

P–H-funktionelle Zirkonocen–Phosphido-Komplexe—Synthese und Molekülstruktur von $cis-[Cp'_2Zr(\mu-PHR)]_2$ ($Cp' = C_5H_4Me$, $R = C_4H_9$ (^tBu), $C_{10}H_{15}$ (Ad))

Evamarie Hey-Hawkins ^{*,a}, Stefan Kurz ^a, Joachim Sieler ^a, Gerhard Baum ^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig, Talstraße 35, 04103 Leipzig, Germany

^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße, 76131 Karlsruhe, Germany

Eingegangen den 13 Mai 1994; in revidierte Form am 17 Juni 1994

Abstract

The phosphido-bridged dinuclear zirconocene(III) complexes $cis-[Cp'_2Zr(\mu-PHR)]_2$ ($Cp' = C_5H_4Me$, $R = {}^tBu$ (**1**), Ad (**2**)) are isolated from the reaction of Cp'_2ZrCl_2 with solvent-free LiPHR ($R = C_4H_9({}^tBu)$, $C_{10}H_{15}$ (Ad)). It can be shown by ³¹P NMR spectroscopy that the complexes $Cp'_2Zr(PHR)_2$ and $Cp'_2Zr(PR-PR-PR)$ are also formed, as well as the oxidation products of LiPHR, *meso*- and *D,L*-P₂H₂R₂. **1** and **2** were characterized spectroscopically (NMR, IR, MS) and by X-ray structure determination. Only one isomer (*cis*) is present in the solid state and in solution. The Zr–P bond lengths range from 2.6161(8) Å to 2.6452(8) Å in **1**, and from 2.6512(10) Å to 2.6714(12) Å in **2**. The central Zr₂P₂ ring of **1** and **2** is slightly puckered (dihedral angle: 15.32° (**1**), 17.42° (**2**)). The long Zr ⋯ Zr distance of 3.76 Å (**1**) and 3.81 Å (**2**) indicates the absence of Zr–Zr interaction.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Cp'_2ZrCl_2 ($Cp' = C_5H_4Me$) mit solvatfreiem LiPHR ($R = C_4H_9({}^tBu)$, $C_{10}H_{15}$ (Ad)) können die phosphido-verbrückten Zirkonocen(III)-Zweikernkomplexe $cis-[Cp'_2Zr(\mu-PHR)]_2$ ($R = {}^tBu$ (**1**), Ad (**2**)) isoliert werden. Durch ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen kann gezeigt werden, daß bei dieser Reaktion auch die Komplexe $Cp'_2Zr(PHR)_2$ und $Cp'_2Zr(PR-PR-PR)$ sowie das Oxidationsprodukt von LiPHR, *meso*- und *D,L*-P₂H₂R₂, gebildet werden. **1** und **2** wurden durch IR-, NMR- und Massenspektroskopie charakterisiert. An beiden Verbindungen wurde zusätzlich eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt. Nur eine isomere Form (*cis*) tritt sowohl im Festkörper als auch in Lösung auf. Die Zr–P-Bindungslängen liegen im Bereich von 2.6161(8) Å bis 2.6452(8) Å in **1**, und von 2.6512(10) Å bis 2.6714(12) Å in **2**. Der zentrale Zr₂P₂-Ring in **1** und **2** ist leicht gewellt (Diederwinkel: 15.32° (**1**), 17.42° (**2**)). Der lange Zr ⋯ Zr-Abstand von 3.76 Å (**1**) und 3.81 Å (**2**) spricht gegen das Vorliegen einer Zr–Zr-Wechselwirkung.

Keywords: Zirconocene–phosphidocomplexes; Synthesis; X-ray structure

1. Einleitung

Bei Umsetzungen von substituierten Zirkonocendichlorid-Derivaten ($Cp^R_2ZrCl_2$) mit P–H-funktionellen Lithiumphosphiden (LiPHR') werden in Abhängig-

keit vom sterischen Anspruch der organischen Substituenten R' der PHR'-Gruppe sowie der Substituenten R des Cyclopentadienylliganden Cp^R unterschiedliche Zirkonocen-Derivate erhalten: die metallacyclischen Vierringsysteme $Cp_2Zr(PR'-PR'-PR')$ (R' = Ph [1], Cy [2]), der Diphosphen-Komplex $Cp^0_2Zr\{P(2,4,6-Me_3C_6H_2)P(2,4,6-Me_3C_6H_2)\}$ (Cp⁰ = C₅Me₄Et) [3], die terminalen P–H-funktionellen

* Corresponding author.

Zirkonocen-Phosphido-Komplexe $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PHR}')\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder PHR' , $\text{R}' = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ [4], $2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ [5]) und der phosphiniden-verbrückte Zweikernkomplex $[\text{Cp}^R_2\text{ZrCl}]_2\{\mu\text{-P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}$ ($\text{Cp}^R = \text{Cp}$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ($\equiv \text{Cp}'$)) [6]. Letzterer ist für das Cp-substituierte Derivat ebenfalls aus der Umsetzung von Zirkonocendichlorid mit $\text{PH}_2(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ in Gegenwart von Mg-Spänen erhältlich [7].

