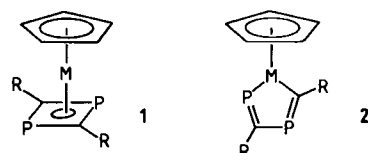


Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-1,3-diphospha-bicyclo[1.1.0]butan-2,4-diylzirconium: Einfache Synthese eines ungewöhnlichen Moleküls**

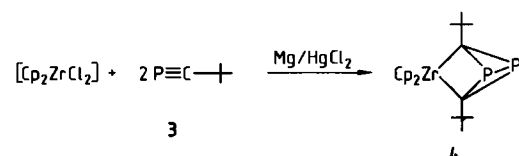
Von Paul Binger*, Bruno Biedenbach, Carl Krüger und Manfred Regitz

Vor kurzem ist es uns^[1] sowie einer englischen Arbeitsgruppe^[2] unabhängig voneinander gelungen, aus λ^3 -Phosphaalkinen η^4 -1,3-Diphosphacyclobutadien-Metallkomplexe 1 ($M = Co, Rh$; $R = \text{tert-Butyl}$) herzustellen. Als Analoga zu den Zwischenstufen der vielfach beschriebenen Synthesen von η^4 -Cyclobutadien-Metallkomplexen^[3] lassen sich 2-Metalla-1,4-diphosphacyclopentadiene 2 als Intermediate dieser Cyclodimerisierungen postulieren. Ver-



bindungen des Typs 2 konnten bisher aber weder isoliert noch nachgewiesen werden. Wir haben daher versucht, analoge Verbindungen des Zirconiums durch Umsetzung von λ^3 -Phosphaalkinen mit in situ erzeugtem $[Cp_2Zr]$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$) zu synthetisieren. Diese koordinativ ungesättigte Zr^{II} -Spezies reagiert mit einer Reihe von Alkinen zu Zirconacyclopentadien-Derivaten^[4-8].

Die Umsetzung von $[Cp_2ZrCl_2]$ mit Magnesium und 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan 3 in Gegenwart von $HgCl_2$ ^[4] liefert in 53% Ausbeute orangefarbene Kristalle der Bruttozusammensetzung $[Cp_2Zr(P_2C_2(C(CH_3)_3)_2)]$ [korrekte Analyse, Molekulargewicht (MS): 420], denen aber Struktur 4 zukommt. 4 läßt sich auch aus $[Cp_2ZrCl_2]$, Butyllithium und 3^[7] (Ausbeute 26%) oder aus $[Cp_2Zr(\text{butadien})]$ und 3^[8] (58%) gewinnen.



Bereits das ^{31}P -NMR-Spektrum von 4 (Singulett bei $\delta = -247$) zeigt, daß die neue Verbindung kein Zirconiumkomplex des Typs 1 oder 2 sein kann. Da aus den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 4^[9] dessen Struktur nicht schlüssig abgeleitet werden konnte, wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt, deren Ergebnis in Abbildung 1 wiedergegeben ist^[10]. Hiernach ist 3 zu einem abgewinkelten 1,3-Diphosphabicyclo[1.1.0]butan dimerisiert, das über zwei $Zr-C-\sigma$ -Bindungen an das Metall gebunden ist. Diese sind ca. 0.04 Å kürzer als andere $Zr-C_{sp^2}$ -Bindungen (2.25–2.27 Å)^[11]. Zwischen den Phosphoratomen besteht ein relativ kurzer, bindender Abstand von 2.147(1) Å. Bei planaren oder leicht abgewinkelten $1\lambda^3, 3\lambda^3$ -Diphosphetanen^[12] oder $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -Diphospheten^[13] beträgt dieser Abstand 2.68–

