

# P–H-funktionelle Zirkonocen–Phosphido-Komplexe—Synthese von $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{PH}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}(\text{X})$ ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ , $\text{X} = \text{Cl}$ , $\text{PH}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ ) und Molekülstruktur von $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{PH}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}_2$

Evamarie Hey-Hawkins und Stefan Kurz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig, Talstrasse 35, 04103 Leipzig (Germany)

(Eingegangen den 15. November 1993)

## Abstract

The reaction of  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ) with solvent-free  $\text{LiPH}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$  yields the terminal zirconocene phosphido complexes  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{PH}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2))$  (**1**) (1:1 reaction) or  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PH}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2))_2$  (**2**) (1:2 reaction). **2** is more readily obtained from the reaction of  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  with  $\text{H}_2\text{P}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$  in the presence of Mg. **1** and **2** were characterized spectroscopically (NMR, IR, MS). An X-ray structure determination of **2** shows that the Zr–P bond lengths (Zr–P1 2.681(5) Å, Zr–P2 2.682(5) Å) are identical. **1** and **2** exhibit dynamic NMR behaviour ( $^1\text{H}$ ) indicating rotation around the P–C bond and inversion of the phosphido group.

## Zusammenfassung

Die Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ) mit solvat-freiem  $\text{LiPH}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$  liefert die terminalen Zirkonocen–Phosphido-Komplexe  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{PH}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2))$  (**1**) (1:1-Umsetzung) oder  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PH}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2))_2$  (**2**) (1:2). **2** ist einfacher durch die Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  mit  $\text{H}_2\text{P}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$  in Gegenwart von Mg-Spänen zugänglich. **1** und **2** wurden durch IR-, NMR- und Massenspektroskopie charakterisiert. An **2** wurde zusätzlich eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt. Demnach liegen im Festkörper zwei identische Zr–P-Bindungslängen vor (Zr–P1 2.681(5) Å, Zr–P2 2.682(5) Å). **1** und **2** zeigen dynamisches Verhalten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, das durch Rotation um die P–C-Bindung und Inversion der Phosphidogruppe erklärbar ist.

*Key words:* Phosphorus; Zirconium

## 1. Einleitung

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Synthese P-funktionaler Zirkonocen–Phosphido-Komplexe und deren Folgereaktionen. Speziell interessieren uns hierbei der  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ -Ligand sowie P–H-funktionelle primäre Phosphidoliganden. Während die Synthese der P– $\text{SiMe}_3$ -funktionellen Zirkonocen–Mono- und –Bisphosphido-Komplexe glatt ausgehend von substituierten Zirkonocendichlorid-Derivaten und  $\text{Li}(\text{THF})_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$  gelingt [1,2], beobachten wir bei

Versuchen, Zirkonocen-Komplexe mit terminalen P–H-funktionalen Liganden zu synthetisieren, einen dramatischen Einfluß der Größe der organischen Substituenten  $\text{R}'$  der  $\text{PHR}'$ -Gruppe sowie der Substituenten  $\text{R}$  des Cyclopentadienylliganden  $\text{Cp}^{\text{R}}$  auf die Stabilität terminaler Zirkonocen–Phosphido-Komplexe. So führt die Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  mit  $\text{LiPHPh}$  oder  $\text{LiPHCy}$  (sterisch wenig anspruchsvolle Liganden an Zr und P) zur Bildung der metallacyclischen Vierringsysteme  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PR}'\text{-PR}'\text{-PR}')$  ( $\text{R}' = \text{Ph}$  [3],  $\text{Cy}$  [4]),  $\text{Cp}'_2\text{ZrCl}_2$  ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ) reagiert mit  $\text{LiPH}^t\text{Bu}$  oder  $\text{LiPHAd}$  ( $\text{Ad} = \text{Adamantyl}$ ) in einer Redoxreaktion unter Bildung von  $\{\text{Cp}'_2\text{Zr}(\mu\text{-PHR}')\}_2$  ( $\text{R}' = ^t\text{Bu}$ ,  $\text{Ad}$  [5]) und bei der Reaktion von  $\text{Cp}^{\text{R}}_2\text{ZrCl}_2$

Correspondence to: Prof. Dr. E. Hey-Hawkins.

( $\text{Cp}^\circ = \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ ) mit  $\text{LiPH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$  (sterisch anspruchsvoller Ligand an P und Zr) wird die Bildung eines Komplexes mit side-on koordiniertem Diphosphen-Liganden ( $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}$  [6]) beobachtet. Bisher konnten wir terminale P-H-funktionelle Zirkonocen-Phosphido-Komplexe nur bei der Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  mit  $\text{LiPH}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$  (sterisch wenig anspruchsvoller Ligand am Zr, sterisch anspruchsvoller Ligand am P) erhalten [7]. Wir haben nun dieses Synthesekonzept auf den  $\text{PH}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ -Liganden ausgedehnt und konnten bei dieser Untersuchung auch erstmals Einkristalle eines terminalen P-H-funktionellen Zirkonocen-Phosphido-Komplexes erhalten, die röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnten.

Terminale P-H-funktionelle Zirkonocen-Phosphido-Komplexe sind von Interesse, da die P-H-Bindung eine höhere Reaktivität (z.B. gegenüber Basen) aufweisen sollte als die P-Si-Bindung der von uns beschriebenen Zirkonocen-Phosphido-Komplexe [1]. So hoffen wir, chloro-substituierte P-H-funktionelle Zirkonocen-Monophosphido-Komplexe als Ausgangssubstanzen zur Synthese terminaler Zirkonocen-Phosphiniden-Komplexe einsetzen zu können. Die Reaktivität der P-H-Bindung primärer Phosphido-Liganden zeigt sich bereits darin, daß in Abhängigkeit von der Größe der Substituenten der Ausgangsverbindungen entweder P-H-funktionelle Komplexe oder Komplexe mit Phosphinidenfragmenten (Triphosphan-1,3-diyl( $\text{PR}'$ ) $_3^-$  [3,4] und Diphosphan-1,2-diyl-Liganden ( $\text{PR}'$ ) $_2^-$  [6]) erhalten werden.

