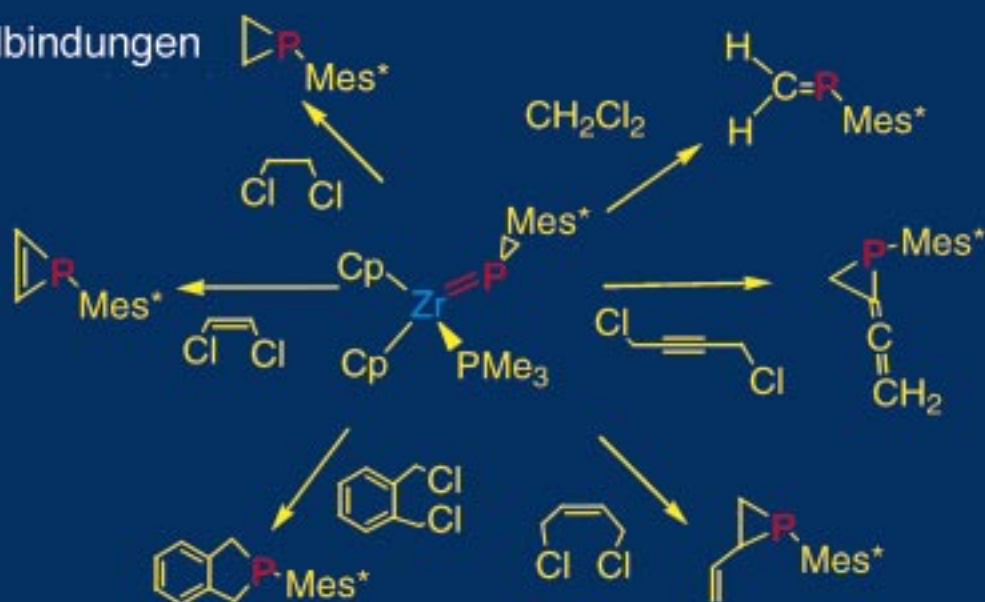


# Zirconium-Phosphor-Chemie

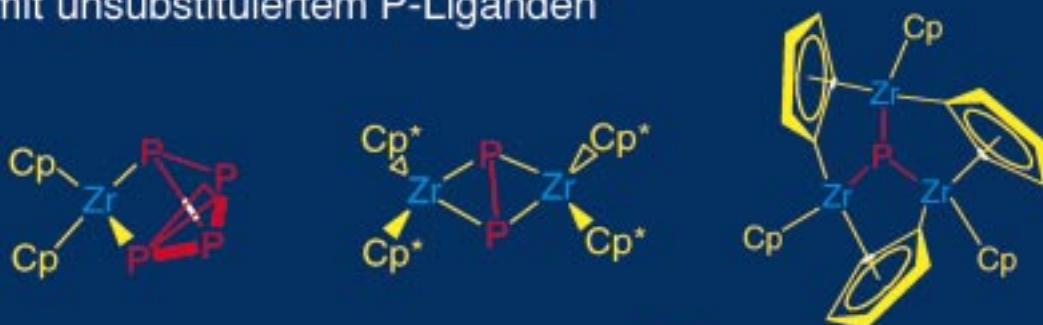
## Zr-P-Einfachbindungen



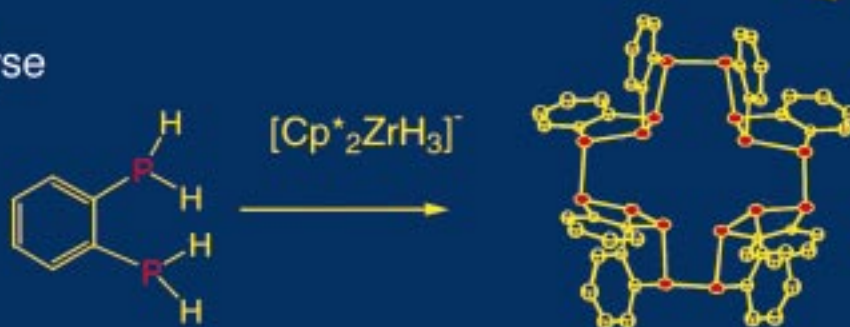
## Zr-PR-Doppelbindungen



## Komplexe mit unsubstituiertem P-Liganden



## Katalyse



# **Zirconium-Phosphor-Chemie: Synthesestrategien, Reaktivität, Katalyse und Nutzen**

**Douglas W. Stephan\***

Mit der Ausdehnung der Prinzipien der Organometallchemie auf die metallvermittelte Synthese von Hauptgruppenelementverbindungen hat sich eine Teildisziplin von aktuellem Interesse entwickelt. Der vorliegende Aufsatz konzentriert sich vor allem auf den Nutzen von Zr-P-Verbindungen in der Organophosphorchemie. Bis in die frühen achtziger Jahre waren nur eine Handvoll Verbindungen mit Zr-P-Bindungen bekannt, aber nahezu nichts über ihre Reaktivität. In den letzten 15 Jahren hat sich dieses Gebiet enorm

entwickelt. Im Mittelpunkt standen zunächst die Synthese und die Reaktivität von Komplexen mit Zr-P-Einfachbindungen. Strategien zur Synthese von Verbindungen mit Zr-P-Doppelbindungen sowie von Phosphazirconacyclen und Zr-Komplexen mit unsubstituiertem Phosphorzentrum wurden in der Folge entwickelt. Alle diese Zr-P-Derivate weisen ein einzigartiges Reaktionsverhalten auf, das häufig die stöchiometrische Synthese neuer Organophosphorverbindungen ermöglicht. Diese Reaktivitäten wurden in

jüngeren Arbeiten auch auf die katalytische Synthese von Organophosphoroligomeren ausgedehnt. Die reichhaltige Chemie der Zr-P-Verbindungen und ihre Einsatzmöglichkeiten in der Synthese von Phosphorverbindungen illustrieren die Leistungsfähigkeit dieser Organometallverbindungen in der Synthese von Hauptgruppenelementverbindungen.

**Stichwörter:** Homogene Katalyse • Phosphor • P-Liganden • Zirconium

## **1. Einleitung**

Die aus der Organometallchemie abgeleiteten stöchiometrischen und katalytischen Synthesestrategien hängen vom Syntheseprinzip und der Reaktivität der Metall-Kohlenstoff-Bindungen ab. In den letzten zehn Jahren wurden zunehmend Anstrengungen unternommen, die Organometallchemie auf Hauptgruppenelemente zu erweitern. Diese Bemühungen führten zur Charakterisierung einer Reihe von strukturell bis dahin unbekannten Verbindungen, doch die Entwicklung von Strategien zur metallvermittelten Synthese von Hauptgruppenelementverbindungen hat gerade erst begonnen. Wir und andere haben zu diesem Hybridgebiet der Hauptgruppenelement/Übergangsmetall-Organometallchemie beigetragen, indem wir uns auf die Reaktionsmöglichkeiten von Zr-P-Verbindungen konzentrierten. Zu Beginn dieser Arbeit, in den achtziger Jahren, war das Wissen über die Zr-P-Chemie sehr begrenzt. Bezüglich der Reaktivität war die Chemie von

Verbindungen mit Zr-P- $\sigma$ -Bindungen nahezu unerforscht. Dieser Aufsatz fasst sowohl die Entwicklungen auf dem Gebiet der Synthese als auch die bezüglich der Reaktivität von Zr-P-Komplexen zusammen. Strategien zur Synthese von Verbindungen mit Zr-P-Doppelbindungen werden ebenso beschrieben wie solche zur Synthese von Phosphazirconacyclen und Zr-Komplexen mit unsubstituierten Phosphoratomen. Diese Zr-P-Derivate weisen einzigartige Reaktivitäten auf, die häufig zur stöchiometrischen Synthese neuartiger Organophosphorverbindungen führt. In neueren Arbeiten zur Zr-P-Chemie wurde auch die katalytische Synthese von Organophosphoroligomeren beschrieben. Diese Fortschritte von der Synthese und Reaktivität bis hin zur Anwendung in der Organophosphorchemie verdeutlichen die Leistungsfähigkeit von Organometallreagentien in der Synthese von Hauptgruppenelementverbindungen.

## **2. Synthese und Reaktivität von Zirconium-Phosphanido- und Phosphanato-Komplexen**

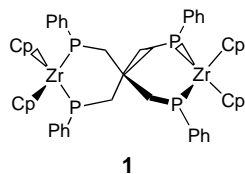
Die Herausforderung früherer Untersuchungen bestand in der Entwicklung einer Synthesemethode zur Herstellung von Spezies mit Zr-P- $\sigma$ -Bindungen. Einige dieser Syntheseansätze

[\*] Prof. D. W. Stephan  
School of Physical Sciences  
College of Engineering and Science, Chemistry and Biochemistry  
University of Windsor  
Windsor, ON, N9B 3P4 (Kanada)  
Fax: (+1) 519-973-7098  
E-mail: stephan@windsor.ca

werden im Folgenden beschrieben. Eine detaillierte Aufstellung von Struktur- und spektroskopischen Daten für einige dieser Verbindungen findet sich in einer früheren Übersicht.<sup>[1]</sup>

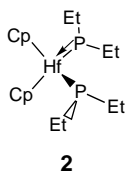
## 2.1. Halogenid-Metathese

Die Zr-P-Chemie begann mit den Pionierarbeiten von Issleib und Häckert.<sup>[2]</sup> Bei der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{MX}_2]$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) mit  $\text{LiPR}_2$  entstehen die  $\text{Ti}^{\text{III}}$ - und  $\text{Zr}^{\text{III}}$ -Dimere  $[\{\text{Cp}_2\text{M}(\mu\text{-PR}_2)\}_2]$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Bu}$ ) sowie  $\text{P}_2\text{R}_4$  als Nebenprodukt. Im folgenden Jahr beschrieben Ellerman und Poersch die erste  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Verbindung, **1**, die sie aus  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  und  $[\text{NaP}(\text{Ph})\text{CH}_2]_4\text{C}$  in flüssigem Ammoniak erhalten hatten.<sup>[3]</sup>



**1**

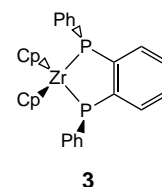
Diese frühen Veröffentlichungen waren der Grundstein für Vieles von dem, was in den achtziger Jahren folgte. Baker et al. berichteten 1983 über die Synthese von Komplexen der Form  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{PR}_2)_2]$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $\text{R} = \text{Et}, \text{Cy}, \text{Ph}$ ),<sup>[4]</sup> die zu den  $\text{Zr}^{\text{III}}$ -Analoga  $[\text{Na}(\text{thf})_x][\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PR}_2)_2]$  reduziert werden konnten. Wie die Kristallstrukturdaten des Komplexes **2** zeigen, liegen unterschiedlich lange Hf-P-Bindungen vor (2.488(1), 2.682(1) Å). Dieses Ergebnis bekräftigt, dass Phosphor als  $\pi$ -Donor fungieren kann und somit formal ein 18-Elektronen-Hf-Metallzentrum vorliegt. Den temperaturabhängigen



**2**

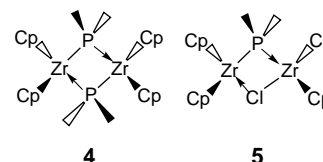
NMR-Daten von  $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PCy}_2)_2]$  zufolge beträgt die Barriere für die Rotation um die Hf-P-Doppelbindung 6.0(2) kcal mol<sup>-1</sup>. Im gleichen Jahr beschrieben Baker et al. eine Auswahl homoleptischer Verbindungen wie  $[\text{Li}(\text{dme})_n][\text{M}(\text{PCy}_2)_5]$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $\text{dme} = 1,2\text{-Dimethoxyethan}$ ) und  $[\text{Li}(\text{dme})_n][\text{M}(\text{PCy}_2)_4]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ), die bei der Metathese von  $\text{LiPCy}_2$  mit geeigneten Metallhalogenid-THF-Addukten entstehen.<sup>[5]</sup> Über ähnliche Syntheseverfahren wurde auch eine Vielzahl von Silylphosphanido-Komplexen der Form  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{M}(\text{X})_{2-n}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}_n]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3$ ;  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$ ) hergestellt sowie eine Reihe primärer Phosphanido-Komplexe aus Lithiumphosphaniden und den entspre-

chenden Metallocendihalogeniden oder Methylmetallocenhalogeniden.<sup>[6–11]</sup> Die analoge Reaktion von  $[\{1,2\text{-(PPh)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Li}(\text{tmeda})\}_2]$  ( $\text{tmeda} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethyldiamin) mit  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  lieferte den Chelatkomplex **3**.<sup>[12–14]</sup>



**3**

Wie erwähnt, fanden Issleib et al. 1966, dass  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  und  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  durch elektronenreiche Lithiumphosphanide reduziert werden kann.<sup>[2]</sup> Doch erst 1988 veröffentlichten Gambarotta et al. die ersten Röntgenstrukturdaten der  $\text{Zr}^{\text{III}}$ -Dimere **4** und **5**.<sup>[15]</sup> Wir berichteten später