Der Einfluß der Substituenten der Cyclopentadienylliganden auf die gebildeten Produkte zeigt sich gut bei folgenden Untersuchungen (Zirkonocendichlorid-Derivat: $\text{LiPH}^t\text{Bu} = 1:2$): Zirkonocendichlorid reagiert mit LiPH^tBu unter Bildung von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-PH}^t\text{Bu})]_2$ und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{P}^t\text{Bu-P}^t\text{Bu-P}^t\text{Bu})$ (3:1); $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) liefert den terminalen Zirkonocen-Bisphosphidokomplex $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{PH}^t\text{Bu})_2$ und beim Einsatz von $\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2$ ($\text{Cp}'' = 1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3$) kann neben geringen Mengen an $\text{Cp}''_2\text{Zr}(\text{PH}^t\text{Bu})_2$ der Diphosphen-Komplex $\text{Cp}''_2\text{Zr}(\text{P}^t\text{Bu-P}^t\text{Bu})$ als Hauptprodukt isoliert werden [8].

Wir berichten nun über die Reaktion von $\text{Cp}'_2\text{ZrCl}_2$ mit LiPH^tBu oder LiPHAd ($\text{Ad} = \text{Adamantyl}$), die in einer Redoxreaktion unter Bildung der phosphido-verbrückten Zirkonocen(III)-Komplexe $\text{cis-}[\text{Cp}'_2\text{Zr}(\mu\text{-PHR}')_2]$ ($\text{R}' = ^t\text{Bu}$ (1), Ad (2)) verläuft. Die ersten Komplexe dieses Typs wurden bereits 1966 von Issleib und Häckert bei der Reaktion von Zirkonocendibromid mit LiPR'_2 ($\text{R}' = \text{Et}$, Bu) beobachtet [9]. Weitere vergleichbare Komplexe wurden in den letzten zehn Jahren beschrieben: $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ [10,11], $\text{cis-}[\text{CpZr}(\mu\text{-PPh})]_2(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ [12] und $\text{trans-}[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-PCH}_3)]_2$ [7].

2. Synthese und spektroskopische Eigenschaften von 1 und 2

Die Umsetzung von $\text{Cp}'_2\text{ZrCl}_2$ mit LiPHR' in THF liefert nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches die phosphido-verbrückten Zirkonocen(III)-Zweikernkomplexe $\text{cis-}[\text{Cp}'_2\text{Zr}(\mu\text{-PHR}')_2]$ ($\text{R}' = ^t\text{Bu}$ (1), Ad (2)) in Form von tiefroten äußerst luft- und hydrolyseempfindlichen Kristallen. Die solvatenfreien Lithiumreagenzien LiPHR' sind durch Lithiierung der entsprechenden Phosphine $\text{H}_2\text{PR}'$ mit BuLi in Hexan als pyrophore hellgelbe Festkörper erhältlich (s. Exp. Teil).

Die Phosphido-Komplexe 1 und 2 sind in allen gängigen organischen Lösungsmitteln nur schwer löslich. Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen die Komplexe 1 und 2 ein Singulett (1: 126.7 ppm, 2: 126.6 ppm), das im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum in ein Dublett ($J(^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P})$ 258.7 Hz (1), $J(^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P})$ 251 Hz (2)) aufspaltet. Die vergleichbare chemische Verschiebung und Größe der Kopplungskonstanten in 1, 2 und $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-PH}^t\text{Bu})_2]$ ($\delta = 121.9$ ppm, $J(^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P})$

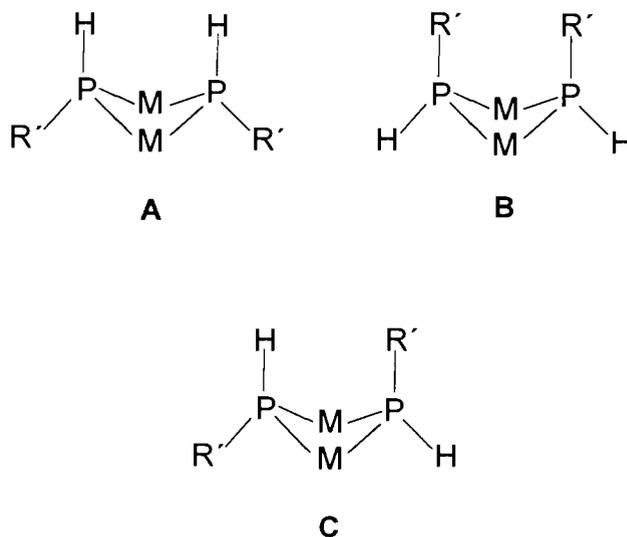


Fig. 1. Isomere Formen für PHR' -verbrückte Zweikernkomplexe.

259.2 Hz) [8] weisen darauf hin, daß der Ersatz eines Cp-Liganden durch einen Cp'-Liganden oder eines ^tBu durch einen Ad-Substituenten nur geringfügige strukturelle und elektronische Veränderungen bewirkt.

Die Reaktionslösungen zeigen nach dem Abtrennen von 1 und 2 im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum Signale für das Oxidationsprodukt, Dialkyldiphosphan (*meso*- und *D,L*- $\text{R}'(\text{H})\text{P-P}(\text{H})\text{R}'$) [13,14], sowie ein Dublett für den terminalen Zirkonocen(IV)-Bisphosphidokomplex $\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{PHR}')_2$ und die Anwesenheit geringer Mengen von $\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{PR}'\text{-PR}'\text{-PR}')_2$.