## 2. Synthese und spektroskopische Eigenschaften von 1 und 2

Die Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  mit  $\text{LiPH}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$  in THF oder Toluol liefert  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\{\text{PH}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}$  (1) als orangefarbenes mikrokristallines Pulver (1:1-Umsetzung) und  $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{PH}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}_2$  (2) (1:2) in Form eines tiefroten Pulvers.

2 ist besser durch die Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  mit  $\text{H}_2\text{P}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$  in Gegenwart von Mg-Spänen zugänglich. Ähnlich wie bei Umsetzungen von Zirkonocendichlorid-Derivaten mit Lithiumphosphiden werden auch bei der Reaktion von Zirkonocendichlorid mit Phosphinen  $\text{H}_2\text{PR}$  in Gegenwart von Magnesium unterschiedliche Reaktionsprodukte beobachtet: Mit  $\text{H}_2\text{PPh}$  wird das metallacyclische Vier-ringsystem  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PPh-PPh-PPh})$  erhalten [3],  $\text{H}_2\text{PCy}$  ergibt die Zr(III)-Verbindung  $\{\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-PHCy})\}_2$  [8],  $\text{H}_2\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$  den phosphinidenverbrückten Zweikernkomplex  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\{\mu\text{-P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}$

[8], und  $\text{H}_2\text{P}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$  liefert einen trimeren Zr(IV)-Komplex mit  $\mu_3$ -Phosphorligand [9].

Die Phosphido-Komplexe 1 und 2 sind sehr gut in allen gängigen organischen Lösungsmitteln löslich, was sich erschwerend auf die Züchtung von Einkristallen auswirkt.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigen die Komplexe 1 und 2 ein Singulett, daß im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum für den Monophosphidokomplex 1 in ein Dublett ( $J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$  271 Hz), für den Bisphosphidokomplex 2 in ein Multiplett (AA'XX'-System, Fig. 1, berechnete Kopplungskonstanten im Experimentellen Teil [10]) aufspaltet. Wie das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt, liegen in 2 nahezu identische Zr-P-Bindungslängen vor; entsprechend wird im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum auch bei tiefer Temperatur (bis  $-80^\circ\text{C}$ ) nur ein Signal beobachtet.

Die bei Raumtemperatur registrierten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beider Phosphidokomplexe weisen auf dynamische Phänomene hin. So treten bei Raumtemperatur für die *ortho*- $^t\text{Bu}$ -Gruppen und die *meta*-ständigen H-Atome der  $2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Liganden im Monophosphidokomplex 1 und im Bisphosphidokomplex 2 breite Signale auf, die bei Temperaturerniedrigung in zwei scharfe Signale aufspalten (1,  $\Delta G^\ddagger(293\text{ K}) = 59.3 \pm 2\text{ kJ mol}^{-1}$ , Fig. 2; 2,  $\Delta G^\ddagger(278\text{ K}) = 55.3 \pm 2\text{ kJ mol}^{-1}$ , Fig. 3). Zusätzlich weist 1 ein breites Signale für die chemisch nicht-äquivalenten Cp-Liganden auf, das bei 278 K in zwei scharfe Singulett übergeht ( $\Delta G^\ddagger(278\text{ K}) = 55.1 \pm 2\text{ kJ mol}^{-1}$ ). Bei Temperaturerhöhung (333 K) gehen in beiden Verbindungen die breiten Signale in scharfe Singulett über. Die beobachteten dynamischen Phänomene weisen sowohl auf eine Inversion des Phosphors der Phosphidogruppe als auch auf eine Rotation um die P-C-Bindung in 1 und 2 hin. Rasche Inversion der Phosphidogruppe in 1 führt zu äquivalenten Cp-Liganden, während das Auftreten nicht-äquivalenter *ortho*- $^t\text{Bu}$ -Gruppen des  $2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Liganden in 1 und 2 durch gehinderte Rotation um die P-C-Bindung hervorgerufen werden kann. Vergleichbare Effekte werden in  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)(\text{OR})$  ( $\text{R} = 2,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) beobachtet, in dem gehinderte Rotation um die O-C-Bindung zu magnetischer Nicht-Äquivalenz der *ortho*- $^t\text{Bu}$ -Liganden führt; hier werden bereits bei Raumtemperatur zwei Signale für die *ortho*- $^t\text{Bu}$ -Liganden beobachtet, die bei erhöhter Temperatur in ein Signal übergehen ( $\Delta G^\ddagger(324\text{ K}) = 70\text{ kJ mol}^{-1}$ ) [11]. Im symmetrisch substituierten Bisphosphidokomplex 2 sind die Cp-Liganden magnetisch äquivalent, so daß eine Inversion der Phosphoratome der Phosphidogruppen NMR-spektroskopisch nicht beobachtbar ist. Auch hier ist die Rotation um die P-C-Bindung gehindert (zwei Signale für die *ortho*- $^t\text{Bu}$ -Liganden). Für beide Kom-

