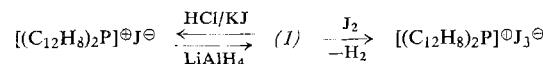


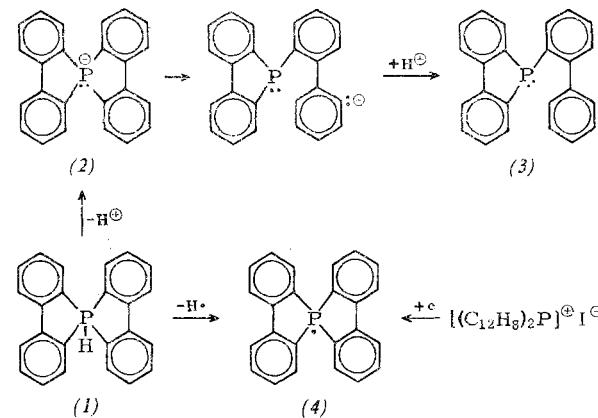
gen, ein stabiles Derivat des hypothetischen Phosphorans  $\text{PH}_5$  zu synthetisieren.

Setzt man Bis-(2,2'-biphenylen)phosphonium-jodid<sup>[4]</sup> mit geringem  $\text{LiAlH}_4$ -Überschuss unter Stickstoff in Äther in einem Doppelschlenkrohr unter Eiskühlung um, so kristallisiert nach Filtrieren und Kühlen auf  $-70^\circ\text{C}$  Bis-(2,2'-biphenylen)phosphoran (1) aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther erhält man das reine Produkt in 45%-iger Ausbeute, das unter  $\text{N}_2$  im Dunkeln unbegrenzt, an der Luft einige Tage haltbar ist. Je nach Geschwindigkeit des Erhitzens zerstört es sich unter Schwarzfärbung zwischen 95 und  $100^\circ\text{C}$ .

(1) wurde durch Elementaranalyse (C, H, P),  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\delta_{\text{H-P}} = 9,33 \text{ ppm}$ ;  $J_{\text{H-P}} = 482 \text{ Hz}$ ; in Benzol; interner Standard: TMS) und IR-Spektrum ( $\nu_{\text{P-H}} = 2097 \text{ cm}^{-1}$ ) identifiziert. Einen weiteren Konstitutionsbeweis bieten die unter Wasserstoff-Entwicklung verlaufenden Umsetzungen mit äthanolischer  $\text{HCl}$  oder äthanolischer Jod-Lösung, die in guten Ausbeuten das Bis-(2,2'-biphenylen)phosphonium-Kation zurückliefern:



Mit Methyl- oder Butyllithium in Äther reagiert (1) unter Methan- bzw. Butan-Entwicklung zu einer dunkelvioletten Lösung, die sich innerhalb einer Stunde nahezu vollständig entfärbt. Überschüssiges  $\text{LiAlH}_4$  reagiert mit (1) erst nach THF-Zusatz unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung zu einer intensiv blaugrünen Lösung, die sich ebenfalls im Verlauf einer Stunde entfärbt. Nach Äthanolyse lässt sich aus beiden Ansätzen 2-Biphenyl-2,2'-biphenylen-phosphin (3) in etwa 75-proz. Ausbeute isolieren. (1) geht also offensichtlich mit starken Basen in die korrespondierende Base, das in Äther violette, in THF blaugrüne Bis-(2,2'-biphenylen)phosphoranyl-Anion (2)<sup>[5]</sup> über, das sich unter Öffnen einer P-C-Bindung in ein farbloses Carbanion umlagert, das schließlich zu (3) protoniert wird.



Organische Phosphor-Radikale sind in der Regel sehr unbeständig, weshalb über diese nur wenige ESR-spektroskopische Untersuchungen vorliegen<sup>[6-9]</sup>.

Stellt man, unter strengstem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß, bei  $20^\circ\text{C}$  eine ca. 0,5 M Lösung von (1) in Benzol her, so beobachtet man eine schwache Violettfärbung, die im Verlauf einiger Stunden (auch wenn die Probe lediglich diffusum Tageslicht ausgesetzt bleibt) sehr intensiv wird. Das ESR-Spektrum zeigt ca.  $1/2$  Std. nach Ansatz der Lösung ein gut ausgebildetes Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 18 Gauss; die Signalintensität wächst innerhalb von etwa 7 Std. auf den Endwert an, wobei allmählich – wegen der zunehmenden Radikalkonzentration – das Dublett in ein Singulett übergeht (in weniger konzentrierten Lösungen bleibt das Dublett erhalten). Gleichzeitig lässt sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Verschwinden des ursprünglich kräftigen Dubletts ( $J = 482 \text{ Hz}$ ) des an den Phosphor gebundenen Wasserstoffs beobachten. Diese Befunde sprechen für eine

quantitative Umwandlung von (1) in das Bis(2,2'-biphenylen)phosphoranyl-Radikal (4).