Homonukleare phosphido-verbrückte Zweikernkomplexe, die asymmetrisch substituierte P-Atome aufweisen, können in zwei isomeren Formen auftreten (*cis* und *trans*): Für PHR' -verbrückte Komplexe mit nicht-planarem zentralen M_2P_2 -Vierring können entweder beide H-Atome axial, beide R'-Gruppen äquatorial (*cis*-Form, Fig. 1, A) oder beide Reste R' axial und beide Protonen äquatorial angeordnet sein (*cis*-Form, Fig. 1, B); die *trans*-Form (Fig. 1, C) liegt vor, wenn jeweils ein H-Atom und ein Rest R' axiale und äquatoriale Position einnehmen. Intensiv wurden hier insbesondere phosphido-verbrückte Eisencarbonyl $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PX}_2)_2$ untersucht $\text{PX}_2 = \text{PPh}$ [15], $\text{PPh}(\text{PPh}_2)$ [15], PMe_2 [16], $\text{POCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O}$ [17], und $(\text{PX}_2)_2 = 1,2\text{-}\{\text{PPh}(\text{CH}_2)\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ [18].

Für 1 und 2 wird ein breites Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum beobachtet, was auf das Vorliegen nur einer isomeren Form in Lösung hinweist [19*]. In den Protonenspektren werden für die C-H-Protonen des Cp'-Restes zwei breite Singulets beobachtet, so daß für den zentralen Zr_2P_2 -Ring fluktuierendes Verhalten bereits bei Raumtemperatur angenommen werden kann. Tieftemperatur-NMR-spektroskopische Unter-

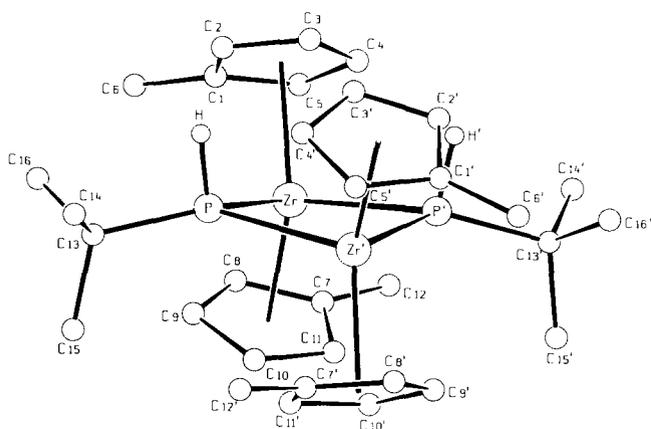


Fig. 2. Molekülstruktur von 1 (SCHAKAL-Plot, ohne H-Atome, außer P–H).

suchungen waren aufgrund der äußerst geringen Löslichkeit der Komplexe nicht durchführbar. Der vergleichbare, röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Komplex *trans*-[Cp₂Zr(μ-PhCy)₂] [7] und [Cp₂Zr(μ-PH^tBu)₂] [8] zeigen im Protonenspektrum ein Singulett für die Cp-Ringe, was entweder für das Vorliegen der *trans*-Form in Lösung spricht oder auf eine rasche Ringinversion bei Raumtemperatur hinweist [20].

In den Massenspektren von 1 und 2 treten neben den Molekülpeaks Signale für die dimeren und monomeren Spezies {[Cp'₂ZrP_n]}⁺ (*n* = 1, 2) auf, die durch sukzessive Abgabe der Alkylreste R' der Phosphidogruppen erzeugt werden.

Die Infrarotspektren zeigen die symmetrische Valenzschwingung für die P–H-Gruppen bei 2345 cm⁻¹ (1) und 2368 cm⁻¹ (2). Die Absorptionen sind verglichen mit denen der Lithiumphosphide um ca. 70–100 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben.

3. Molekülstruktur von 1 und 2

An tiefroten Einkristallen von 1 und 2, die bei Raumtemperatur aus konzentrierter Toluollösung erhalten wurden, wurden Röntgenstrukturanalysen ausgeführt [21]. 1 und 2 liegen im Festkörper in Form von dimeren Molekülen vor, in denen zwei Cp'₂Zr-Fragmente über zwei PHR'-Gruppen miteinander verbunden sind (Figs. 2 und 3, Tabelle 1). Beide Verbindungen liegen in Form der *cis*-Isomeren vor. In 1 fällt der Mittelpunkt des zentralen Zr₂P₂-Rings mit einer kristallographischen zweizähligen Drehachse zusammen, durch die die mit (') gekennzeichnete Hälfte des in Fig. 2 gezeigten Moleküls erzeugt wird.