**4**

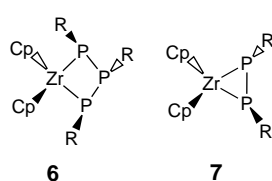
**5**

über strukturelle und magnetische Untersuchungen der Verbindungen  $[\{\text{Cp}_2\text{M}(\mu\text{-PET}_2)\}_2]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ),<sup>[16]</sup> und Hey-Hawkins et al. beschrieben die Strukturen der analogen Verbindungen  $[\{\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-PHR})\}_2]$  ( $\text{R} = t\text{Bu}, \text{Adamantyl}$ ).<sup>[17]</sup> Zu kontroversen Vorschlägen bezüglich „superlanger“ Metall-Metall-Bindungen führten die theoretischen Studien an zweikernigen  $\text{Zr}^{\text{III}}$ -Komplexen. Trotz der Tatsache, dass der Abstand der Metallatome mehr als 3.5 Å beträgt, wurde durch Ab-Initio- und Hartree-Fock-Slater-Rechnungen die Vorstellung untermauert, dass in diesen Dimeren Metall-Metall-Bindungen vorliegen.<sup>[18–20]</sup>

Schon 1972 berichteten Issleib und Mitarbeiter über die Synthese von Ti- und Zr-Komplexen vom Typ  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{PPhPPhPPh})]$  durch die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{MX}_2]$  mit  $\text{Li}_2\text{P}_4\text{Ph}_4$ .<sup>[21]</sup> Köpf und Voigtländer beschrieben 1981 die Verbindungen  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{PRPRPR})]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, \text{Me}$ ),<sup>[22]</sup> doch erst 1988 veröffentlichten Hey et al. die erste Kristallstruktur von  $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PPhPPhPPh})]$ , das durch Metathese des entsprechenden Metallocendihalogenids mit  $\text{LiPPhPh}$  synthetisiert worden war.<sup>[23]</sup> Die analoge Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{PRPRPR})]$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) wurde auf ähnliche Weise hergestellt.<sup>[24–26]</sup> Hingegen zeigten Benac und Jones, dass  $\text{LiPHR}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, t\text{Bu}$ ) mit einer Reihe von Metallocendihalogeniden zu Derivaten wie **6**, **7**,



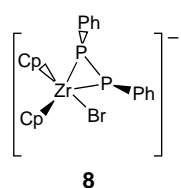
Doug Stephan, geboren 1953 in Hamilton, ON (Kanada), schloss 1976 sein Chemiestudium an der McMaster University ab. Als NSERC-Scholar promovierte er 1980 an der University of Western Ontario bei Professor N. C. Payne über die katalytische asymmetrische Synthese. Die folgenden zwei Jahre verbrachte er als NATO-Postdoc-Stipendiat an der Harvard University bei R. H. Holm. 1982 wurde er Assistant Professor an der University of Windsor, wo er 1992 zum Professor ernannt wurde. Er war Mitglied des Ausschusses zur Vergabe finanzieller Mittel des kanadischen NSERC und ist zurzeit Mitglied im Kuratorium des Canadian Journal of Chemistry und von Organometallics. 1995 verbrachte er ein von der DFG gefördertes Freisemester bei Professor G. Erker in Münster. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Synthese und Anwendung von Zr-P- und Ti-S-Verbindungen in stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen sowie die Entwicklung neuer Katalysatoren zur Olefinpolymerisation.



Die Kristallstruktur des Diphosphanato-Derivats  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{-Me}_4\text{Et})_2\text{Zr}(\text{PMesPMes})]$  ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ), eines Analogons zu **7**, wurde später von Kurz und Hey-Hawkins beschrieben.<sup>[28]</sup>

## 2.2. P-H-Bindungsaktivierung

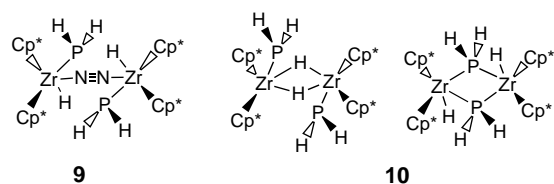
Das Vermögen von Phosphanidsalzen,  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  zu  $\text{Zr}^{\text{III}}$  zu reduzieren, legte nahe, nach alternativen Methoden zur Knüpfung von Zr-P-Bindungen zu suchen. Während Strategien, die auf der Aktivierung von P-H-Bindungen basieren, einen effektiven Zugang zu Zr-P-Doppelbindungen eröffnen (siehe Abschnitt 3.3), wurden einige Wege zu Zirkonium-Phosphanido- und -Phosphanato-Komplexen entdeckt. Der Triphosphanato-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PPhPPhPPh})]$  wurde beispielsweise bei der Reaktion von  $\text{PhPH}_2$  mit  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  erhalten.<sup>[23]</sup> Andere Komplexe des Typs  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PRPRPR})]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) entstanden durch oxidative



Addition von P-H-Bindungen an  $\text{Zr}^{\text{II}}$ , das in situ aus  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  und Mg gebildet wurde.<sup>[24]</sup> Bei Zugabe von Bromidionen wurde die anionische Diphosphanatospezies **8** abgefangen.<sup>[24]</sup>

Über weitere Untersuchungen zur oxidativen Addition von Phosphan an  $\text{Zr}^{\text{II}}$ -Spezies berichteten Marsh et al.<sup>[29]</sup>

Die Reaktion von  $[(\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{N}_2))_2(\mu\text{-N}_2)]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) mit  $\text{PH}_3$  liefert schrittweise **9** und zwei Isomere von **10**. Dieser Komplex reagiert mit Alkenen bei höherer Temperatur unter Freisetzung von Alkylphosphan und  $[\text{Cp}_2^*\text{ZrH}_2]$ .



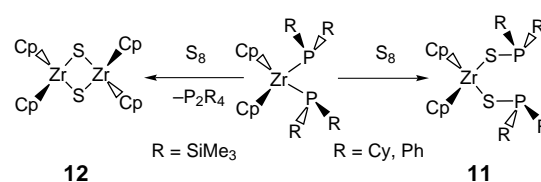
Alternativ führt die Acidolyse von Metallhydriden durch primäre oder sekundäre Phosphane zu Phosphanido-Komplexen. Auf diese Weise synthetisierten Vaughan und Hillhouse Phosphanido-Komplexe der Typen  $[\text{Cp}_2^*\text{HfH}(\text{PHR})]$  und  $[\text{Cp}_2^*\text{HfH}(\text{PR}_2)]$  ausgehend von  $[\text{Cp}_2^*\text{HfH}_2]$  unter Eliminierung von  $\text{H}_2$ .<sup>[6]</sup>

## 2.3. Reaktivität

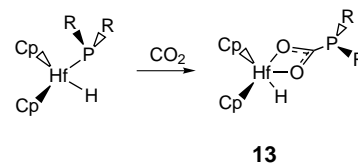
In ersten Reaktivitätsstudien untersuchten Wade und Mitarbeiter die Reaktionen von Verbindungen wie  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{PR}_2)_2]$  mit einer Reihe von protischen (Alkoholen, Thiolen, Phos-

phanen,  $\text{H}_2\text{O}$ ) oder halogenierten Reagentien ( $\text{Ph}_2\text{PCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{MeI}$ ).<sup>[30]</sup> Im Allgemeinen führt eine solche Reaktion zu einer erleichterten Spaltung der Zr-P-Bindung und zur Freisetzung des Phosphans. Bei der Aminolyse von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{P}(\text{SiMe}_3)_2)]$  mit Anilin entstanden  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{NHPh})]$  und das entsprechende sekundäre Phosphan.<sup>[31]</sup> Versuche, das Halogenid in  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{PR}_2)]$  durch Reaktion mit  $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  oder  $\text{LiOR}$  zu ersetzen, führten zum Austausch der Phosphanidgruppe am Zr-Zentrum und zur Freisetzung von Phosphan oder  $\text{LiPR}_2$ .<sup>[7]</sup>

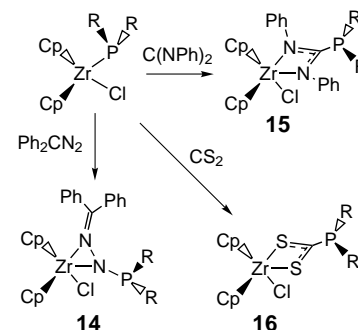
Trotz der nachgewiesenen Labilität der Zr-P-Bindung konnten wir in einem unserer ersten Berichte Beispiele für die Insertionschemie von Zr-P-Bindungen vorstellen. So liefert die Reaktion der Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PR}_2)_2]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) mit  $\text{S}_8$  das Produkt **11**.<sup>[32]</sup> Die sterisch anspruchsvollere Phosphanidospezies  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{P}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$  führt dagegen zu **12** und nicht identifizierten Phosphorprodukten.<sup>[33]</sup>



Eine Hf-P-Bindungsspaltung wurde bei der Reaktion von  $[\text{Cp}_2^*\text{HfH}(\text{PR}_2)]$  mit  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  beobachtet, wobei Phosphan und  $[\text{Cp}_2^*\text{HfH}_2]$ ,  $[\text{Cp}_2^*\text{Hf}(\text{CO})_2]$  bzw.  $[\text{Cp}_2^*\text{Hf}(\text{CH}_2)_4]$  freigesetzt werden. Dagegen reagiert  $\text{CO}_2$  mit  $[\text{Cp}_2^*\text{HfH}(\text{PR}_2)]$  unter Insertion in die Hf-P-Bindung zu **13**.<sup>[6]</sup>



Die folgenden Arbeiten zeigten, dass eine Reihe von Reagentien wie  $\text{Ph}_2\text{CN}_2$ ,  $\text{C}(\text{PhN})_2$  und  $\text{CS}_2$  in die Zr-P-Bindung von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{PR}_2)]$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) unter Bildung von **14**,<sup>[34]</sup> **15**<sup>[35]</sup> bzw. **16**<sup>[33]</sup> insertiert werden können. Der Komplex



**17**<sup>[36, 37]</sup> (Abbildung 1) wurde durch Insertion von  $\text{P}_4$  in die Zr-P-Bindungen von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{P}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$  erhalten. Die Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{ZrCl}(\text{PHCy})]$  mit  $\text{PhNCS}$  und  $\text{CS}_2$  lieferte die Insertionsprodukte **A** ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ ) und **B**

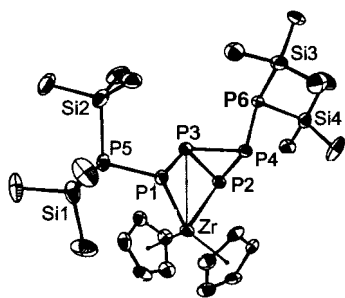
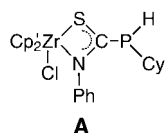
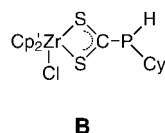


Abbildung 1. Molekülstruktur von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2\text{PP}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]\text{P}]]$  **17** im Kristall; Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung der Royal Chemical Society.<sup>[36, 37]</sup>

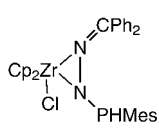
(ein Analogon von **16**).<sup>[38]</sup> Auf ähnliche Weise wurden die Verbindungen **C** (ein Analogon von **14**), **D** ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $i\text{Pr}$ ; ein Analogon von **15**) und **E** ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ) durch Insertion von  $\text{Ph}_2\text{CN}_2$ ,  $\text{C}(\text{NR})_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $i\text{Pr}$ ) und  $\text{PhNC}$  in die Zr-P-Bindungen des jeweiligen Phosphanido-Komplexes hergestellt.<sup>[34, 39, 40]</sup> Die analoge Insertion von Phenylace-



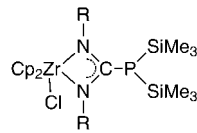
**A**



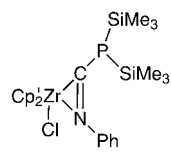
**B**



**C**

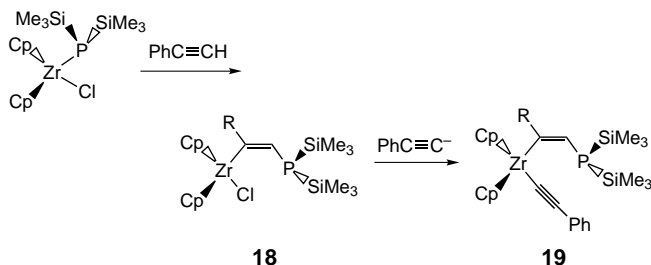


**D**



**E**

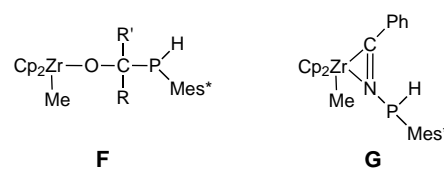
tylen lieferte **18**,<sup>[41]</sup> eine weitere Substitution mit Phenylacetylid führte zu **19**.<sup>[42]</sup> In späteren Arbeiten konnten wir zeigen, dass auch Ketone, Aldehyde und Nitrile in die Zr-P-Bindungen von  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{PHMes}^*)]$  ( $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) inser-



