda, K. Prout und J.-C. Daran, *Acta Crystallogr., Teil B*, **33** (1977) 2608.
- 9 B.L. Benac und R.A. Jones, *Polyhedron*, **8** (1989) 1774.
- 10 J.C. Leblanc und C. Moise, *J. Organomet. Chem.*, **364** (1989) C3.
- 11 D. Feitler und G.M. Whitesides, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 466.
- 12 Die Synthese von $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{PH}_2$ erfolgte ausgehend von $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Br}$ (Firma Merck) nach der Literaturvorschrift für $(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{PH}_2$ (A.H. Cowley, N.C. Norman und M. Pakulski, *Inorg. Synth.*, **27** (1990) 235). $\text{LiPH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ wurde durch Lithiierung von $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{PH}_2$ mit BuLi in Hexan dargestellt [28].
- 13 A.H. Cowley und N.C. Norman in J.G. Verkade und L.D. Quin (Hrsg.): *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987, S. 634 ff.
- 14 J.C. Green, M.L.H. Green und G.E. Morris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 212.
- 15 E. Hey-Hawkins und S. Kurz, *Z. Kristallogr.*, **205** (1993) 61.
- 16 A. Dubourg, J.-P. Declercq, H. Ranaivonjatovo, J. Escudie, C. Couret und L. Lazraq, *Acta Crystallogr., Teil C*, **44** (1988) 2004.
- 17 E. Niecke, B. Kramer und M. Nieger, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 217.
- 18 R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 725.
- 19 D.M.P. Mingos, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, New York, 1982, S. 47 ff.
- 20 (a) J. Bellan, G. Etemad-Moghadam, M. Payard und M. Koenig, *Tetrahedron Lett.*, **27** (1986) 1145; (b) M. Koenig, G. Etemad-Moghadam, C. Tachon und J. Bellan, *Phosphorus Sulfur*, **30** (1987) 425; (c) G. Etemad-Moghadam, J. Bellan, C. Tachon und M. Koenig, *Tetrahedron*, **43** (1987) 1793.
- 21 F. Lindenberg und E. Hey-Hawkins, *J. Organomet. Chem.*, **435** (1992) 291.
- 22 (a) L. Gelmini, L.C. Matassa und D.W. Stephan, *Inorg. Chem.*, **24** (1985) 2585; (b) M.G.B. Drew, S.R. Wade, M.G.H. Wallbridge und G.R. Willey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 713.
- 23 T.S. Targos, R.P. Rosen, R.R. Whittle und G.L. Geoffroy, *Inorg. Chem.*, **24** (1985) 1375.
- 24 J.J. Daly, *J. Chem. Soc.*, (1964) 6147.
- 25 J. Jand, C. Couret und J. Escudie, *J. Organomet. Chem.*, **249** (1983) C25.
- 26 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 4587.
- 27 Der sterische Anspruch der $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ -Liganden in $\text{P}_2\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2$ führt zu einer Aufweitung des P-P-C-Bindungswinkels auf $108.1(2)^\circ$ und $108.9(2)^\circ$ (zwei unabhängige Moleküle) [25], während in $\text{P}_2\{2,6\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$ der P-P-C-Winkel mit $98.0(1)^\circ$ der kleinste bisher beobachtete ist [16].
- 28 S. Kurz, Dissertation, Universität Karlsruhe, in Arbeit.
- 29 D.D. Perrin, W.L.F. Armarego und D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, New York, 1980.
- 30 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer, CSD-57081, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 31 G. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen, 1986.
- 32 G. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1976.