Die Zr-Atome sind in 1 und 2 verzerrt tetraedrisch von zwei Cp'-Liganden und den P-Atomen der verbrückenden Phosphidogruppen umgeben (Zr–Zr–Zr-Bindungswinkel: 1: 130.7°; 2: 128.4°, 128.7°; Zr = geometrischer Mittelpunkt eines Cp-Liganden; P–Zr–P-Bindungswinkel: 1: 87.75(3)°; 2: 87.09(3)°, 87.17(3)°). Der zentrale Zr₂P₂-Ring ist gewellt (Diederwinkel: 1: 15.32°; 2: 17.42°), was auf die sterische Wechselwirkung der Alkylsubstituenten der Phosphidogruppe mit den Cp'-Resten zurückzuführen ist. Entsprechend liegt in *trans*-[Cp₂Zr(μ-PhCy)₂] [7] und [Cp₂Zr(μ-PMe₂)₂] [11], in denen eine derartige Wechselwirkung entfällt, ein planarer zentraler Vierring vor, während in *cis*-[CpZr(μ-PHPh)₂(μ-η⁵: η⁵-C₁₀H₈)] durch den verbrückenden Fulvalenid-Liganden sogar ein noch größerer Diederwinkel von 30.6° resultiert [12]. In *cis*-[CpZr(μ-PHPh)₂(μ-η⁵: η⁵-C₁₀H₈)] [12], [Cp₂Zr(μ-PHCy)₂] [7] und [Cp₂Zr(μ-PMe₂)₂] [11] liegen aufgeweitete P–Zr–P-Bindungswinkel (90.5–94.0°) verkleinerten Zr–P–Zr-Bindungswinkeln (85.4–86.3°) gegenüber. Hingegen sind in 1 und 2 die Zr–P–Zr-Bindungswinkel mit 91.26(3)° (1) und 91.27(3)°, 91.92(3)°

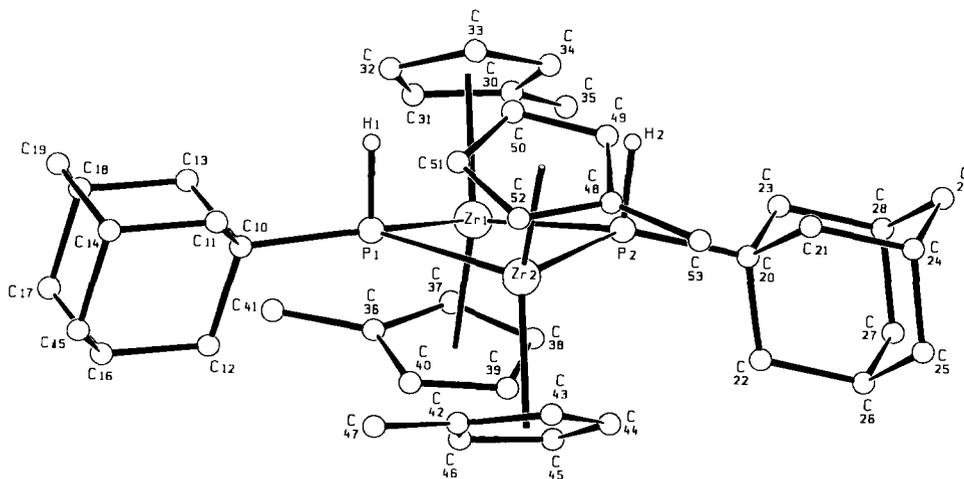


Fig. 3. Molekülstruktur von 2 (SCHAKAL-Plot, ohne H-Atome, außer P–H).

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

1		2	
Zr ₂ P/Zr ₂ P	15.32°	Zr ₂ P/Zr ₂ P	17.42°
Ze–Zr–Ze	130.7°	Ze–Zr1–Ze	128.7°
		Ze–Zr2–Ze	128.4°
Zr···Zr'	3.76 Å	Zr1···Zr2	3.81 Å
Zr–P	2.6452(8) Å	Zr1–P1	2.6714(12) Å
		Zr1–P2	2.6512(10) Å
Zr–P'	2.6161(8) Å	Zr2–P1	2.6640(10) Å
		Zr2–P2	2.6548(11) Å
P–C13	1.866(3) Å	P1–C10	1.895(3) Å
		P2–C20	1.882(3) Å
Zr–P–Zr'	91.26(3)°	Zr1–P2–Zr2	91.92(3)°
		Zr2–P1–Zr1	91.27(3)°
P–Zr–P'	87.75(3)°	P1–Zr1–P2	87.09(3)°
		P1–Zr2–P2	87.17(3)°
P–H	1.22(5) Å	P1–H1	1.31(3) Å
		P2–H2	1.29(3) Å
H–P–C13	94(2)°	H1–P1–C10	94.9(14)°
		H2–P2–C20	98.2(14)°

Ze = geometrischer Mittelpunkt eines Cyclopentadienylliganden.

(**2**) erheblich gegenüber den P–Zr–P-Bindungswinkeln (87.75(3)° (**1**); 87.09(3)°, 87.17(3)° (**2**)) aufgeweitet. Eine mögliche Ursache hierfür ist ebenfalls die sterische Wechselwirkung der cis-ständigen Alkylsubstituenten der Phosphidogruppen mit den Cp'-Resten.

Die Zr–P-Bindungslängen sind in **1** und **2** annähernd gleich (Zr–P: **1**: 2.6452(8) Å, 2.6161(8) Å; **2**: 2.6512(10)–2.6714(12) Å) und liegen in der Größenordnung, die für phosphido-verbrückte Zirkonocen(III)-Komplexe [7,12] und heterobimetallische Zirkonocen(IV)-Komplexe [22] beobachtet wird. Die an die verbrückenden Phosphidogruppen gebundenen Protonen konnten aus Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und frei verfeinert werden.