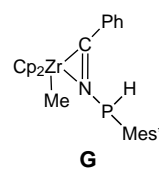
**18**

**19**

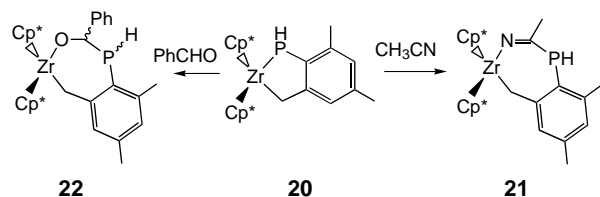
tieren und so Produkte des Typs **F** ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{H}$ ) und **G** entstehen.<sup>[11]</sup> Auf ähnliche Art und Weise insertiert auch der Phosphanido-Chelatkomplex **20** Acetonitril oder Benzaldehyd in die Zr-P-Bindung unter Bildung von **21** bzw. **22**.<sup>[43, 44]</sup>



**F**



**G**

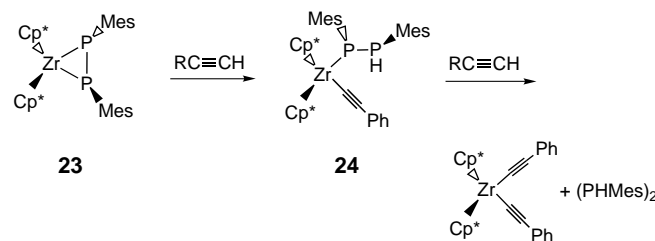


**22**

**20**

**21**

Bei Di- und Triphosphanato-Komplexen findet man ebenfalls leichte Zr-P-Acidolysen und Insertionen. So liefert die Hydrolyse von Komplexen des Typs  $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{(\text{PPh})_2\}]$  Diphosphane  $(\text{PHR})_2$ .<sup>[27]</sup> Bei der Acidolyse des Diphosphanato-Komplexes **23** durch primäre Phosphane entstehen unter Freisetzung des substituierten Diphosphans  $(\text{PHMes})_2$  die entsprechenden Bisphosphanido-Komplexe.<sup>[44]</sup> In ähnlicher Weise führt die Umsetzung von **23** mit Diiodmethan zu  $[\text{Cp}_2^*\text{ZrI}_2]$  und einem nicht identifizierten Phosphorprodukt, mit Aceton entsteht der Dienolato-Komplex  $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}\{\text{OC}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\}]$ . Bei der Acidolyse von **23** mit Phenylacetylen werden schrittweise **24** sowie  $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CCPh})_2]$  gebildet.

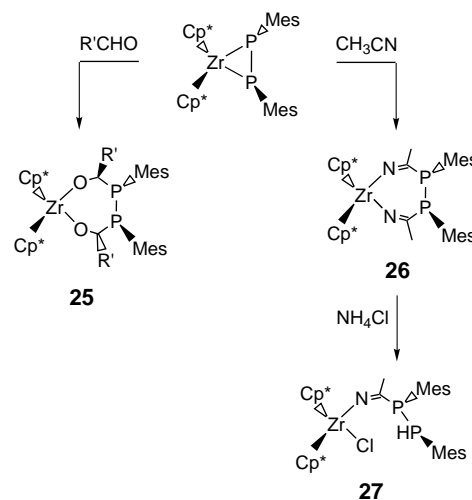


**23**

**24**

**25**

Die Insertion von Nitrilen und Aldehyden in Diphosphanato-Komplexe liefert **25** und **26**; eine anschließende Protolyse der letzteren Spezies mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  liefert unter Freisetzung von Nitril den Diphosphan-Komplex **27**. Die Verbindung

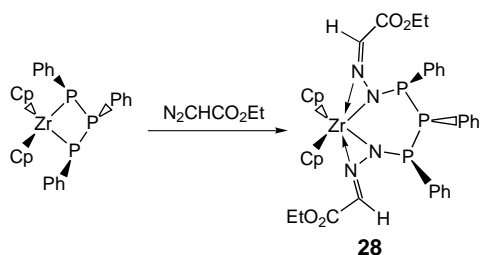


**25**

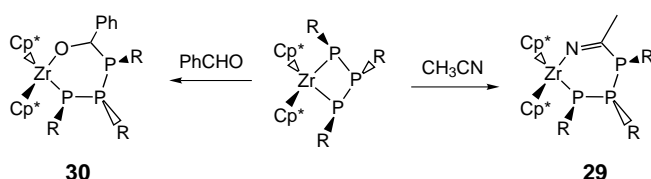
**26**

**27**

**28** ist über die doppelte Insertion von Diazoacetat in die Zr-P-Bindungen des Triphosphanato-Komplexes  $[\text{Cp}_2\text{-Zr}(\text{PPhPPhPPh})]$  zugänglich.<sup>[45]</sup> Mit  $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{PPhPPhPPh})]$

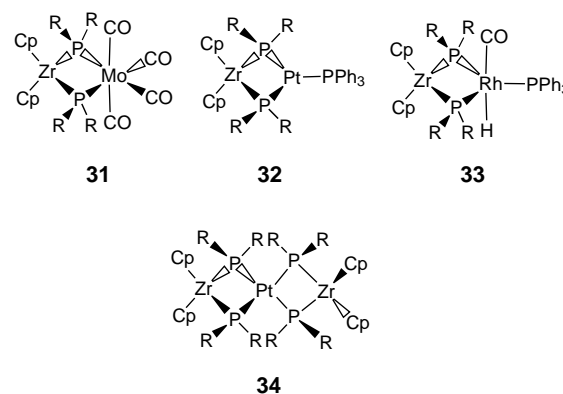


findet die Insertion von Aldehyden und Nitrilen nur einmal statt und liefert die unsymmetrischen Sechsringskomplexe **29** und **30**.<sup>[44]</sup>



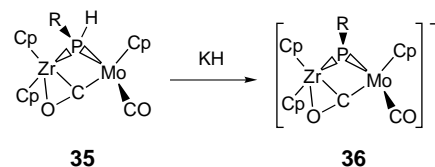
Ein weiterer Reaktionstyp der Zirkonium-Phosphanido-Komplexe wurde aufgrund der folgenden Überlegungen vorhergesagt: Aufgrund des Donorvermögens des freien Elektronenpaares am Phosphoratom sollten derartige Zirkonium-Phosphanido-Komplexe als Metalloliganden für späte Übergangsmetalle fungieren können und so Phosphor-verbrückte „Early-Late“-Heterometallkomplexe geben.<sup>[46]</sup> Schon 1977 berichteten Stelzer und Mitarbeiter über die Bildung der Verbindungen  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-PRR}')_2\text{Mo}(\text{CO})_4]$  durch den Austausch von labilen Liganden am Mo-Zentrum durch die Zirkonium-Phosphanido-Liganden.<sup>[47, 48]</sup> In den achtziger Jahren nutzten eine Reihe von Forschergruppen dieses Konzept und stellten viele zweifach Phosphanid-verbrückte Zr- und Hf-Komplexe des Typs  $[\text{Cp}_2\text{M}(\mu\text{-PR}_2)_2\text{M}'\text{L}_n]$  mit verschiedenen Phosphanido-Brückeneinheiten ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, \text{Cy}, \text{SiMe}_3$ ) und einer Reihe von Einheiten später Übergangsmetalle ( $\text{M}'\text{L}_n$ ) her. Dazu gehörten  $\text{Mo}(\text{CO})_4$  (**31**),  $\text{Cr}(\text{CO})_4$ ,  $\text{W}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)$ ,  $\text{Pd}(\text{PR}_3)$ ,  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)$  (**32**),  $\text{Rh}(\text{indenyl})$ ,  $\text{RhH}(\text{PPh}_3)(\text{CO})$  (**33**),  $\text{IrH}(\text{PPh}_3)(\text{CO})$ ,  $\text{Ni}(\text{cod})$  ( $\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ) und  $\text{ReH}(\text{CO})_3$ .<sup>[49–59]</sup> Über ein ähnliches methodisches Konzept wurden Trimetallkomplexe **34** ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}; \text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) synthetisiert, in denen zwei Phosphanidoeinheiten früher Übergangsmetalle ein zentrales, spätes Übergangsmetall koordinieren.<sup>[56]</sup>

Die beiden Metallzentren in den zweifach Phosphanid-verbrückten Heterodimetallverbindungen zeigen keine kooperative Reaktivität. Mit dem Einschluss des Metalloliganden eines frühen Übergangsmetalls ist eher ein nur begrenzter Zusatzeffekt verbunden. Beispielsweise treten mit  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-PR}_2)_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)]$  typische Ligandenaustauschreaktionen auf, diese Komplexe gehen jedoch keine oxidativen Additionen ein.<sup>[54, 55]</sup> Diese verminderte Reaktivität wurde auf schwache



dative Pt-Zr-Wechselwirkungen zurückgeführt; auf der Basis von Extended-Hückel-Molekülorbital-Rechnungen wurden derartige Donor-Acceptor-Wechselwirkungen beschrieben.<sup>[56]</sup> In ähnlicher Weise konnte gezeigt werden, dass  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-PR}_2)_2\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$  **33** als Katalysatorvorstufe in der Hydroformylierung von 1-Hexen fungiert.<sup>[58]</sup> Zwar ist die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich niedriger als mit den typischen Monometall-Rh-Komplexen, doch ist die Selektivität gegenüber terminalen Aldehyden deutlich erhöht.

Die Ansätze zur Herstellung von Komplexen, in denen frühe und späte Übergangsmetalle Substrate kooperativ aktivieren, führten zur Isolierung des einfach Phosphanid-verbrückten Heterodimetallkomplexes  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-CO})\text{MoCp}(\text{CO})]$ . Dieser entsteht ohne Schwierigkeiten bei der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PR}_2)_2]$  mit  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}]$  oder  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ .<sup>[60]</sup> Im ersten Fall liefert die Spaltung der Zr-P-Bindung  $\text{PHR}_2$  als Nebenprodukt, im zweiten wird die Mo-Mo-Bindung reduziert und gleichzeitig einer der Phosphanidoliganden zu  $\text{P}_2\text{R}_4$  oxidiert. Verwandte einfach Phosphanid-verbrückte Heterodimetallkomplexe wurden direkt durch eine Redoxreaktion der  $\text{Zr}^{\text{III}}$ -Komplexe  $[(\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-PR}_2)_2)]$  mit  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  erhalten.<sup>[61]</sup> Die Kristallstrukturdaten der Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-CO})\text{MoCp}(\text{CO})]$  lassen, wie die C-O-Bindungslängen zeigen ( $\text{R} = \text{Ph}$ : 1.230(5) Å,  $\text{R} = \text{Et}$ : 1.226(4) Å), auf eine beträchtliche C-O-Bindungsaktivierung schließen; eine Weiterreaktion der  $\eta^1\text{-}\eta^2$ -Carbonylfragmente gelang allerdings nicht.<sup>[60]</sup> Der verwandte Komplex **35** wird deprotoniert und bildet das Phosphiniden-verbrückte Heterodimetallanion **36**.<sup>[62]</sup> Durch Deuteriummarkierung am Phosphorzentrum wurde belegt, dass die Deprotonierung reversibel verläuft.



Jüngere Arbeiten haben erneutes Interesse an Heterodimetallkomplexen geweckt, da  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-P}(\text{SiMe}_3)_2)\text{Ni}(\text{CO})_2]$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Zr}(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Pr}_3)_2)\text{M}(\text{CO})_4]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{H}$ ;  $\text{M} = \text{Mo}, \text{Cr}$ ) wirksame Katalysatoren der Polymerisation von Ethylen sind.<sup>[63–66]</sup>

### 3. Zr-P-Doppelbindungen: Synthesestrategien und Reaktivität

Spezies mit terminalen Zr-P-Doppelbindungen sind nicht nur eine Herausforderung für die Synthese, sondern auch eine Möglichkeit, die Grenzen der Zr-P-Chemie auszudehnen. In den Arbeitsgruppen von Lappert, Cowley, Schrock und Wolczanski wurde dieser Ansatz gleichzeitig für unterschiedliche Metalle (Mo, W, Ta) entwickelt.<sup>[67–70]</sup> Einige der anfänglichen Synthesestrategien für Zr-P-Doppelbindungen blieben aufgrund der hohen Reaktivität der vermuteten Zirkonium-Phosphiniden-Intermediate erfolglos. Nichtsdestotrotz gelang letztendlich die Isolierung und Untersuchung eines stabilen Zirkonocen-Phosphiniden-Komplexes.