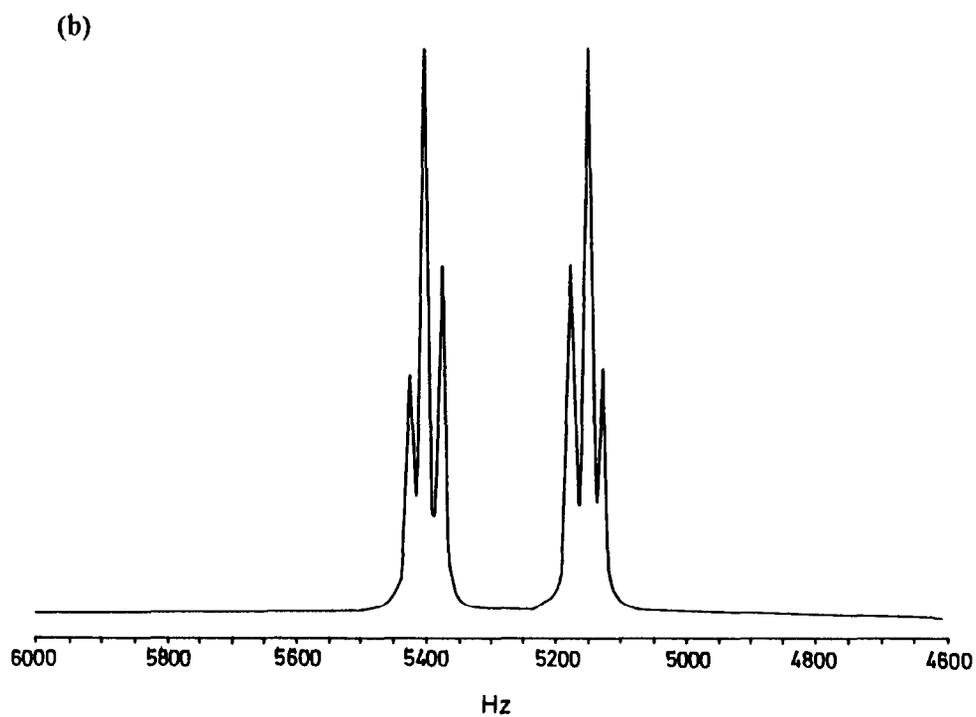
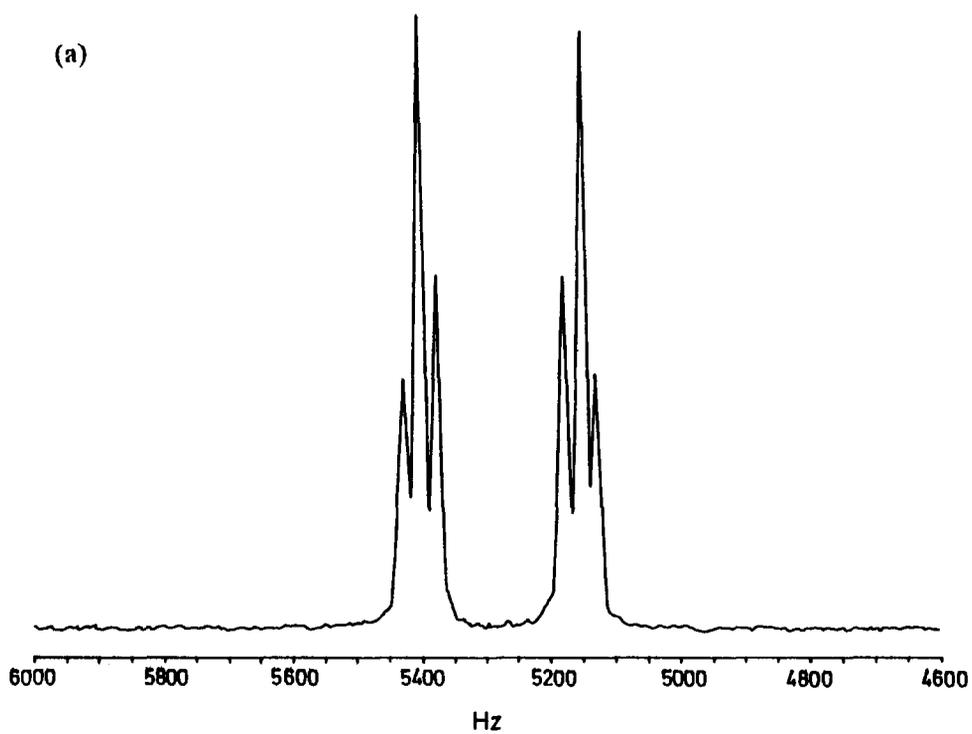
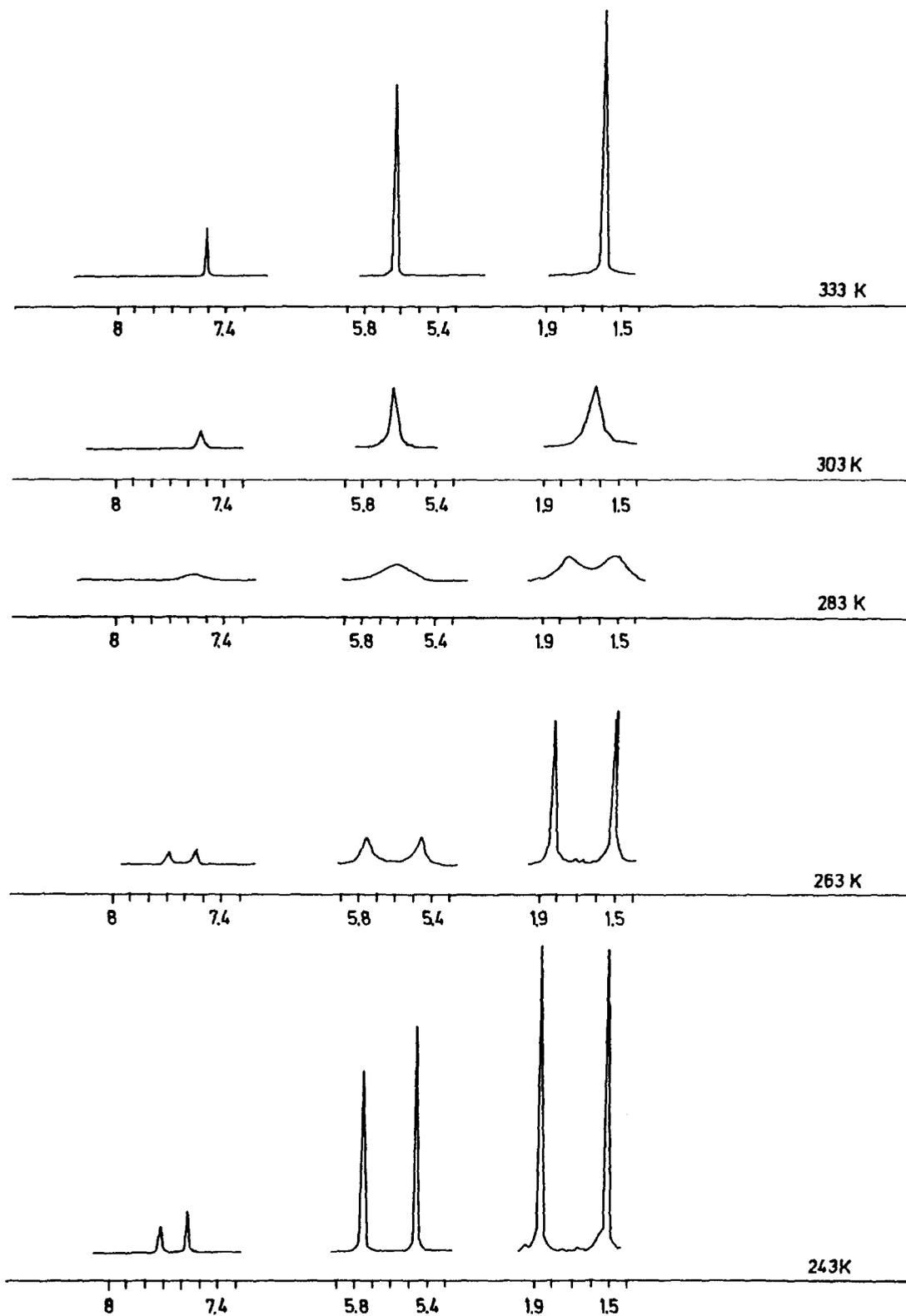


