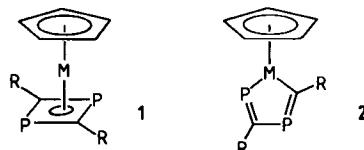


Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-1,3-diphosphabicyclo[1.1.0]butan-2,4-diylzirconium: Einfache Synthese eines ungewöhnlichen Moleküls**

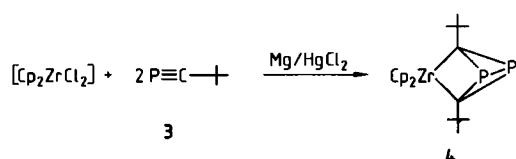
Von Paul Binger*, Bruno Biedenbach, Carl Krüger und Manfred Regitz

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** ($M = \text{Co}, \text{Rh}$; $R = \text{tert-Butyl}$) 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 $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) zu synthetisieren. Diese koordinativ ungesättigte Zr^{II} -Spezies reagiert mit einer Reihe von Alkinen zu Zirconacyclopentadien-Derivaten^[4-8].

Die Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ mit Magnesium und 2,2-Dimethylpropylidinphosphoran **3** in Gegenwart von HgCl_2 ^[4] liefert in 53% Ausbeute orangefarbene Kristalle der Bruttozusammensetzung $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{P}_2\text{C}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2)]$ [korrekte Analyse, Molekulargewicht (MS): 420], denen aber Struktur **4** zukommt. **4** läßt sich auch aus $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$, Butyllithium und **3**^[7] (Ausbeute 26%) oder aus $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{butadien})]$ 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]. Hier nach ist **3** zu einem abgewinkelten 1,3-Diphosphabicyclo[1.1.0]butan dimerisiert, das über zwei $\text{Zr-C-}\sigma$ -Bindungen an das Metall gebunden ist. Diese sind ca. 0.04 Å kürzer als andere Zr-C_{sp^3} -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–

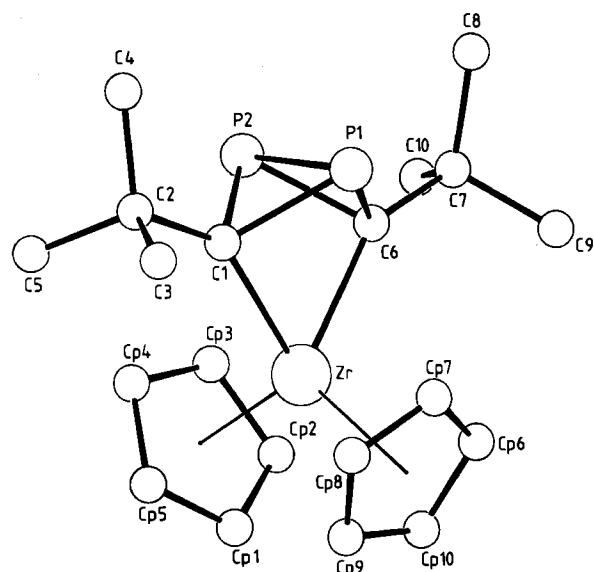


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å]: Zr-C1 2.213(3), Zr-C6 2.210(3), C1-P1 1.900(3), C1-P2 1.891(3), C6-P1 1.912(3), C6-P2 1.886(3), P1-P2 2.147(1).

2.75 Å; für **1** ($M = \text{Co}$) wurde von uns ein P-P-Abstand von 2.73 Å gemessen^[11]. 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 tetraedrisch 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** ($M = \text{ZrCp}$, $R = \text{tert-Butyl}$) in **4** umwandelt. Diese Vorstellung wird dadurch gestützt, daß im Massenspektrum von **1** ($M = \text{Co}$) bevorzugt die Fragmente $[\text{CpCoP}_2]^+$ und $[\text{CpCo}(\text{RC}\equiv\text{CR})]^+$ auftreten^[11]. Ferner geht aus SCF-Berechnungen hervor, daß Diphospatetrahedran deutlich stabiler als 1,3-Diphosphacyclobutadien^[16] ist.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 1.67 g (5.71 mmol) $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$, 0.7 g (28.8 mmol) Magnesiumpulver und 1.55 g (5.71 mmol) HgCl_2 in 40 mL Tetrahydrofuran (THF) werden bei 0°C in 1 h 2.20 g (22.0 mmol) **3** [17] getropft. Man läßt die orangefarbene Suspension auf Raumtemperatur kommen, röhrt ca. 15 h, filtriert über Celite und entfernt THF bei ca. 20°C/12 Torr. Der Rückstand wird in 20 mL Diethylether aufgenommen, erneut über Celite filtriert und auf –78°C gekühlt. Nach ca. 12 h werden die orangefarbenen Kristalle von **4** abfiltriert und bei 10^{-3} Torr getrocknet: 1.27 g (53%), $F_p > 300^\circ\text{C}$.