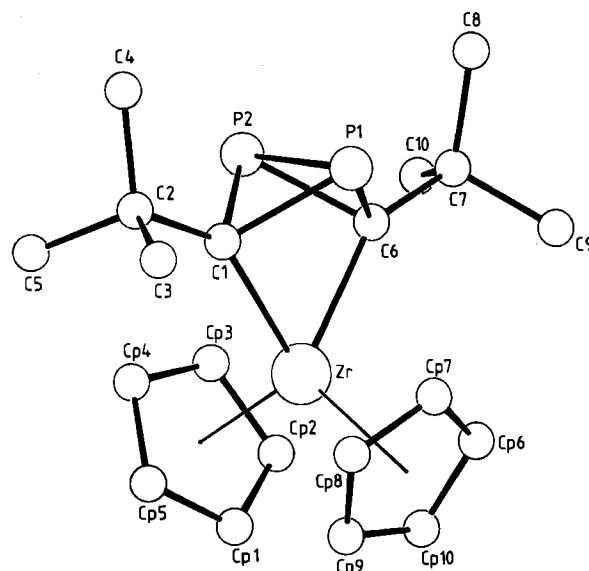


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å]: $Zr-C1$ 2.213(3), $Zr-C6$ 2.210(3), $C1-P1$ 1.900(3), $C1-P2$ 1.891(3), $C6-P1$ 1.912(3), $C6-P2$ 1.886(3), $P1-P2$ 2.147(1).

2.75 Å; für 1 ($M = Co$) wurde von uns ein P-P-Abstand von 2.73 Å gemessen^[1]. Keine Bindung besteht zwischen Zr und der $P1-P2$ -Brücke ($Zr-P1$: 2.906 Å; $Zr-P2$: 2.909 Å).

Der Interplanarwinkel (123.8°) der gestaffelt am tetraedisch koordinierten Zr -Atom gebundenen Cp -Ringe ist für Cp_2Zr -Systeme normal^[11]. Die für Bicyclobutane typische Ebenenfaltung (110 – 128°)^[14] findet sich bei 4 mit 100° (zwischen den Ebenen $C1-C6-P1$ und $C1-C6-P2$) und 70° (zwischen den Ebenen $P1-P2-C1$ und $P1-P2-C6$) wieder. Dies führt nach Modellbetrachtungen^[15] zu sterischen Wechselwirkungen zwischen den Cp -Ringen und den *tert*-Butylgruppen; deshalb weichen die *tert*-Butylgruppen geringfügig von einer ekliptischen Anordnung entlang der $C1-C6$ -Achse ab.

Komplex 4 leitet sich demnach von einem neuen λ^3 -Phosphaalkin-Dimer ab. Über seine Bildung können derzeit nur Vermutungen angestellt werden. So erscheint es denkbar, daß sich ein primär gebildeter η^4 -1,3-Diphosphabicyclobutadienzirconiumkomplex 1 ($M = ZrCp$, $R = \text{tert-Butyl}$) in 4 umwandelt. Diese Vorstellung wird dadurch gestützt, daß im Massenspektrum von 1 ($M = Co$) bevorzugt die Fragmente $[CpCoP_2]^+$ und $[CpCo(RC\equiv CR)]^+$ auftreten^[1]. Ferner geht aus SCF-Berechnungen hervor, daß Diphosphatetrahedran deutlich stabiler als 1,3-Diphosphacyclobutadien^[16] ist.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 1.67 g (5.71 mmol) $[Cp_2ZrCl_2]$, 0.7 g (28.8 mmol) Magnesiumpulver und 1.55 g (5.71 mmol) $HgCl_2$ in 40 mL Tetrahydrofuran (THF) werden bei $0^\circ C$ in 1 h 2.20 g (22.0 mmol) 3^[17] getropft. Man läßt die orangefarbene Suspension auf Raumtemperatur kommen, rührt ca. 15 h, filtriert über Celite und entfernt THF bei ca. $20^\circ C/12$ Torr. Der Rückstand wird in 20 mL Diethylether aufgenommen, erneut über Celite filtriert und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Nach ca. 12 h werden die orangefarbenen Kristalle von 4 abfiltriert und bei 10^{-3} Torr getrocknet: 1.27 g (53%), $Fp > 300^\circ C$.

Eingegangen am 6. März 1987 [Z 2128]

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Binger, Dipl.-Chem. B. Biedenbach, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
Prof. Dr. M. Regitz
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert.

- [1] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644.
- [2] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737.
- [3] E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* 39 (1986) 237, zit. Lit.
- [4] S. Thandar, M. F. Farona, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 65.