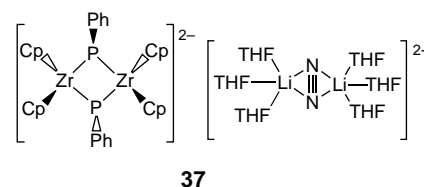
#### 3.1. Halogenid-Eliminierung

In den ersten Ansätzen, Phosphinidenspezies der frühen Übergangsmetalle herzustellen, setzten Vaughan und Hillhouse  $[\text{Cp}_2^*\text{HfX}(\text{PHR})]$  mit einer Reihe von Basen, darunter KH,  $n\text{BuLi}$  und  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ , um.<sup>[6]</sup> In einem Fall wurde dabei eine Spezies beobachtet, die in Lösung ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Singulett bei  $\delta = 376$  gab. Obwohl dieses vielversprechende Ergebnis vermutlich auf eine Phosphinidenspezies zurückzuführen war, konnte die Verbindung nicht frei von Verunreinigungen isoliert werden, und folglich blieb die Zusammensetzung ungewiss. Arif und Cowley berichteten, dass die Verbindung  $[\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}(\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Mes}^*)]$  sogar unter extremen thermischen oder photochemischen Bedingungen kein  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  eliminiert.<sup>[71]</sup>

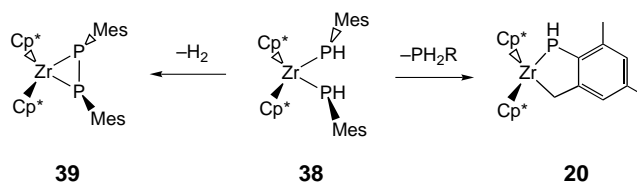
#### 3.2. Halogenid-Austauschreaktionen

Die geradlinigste und rückblickend auch die einfachste Strategie ist die Umsetzung von Metallocendihalogeniden mit  $\text{Li}_2\text{PR}$ . Derartige Phosphandiide sind starke Reduktionsmittel und vermitteln die Zr-P-Bindungsbildung unter gleichzeitiger Reduktion zu  $\text{Zr}^{\text{III}}$ -Spezies. Die resultierenden Salze enthalten Phosphiniden-verbrückte Dianionen  $[(\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\mu\text{-PR}))_2]^{2-}$ .<sup>[62]</sup> Für das Anion mit  $\text{R} = \text{Ph}$  bestätigen die kristallographischen Daten die Bildung des Dianions und deuten darüber hinaus darauf hin, dass die Li-Kationen in diesem Salz in einer bis dahin unbekannten Weise *side-on* von einem  $\text{N}_2$ -Molekül verbrückt sind.<sup>[72]</sup> Die extreme Labilität des  $\text{N}_2$ -Liganden dieser Spezies auch im festen Zustand ist in Einklang mit dem beobachteten N-N-Abstand von 1.06(1) Å. Bazhenova et al. bestätigten zwar den Einschluss von  $\text{N}_2$  im Feststoff, bezweifeln aber die vorgeschlagene Formulierung und schlagen vor, dass  $\text{N}_2$  partiell reduziert ist<sup>[73]</sup> – eine Beschreibung, die sich deutlich von unserer Beschreibung des Komplexes **37** unterscheidet. Ferner ist eine gemischtvalente  $\text{Zr}^{\text{IV}}/\text{Zr}^{\text{III}}$ -Formulierung weder mit unseren Beobachtungen eines Halbfeld-Übergangs im EPR-Spektrum noch mit der Labilität des  $\text{N}_2$ -Liganden zu vereinbaren.<sup>[72]</sup>

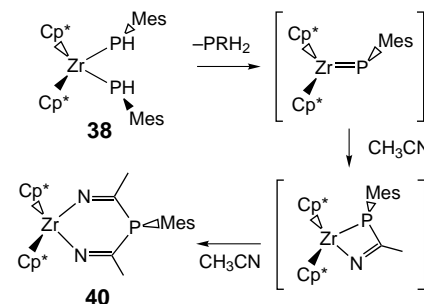
Die Reduktion von  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Spezies durch Phosphanide kann durch geeignete Variation der Bedingungen und durch die



Verwendung sterisch anspruchsvoller Substituenten verhindert werden. So liefert die einfache Halogenidaustauschreaktion den  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Diphosphanido-Komplex **38**. In Benzol ist diese Spezies gegenüber der Eliminierung von Phosphan instabil und zerfällt zu einer Mischung aus den beiden Komplexen **39** und **20**.<sup>[43, 44]</sup> Die Charakterisierung dieser Produkte stützt die



vorgeschlagene intermediäre Zirkonium-Phosphinidenspezies  $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}=\text{PR}]$ , die durch Eliminierung eines Äquivalents  $\text{RPH}_2$  entsteht. Die Zirkonium-Phosphinidenspezies geht eine P-H- oder C-H-Addition ein, die die beiden beobachteten Produkte liefert. Einen weiteren Beweis für die Bildung eines Zirkonium-Phosphiniden-Intermediats liefert die Reaktion von  $\text{LiPHMes}$  mit  $[\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2]$  in DME. Die spektroskopischen Daten sprechen für die Bildung eines  $\text{LiCl}$ -Addukts des Zirkonium-Phosphiniden-Komplexes,  $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{PMes})\text{LiCl}(\text{dme})]$ .<sup>[44]</sup> Auch der Abbau von **38** in Gegenwart von zwei Äquivalenten  $\text{MeCN}$  zu **40** stützt die Existenz einer intermediären Phosphinidenspezies.<sup>[43, 44]</sup>



Mit dem sterisch anspruchsvolleren Phosphanid  $\text{LiPHMes}^*$  wurde nach diesem Ansatz versucht, die terminale Phosphinidenspezies zu stabilisieren. Die Reaktion von  $[\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2]$  mit einem Äquivalent des Lithiumreagens lieferte  $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{PHMes}^*)\text{Cl}]$ , mit einem zweiten Äquivalent tritt keine weitere Reaktion ein. Vermutlich wird eine weitere Substitution durch sterische Hinderung unterbunden.<sup>[74]</sup> Bemerkenswerterweise reagiert dagegen  $[\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2]$  mit zwei Äquivalenten  $\text{LiPHMes}^*$  unter Verlust von Phosphan aus dem intermediären Bisphosphanido-Komplex in Gegenwart von  $\text{PMe}_3$  zum ersten terminalen Zirkonium-Phosphiniden-Komplex **41** (Abbildung 2) in 40 % Ausbeute.<sup>[44]</sup> Die sich

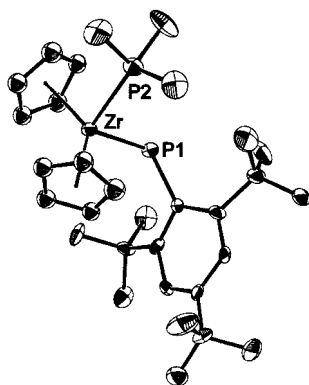


Abbildung 2. Molekülstruktur von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMes}^*)(\text{PMe}_3)]$  **41** im Kristall; Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von *Organometallics*, Copyright© American Chemical Society 1993.<sup>[44]</sup>

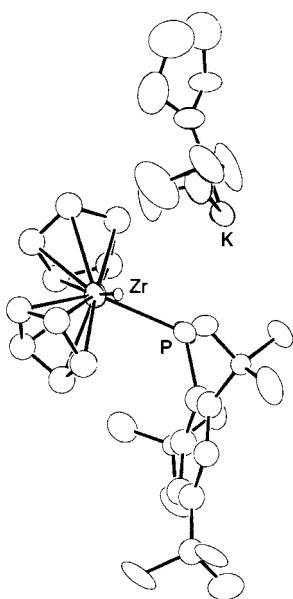


Abbildung 3. Molekülstruktur von  $[\text{K}(\text{thf})_2][\text{Cp}_2\text{ZrH}(\text{PMes}^*)]$  **42** im Kristall; Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von *Organometallics*, Copyright© American Chemical Society 1995.<sup>[74]</sup>

Addition der P-H-Bindungen primärer Phosphane an Verbindungen mit niedervalenten Zr-Zentren nahm man a priori an, dass sie über ein Phosphanidhydrid-Intermediat verläuft, welches  $\text{H}_2$  verlieren kann und so eine Zirkonium-Phosphinideneinheit gibt. Doch wie sich im Experiment herausstellte, ist eine solche Sicht sehr stark vereinfacht. Tatsächlich hängt der Reaktionsweg sowohl vom Zirkoniumreagens als auch vom Phosphan ab.

Die Bildung von  $\text{Zr}^{\text{II}}$  über die Negishi-Methode unter Verwendung von BuLi und Reaktion mit  $\text{RPH}_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}, \text{SiPh}_3$ ) liefert die  $\text{Zr}^{\text{III}}$ -Phosphanid-verbrückten Dimere **43** und/oder **44**.<sup>[75]</sup> Für die Reaktion von  $(\text{Ph}_3\text{Si})\text{PH}_2$  wurde neben diesen Produkten auch eine kleine Menge des Phosphiniden-verbrückten Dimers  $[\{\text{Cp}_2\text{Zr}\}_2(\mu\text{-PHR})(\mu\text{-PR})(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8)]$  iso-

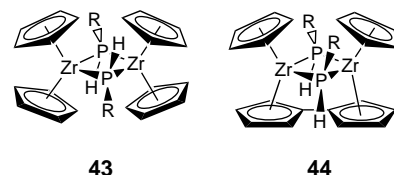
erheblich unterscheidenden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen ( $\delta = 792, -12$ ) der beiden Phosphoratome in **41** und die Kristallstrukturdaten stimmen mit einer Zr-P-Doppelbindung ( $2.505(4)$  Å) überein.<sup>[44]</sup> Diese Reaktionen verdeutlichen die feine Balance zwischen den sterischen Faktoren, die notwendig ist, um einerseits einen Zirkonium-Phosphiniden-Komplex zu stabilisieren und andererseits eine weitere Reaktion aususchließen.

Ähnlich interessant ist die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PHMes}^*)\text{Cl}]$  mit KH im Überschuss in THF, bei der das neuartige Phosphinidenhydrid-Salz **42** (Abbildung 3) in geringen Ausbeuten entsteht. Diese Spezies kann formal als KH-stabilisiertes Addukt des terminalen Phosphiniden-Komplexes betrachtet werden.<sup>[74]</sup>

### 3.3. P-H-Bindungsaktivierung

Obwohl mit den zuvor beschriebenen Synthesestrategien eine terminale Phosphinidenspezies erfolgreich abgefangen wurde, waren alternative Strategien für einen unmittelbaren Zugang zu terminalen Phosphinidenspezies gefragt. Von der oxidativen

liert. Vermutlich verlaufen diese Reaktionen über ein ein-kerniges Phosphiniden-Intermediat, welches im Verlauf der C-H- oder der Zr-H-Bindungsaddition zur Zr-P-Doppelbindung reduziert wird.<sup>[62]</sup>



Auch die Reduktion von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  mit Mg in Gegenwart von Phosphanen liefert Phosphanid-verbrückte Dimere,  $[\{\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-PHR})\}_2]$  ( $\text{R} = \text{Cy}, \text{SiPh}_3$ ). Dagegen schließen sterisch anspruchsvollere Substituenten die Bildung derartiger  $\text{Zr}^{\text{III}}$ -Spezies aus. Wird beispielsweise  $\text{MesPH}_2$  in der obigen Reaktion eingesetzt, entsteht der Phosphiniden-verbrückte Komplex **45**. In der analogen Reaktion mit  $\text{Mes}^*\text{PH}_2$  liefert die P-H-, P-C- und C-H-Bindungsaktivierung das P-überdachte Trimer **46**<sup>[74, 76]</sup> (Abbildung 4).

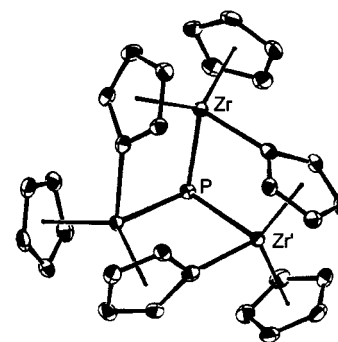
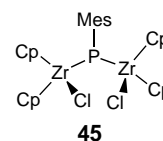


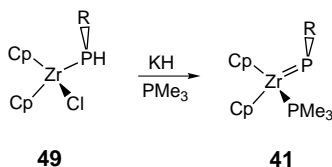
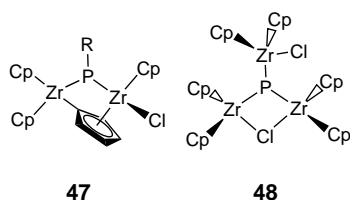
Abbildung 4. Molekülstruktur von  $[\{\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-C}_5\text{H}_4)_3(\mu\text{-P})\}]$  **46** im Kristall; Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von *Organometallics*, Copyright© American Chemical Society 1992.<sup>[76]</sup>

Werden  $[\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2]$  oder  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  mit Mg in Gegenwart von  $\text{PhPH}_2$  reduziert, entstehen die Triphosphanato-Derivate  $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{PPhPPhPPh})]$  bzw.  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PPhPPhPPh})]$ .