1 (Zr···Zr 3.76 Å) und **2** (Zr···Zr 3.81 Å) sind wie die vergleichbaren phosphido-verbrückten Zirkonocen(III)-Komplexe *cis*-[CpZr(μ-PHPh)]₂(μ-η⁵:η⁵-C₁₀H₈) (Zr···Zr 3.549(2) Å) [12], *trans*-[Cp₂Zr(μ-PHCy)]₂ (Zr···Zr 3.606(4) Å) [7] und [Cp₂Zr(μ-PMe₂)]₂ (Zr···Zr 3.653(2) Å) [11] diamagnetisch. Aufgrund des langen Zr–Zr-Abstands kann das Vorliegen einer Zr–Zr-Wechselwirkung in allen Verbindungen ausgeschlossen werden. Als Begründung für die Beobachtung diamagnetischer Komplexe wurde für *cis*-[CpZr(μ-PHPh)]₂(μ-η⁵:η⁵-C₁₀H₈) antiferromagnetische Kopplung der Zr(III)-Zentren angenommen [12], während für [Cp₂Zr(μ-PEt₂)]₂ [23] Super-austausch über die Dialkylphosphidoliganden postuliert wurde.

Quantenchemische Berechnungen an [Cp₂Zr(μ-PH₂)]₂ zeigen, daß die beobachtete Metall–Metall-Bindungslänge aus einem Kompromiß zwischen der

Stabilisierung durch Ausbildung einer Metall–Metall-Bindung und der H···H-Abstoßung resultiert. Extended Hückel- und Ab Initio-Rechnungen weisen darauf hin, daß ein beträchtlicher Anteil an "through space" Metall–Metall-Kopplung bei einem M–M-Abstand größer als 3.5 Å existiert [24].

4. Experimenteller Teil

Alle Handhabungen wurden unter gereinigtem und getrocknetem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und unter Stickstoff frisch destilliert. Cp'₂ZrCl₂ wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift zur Synthese von Cp₂ZrCl₂ synthetisiert [25], H₂P^tBu [26] und H₂PAd [27] nach Literaturvorschrift dargestellt. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät 883 als Nujol-Verreibungen zwischen CsI-Platten im Bereich von 200–4000 cm⁻¹ registriert. NMR: Bruker AC 250 (250.1 MHz, ¹H, Standard internes Lösungsmittel; 101.25 MHz, ³¹P, Standard externe 85%ige H₃PO₄). MS: Varian MAT 711 (EI, 70 eV, Quelltemperatur 180°C). Zur Schmelzpunktbestimmung wurden die Proben unter Stickstoff in eine Kapillare eingeschmolzen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

4.1. LiPH^tBu

Zu einer Lösung von H₂P^tBu (39.8 g, 442 mmol) in 200 ml Hexan wird bei Raumtemperatur langsam eine 1.42 M Lösung von BuLi in Hexan (300 ml, 426 mmol) innerhalb von ca. 1 h zugetropft, wobei das Reaktionsprodukt als dunkelgelbes Pulver ausfällt. Man rührt noch 1 h bei Raumtemperatur nach und isoliert dann das Produkt durch Filtration. Ausb.: 31.7 g (74.7%). Die Verbindung entzündet sich spontan bei Luftkontakt. LiPH^tBu ist in allen nicht-kordinierenden Lösungsmitteln unlöslich, jedoch in Gegenwart von Donorsolventien gut löslich.

IR-Spektrum: 2270 m [ν PH] cm⁻¹.

³¹P-NMR (C₆D₆/THF, 101 MHz, δ/ppm, 25°C): –71d (¹J(¹H–³¹P) 164 Hz). Als Vergleich seien die NMR-spektroskopischen Daten von H₂P^tBu in C₆D₆ angeführt: ¹H-NMR (250 MHz, δ/ppm, 25 °C): 2.7d von m (2H, ¹J(³¹P–¹H) 185.5 Hz, P–H), 1.03d (9H, ³J(¹H–³¹P) 11.5 Hz). ³¹P-NMR (C₆D₆, 101 MHz, δ/ppm, 25 °C): –78.8 t von m (¹J(¹H–³¹P) 185.5 Hz). Die Resonanzen von H₂P^tBu sind in THF nur geringfügig verschoben [28].

4.2. LiPHAd

Zu einer Lösung von H₂PAd (14.4 g, 85.7 mmol) in 300 ml Hexan wird bei 0 °C langsam eine 1.42 M Lösung von BuLi in Hexan (60 ml, 85.2 mmol) inner-

halb von 3 h zugetropft, wobei das Reaktionsprodukt als gelbes Pulver ausfällt. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und isoliert das Produkt durch Filtration. Ausb.: 10.87 g (72.9%). Die Verbindung entzündet sich spontan bei Luftkontakt. LiPHAd ist in allen nicht-koordinierenden Lösungsmitteln unlöslich, jedoch in Gegenwart von Donorsolventien gut löslich.

IR-Spektrum: 2262m [ν PH] cm^{-1} .

^{31}P -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$, 101 MHz, δ/ppm , 25°C): –71d ($^1J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ 172 Hz). Als Vergleich seien die NMR-spektroskopischen Daten von H_2PAD in C_6D_6 angeführt: ^1H -NMR (250 MHz, δ/ppm , 25 °C): 2.61d (2H, $^1J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 187 Hz, P–H), 1.63br (6H, Ad), 1.74t, br (6H, $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 3.5 Hz, Ad), 1.86br (3H, Ad); ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 101 MHz, δ/ppm , 25 °C): –81t ($^1J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ 187 Hz). Die Resonanzen von H_2PAD sind in $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ nur geringfügig verschoben [29].