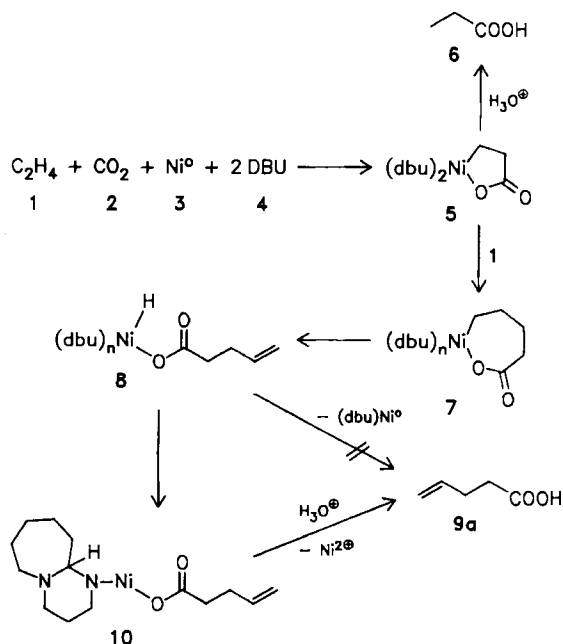
- [5] K. I. Gell, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2687.
 [6] M. Yoshifuji, K. I. Gell, J. Schwartz, *J. Organomet. Chem.* 153 (1978) C 15.
 [7] E. Negishi, F. E. Coderbaum, T. Takashi, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2829.
 [8] V. Skibbe, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) 15.
 [9] Spektroskopische Daten von 4: MS (70 eV): m/z (%) 420 (4, M_2^+), 282 (29, Cp_2ZrP^+), 220 (100, Cp_2Zr^+). - 1H -NMR (200 MHz, $[D_8]Toluol$): δ = 5.61 (s, 10 H; C_5H_5), 1.23 (s, 18 H; $C(CH_3)_3$). - ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[D_8]Toluol$): δ = 34.54 ($J(H,C)$ = 125 Hz, $J(C,P)$ = 6.1 Hz; $C(CH_3)_3$), 38.74 ($J(C,P)$ = 3.8 Hz; $C(CH_3)_3$), 104.14 ($J(H,C)$ = 171 Hz, $J(C,P)$ = 2.6 Hz; C_5H_5), 131.04 ($J(C,P)$ = 69.7 Hz; C1, C6).
 [10] Röntgen-Strukturanalyse von 4: Raumgruppe $P2_1/c$, a = 12.720(3), b = 8.835(1), c = 18.166(2) Å, β = 100.81(1)°, V = 2005.2 Å³, ρ_{calc} = 1.40 g cm⁻³, $\mu(MoK\alpha)$ = 6.94 cm⁻¹, 4502 unabhängige Reflexe, davon 3574 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), R = 0.031, R_w = 0.035. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52580, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [11] G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 1.
 [12] a) G. Becker, W. Massa, O. Mundt, R. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 485 (1982) 23; b) G. Becker, W. Massa, R. E. Schmidt, G. Uhl, *ibid.* 517 (1984) 75.
 [13] J. Weiss, B. Nuber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 101.
 [14] a) I. Haller, R. Srinivasan, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 2745; b) M. Eisenstein, F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. Sect. B* 39 (1983) 61.
 [15] Programm MOGLI, Graphisches System PS 300, Evans & Sutherland 1986.
 [16] G. Olbrich (Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr), unveröffentlicht.
 [17] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16.

Ein 1-Oxa-2-nickela-5-cyclopentanon aus Ethen und Kohlendioxid; Herstellung, Struktur und Reaktivität