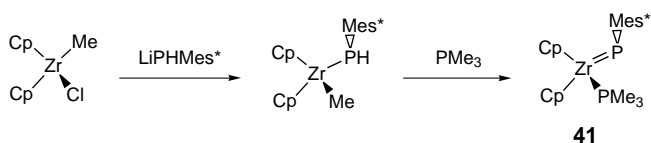
Das Schwartz-Reagens  $[\{\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}\}_n]$  reagiert mit Verbindungen mit P-H-Bindungen zu einer Vielzahl von Produkten, die von den primären Phosphanen abhängen.<sup>[77]</sup> In relativ geringen Ausbeuten können die  $\text{Zr}^{\text{III}}$ -Dimere  $[\{\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-PHR})\}_2]$  und **47** durch die Reaktion mit  $\text{PhPH}_2$  bzw.  $\text{Ph}_3\text{SiPH}_2$  hergestellt werden. Die Reaktion von  $[\{\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}\}_n]$  mit  $\text{MesPH}_2$  liefert direkt die Phosphiniden-verbrückte Spezies **45**. Die Zugabe von  $[\{\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}\}_n]$  im Überschuss zu  $\text{Mes}^*\text{PH}_2$  führt zu einer partiellen Reduktion und zur P-C-Bindungsspaltung, wobei der ungewöhnliche Komplex  $[\{\text{Cp}_2\text{Zr}\}_2(\mu_3\text{-P})(\mu_2\text{-Cl})(\text{Cp}_2\text{ZrCl})]$  **48** mit einem zentralen, planar umgebenen Phosphoratom entsteht.<sup>[77]</sup>

Eine weitere Möglichkeit, die P-H-Aktivität zu beeinflussen, besteht in der Zugabe einer Base zu einem primären Phosphanido-Komplex. Die Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{PHR})]$  **49** ( $\text{R} = \text{Mes}, \text{Mes}^*$ ) mit KH in Gegenwart von

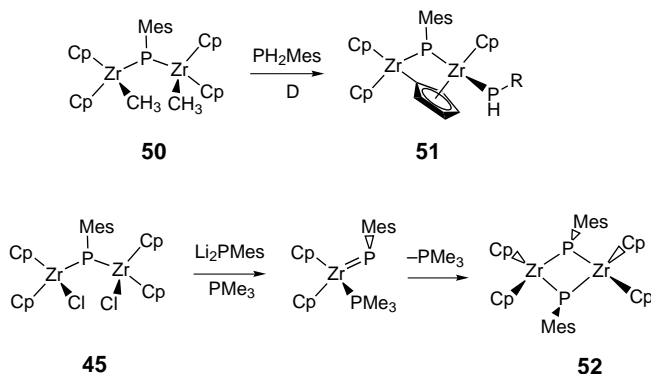




$\text{PMe}_3$  hat eine Spaltung der P-H-Bindung zur Folge und liefert basenstabilisierte, terminale Phosphiniden-Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PR})(\text{PMe}_3)]$  in etwa 40 % Ausbeute.<sup>[44]</sup> Da diese Spezies sehr reaktiv sind, gelang die Isolierung und die vollständige Charakterisierung bisher nur für den Komplex mit dem Supermesityl-Substituenten am Phosphorzentrum. Ein bevorzugter Weg zu diesem Komplex besteht in der Reaktion von  $\text{LiPHMes}^*$  mit  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})\text{Cl}]$ . Die intermediäre Phosphanidomethylspezies liefert in Gegenwart von  $\text{PMe}_3$  bei 25 °C innerhalb von 12 h unter schrittweisem Verlust von Methan quantitativ den terminalen Phosphiniden-Komplex **41**.<sup>[78]</sup>

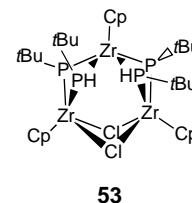


Die analoge Methode mit sterisch weniger gehinderten Phosphaniden verläuft über einen anderen Weg.<sup>[11]</sup>  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})\text{Cl}]$  reagiert mit  $\text{LiPHMes}$  zu  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})(\text{PH-Mes})]$ , das unter Abgabe von Phosphan zu  $[(\text{Cp}_2\text{ZrMe})_2(\mu\text{-PMe})]$  **50** dimerisiert. Direkt ist diese Verbindung auch über die thermische Reaktion von Phosphan und  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  zugänglich. Mit einem weiteren Äquivalent Phosphan reagiert **50** unter Aktivierung der Cyclopentadienyl-C-H-Bindung zum Phosphiniden-verbrückten Komplex **51**. Das Mesitylanalogon von **41** wird über die Reaktion von **45** und



$\text{Li}_2\text{PMe}_3$  in Gegenwart von  $\text{PMe}_3$  hergestellt, kann aber nicht isoliert werden, da es  $\text{PMe}_3$  abgibt und das unlösliche Phosphiniden-verbrückte Dimer **52** liefert.

Hey-Hawkins und Mitarbeiter haben die P-H-Bindungsaktivierung auf Monocyclopentadienyl-Zr-Komplexe ausgedehnt.<sup>[79]</sup> Die Umsetzung von  $\text{LiPH-}t\text{Bu}$  mit  $[(\text{CpZrCl}_3)_n]$  verläuft über eine Redoxreaktion, in der Zr partiell reduziert und die Phosphanidogruppe zu  $(\text{PH}t\text{Bu})_2$  oxidiert wird. Neben anderen Produkten wurde in geringen Ausbeuten das Phosphanidin-Derivat **53** erhalten und kristallographisch charakterisiert.



### 3.4. Reaktivität von Zirkonium-Phosphiniden-Komplexen

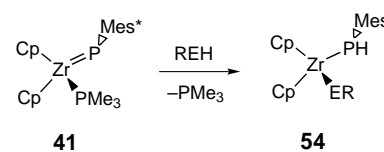
Während der Reaktivität von verbrückten Phosphiniden-Komplexen nur begrenzte Aufmerksamkeit gewidmet wurde, ermöglichte die einfache und in hohen Ausbeuten verlaufende Synthese des terminalen Zirkonocen-Phosphiniden-Komplexes **41** eine eingehendere Untersuchung des Reaktionsmusters. Wie aus der Analogie zwischen terminalen Zirkonium-Phosphinidenen und Carbenen zu erwarten, sind erstere hochreaktiv. Mehrere Reaktionsklassen wurden entdeckt, die den Wert der terminalen Zirkonium-Phosphiniden-Komplexe als Synthesebausteine für eine Vielzahl von Organophosphorverbindungen aufzeigen.

### 3.5. Protonierung und Alkylierung

Die ersten Untersuchungen zur Reaktivität von Zirkonium-Phosphiniden-Komplexen konzentrierten sich auf verbrückende Phosphiniden-Komplexe. Die schrittweise Protonierung oder Methylierung der Dianionen  $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2(\text{PR})_2]^{2-}$  war leicht durchzuführen und lieferte die monoanionischen und neutralen Phosphanid-verbrückten Dimere  $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2(\mu\text{-PR})(\mu\text{-PHR})]^-$  bzw.  $[(\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-PR}'))_2]$  ( $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$ ).<sup>[62]</sup> Ähnlich der Umwandlung des Phosphanid-verbrückten Heterodimetallkomplexes **35** und der Phosphiniden-verbrückten Spezies **36** konnte das Dianion mit KH leicht wieder erhalten werden.

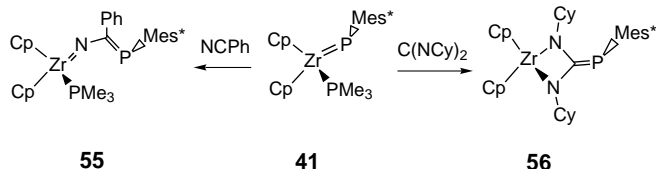
### 3.6. Additionen an $\text{Zr}=\text{P}$ -Bindungen

Komplexe des Typs **54** ( $\text{ER} = \text{OPh}, \text{SPh}, \text{NHPh}, \text{PHR}$ ) können durch Umsetzung von Phenol, Thiophenol, Anilin und Phosphanen mit **41** hergestellt werden.<sup>[80]</sup>



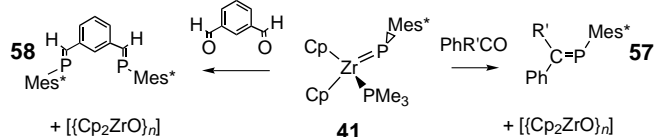
### 3.7. Insertionen

Benzonitril und Dicyclohexylcarbodiimid reagieren mit **41**.<sup>[78]</sup> Im ersten Fall besteht das Ergebnis in einer Nitrilinsertion in die Zr=P-Bindung verbunden mit einem intramolekularen Transfer der Phosphinidengruppe zum C-Atom des Nitrils unter Bildung des Komplexes **55**. Die Reaktion mit Dicyclohexylcarbodiimid verläuft über eine Cycloaddition mit anschließender Umlagerung zu **56**. Bei diesen Reaktionen handelt es sich in der Tat um Insertionen des Substrats zwischen Zr und P, doch es gibt auch Beispiele für einen intramolekularen Phosphinidengruppen-Transfer.



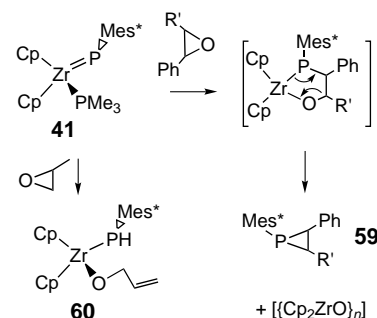
### 3.8. Phosphiniden-Transferreaktionen

Die Reaktion von **41** mit Ketonen und Aldehyden wie Benzophenon oder Benzaldehyd verläuft in THF bei Raumtemperatur glatt.<sup>[78]</sup> Die Doppelbindungsmetathese liefert das Phosphaalken **57** und Zirkoniumoxid  $[(\text{Cp}_2\text{ZrO})_n]$ . Da Letzteres unlöslich ist, können die Produkte leicht abgetrennt werden. In ähnlicher Weise wurde diese Reaktion zur Synthese von **58** aus  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO})_2$  genutzt. Es ist bemerkenswert,

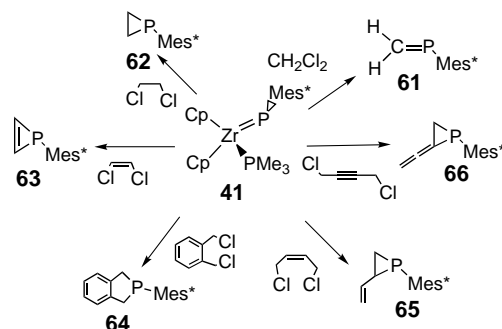


dass bei der Herstellung von **41** ausschließlich das *E*-Isomer in 86% Ausbeute gebildet wird, obwohl die konventionelle organische Synthese des Bisphosphaalkens zu einer Mischung der *E*- und *Z*-Isomere führt. Mit Phenylisothiocyanat läuft eine ähnliche Metathesereaktion ab und es entsteht das Zirkonocensulfid dimer  $[(\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-S}))_2]$  sowie das Heterophosphaalken  $\text{PhN}=\text{C}=\text{P}(\text{Mes}^*)$ . Auch in diesem Fall kann das Produkt von den unlöslichen Zr-Nebenprodukten leicht abgetrennt werden. Eine Einschränkung dieser Vorgehensweise wird bei der Reaktion mit Cyclohexanon deutlich: Da die Enolisierung eine Protonenquelle liefert, wird der Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PHMes}^*)(\text{OC}_6\text{H}_9)]$  isoliert. Eine ähnliche Situation tritt bei der Reaktion von **41** mit Epoxiden auf. Phenyl- oder 1,2-Diphenylepoxid reagieren glatt über einen P/O-Austausch zum Phosphiran **59** (R = H, Ph) und Zirkonocenoxid. Mit Propylenoxid entsteht wegen des Vorliegens der Enolform dagegen  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PHMes}^*)(\text{OC}_3\text{H}_5)]$  **60**.<sup>[78]</sup>

Auch die Reaktion von **41** mit geminalen Dihalogeniden wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  eröffnet einen Zugang zum Phosphaalken **61** und  $\text{H}(\text{Cl})\text{C}=\text{P}(\text{Mes}^*)$  unter gleichzeitiger Bildung von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ .<sup>[78]</sup> Mit  $\text{CHCl}_3$  wurden die *cis*- und *trans*-

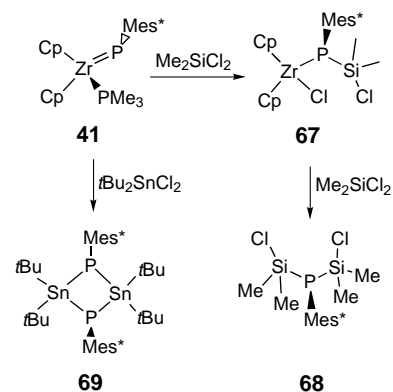


Isomere des Phosphaalkens im Verhältnis 1:2 erhalten. Ausgehend von den entsprechenden organischen Dihalogeniden können nach dieser Variante auch das Phosphiran **62**, das Phosphiren **63** und das Phospholan **64** hergestellt werden. Die



substituierten Phosphirane **65** und **66** entstehen bei den analogen Reaktionen von 1,4-Dichlor-2-buten bzw. 1,4-Dichlor-2-buten.<sup>[78]</sup> Auch die verwandten substituierten Phosphirane konnten durch Acidolyse der bicyclischen Zirkonacyclopentadienphosphirane hergestellt werden, welche bei einer Zirkonocen-vermittelten Cyclisierung von Dialkynylphosphanen entstanden.<sup>[81]</sup>

Der Phosphinidengruppen-Transfer zu Hauptgruppenelementen gelang ebenfalls.<sup>[78]</sup> Gibt man  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  zum Phosphiniden-Komplex **41** entsteht **67**. Doch diese Spezies eliminiert kein  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ , so dass kein Phosphasilen entstehen kann. Dieser Komplex reagiert eher mit  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  im Überschuss zum Disilylphosphan **68**. Abweichend hiervon wurde die Reaktion von Dialkyl-Ge- und -Sn-Dihalogeniden  $\text{R}_2\text{MCl}_2$  (R = Ge, Sn) oder Dialkyl-Sn-Sulfiden mit **41** unter gleichzeitiger Bildung von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  bzw.  $[(\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-S}))_2]$  zur



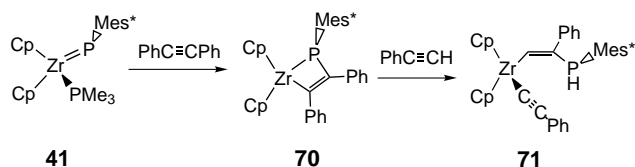
Herstellung von  $(\text{Me}_2\text{MPMe}^*)_2$  ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) und **69** verwendet. Versuche, die Bildung eines terminalen Sn-Phosphinidens durch die Verwendung größerer Substituenten am Sn-Atom zu erreichen, führten trotz schärferer Bedingungen zu keiner Reaktion.