4.3. *cis*-[$\text{Cp}'_2\text{Zr}(\mu\text{-PH}^t\text{Bu})_2$] (1)

Zu einer Suspension von $\text{Cp}'_2\text{ZrCl}_2$ (1.23 g, 3.84 mmol) in 50 ml THF wird bei –70 °C eine Lösung von LiPH^tBu (0.74 g, 7.68 mmol) in 70 ml THF mit einer Kanüle zugegeben. Man rührt die tiefrote Lösung noch 2 h bei dieser Temperatur. Danach wird das Lösungsmittel abkondensiert, der tiefrote Rückstand mit 70 ml Toluol versetzt und über Kieselgel filtriert (zur Abtrennung von LiCl). Die Mutterlauge wird auf 20 ml konzentriert. Bei Raumtemperatur bilden sich in der Lösung innerhalb von 1 Woche tiefrote Kristalle von **1**. Ausb.: 0.71 g isoliertes Produkt (entspricht 27.7%). Schmp.: 192–3 °C.

El-MS: ($T_0 = 180$ °C, Direkte: 200 °C) *m/e*: 676 ($\text{M}^+ = \{[\text{Cp}'_2\text{Zr}(\mu\text{-PH}^t\text{Bu})_2]^+\}$, 0.3%), 617 ($\text{M}^+ \text{-}^1\text{Bu} = \{[\text{Cp}'_2\text{Zr}]_2(\mu\text{-PH}^t\text{Bu})(\mu\text{-PH})^+\}$, 1.6%), 558 ($\text{M}^+ \text{-}^2\text{Bu} = \{[\text{Cp}'_2\text{Zr}(\mu\text{-PH})_2]^+\}$, 0.9%), 527 ($\{[\text{Cp}'_2\text{Zr}]_2(\mu\text{-P})^+\}$, 0.2%), 280 ($\{[\text{Cp}'_2\text{ZrP}]^+\}$, 0.2%), 248 ($\{[\text{Cp}'_2\text{Zr}]^+\}$, 1.2%), 91 ($\{[\text{Zr}]^+\}$, 0.4%), 79 ($\{[\text{Cp}']^+\}$, 11.8%), 57 ($\{^1\text{Bu}\}^+$, 15.9%), 28 ($\{[\text{C}_2\text{H}_4]^+\}$, 100%). Der Molekülpeak M^+ weist die berechnete Isotopenverteilung auf.

IR-Spektrum: 2345s [ν PH] cm^{-1} .

^1H -NMR (C_6D_6 , 250 MHz, δ/ppm , 25 °C): 5.14s und 4.58 (breites Singulett) (16H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 2.91d (2H, $^1J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 258.7 Hz, P–H), 2.18s (12H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 1.52d (18 H, $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 11.6 Hz, ^1Bu).

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 101 MHz, δ/ppm , 25°C): 126.7d ($^1J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ 258.7 Hz).

1 ist in allen gängigen Lösungsmitteln mäßig löslich, jedoch ist die Löslichkeit verglichen mit **2** erheblich größer.

In der Mutterlauge können nach dem Abtrennen von **1** noch folgende Substanzen ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden: geringe Mengen an **1**, $\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{Cl})(\text{PH}^t\text{Bu})$ (75 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 261.3 Hz) und $\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{P}^t\text{Bu}-\text{P}^t\text{Bu}-\text{P}^t\text{Bu})$ (–137.2 ppm (t), 139.0 ppm

(d), $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ 332.8 Hz); $^1\text{BuP}(\text{H})-\text{P}(\text{H})^t\text{Bu}$: –59.4 ppm (m) und –58.3 ppm (m), zwei Isomere (*meso*- und *D,L*-Form) [13,14]; $\text{H}_2\text{P}^t\text{Bu}$: –80.0 ppm (t von m). Das intensivste Signal im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum wird für den terminalen Phosphidokomplex $\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{PH}^t\text{Bu})_2$ (94 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 208.9 Hz) beobachtet.

Führt man die Reaktion im Verhältnis 1:1 ($\text{Cp}'_2\text{ZrCl}_2$ (1.14 g, 3.56 mmol): LiPH^tBu (0.34 g, 3.57 mmol)) durch, so wird beim Abkühlen der Lösung auf –30 °C zunächst $\text{Cp}'_2\text{ZrCl}_2$ erhalten. Dieses wird abgetrennt, die Mutterlauge nochmals eingengt und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Hierbei bilden sich innerhalb von 4 Tagen tiefrote Kristalle von **1**. Ausb.: 0.29 g isoliertes Produkt (entspricht 24.8% bez. auf eingesetztes LiPH^tBu).