Fig. 1. Beobachtetes (a) und berechnetes (b) protonengekoppeltes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **2**.

Fig. 2. Temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1** (Ausschnitte).

plexe erscheint ein dynamisches Verhalten, das mit einer gehinderten Rotation um die Zr-P-Bindung erklärbar wäre, wenig plausibel, da in den von uns beschriebenen Zirkonocen-Phosphido-Komplexen generell Mehrfachbindungsanteile der Zr-P-Bindung diskutiert werden können [1,2], wodurch die Energie-

barriere für eine Rotation stark ansteigen sollte. Gleichzeitig erleichtert jedoch eine Rückbindung vom P-Atom zum Zr-Atom die Inversion der Phosphido-gruppe (siehe unten).

Die Inversionsbarriere, die wir für den terminalen Phosphido-Liganden in **1** beobachten, liegt im gleichen Bereich wie entsprechende Werte für vergleichbare Übergangsmetall-Phosphido-Komplexe (bezogen auf die Koaleszenz des Signals des Cp-Liganden): CpW(CO)<sub>2</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>),  $\Delta G^\ddagger = 60.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  [12], CpRe(NO)(PPh<sub>3</sub>)(PPh),  $\Delta G^\ddagger(243 \text{ K}) = 48.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  [13], (R\*,R\*)-[Cp{1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(PMePh)<sub>2</sub>}Fe(PPh)] · THF,  $\Delta G^\ddagger(253 \text{ K}) = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$  [14]. Verglichen mit der Inversionsbarriere von Trialkylphosphinen ( $\Delta G^\ddagger > 125.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  [15]) sind die in terminalen Übergangsmetall-Phosphido-Komplexen beobachteten Werte erheblich niedriger und liegen in dem Bereich, der für silylierte und acylierte Phosphine berichtet wird ( $\Delta G^\ddagger = 50.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  [16]). Offenbar führt die Möglichkeit der Delokalisierung des freien Elektronenpaares des P-Atoms in letzteren zu einer Erniedrigung der Inversionsbarriere. In terminalen Übergangsmetall-Phosphido-Komplexen sollte eine Delokalisierung des freien Elektronenpaares durch Wechselwirkung mit entsprechenden Metallorbitalen möglich sein, wodurch ebenfalls eine Erniedrigung der Inversionsbarriere resultiert. Eine M-P-Wechselwirkung sollte sich im Festkörper durch eine Vergrößerung der Winkelsumme am P-Atom (309° bei sp<sup>3</sup>-Hybridisierung, hingegen 360° für sp<sup>2</sup>-Hybridisierung) ausdrücken. In der Tat konnte dieser Effekt durch röntgenstrukturanalytische Untersuchung von terminalen Übergangsmetall-Phosphido-Komplexen bestätigt werden [1,2,17].

Auffällig ist, daß es nicht gelingt, den Bisphosphidokomplex **2** in reiner Form in Lösung zu erhalten (siehe Experimenteller Teil). Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum werden neben der Resonanz für **2** immer zusätzlich Signale für das Phosphin H<sub>2</sub>P(2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) und das Phosphaindol 5,7-di-tert-butyl-1-hydrido-3,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-phosphaindol [18] (**4**) beobachtet. Wir führen dies auf eine Zersetzung von **2** in Lösung zurück (Gl. 1), bei der intermediär ein Zirkonocen-Phosphiniden-Komplex (**3**) auftritt, der sich unter Bildung des Phosphaindols **4** stabilisiert. Die Bildung des Produkts, das bei der Umsetzung von Cp'<sub>2</sub>WCl<sub>2</sub> mit LiP(SiMe<sub>3</sub>)(2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) erhalten wird, kann auf analoge Weise erklärt werden: Primär gebildetes Cp'<sub>2</sub>WCl(P(SiMe<sub>3</sub>)(2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)) eliminiert SiMe<sub>3</sub>Cl, wobei intermediär der Phosphinidenkomplex Cp'<sub>2</sub>W=P(2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) erhalten wird; letzterer stabilisiert sich durch Angriff des Phosphinidens an einer C-H-Bindung des Cp'-Liganden unter Bildung beider Isomeren von Cp'WH[η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-Me{P(2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)}] [19].