#### 4. Phosphazirconacyclen: Synthese und Reaktivität

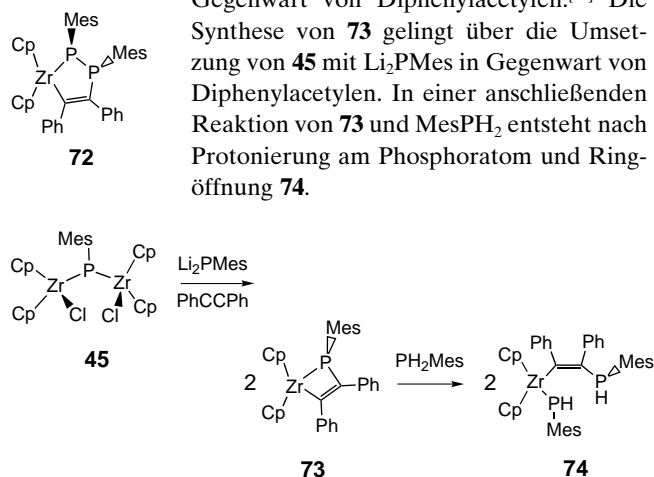
Die Verwendung von Phosphazirconacyclen eröffnet einen weiteren Zugang zu reaktiven Zr-P-Verbindungen und somit zu einer Vielzahl von Organophosphorderivaten. Während wir, mit dem Ziel solche Verbindungen zu synthetisieren, die Reaktionen von Zirkonium-Phosphinidenen untersucht haben, nutzten andere die Reaktionen der Phosphaalkine und in geringerem Ausmaß auch die der Phosphanylmethanide.

##### 4.1. Cycloadditionen an Zirkonium-Phosphiniden-Komplexe

Substituierte Acetylene reagieren mit **41** in [2+2]-Cycloadditionen zu den viergliedrigen Metallacyclen **70**.<sup>[82, 83]</sup> Da diese Additionen reversibel sind, wird in Gegenwart eines zweiten Acetylens eine Gleichgewichtsmischung der beiden Metallacyclen erhalten. Primäre Acetylene unterliegen diesem Austausch nicht, sondern führen zur Protonierung des P-Atoms und geben unter Ringöffnung den Komplex **71**.



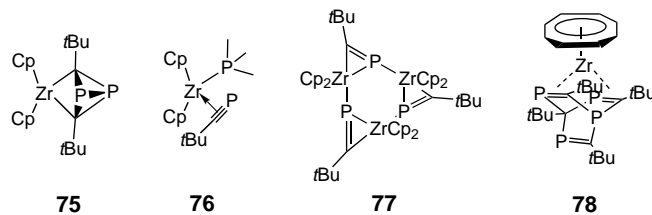
Der analoge Metallacyclus **72** mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Mesitylsubstituenten entsteht bei der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})\text{Cl}]$  mit  $\text{LiPHMe}_3$  in Gegenwart von Diphenylacetylen.<sup>[82]</sup> Die Synthese von **73** gelingt über die Umsetzung von **45** mit  $\text{Li}_2\text{PMes}$  in Gegenwart von Diphenylacetylen. In einer anschließenden Reaktion von **73** und  $\text{MesPH}_2$  entsteht nach Protonierung am Phosphoratom und Ringöffnung **74**.



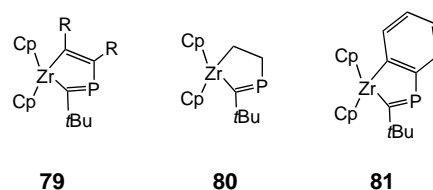
##### 4.2. Aus Phosphaalkinen hergestellte Metallacyclen

Die Wechselwirkung zwischen Phosphaalkinen und Übergangsmetallen ist von Binger et al. ausführlich untersucht

worden.<sup>[84, 85]</sup> Das erste Zirkonium-Phosphaalkin-Derivat **75** wurde 1987 durch Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$  und  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$  hergestellt.<sup>[86]</sup> Die strukturelle Charakterisierung ergab, dass **75** eine neuartige bicyclische Struktur aufweist. Binger hat auch die Isolierung von **76** beschrieben sowie dessen anschließende Umsetzung mit  $\text{BEt}_3$  zum Trimer **77**.<sup>[84]</sup> In

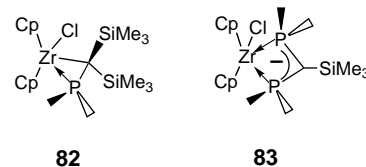


jüngeren Arbeiten gelang Binger und Mitarbeitern die Synthese des ungewöhnlichen Komplexes **78** durch Reaktion von  $[\text{Zr}(\text{cot})_2]$  ( $\text{cot} = \text{Cyclooctatetraen}$ ) mit  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ .<sup>[87]</sup> Der hierzu vorgeschlagene Bildungsmechanismus beinhaltet oxidative Kupplungen sowie Cyclo- und 1,2-Additionen. Die Isolierung und Charakterisierung der verwandten Ti-, Hf- und V-Komplexe stützen diesen Vorschlag.<sup>[88–91]</sup> Der Komplex **76** reagiert auch mit Acetylenen und Olefinen zu den Metallacyclen **79** und  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}=\text{C}t\text{Bu})]$  **80**. Der 1,2-Didehydrobenzol-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_4)]$  wurde mit einem Phosphaalkin zum Metallacyclus **81** umgesetzt,<sup>[92]</sup> und Mathey et al. stellten den analogen Phospha-1,2-didehydrobenzol-Komplex her.<sup>[93]</sup>



##### 4.3. Phosphanylmethanido-Komplexe

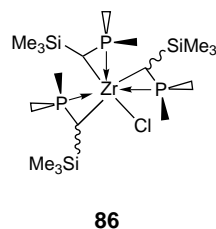
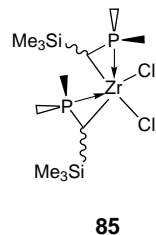
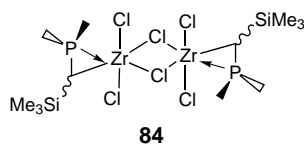
1988 berichteten Karsch et al. über die Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  mit  $\text{Li}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{PMe}_2]$  und  $\text{Li}[\text{CR}(\text{PR}_2)_2]$  zu den Komplexen **82** bzw. **83**, die drei- bzw. viergliedrige Chelatringe enthalten.<sup>[94–98]</sup> Karsch et al. beschrieben darüber hi-



naus Komplexe des Typs **84–86** und  $[\text{ZrCl}_2\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{PMe}_2)_2\}]$ , die durch die Reaktion von  $\text{ZrCl}_4$  mit Phosphanylmethaniden zugänglich sind.<sup>[99]</sup>

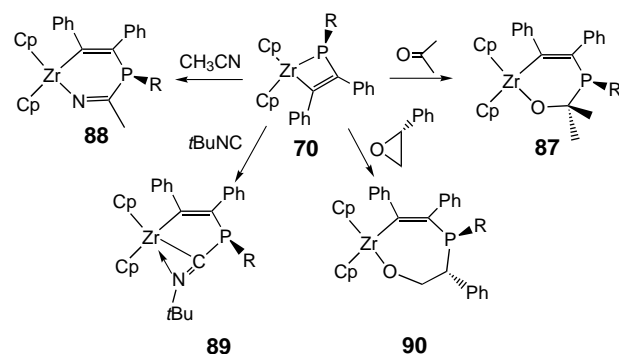
##### 4.4. Reaktivität

Phosphazirconacyclen weisen ähnliche Reaktionsmuster auf wie Zirkonium-Phosphanido-Komplexe. Als einzigartige Synthesestufen können sie darüber hinaus einen Zugang zu neuartigen Organophosphorverbindungen eröffnen.



#### 4.5. Insertionen

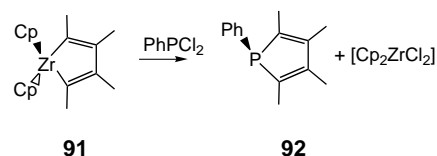
Phosphazirconacyclen gehen Insertionsreaktionen unter Ringerweiterung ein. Ketone, Aldehyde, Nitrile, Isonitrile und Epoxide inserieren in die Zr-P-Bindung der Metallacyclen **70**,<sup>[82, 83]</sup> was zu einer Ringerweiterung auf fünf-, sechs- und siebengliedrige Ringe wie in den Komplexen **87–90** führt. Das Produkt einer Aceton-Insertion, **87**, reagiert mit



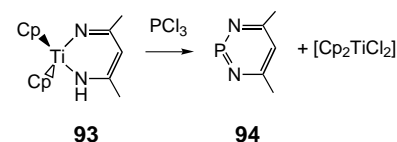
Benzaldehyd, wobei Aceton im Metallacyclus durch Benzaldehyd ersetzt wird. Kinetischen Daten zufolge, ist der Verlust von Aceton der geschwindigkeitsbestimmende Schritt; dies deutet auf ein Zirkonocenalkyliden-Komplex als Intermediat hin, der durch Retro-[4+2]-Cycloaddition entsteht.

#### 4.6. Metallacyclus-Transferreaktionen

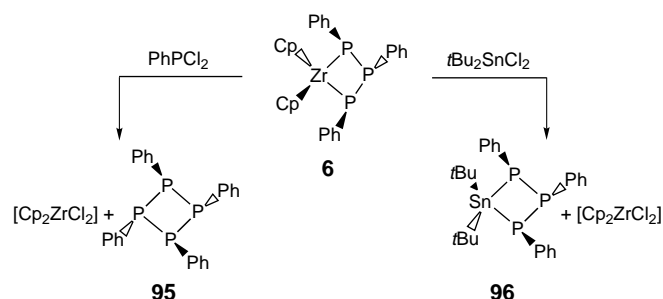
Aus der Sicht der Organophosphorchemie sind Reaktionen, bei denen Zr durch andere Elemente ersetzt wird, von größerem Nutzen. Dieses Konzept tauchte erstmals 1988 in einer Arbeit von Fagan und Nugent auf.<sup>[100, 101]</sup> Unter Verwendung von Zirkoniumverbindungen wurde ein Metallacyclus-Transfer zum Phosphorzentrum erzielt. Die Reaktionen von **91** oder  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CMe})_2]$  mit  $\text{PhPCl}_2$  liefern die Organophosphorverbindung **92** bzw.  $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CMe})_2$  in 85 bzw. 67% Ausbeute unter gleichzeitiger Bildung von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ . Tumas et al. beschrieben 1990 die Isolierung von Phospha- und Arsacyclobutenen durch Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})=\text{CPh}\}]$  mit  $\text{PhECl}_2$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ )<sup>[102]</sup> und



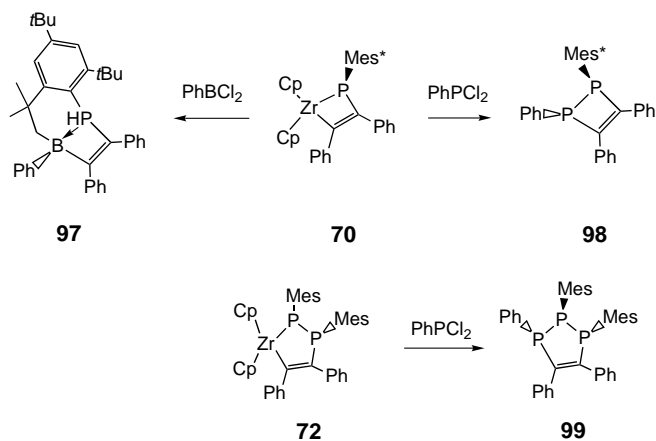
Mathey et al. die Reaktion des Ti-Metallacyclus **93** mit  $\text{PCl}_3$  zu  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  und **94**.<sup>[103]</sup> Diese Methode ist in einer Reihe eleganter Synthesen von vielfältig funktionalisierten Diaza-phosphininen eingesetzt worden.