4.4. *cis*-[$\text{Cp}'_2\text{Zr}(\mu\text{-PHAd})_2$] (2)

Zu einer Suspension von $\text{Cp}'_2\text{ZrCl}_2$ (1.41 g, 4.41 mmol) in 40 ml THF wird bei –70 °C eine ebenfalls auf –70 °C gekühlte Lösung von LiPHAd (0.72 g, 4.42 mmol) in 60 ml THF mit einer Kanüle zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt die orange-rote Lösung noch 15 h. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der Rückstand mit 100 ml Toluol versetzt. LiCl wird durch Filtration abgetrennt und die dunkelrote Mutterlauge auf ca. 40 ml Volumen eingengt. Bei Raumtemperatur bilden sich hierin innerhalb von 3 d dunkelrote Kristalle von **2**. Ausb.: 0.36 g (19.5%) bez. auf eingesetztes LiPHAd . Schmp.: 270 °C.

El-MS: ($T_0 = 180$ °C) *m/e*: 832 ($\text{M}^+ = \{[\text{Cp}'_2\text{Zr}(\mu\text{-PHAd})_2]^+\}$, 4.26%), 695 ($\text{M}^+ \text{-AdH} = \{[\text{Cp}'_2\text{Zr}]_2(\mu\text{-PHAd})(\mu\text{-P})^+\}$, 5.40%), 558 ($\text{M}^+ \text{-}^2\text{Ad} = \{[\text{Cp}'_2\text{Zr}(\mu\text{-PH})_2]^+\}$, 1.15%), 507 ($\{[\text{Cp}'_2\text{Zr}(\mu\text{-PAD})\text{Zr}]^+\}$, 5.89%), 248 ($\{[\text{Cp}'_2\text{Zr}]^+\}$, 7.00%), 168 ($\{[\text{Cp}'\text{Zr}]^+\}$ oder $\{[\text{H}_2\text{PAD}]^+\}$, 2.01%), 136 ($\{[\text{AdH}]^+\}$, 100%), 91 ($\{[\text{Zr}]^+\}$, 54.20%), 79 ($\{[\text{Cp}']^+\}$, 99.89%). Der Molekülpeak M^+ weist die berechnete Isotopenverteilung auf.

IR-Spektrum: 2368s [ν PH] cm^{-1} .

^1H -NMR (C_6D_6 , 250 MHz, δ/ppm , 25 °C): 5.22 und 4.73 (breite Singulett) (16H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 3.09d (2H, $^1J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 245 Hz, P–H, Zuordnung ungewiß), 2.26, 2.11 und 1.86 (breite Singulett) (12, 6 und 12 H, Adamantyl), 2.19s (breit) (12H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$).

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 101 MHz, δ/ppm , 25 °C): 124.6d ($^1J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ 251 Hz).

2 ist in allen gängigen Lösungsmitteln schlecht löslich.

In der Mutterlauge können nach dem Abtrennen von **2** noch folgende Substanzen ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden: geringe Mengen an **2** sowie $\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{PAD}-\text{PAD}-\text{PAD})$ (–153 ppm (t), 131 ppm (d),

$^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ 331 Hz); AdP(H)–P(H)Ad: –69.6 ppm (m) und –69.9 ppm (m), zwei Isomere (*meso*- und *D,L*-Form) [13]. Das intensivste Signal im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum tritt für den terminalen Phosphidokomplex $\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{PAd})_2$ auf (99.1 ppm (d), $^1J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 212 Hz).

4.5. Kristallstrukturanalyse von 1

Datensammlung: bei Raumtemperatur auf einem STOE-STADI IV-Diffraktometer mit Graphitmonochromator, Szintillationszähler, Mo–K α -Strahlung (λ 0.71069 Å); 2120 symmetrieunabhängige Reflexe, Meßbereich: $4^\circ \leq 2\theta \leq 57^\circ$, $2\theta/\omega$ -Scan.

Kristalldaten: $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{Zr}$; 677.08 [amu], orthorhombisch, *Aba2* (Nr. 41), $a = 12.848(1)$ Å, $b = 18.220(2)$ Å, $c = 13.108(1)$ Å, $V = 3068.5(5)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.466$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}-\text{K}\alpha) 7.43$ cm⁻¹, Absorptionskorrektur: Ψ -Scans.

Strukturlösung: Direkte Methoden [30], Verfeinerung mit SHELXL-92 [30], 259 Parameter, Zr-, P-, und C-Atome anisotrop, H-Atome durch Difference Maps lokalisiert und isotrop verfeinert, R-Werte ($I \geq 2\sigma(I)$): $R1 = 0.0217$, $wR2 = 0.0514$; R-Werte (alle Daten): $R1 = 0.0324$, $wR2 = 0.0543$.

4.6. Kristallstrukturanalyse von 2

Datensammlung: bei Raumtemperatur auf einem STOE-STADI IV-Diffraktometer mit Graphitmonochromator, Szintillationszähler, Mo–K α -Strahlung (λ 0.71069 Å); 8467 symmetrieunabhängige Reflexe, Meßbereich: $3^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$, $2\theta/\omega$ -Scan.

Kristalldaten: $\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{P}_2\text{Zr}$; 925.44 [amu], triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 8.324(6)$ Å, $b = 11.280(3)$ Å, $c = 25.368(9)$ Å, $\alpha = 77.920(10)^\circ$, $\beta = 86.85(2)^\circ$, $\gamma = 69.23(3)^\circ$, $V = 2117(2)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{ber}} = 1.412$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}-\text{K}\alpha) 5.87$ cm⁻¹, Absorptionskorrektur: Ψ -Scans.