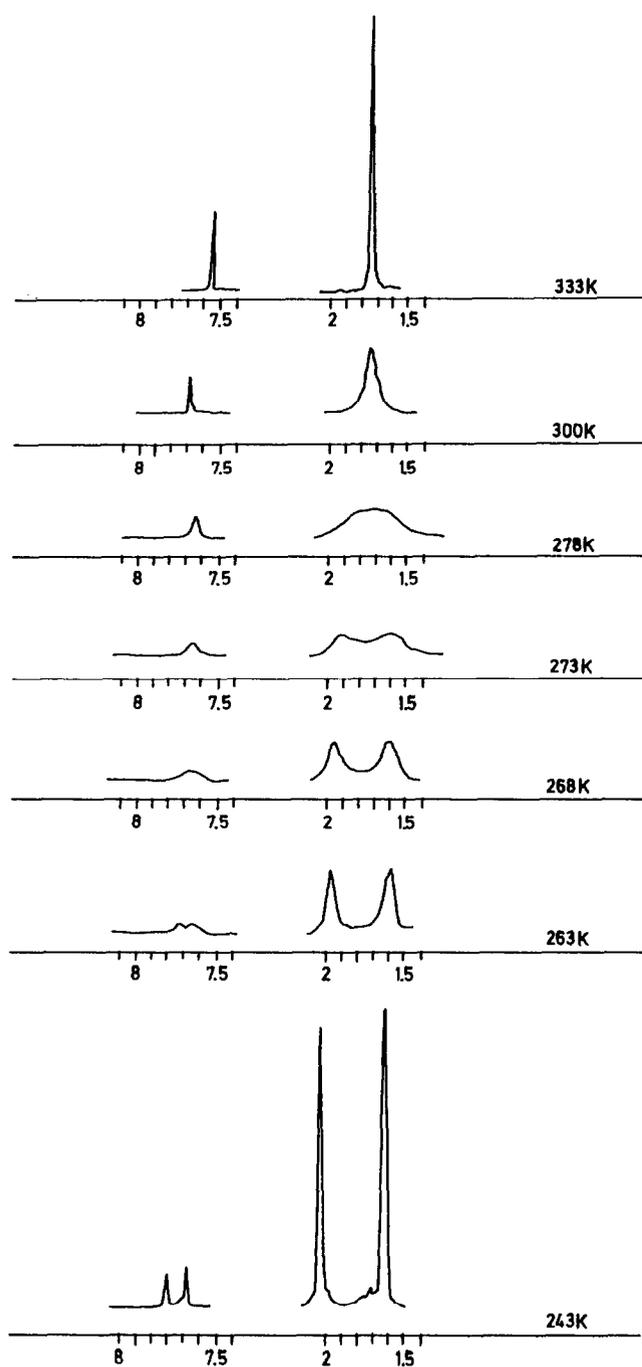
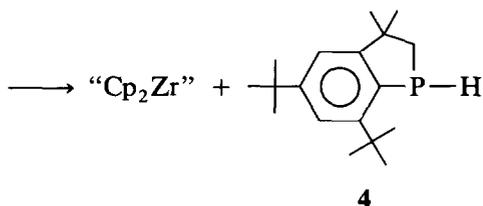
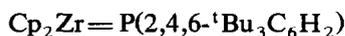
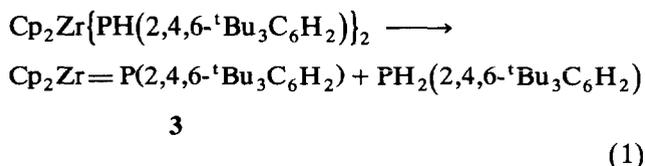


Fig. 3. Temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2** (Ausschnitte).



### 3. Molekülstruktur von 2

An tiefroten Einkristallen von 2, die bei der Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  mit  $\text{H}_2\text{P}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$  in Gegenwart von Mg-Spänen erhalten wurden, wurde eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt. Da die Verbindung in Form von sehr kleinen Kristallen anfällt (ausgezeichnete Löslichkeit selbst in Pentan), war eine Datensammlung mit einem konventionellen Vierkreis-Diffraktometer nicht möglich. Durch den Einsatz eines IPDS-Scanners gelang es jedoch, einen verwertbaren Datensatz eines Einkristalls zu messen [20\*].

Das Zr-Atom ist in 2 verzerrt tetraedrisch von zwei Cyclopentadienylliganden und den P-Atomen der Phosphidogruppen umgeben (Fig. 4, Tabelle 1). Pro Formeleinheit liegt ein Toluol-Molekül ohne bindende Wechselwirkung in der Elementarzelle vor. Der große sterische Anspruch der  $\text{PH}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ -Liganden drückt sich in—verglichen mit  $\text{Cp}'_2\text{Zr}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  (5) [2]—stark aufgeweiteten  $\text{Ze1-Zr-Ze2}$ - und  $\text{P1-Zr-P2}$ -Bindungswinkeln aus ( $\text{Ze1-Zr-Ze2}$ :  $131.1^\circ$  gegenüber  $127.7^\circ$ ,  $\text{Ze}$  = geometrischer Mittelpunkt eines Cp-Liganden;  $\text{P1-Zr-P2}$ :  $97.86(9)^\circ$  gegenüber  $96.95(7)^\circ$ ). Die Ebene  $\text{Zr-P1-P2}$  steht nahezu senkrecht zu der Ebene  $\text{Zr-Ze1-Ze2}$  (Ebenenwinkel  $89.4^\circ$ ). Wie in 5 sind auch in 2 die  $\text{Zr-P}$ -Bindungslängen annähernd gleich ( $\text{Zr-P1}$  2.681(5) Å,  $\text{Zr-P2}$  2.682(5) Å), jedoch sind in 2 die  $\text{Zr-P}$ -Bindungslängen um etwa 0.6 Å größer als in 5, eine Effekt, der ebenfalls auf den sterischen Einfluß der  $2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Liganden zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu 5 und 2 weisen die bisher röntgenstrukturanalytisch charakterisierten