Das Radikal (4) – charakterisiert durch das ESR-Dublett – entsteht auch, wenn man Bis-(2,2'-biphenylen)phosphonium-jodid<sup>[4]</sup> mit Na/K-Legierung in Benzol behandelt und beim Auftreten einer rotvioletten Färbung sofort abfiltriert, um die Weiterreaktion zum Anion zu verhindern.

Eingegangen am 1. August 1966 und 2. September 1966  
[Z 317]

- [1] G. Wittig u. K. Torsell, Acta chem. scand. 7, 1293 (1953).
- [2] E. Wiberg u. K. Mödritzer, Z. Naturforsch. 11b, 747 (1956).
- [3] R. R. Sauers, Chem. and Ind. 1960, 717.
- [4] D. Hellwinkel, Chem. Ber. 98, 576 (1965).
- [5] Vgl. A. Maercker, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1960; G. Wittig u. A. Maercker, unveröffentlicht.
- [6] E. Müller, H. Eggensperger u. K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 658, 103 (1962).
- [7] A. H. Cowley u. M. H. Hnoosh, J. Amer. chem. Soc. 88, 2595 (1966).
- [8] A. D. Britt u. E. T. Kaiser, J. org. Chemistry 31, 112 (1966).
- [9] U. Schmidt, K. Kabitze, K. Markau u. A. Müller, Chem. Ber. 99, 1497 (1966).

### Äthyl-bis-cyclopentadienyl-zirkonium-chlorid und seine Umsetzung mit Triäthylaluminium

Von Prof. Dr. H. Sinn und cand. chem. G. Oppermann

Lehrstuhl für Angewandte Chemie,  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Hamburg

Bis-cyclopentadienyl-zirkonium-dichlorid reagiert mit Triäthylaluminium- oder mit Äthylaluminium-chloriden unter Abspaltung von Äthan, ohne daß dabei wie bei der entsprechenden Titanverbindung, die als Katalysator für die Niederdruk-Polymerisation des Äthylens Interesse besitzt, eine Verbindung mit niedrigerer Oxidationsstufe des Zirkoniums gebildet wird<sup>[1]</sup>.

Wir stellten nun durch Grignardierung von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  die Verbindung Äthyl-bis-cyclopentadienyl-Zr(IV)-chlorid analog zur Titanverbindung<sup>[2]</sup> her. Die leuchtend gelbe Verbindung wurde aus dem Umsetzungsprodukt mit Heptan extrahiert und bei  $-80^\circ\text{C}$  ausgefroren. Die Ausbeute betrug 27 %, bezogen auf eingesetztes, und 54 %, bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cp}_2\text{ZrCl}$  ist eine kristalline, intensiv gelbe, diamagnetische Verbindung [ $\chi_g = -(0,44 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$ ], die durch Licht, Luft und Wasser zerstört wird. Sie ist unter Stickstoff aufbewahrt bei  $0^\circ\text{C}$  beständig.

Wir setzten  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cp}_2\text{ZrCl}$  (1,4 mmol) bei  $20^\circ\text{C}$  und Normaldruck mit 14,7 mmol  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  um; dabei löste sich die Verbindung mit gelbroter Farbe rasch auf. Nach kurzer Zeit begann Gasentwicklung unter Farbvertiefung. Das sich abspaltende Gas ist ausschließlich Äthan, während bei der entsprechenden Reaktion der Titanverbindung Äthan und Äthylen gebildet werden. Nach 19 min war 1 mol  $\text{C}_2\text{H}_6$ /Gramm-Atom Zr entwickelt worden. Für die Abspaltung dieses ersten Mols  $\text{C}_2\text{H}_6$  lässt die Zeit-Umsatz-Kurve eine Reaktion zweiter Ordnung, bezogen auf Zirkonium, vermuten.

Nach Beendigung der Gasentwicklung hatte der Reaktionsansatz eine Grammsuszeptibilität  $\chi_g = -(0,69 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$ , d.h. die durch Äthanabspaltung gebildete Verbindung ist diamagnetisch.

Eingegangen am 25. August 1966 [Z 316]

- [1] D. S. Breslow u. N. R. Newburg, J. Amer. chem. Soc. 81, 81 (1959); H. Sinn u. E. Kolk, Angew. Chem. 77, 738 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 713 (1965); J. organometallic Chem., im Druck.
- [2] K. Clauss u. H. Bestian, DBP 1037446.