Von Heinz Hoberg*, Yolande Peres, Carl Krüger und Yi-Hung Tsay

Heterocyclen mit Metallatomen im Ring gewinnen zunehmend an Bedeutung^[1]. Auch aus CO₂ und Verbindungen mit C-X-Mehrfachbindungen (X=C, O, NR) entstehen in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen Metallacyclen^[2]. Als Liganden wurden bisher Chelatbildner eingesetzt, die an Nickel(0)-Komplexen 1:1-Kupplungen induzieren, jedoch Folgereaktionen weitgehend inhibieren^[3]. Mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) sind an Ni⁰-Komplexen CC-Verknüpfungen von CO₂ sowohl mit Ethen als auch mit Styrol unter Bildung ungesättigter Carbonsäuren möglich^[4]. Zwischenstufen dieser für katalytische Prozesse wichtigen Reaktionen konnten bisher nicht isoliert werden. Es gelang uns jetzt, ein 1:1-Kupplungsprodukt aus Ethen 1 und CO₂ 2 an einem Ni⁰-Komplex 3 unter Zusatz von DBU 4 als Metallaheterocyclus 5 in 70% Ausbeute zu isolieren (Schema 1)^[5], dessen Struktur zu ermitteln und Folgereaktionen mit CC-Doppelbindungssystemen (Schema 2) zu untersuchen. Die Ergebnisse ermöglichen Rückschlüsse auf den Ablauf von Reaktionen von Alkenen mit CO₂ an Nickelkomplexen^[4].

Aus dem IR-Spektrum von 5 geht nicht hervor, welche N-Atome der beiden DBU-Liganden an das Ni-Atom gebunden sind, d.h. es war nicht zu klären, ob 5 als 16e-, 18e- oder 20e-Komplex vorliegt. Eine Kristallstrukturanalyse von 5^[6] (Abb. 1) ergab, daß es sich um einen 16e-Komplex mit quadratisch-planar koordiniertem Ni-Atom handelt, wobei zwei N-Atome der DBU-Liganden benachbarte Koordinationsstellen besetzen und der Carboxylat-



Schema 1. Ni⁰ = [Ni(cod)₂], cod = 1,5-Cyclooctadien.

rest sowohl über eine Ni-O- als auch über eine relativ kurze Ni-C(sp₃)-Bindung^[7] am Metallatom fixiert ist. Ein starker *trans*-Effekt der Ni-C23-Bindung ist an einem großen Ni-N-Abstand (Abb. 1) zu einem der beiden DBU-Liganden ablesbar. Aufgrund der Planarität des Metallacyclus (Torsionswinkel O1-C21-C22-C23: 2.8°) sind nichtbindende Wechselwirkungen zwischen dem Ni-Atom und den H-Atomen an C22 (Ni-H 3.6 Å) und C23 (Ni-H 2.4 Å) nicht möglich.

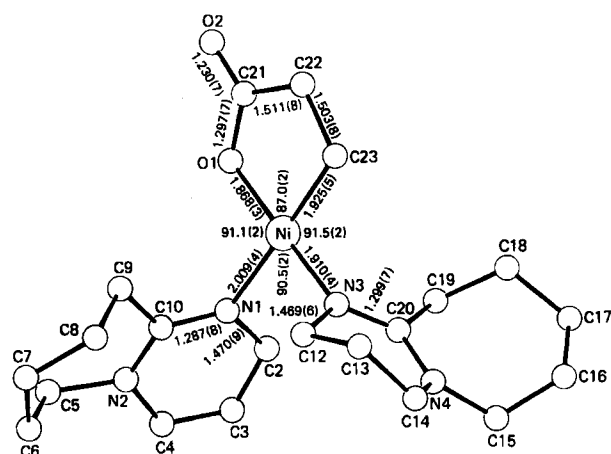


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall mit den wichtigsten Bindungslängen (Å) und Winkeln [°] [6].

5 zeigt typische Eigenschaften einer metallorganischen Verbindung. So liefert die Hydrolyse erwartungsgemäß Propionsäure 6 (85%, nachgewiesen als Methylester; siehe Schema 1). Die Ni-C-Bindung ist Einschleibungsreaktionen mit CC-Doppelbindungssystemen zugänglich; die nach Hydrolyse mit Säuren erhaltenen Produkte^[8] sind im Schema 2 zusammengestellt.

So reagiert 5 mit Ethen 1 unter Bildung der linearen, ungesättigten Carbonsäure 9 (zusammen 79% Ausbeute, 9a : 9b = 1 : 2; (*E*)-9a : (*Z*)-9a = 3 : 2), mit Styrol 11 unter

[*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dr. Y. Peres, Prof. Dr. C. Krüger [*], Dr. Y.-H. Tsay [*]
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[*] Kristallstrukturanalyse.