Hafnocen-Bisphosphido-Komplexe  $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PR}_2)_2$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$  [21],  $\text{Et}$  [22]) zwei um 0.2 Å ( $\text{R} = \text{Et}$ ) bzw. 0.1 Å ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) unterschiedliche Hf-P-Bindungslängen auf. Aussagen über die Geometrie der P-Atome der  $\text{ZrPH}(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ -Gruppierung sind nur mit Vorbehalt möglich, da das Proton  $\text{HP2}$  zwar aus Differenz-Synthesen lokalisiert werden konnte,  $\text{HP1}$  jedoch nur durch Elektronendichteverteilung lokalisiert und nicht frei verfeinert werden konnte (Winkelsumme

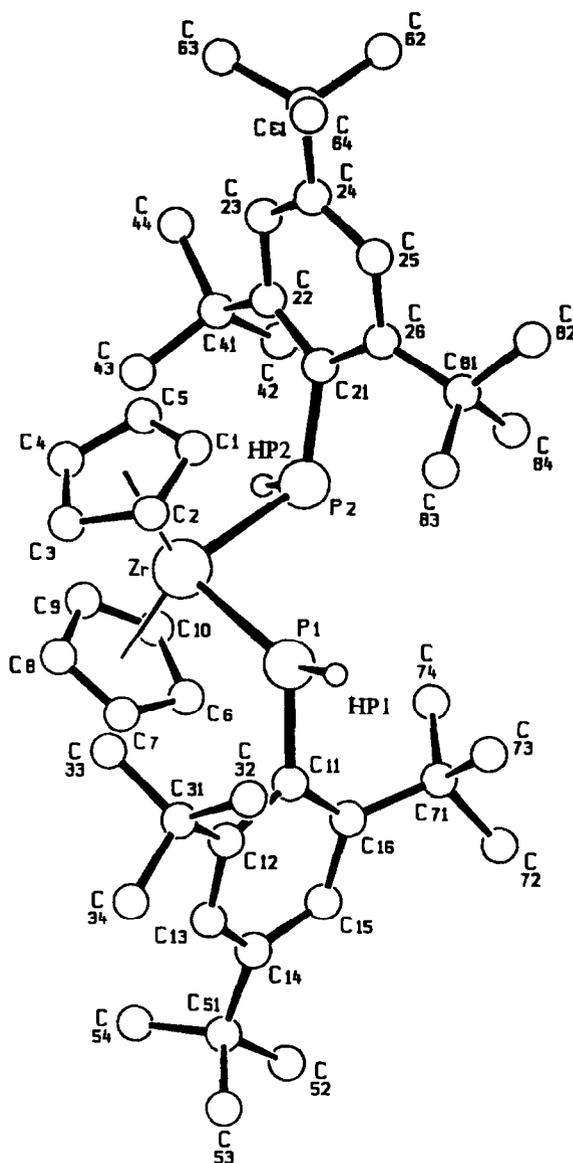


Fig. 4. Molekülstruktur von 2 (SCHLAKAL-Plot, ohne H-Atome, außer P-H).

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

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

Zr-P1	2.681(5)	P1-Zr-P2	97.86(9)
Zr-P2	2.682(5)	Ze1-Zr-Ze2	131.1
Zr-Ze1	2.224	Zr-P2-C21	119.3(3)
Zr-Ze2	2.205	Zr-P1-C11	119.0(3)
P1-C11	1.854(8)	P1-C11-C16	117.6(6)
P2-C21	1.874(8)	P1-C11-C12	123.4(6)
P1-HP1	1.50(4)	P2-C21-C26	117.2(6)
P2-HP2	1.50(5)	P2-C21-C22	125.0(7)
Zr-C(Cp)	2.51(1)	C11-P1-HP1	89(2)
C(Cp)-C(Cp)	1.38(2)	C21-P2-HP2	102(2)
C(Ph)-C(Ph)	1.41(1)	Zr-P1-HP1	148(2)
		Zr-P2-HP2	100(2)

Ze1 = geometrischer Mittelpunkt C1-C5.

Ze2 = geometrischer Mittelpunkt C6-C10.

an P1: 356(2)°, an P2: 321(2)°. Jedoch zeigt die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchung (Fig. 1) zweifelsfrei die Anwesenheit von zwei PH(2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-Liganden.

#### 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<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift [23], LiPH(2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) nach Literaturvorschrift [24,25] dargestellt. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät 883 als Nujol-Verreibungen zwischen CsI-Platten im Bereich von 200–4000 cm<sup>-1</sup> registriert. NMR: Bruker AC 250 (250.1 MHz, <sup>1</sup>H, Standard internes Lösungsmittel; 101.25 MHz, <sup>31</sup>P, Standard externe 85%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). MS: Varian MAT 711 (EI, 70 eV, Quellentemperatur 180°C). Zur Schmelzpunktbestimmung wurde die Probe unter Stickstoff in eine Kapillare eingeschmolzen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

##### 4.1. Cp<sub>2</sub>Zr(Cl){PH(2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)} (1)

Zu einer Lösung von Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (2.05 g, 7.04 mmol) in 100 ml THF wird bei -70°C eine Lösung von LiPH(2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) (2.00 g, 7.04 mmol) in 50 ml THF mit einer Kanüle zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 14 h. Dann wird das Lösungsmittel abkondensiert, der dunkelbraune Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen, filtriert, das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen. Abkühlen der Mutterlauge auf -30°C liefert **1** als orangefar-

benes Pulver. Ausb.: 1.48 g (40% d.Th.) isoliertes Produkt. Schmp.: 160°C.