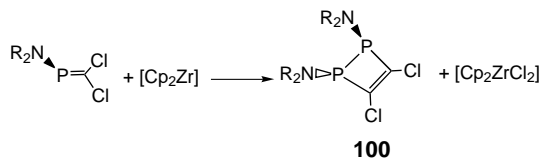
Das Prinzip des Metallatomaustauschs kann auch auf eine Vielzahl von Phosphazirconacyclen angewendet werden. So bietet die Reaktion von **6** mit  $\text{PhPCl}_2$  einen leichten Zugang zu **95** und die Reaktion mit  $t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  lieferte glatt **96**.<sup>[104]</sup>



In ähnlicher Weise reagiert der Metallacyclus **70** mit  $\text{PhBCl}_2$  zum intermediären Phosphaboracyclobuten, das nach C-H-Bindungsaktivierung **97** liefert. Das Diphosphacyclobuten **98** entsteht in der analogen Reaktion mit  $\text{PhPCl}_2$ . Ähnlich verläuft die Umsetzung von  $\text{PhPCl}_2$  mit **72** zum Triphosphacyclopenten **99**.<sup>[104]</sup> Diese beiden letzteren Reaktionen bieten einen Zugang zu seltenen Di- und Triphosphacyclen, in denen die Substituenten am Phosphoratom gezielt variiert werden

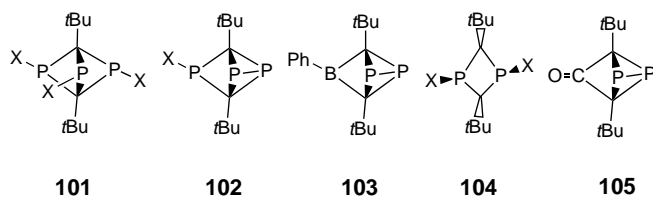


können. Verwandte 3,4-Dihalogen-1,2-dihydro-1,2-diphosphate **100** wurden von Majoral et al. hergestellt, indem sie Zirconocen zur Kupplung von Dichlorphosphaalkenen verwendeten.<sup>[105]</sup> Der vorgeschlagene Mechanismus beinhaltet die Koordination des Phosphaalkens, die oxidative Addition einer C-Cl-Einheit und die anschließende Eliminierung von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ .

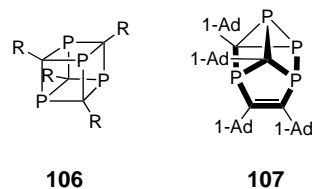


#### 4.7. Reaktionen von Phosphaalkin-Komplexen

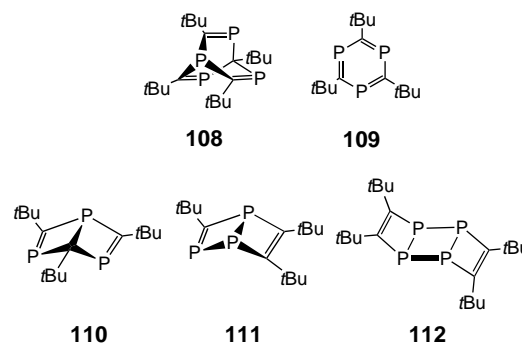
Der Komplex **76** ist eine hochreaktive Spezies und fungiert als Synthesebaustein für eine Reihe ungewöhnlicher und einzigartiger Organophosphorverbindungen. In einer ersten Arbeit wurde gezeigt, dass bei der Reaktion mit  $\text{PCl}_5$  oder  $\text{PBr}_3$  die tricyclischen Spezies **101** entstehen.<sup>[106]</sup> Die Struktur der Chlorverbindung wurde kristallographisch aufgeklärt. Verwandte Reaktionen liefern die cyclischen Verbindungen **102–104**.<sup>[84]</sup> Die tricyclische Spezies **105** entsteht bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$  mit dem entsprechenden Phosphaalkin.<sup>[107]</sup>



Binger et al. zeigten auch, dass die Reaktion von **76** mit  $\text{Cl}_3\text{CCl}_3$  das Tetraphosphacuban ( $\text{RCP}$ )<sub>4</sub> **106** ( $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $\text{CMe}_2\text{Et}$ , 1-Adamantyl (1-Ad)) in 70 % Ausbeute liefert.<sup>[108]</sup> Bemerkenswerterweise entsteht im Fall der Adamantylverbindung auch die tetracyclische Verbindung **107**. Kreuzexperimente bestätigten, dass die entsprechenden Diphosphate und ihre Diels-Alder-Dimere als Intermediate fungieren.<sup>[109]</sup>

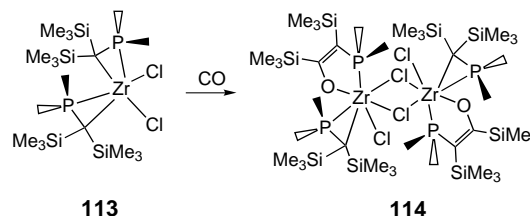


Die Umsetzung von **78** mit  $\text{Cl}_3\text{CCl}_3$  liefert das 1,3,5,7-Tetraphosphabarrelen **108**.<sup>[87]</sup> Die verwandte Ti- und Hf-Chemie eröffnet einen Zugang zu einigen anderen neuartigen Phosphacyclen wie dem 1,3,5-Triphosphaenzol **109**, dem Dewar-1,3,5-Triphosphaenzol **110**, dem Dewar-1,2,4-Triphosphaenzol **111** und dem Cyclodimer des 1,2-Diphosphets, **112**.<sup>[88]</sup>



#### 4.8. Reaktionen von Phosphanilmethanido-Komplexen

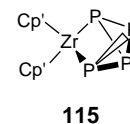
Karsch et al. beschrieben die Reaktion von Kohlenstoffmonoxid mit **113**, die vermutlich über eine CO-Insertion in die Zr-C-Bindung und einen anschließenden Silylgruppen-transfer unter Bildung des dimeren Komplexes **114** verläuft.<sup>[99]</sup>



### 5. Synthese und Reaktivität von Zr-P-Komplexen mit unsubstituiertem P-Atom

#### 5.1. Synthese

Eine weitere Klasse von Zr-P-Derivaten ist es wert, genauer untersucht zu werden: Verbindungen mit unsubstituiertem Phosphoratom. Ebenso wie **17**,<sup>[110]</sup> ist eine Vielzahl von Komplexen mit elementarem Phosphor als Liganden von Scherer und Mitarbeitern ausführlich untersucht worden.<sup>[111, 112]</sup> So liefert die oxidative Addition von  $\text{P}_4$  an  $[\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{CO})_2]$  den Komplex **115** ( $\text{Cp}' = \text{Cp}^*$ , 1,3- $t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$ ) liefert.<sup>[113]</sup>



Die oben beschriebene aufwändige Herstellung von **46** und **48** weckte unser Interesse an Zirkoniumverbindungen mit „nacktem“ Phosphor.<sup>[74, 76]</sup> Die Umsetzung von  $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{PHMe}^*)\text{Cl}]$  mit  $\text{KH}$  im Überschuss resultiert in einer P-C- und P-H-Bindungsaktivierung<sup>[74, 114]</sup> und gibt sowohl paramagnetische als auch diamagnetische Produkte. Das Nebenprodukt dieser Reaktion ist der paramagnetische Komplex **116** (Abbildung 5).<sup>[114]</sup> Dieses gemischtvalente Dimer enthält zwei Zr-Zentren, die über ein einzelnes Phosphoratom linear verbrückt sind. Beim diamagnetischen Hauptprodukt handelt es sich spektroskopischen, massenspektrometrischen und analytischen Daten zufolge um **117**, was durch eine alternative Synthese bestätigt wurde. Die Reaktion von  $[\{\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{N}_2)\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  mit  $\text{Mes}^*\text{PH}_2$  im Überschuss liefert unter P-H- und C-H-Aktivierung glatt und in hohen Ausbeuten **118**. Dieser Komplex kann mit  $\text{KH}$  zu **119** deprotoniert werden, das mit

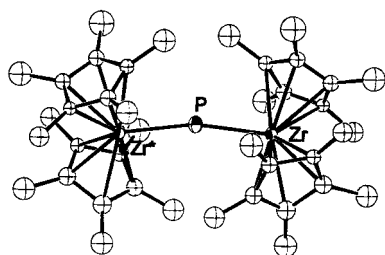
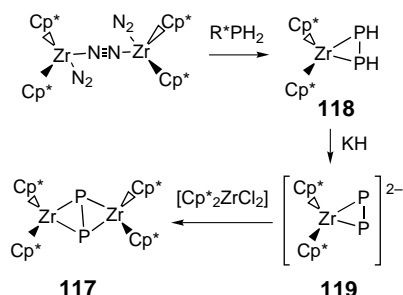


Abbildung 5. Molekülstruktur von  $[(\text{Cp}^*\text{Zr})_2(\mu\text{-P})]$  **116** im Kristall; Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von *Organometallics*, Copyright© American Chemical Society 1995.<sup>[74]</sup>



$[\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2]$  zu **117** reagiert. Mit Phosphan und KH im Überschuss können weitere unsubstituierte Phosphoratome eingebaut werden, man erhält den Komplex **120** (Abbildung 6). Im festen Zustand bildet diese Spezies eine unendliche Leiterstruktur aus P- und verbrückenden K-Atomen.<sup>[74, 114]</sup>

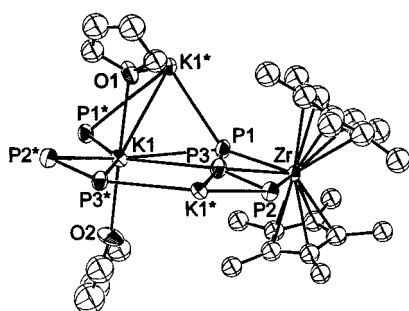
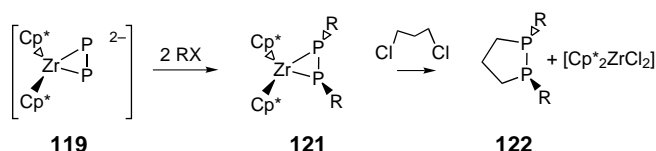


Abbildung 6. Molekülstruktur von  $[\text{K}(\text{thf})_{1.5}][\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{P}_3)]$  **120** im Kristall; Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von *Organometallics*, Copyright© American Chemical Society 1995.<sup>[74]</sup>

## 5.2. Reaktivität

Das Reaktionsverhalten von Zr-Komplexen mit unsubstituierten Phosphorliganden war bislang nur von begrenztem Interesse. Diese Komplexe können als Synthesebausteine für Organophosphorverbindungen betrachtet werden, in denen es keine Einschränkungen durch Erstsustituenten gibt. Somit kann eine Reihe von Reaktionen in Erwägung gezogen werden, in denen die gewünschten Substituenten der Reihe nach eingeführt werden. Zunächst haben wir die Reaktionen von **119** untersucht.<sup>[115]</sup> Die Verbindung reagiert stöchiometrisch mit zwei Äquivalenten eines Alkylhalogenids wie Benzylchlorid oder Cyclohexylchlorid zu Komplexen des Typs **121**. Bei einer anschließenden Reaktion mit Dichlorpropan entstehen cyclische Diphosphate **122** und  $[\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2]$ .



## 6. Katalytische Dehydrokupplungen

1995 berichteten wir über die Synthese des neuartigen Kaliumsalzes des Zirconocentrihydridanions.<sup>[116]</sup> In einem anschließenden, ausführlichen Bericht wurde die effiziente und nahezu quantitative Synthese des Li-Analogons **123** vorgestellt (Abbildung 7).<sup>[117]</sup> Es stellte sich heraus, dass 1 % dieser Verbindung die Dehydrokupplung primärer Phosphane zu **124** bei 80–100 °C innerhalb von 24 h katalysiert. Die

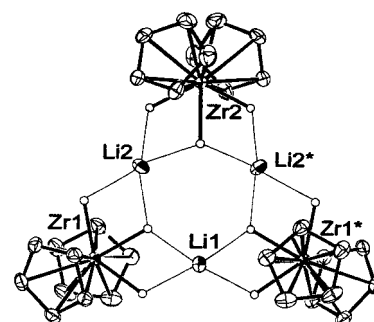
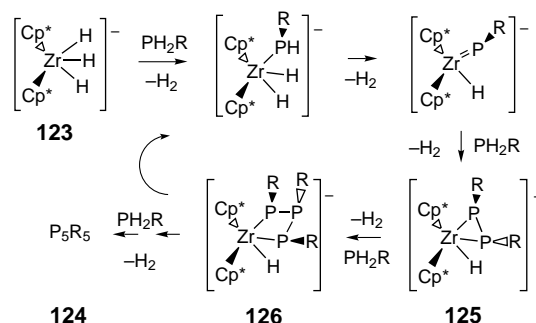
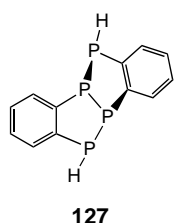


Abbildung 7. Molekülstruktur des Lithiumsalzes von  $[\text{Cp}_2^*\text{ZrH}_3]^-$  **123** im Kristall; Nachdruck mit freundlicher Genehmigung vom *J. Am. Chem. Soc.*, Copyright© American Chemical Society 1997.<sup>[117]</sup>



stöchiometrischen Reaktionen von **123** mit Phosphanen führten zur Isolierung der Komplexe **125** und **126**, was auf die Anwesenheit dieser Spezies als Intermediate im Katalysezyklus schließen lässt. Zudem stimmten die im Verlauf der Reaktion erhaltenen spektroskopischen Daten und die vorherige Charakterisierung von **42** mit der Bildung eines intermediären Phosphinidenhydrid-Komplexanions überein.<sup>[74]</sup> Diese Daten führten zu einem Vorschlag für die ersten Schritte der Katalyse. Unklar bleiben die Schritte zwischen dem Triphosphanatoanion und den Produkten. Eine weitere Insertion oder alternativ der thermische Abbau von **126** zu  $(\text{PR})_3$  und eine thermische Reorganisation wurden als anschließende Schritte bei der Bildung von **124** vorgeschlagen.