Strukturlösung: Direkte Methoden [30], Verfeinerung mit SHELXL-92 [30], 764 Parameter, Zr-, P-, und C-Atome anisotrop, H-Atome durch Difference Maps lokalisiert und isotrop verfeinert, R-Werte ($I \geq 2\sigma(I)$): $R1 = 0.0293$, $wR2 = 0.0789$; R-Werte (alle Daten): $R1 = 0.0467$, $wR2 = 0.0855$.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Der Firma Chemetall danken wir für die großzügige Unterstützung durch Alkylolithium-Reagenzien. Herrn Dr. E. Matern, Universität Karlsruhe, und Herrn Dr. M. Findeisen, Universität Leipzig, gilt unser Dank für die

Aufnahme der NMR-Spektren. Herrn D. Müller, Universität Karlsruhe, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

Literatur und Bemerkungen

- [1] E. Hey, S.G. Bott und J.L. Atwood, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 561; E. Hey, *Z. Naturforsch., Teil B*, 43 (1988) 1271.
- [2] K. Fromm, G. Baum und E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 615 (1992) 35.
- [3] E. Hey-Hawkins und S. Kurz, *J. Organomet. Chem.*, 462 (1993) 203.
- [4] E. Hey und U. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, 44 (1989) 1538.
- [5] E. Hey-Hawkins und S. Kurz, *J. Organomet. Chem.*, Manuskript im Druck.
- [6] E. Hey-Hawkins, S. Kurz und H. Schottmüller, *Z. Naturforsch.*, Manuskript in Arbeit.
- [7] J. Ho und D.W. Stephan, *Organometallics*, 10 (1991) 3001.
- [8] B.L. Benac und R.A. Jones, *Polyhedron*, 8 (1989) 1774.
- [9] K. Issleib und H. Häckert, *Z. Naturforsch., Teil B*, 21 (1966) 519.
- [10] S.R. Wade, M.G.H. Wallbridge und G.R. Willey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2555.
- [11] M.Y. Chiang, S. Gambarotta und F. van Bolhuis, *Organometallics*, 7 (1988) 1864.
- [12] J. Ho und D.W. Stephan, *Organometallics*, 11 (1991) 1014, J. Ho, Z. Hoo, R.J. Drake und D.W. Stephan, *Organometallics*, 12 (1993) 3145.
- [13] Die chemische Verschiebung und das Kopplungsmuster der beiden Diastereomeren *meso*- und *D,L*- $^1\text{Bu}(\text{H})\text{P}-\text{P}(\text{H})^1\text{Bu}$ stimmen mit den Literaturwerten [14] überein. Für die Diastereomeren des bisher nicht in der Literatur beschriebenen Diphosphans Ad(H)P–P(H)Ad können eine vergleichbare chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten erwartet werden (s. Exp. Teil).
- [14] M. Baudler, C. Gruner, H. Tschäbunin und J. Hahn, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1739.
- [15] R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton und O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.*, 222 (1981) 263.
- [16] R.D. Adams, F.A. Cotton, W.R. Cullen, D.L. Hunter und L. Mihichuk, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1395.
- [17] C.M. Bartish und C.S. Kraihanzel, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 735.
- [18] D. Seyferth, T.G. Wood, J.P. Fackler Jr. und A.M. Mazany, *Organometallics*, 3 (1984) 1121.
- [19] In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Gerät: Varian Unity, ^{31}P : 161.9 MHz, Lösungsmittel: THF/ C_6D_6) werden breite Singulets für **1** ($\nu_{1/2}$ ca. 154 Hz) und **2** ($\nu_{1/2}$ ca. 115 Hz) beobachtet.
- [20] Die P–H-Gruppe in $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-PPh})_2]$ konnte im ^1H -NMR-Spektrum nicht beobachtet werden; ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten werden nicht angegeben [7]. Ebenso konnten für *cis*- $[\text{CpZr}(\mu\text{-PPh})_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)]$ die Protonen der Phosphidogruppen nur kristallographisch, aber nicht ^1H -NMR-spektroskopisch lokalisiert werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird kein Signal für die verbrückenden PPh-Gruppen bei 25 °C beobachtet [12].
- [21] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58163, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [22] E. Hey-Hawkins, F. Lindenberg und T. Gelbrich *J. Organomet. Chem.*, Manuskript eingereicht.
- [23] D.G. Dick und D.W. Stephan, *Can. J. Chem.*, 69 (1991) 1146.

- [24] M.-M. Rohmer und M. Bénard, *Organometallics*, 10 (1991) 157.
- [25] E. Samuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3548.
- [26] G. Becker, O. Mundt, M. Rössler und E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 443 (1978) 49; H. Schindlbauer und E. Steininger, *Monatsh. Chem.*, 92 (1961) 868; F. Pass, E. Steininger und E. Zorn, *Monatsh. Chem.*, 93 (1962) 230.
- [27] H. Stetter und W.-D. Last, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3364.
- [28] A. Zschunke, M. Riemer, H. Schmidt und K. Issleib, *Phos. Sulfur*, 17 (1983) 237.
- [29] R.I. Yurchenko, T.I. Klepa, E.E. Lavrova, V.P. Tikhonov und A.G. Yurchenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 59 (1989) 2004.
- [30] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determinations*, University of Cambridge, 1986; *SHELXL-92, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1992.