EI-MS: (T<sub>0</sub> 180°C) *m/e*: 532 (M<sup>+</sup> = [Cp<sub>2</sub>Zr(Cl){PH(2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)}]<sup>+</sup>, 4.3%), 497 (M<sup>+</sup>-Cl = [Cp<sub>2</sub>Zr{PH(2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)}]<sup>+</sup>, 1%), 465 (M<sup>+</sup>-Cp = [CpZr(Cl){PH(2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)}]<sup>+</sup>, 1%), 277 ([PH(2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>, 100%), 255 (M<sup>+</sup>-PH(2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) = [Cp<sub>2</sub>ZrCl]<sup>+</sup>, 12%), 246 ([2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 8.4%), 221 ([Cp<sub>2</sub>Zr]<sup>+</sup>, 6.5%), 91 ([Zr]<sup>+</sup>, 12.7%), 65 ([Cp]<sup>+</sup>, 6%), 57 ([<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>, 85.5%). Der Molekülpeak M<sup>+</sup> weist die berechnete Isotopenverteilung auf.

IR-Spektrum: 2352m [ν PH], 345s [ν ZrCl] cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 250 MHz, δ/ppm): (a) Raumtemperatur: 7.58s (breit, 2H, 2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 6.18d (1H, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H) 271 Hz, P-H), 5.63s (breit, 10H, Cp), 1.63s (breit, 18H, *o*-<sup>t</sup>Bu in 2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 1.33s (9H, *p*-<sup>t</sup>Bu in 2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). Die drei breiten Signale lassen sich durch Temperaturenniedrigung und -erhöhung auflösen (siehe Fig. 2): (b) 243 K: 1.52s und 1.89s (18H, *o*-<sup>t</sup>Bu in 2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.45s und 5.75s (10H, Cp), 7.58s und 7.72s (2H, 2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); (c) 333 K: 1.63s (18H, *o*-<sup>t</sup>Bu in 2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.68s (10H, Cp), 7.56s (2H, 2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 101 MHz, δ/ppm, 25°C): 90.4d (<sup>1</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P) 271 Hz).

**1** ist in allen gängigen Lösungsmitteln hervorragend löslich. In den NMR-Spektren treten als Verunreinigungen H<sub>2</sub>P(2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) und Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> in geringen Mengen auf. Auch durch mehrfaches Waschen des Produkts mit Pentan konnten diese Verunreinigungen nicht abgetrennt werden. Führt man die Reaktion in Toluol als Lösungsmittel durch, wird ebenfalls **1** als Reaktionsprodukt erhalten.

##### 4.2. Cp<sub>2</sub>Zr{PH(2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)}<sub>2</sub> (2)

Zu einer Lösung von Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (3.05 g, 10.44 mmol) in 100 ml THF wird bei -70°C eine Lösung von LiPH(2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) (6.68 g, 23.52 mmol) in 70 ml THF mit einer Kanüle zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt die dunkelrote Lösung noch 15 h. Dann wird das Lösungsmittel abkondensiert, der schwarze Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen und die Lösung mit 30 ml Pentan versetzt. LiCl wird abfiltriert und die Mutterlauge stark konzentriert. Abkühlen auf -30°C liefert **2** als verunreinigtes dunkelrotes Pulver. Ausb.: 0.8 g (9.9 % d.Th.). <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch kann die Anwesenheit der folgenden Verunreinigungen gezeigt werden: -78.7d (<sup>1</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P) 179 Hz, 5,7-di-tert-butyl-1-hydrido-3,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-phosphaindol [18], -129t (<sup>1</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P) 207 Hz, H<sub>2</sub>P(2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)).

Auch eine Variation des Lösungsmittels (Toluol statt THF) liefert das gleiche Produktgemisch.

Besser ist **2** durch folgende Reaktion zugänglich: Zu einer Suspension aus  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (1.94 g, 6.65 mmol) und Mg-Späne (0.1 g, 3.33 mmol) in 80 ml THF wird bei  $-30^\circ\text{C}$  eine Lösung von  $\text{H}_2\text{P}(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$  (1.85 g, 6.65 mmol) in 50 ml THF mit einer Kanüle zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 15 h. Dann wird das Lösungsmittel abkondensiert und der schwarze Rückstand in 10 ml Pentan/25 ml Toluol aufgenommen.  $\text{MgCl}_2$  wird abfiltriert und die Mutterlauge stark konzentriert und 10 ml Pentan zugegeben. Abkühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  liefert **2** in Form schwarzroter Kristalle. Ausb.: 0.78 g (15.5% d.Th.) isoliertes Produkt.  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch kann die Anwesenheit der folgenden Verunreinigungen gezeigt werden:  $-78.7\text{d}$  ( $^1J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$  179 Hz, 5,7-di-tert-butyl-1-hydrido-3,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-phosphaindol [18],  $-129\text{t}$  ( $^1J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$  207 Hz,  $\text{H}_2\text{P}(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ ). Die sehr gute Löslichkeit von **2** in allen gängigen Lösungsmitteln (3 g Rohprodukt lösen sich in ca. 5 ml Pentan) verhindert eine weitere Reinigung des Produkts. Schmp.:  $103\text{--}110^\circ\text{C}$ . IR-Spektrum:  $2354\text{m}$  [ $\nu$  PH],  $358\text{m}$ ,  $340\text{Sch}$  [ $\nu$  ZrP]  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 250 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): (a) Raumtemperatur: 7.67 (2,4,6- $^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ , 4H), 5.59 (d von m, P-H, 2H,  $^1J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$  252 Hz), 5.42s (10H, Cp), 1.77s (breit, 36H,  $o\text{-}^i\text{Bu}$  in 2,4,6- $^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ), 1.34s (18H,  $p\text{-}^i\text{Bu}$  in 2,4,6- $^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ); (b) 333 K: 7.56 (s, 2,4,6- $^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ , 4H), 1.68 (s,  $o\text{-}^i\text{Bu}$  in 2,4,6- $^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ , 36H); (c) 243 K: 7.61 und 7.73 (2,4,6- $^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ , 4H), 1.95 und 1.54 ( $o\text{-}^i\text{Bu}$  in 2,4,6- $^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ , 36H).