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, lit. Lit.

[4] S. Thandar, M. F. Farona, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 65.

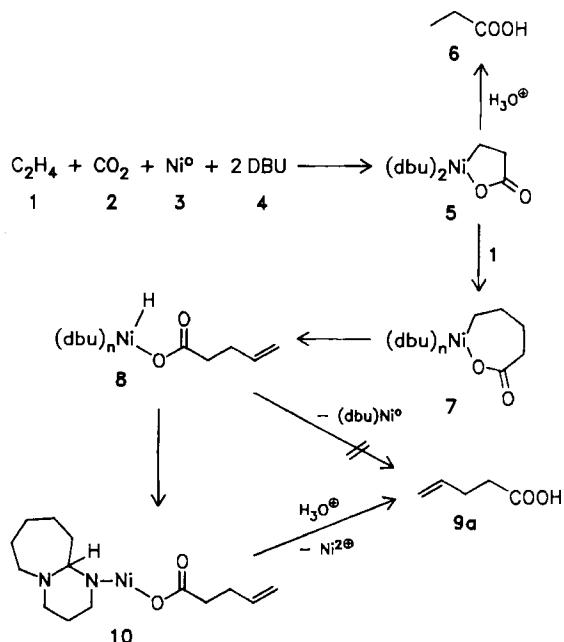
- [5] K. I. Gell, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2687.
[6] M. Yoshifuji, K. I. Gell, J. Schwartz, *J. Organomet. Chem.* 153 (1978) C 15.
[7] E. Negishi, F. E. Coderbaum, T. Takashi, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2829.
[8] V. Skibbe, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) 15.
[9] Spektroskopische Daten von 4: MS (70 eV): m/z (%) 420 (4, M^+), 282 (29, C_2P_2), 220 (100, C_2P_2). - 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 P_2_1/c , a =12.720(3), b =8.835(1), c =18.166(2) Å, β =100.81(1) $^\circ$, V =2005.2 Å 3 , ρ_{ber} =1.40 g cm $^{-3}$, $\mu(Mo_K)$ =6.94 cm $^{-1}$, 4502 unabhängige Reflexe, davon 3574 beobachtet ($>2\sigma(I)$), R =0.031, R_w =0.035. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung 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-Mehrachsfachbindungen (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 Metalla-heterocyclus 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. $Ni^0 = [Ni(cod)_2]$, 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 Metalla-cyclus (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.

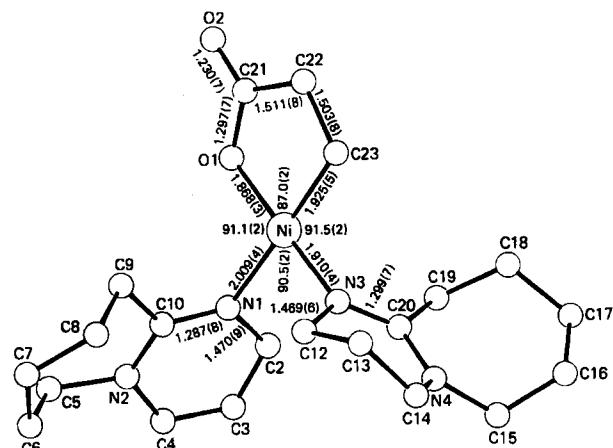


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall mit den wichtigsten Bindungsängen (Å) und Winkeln (°) [6].

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 Einschiebungsreaktionen 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.