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): (protonenkoppelt) 51.6, s; (protonengekoppelt) 53.4, 52.9, 52.7, 51.1, 50.9, 50.7, berechnete Kopplungskonstanten [10]:  $^1J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$   $247 \pm 2$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$   $50 \pm 2$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$   $5 \pm 2$  Hz.

**2** ist in allen gängigen Lösungsmitteln hervorragend löslich.

#### 4.3. Kristallstrukturanalyse

Datensammlung: bei  $-65^\circ\text{C}$  auf einem STOE IPDS-Diffraktometer (Imaging Plate Diffractometer System, Stoe & CIE GmbH, Darmstadt) mit Graphitmonochromator, ortsempfindlichem Detektor, Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  0.71069 Å);  $2\theta_{\text{max}} = 48.4^\circ$ , Drehwinkel/Image  $2^\circ$ , Belichtungszeit 80 min/ $2^\circ$ , Drehwinkel  $0\text{--}180^\circ$ , Zahl der Images = 90; 6124 symmetrieunabhängige Reflexe, 4606 mit  $F \geq 6\sigma(F_o)$ .

Kristalldaten:  $\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{P}_2\text{Zr} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ ; 818.38 [amu], monoklin,  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 11.30(2)$  Å,  $b = 16.77(1)$  Å,  $c = 26.78(2)$  Å,  $\beta = 96.04(2)^\circ$ ,  $V = 5046.7$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.174$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 2.63$   $\text{cm}^{-1}$ , keine Absorptionskorrektur.

Strukturlösung: Direkte Methoden [26], Verfeinerung mit SHELX-76 [26], 518 Parameter, Zr-, P-, C-Atome anisotrop, H-Atome isotrop auf idealisierten Positionen, Gewichtung  $1/(\sigma^2(F_o))$ ,  $R = 0.098$ ,  $R_w = 0.055$ .

#### 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 G. Baum, Universität Karlsruhe, danken wir für die Messung der Beugungsintensitäten, Herrn Dr. E. Matern, Universität Karlsruhe, für die Aufnahme und Simulation der NMR-Spektren.

#### Literatur und Bemerkungen

- 1 E. Hey-Hawkins, M.F. Lappert, J.L. Atwood und S.G. Bott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 939, und dort zitierte Literatur.
- 2 F. Lindenberg und E. Hey-Hawkins, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 291, und dort zitierte Literatur.
- 3 E. Hey, S.G. Bott und J.L. Atwood, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 561; E. Hey, *Z. Naturforsch., Teil B*, 43 (1988) 1271.
- 4 K. Fromm, G. Baum und E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 615 (1992) 35.
- 5 E. Hey-Hawkins, S. Kurz, J. Sieler, und G. Baum, *J. Organomet. Chem.*, (eingereicht).
- 6 E. Hey-Hawkins und S. Kurz, *J. Organomet. Chem.*, 462 (1993) 203.
- 7 E. Hey und U. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, 44 (1989) 1538.
- 8 J. Ho und D.W. Stephan, *Organometallics*, 10 (1991) 3001.
- 9 J. Ho und D.W. Stephan, *Organometallics*, 11 (1992) 1014.
- 10 PANIC, Parameteranpassungsprogramm der Firma Bruker.
- 11 A. Antinolo, G.S. Bristow, G.K. Campbell, A.W. Duff, P.B. Hitchcock, R.A. Kamarudin, M.F. Lappert, R.J. Norton, N. Sarjudeen, D.J.W. Winterborn, J.L. Atwood, W.E. Hunter und H. Zhang, *Polyhedron*, 8 (1989) 1601.
- 12 W. Malisch, R. Maisch, A. Meyer, D. Greissing, E. Gross, I.J. Colquhoun und W. McFarlane, *Phos. Sulfur*, 18 (1983) 299.
- 13 W.E. Buhro und J.A. Gladysz, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 3505.
- 14 G.T. Crisp, G. Salem, F.S. Stephens, S.B. Wild, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1987) 600.
- 15 G.D. Macdonell, K.D. Berlin, J.R. Baker, S.E. Ealick, D. van der Helm und K.L. Marsi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4535; H. Schmidbaur, A. Schier, S. Lautenschläger, J. Riede und G. Müller, *Organometallics*, 3 (1984) 1906.
- 16 K. Mislow, *Trans. N.Y. Acad. Sci.*, 35 (1973) 227.
- 17 W.E. Buhro, S. Georgiou, J.P. Hutchinson und J.A. Gladysz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3346, und dort zitierte Literatur.
- 18 M. Yoshifuji, I. Shima, K. Ando und N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 933; A.H. Cowley und M. Pakulski, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 2125.
- 19 A.M. Arif, A.H. Cowley, C.M. Nunn und M. Pakulski, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1987) 994.
- 20 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76334 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer

- CSD57839, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 21 L. Weber, G. Meine, R. Boese und N. Augart, *Organometallics*, 6 (1987) 2484.
- 22 R.T. Baker, J.F. Whitney und S.S. Wreford, *Organometallics*, 2 (1983) 1049.
- 23 E. Samuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3548.
- 24 A.H. Cowley, N.C. Norman und M. Pakulski, *Inorg. Syn.*, 27 (1990) 235.
- 25 S. Kurz und E. Hey-Hawkins, *Organometallics*, 11 (1992) 2729.
- 26 G.M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determinations*, University of Cambridge, 1976; *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1986.