Auch die katalytische Oligomerisierung von 1,2-Diphenylphosphazene durch 1% **123** wurde untersucht.<sup>[118]</sup> Wird die Katalyse nach nur 30 min abgebrochen, isoliert man **127**; nach einer Reaktionszeit von 12 h ist die Dehydrokupplung vollständig und man erhält den Makrocyclus **128** (Abbildung 8). Dieser besteht aus 16 Phosphoratomen in einem Ring aus P-P-Bindungen. Die stöchiometrischen Reaktionen von 1,2-Diphenylphosphazene und **123** führen zunächst zum Che-

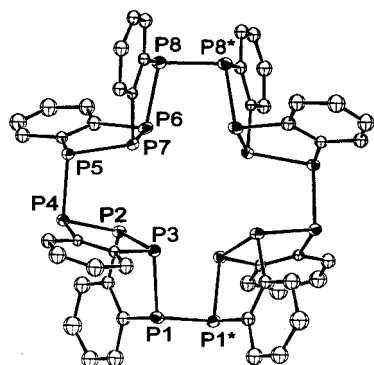
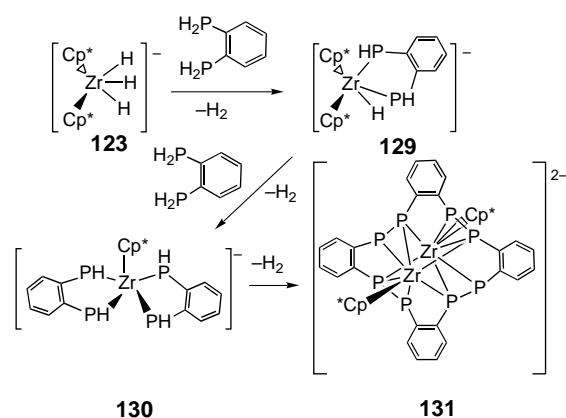


Abbildung 8. Molekülstruktur von  $[C_6H_4(P)_2]_8$  **128** im Kristall; Nachdruck mit freundlicher Genehmigung vom *J. Am. Chem. Soc.*, Copyright© American Chemical Society 1997.<sup>[118]</sup>

latanion **129** und anschließend zu **130**. Das Nebenprodukt **131** wurde durch Thermolyse von **130** erhalten. Kristallographischen Studien zufolge enthält der dianionische Komplex **131** einen  $[C_6H_4(P)_2]_4$ -Makrocyclus, der zwei  $Cp^*Zr$ -Fragmente einschließt. Die mögliche Funktion dieser Spezies bei der Reaktion ebenso wie mechanistische Details des Katalysezyklus werden zurzeit untersucht.



Harrod et al. berichteten über die katalytische Dehydrokupplung von Phosphanen durch  $[Cp_2TiMe_2]$  in Gegenwart von Silanen, die eine Mischung aus linearen und cyclischen Oligophosphanen liefert,<sup>[119]</sup> und nutzten diese Systeme in neueren Arbeiten zur katalytischen Kreuzkupplung von Phosphanen und Silanen, wobei sie  $RR'HSi(PRR'')$  und  $RR'Si(PRR'')_2$  in einfachen Eintopfsynthesen erhielten.<sup>[120]</sup>

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

In den letzten zwanzig Jahren hat sich die Zr-P-Chemie von einem nahezu unbekannten Gebiet mittlerweile so weit entwickelt, dass eine Vielzahl von Zr-P-Verbindungen synthetisiert und die grundlegenden Reaktivitätsmuster charakterisiert worden sind. Eine Reihe dieser Spezies, einschließlich der Zirconium-Phosphiniden-Komplexe, der Phosphazirconacyclen, der Zirconium-Phosphaalkin-Komplexe und der Zr-Komplexe mit unsubstituierten Phosphorliganden, sind für die stöchiometrische Synthese von Organophosphorverbindungen geeignet. Darüber hinaus wurde die katalytische Synthese von Polyphosphanen und Silylphosphanen auf der Basis der katalytischen Dehydrokupplung entwickelt.

Im Hinblick auf die weitere Entwicklung der Zr-P-Chemie gilt es, eine Reihe von Ansätzen weiter zu verfolgen. So gibt es beträchtliche Möglichkeiten bei der Entwicklung neuer Zr-P-Reagentien für den Einsatz in der Synthese neuartiger Organophosphorverbindungen. Aspekte zur Stereochemie, insbesondere zur Chiralität am Phosphorzentrum, müssen noch geklärt werden, doch ist die Anwendung von optisch aktiven Zr-Reagentien von großem Interesse für stereospezifische Polymerisationen. Die Entwicklung von katalytischen Synthesen mit Zr-Katalysatoren könnte neue Wege für die Herstellung einer größeren Zahl neuartiger Phosphorderivate eröffnen. Darüber hinaus sind neue Phosphoroligomere und -polymere möglicherweise als einzigartige neue Materialien interessant. Zwar steht die metallvermittelte Synthese von Hauptgruppenelementverbindungen im Wesentlichen erst am Anfang ihrer Erkundung, doch veranschaulicht das hier beschriebene Teilgebiet der Chemie der Zr-P-Verbindungen eindrucksvoll deren Potential.

Eingegangen am 22. September 1998,  
veränderte Fassung am 28. Januar 1999 [A 304]  
Übersetzt von Dr. Ina Loose, Münster

- [1] E. Hey-Hawkins, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1661.
- [2] K. Issleib, H. Häckert, *Z. Naturforsch. B* **1966**, 21, 519.
- [3] J. Ellerman, P. Poersch, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 355.
- [4] R. T. Baker, J. F. Whitney, S. S. Wreford, *Organometallics* **1983**, 2, 1049.
- [5] R. T. Baker, P. J. Krusic, T. H. Tulip, J. C. Calabrese, S. S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6763.
- [6] G. A. Vaughan, G. L. Hillhouse, *Organometallics* **1989**, 8, 1760.
- [7] L. Weber, G. Meine, R. Boese, N. Augart, *Organometallics* **1987**, 6, 2484.
- [8] F. Lindenberg, E. Hey-Hawkins, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 435, 291.
- [9] E. Hey-Hawkins, S. Kurz, G. Baum, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 239.
- [10] S. Kurz, E. Hey-Hawkins, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 125.
- [11] T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1996**, 15, 4509.
- [12] R. Bohra, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 728.
- [13] H. Kopf, V. Richter, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 346, 355.
- [14] E. Hey, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, 375.
- [15] M. Y. Chiang, S. Gambarotta, F. Von Bohuis, *Organometallics* **1988**, 7, 1864.
- [16] D. G. Dick, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 1146.
- [17] E. Hey-Hawkins, S. Kurz, J. Sieler, G. Baum, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 486, 229.
- [18] B. Benard, M. M. Rohmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4785.
- [19] M.-M. Rohmer, M. Benard, *Organometallics* **1991**, 10, 157.

- [20] R. L. Dekock, M. A. Peterson, L. E. L. Reynolds, L.-H. Chen, E. J. Baerends, P. Vernooijs, *Organometallics* **1993**, *12*, 2794.
- [21] K. Issleib, F. Krech, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 527.
- [22] H. Kopf, R. Voigtlander, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2731.
- [23] E. Hey, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 561.
- [24] J. Ho, T. L. Breen, A. Ozarowski, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 865.
- [25] K. Fromm, G. Baum, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *615*, 35.
- [26] E. Hey, *Z. Naturforsch. B.* **1988**, *43*, 1271.
- [27] B. L. Benac, R. A. Jones, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1774.
- [28] S. Kurz, E. Hey-Hawkins, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 203.
- [29] S. Nielsen-Marsh, R. J. Crowte, P. G. Edwards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 699.
- [30] S. R. Wade, M. G. H. Wallbridge, G. R. Willey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2555.
- [31] F. Lindenberg, E. Hey-Hawkins, G. Baum, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1359.
- [32] L. Gelmini, D. W. Stephan, *Organometallics* **1987**, *6*, 1515.
- [33] E. Hey, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 421.
- [34] E. Hey, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2083.
- [35] E. Hey-Hawkins, F. Lindenberg, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 951.
- [36] E. Hey, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 597.
- [37] E. Hey-Hawkins, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 939.
- [38] U. Segerer, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2537.
- [39] E. Hey, U. Muller, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1538.
- [40] F. Lindenberg, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1459.
- [41] E. Hey-Hawkins, F. Lindenberg, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1815.
- [42] F. Lindenberg, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1531.
- [43] Z. Hou, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10088.
- [44] Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, *12*, 3158.
- [45] E. Hey, F. Weller, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1207.
- [46] D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41.
- [47] G. Johannesen, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3438.
- [48] O. Stelzer, E. Unger, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3430.
- [49] L. Gelmini, L. C. Matassa, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2585.
- [50] M. G. B. Drew, S. R. Wade, M. G. H. Wallbridge, G. R. Willey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 713.
- [51] T. S. Targos, R. P. Rosen, R. R. Whittle, G. L. Geoffroy, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1375.
- [52] R. T. Baker, T. H. Tulip, S. S. Wreford, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1379.
- [53] S. A. Yousif-Ross, A. Wojicki, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *171*, 115.
- [54] L. Gelmini, D. W. Stephan, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *111*, L17.
- [55] L. Gelmini, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1222.
- [56] R. T. Baker, W. C. Fultz, T. B. Marder, I. D. Williams, *Organometallics* **1990**, *9*, 2357.
- [57] R. T. Baker, T. H. Tlip, *Organometallics* **1986**, *5*, 839.
- [58] L. Gelmini, D. W. Stephan, *Organometallics* **1988**, *7*, 849.
- [59] P. Y. Zheng, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1584.
- [60] P. Y. Zheng, T. T. Nadasdi, D. W. Stephan, *Organometallics* **1989**, *8*, 1393.
- [61] D. G. Dick, D. W. Stephan, *Organometallics* **1990**, *9*, 1910.
- [62] J. Ho, Z. Hou, R. J. Drake, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, *12*, 3145.
- [63] F. Lindenberg, T. Shribman, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, M. S. Eisen, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *515*, 19.
- [64] F. Lindenberg, T. Gelbrich, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 771.
- [65] U. Senff, S. Kurz, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1255.
- [66] T. Shribman, S. Kurz, U. Senff, F. Lindenberg, E. Hey-Hawkins, M. S. Eisen, *J. Mol. Catal.* **1998**, *129*, 191.
- [67] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W. P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1282.
- [68] A. H. Cowley, R. L. Geerts, C. M. Nunn, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6523.
- [69] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756.
- [70] J. B. Bonanno, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovski, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11159.
- [71] A. M. Arif, A. H. Cowley, C. M. Nunn, M. Pakalski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 994.
- [72] J. Ho, R. J. Drake, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3792.
- [73] T. A. Bazhenova, A. V. Kulikov, A. F. Shestakov, A. E. Shilov, M. Y. Antipin, K. A. Lyssenko, Y. T. Struchkov, V. D. Makhaev, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12176.
- [74] M. C. Fermin, J. Ho, D. W. Stephan, *Organometallics* **1995**, *14*, 4247.
- [75] J. Ho, D. W. Stephan, *Organometallics* **1991**, *10*, 3001.
- [76] J. Ho, D. W. Stephan, *Organometallics* **1992**, *11*, 1014.
- [77] J. Ho, R. Rousseau, D. W. Stephan, *Organometallics* **1994**, *12*, 1918.
- [78] T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914.
- [79] C. Frenzel, E. Hey-Hawkins, U. Muller, I. Strenger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 277.
- [80] T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1997**, *16*, 365.
- [81] A. Mahieu, Y. Miquel, A. Igau, B. Donnadieu, J.-P. Majoral, *Organometallics* **1997**, *16*, 3086.
- [82] T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1996**, *15*, 5729.
- [83] T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4204.
- [84] P. Binger in *Multiple Bonds und Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, New York, **1990**, S. 90.
- [85] P. Binger, B. Biedenbach, A. T. Herrmann, F. Langhauser, P. Betz, R. Goddard, C. Kröger, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1617.
- [86] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 764.
- [87] P. Binger, G. Glaser, B. Gabor, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 81.
- [88] P. Binger, G. Glaser, S. Albus, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1261.
- [89] R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 908.
- [90] P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2227.
- [91] P. Binger, S. Leininger, K. Günther, U. Bergstrasser, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1491.
- [92] P. Binger, R. Biedenbach, M. Mynott, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1455.
- [93] P. Rosa, P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9417.
- [94] H. H. Karsch, B. Deubelly, J. Hofmann, U. Pieper, G. Muller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3654.
- [95] N. E. Schore, S. J. Young, M. M. Olmstead, P. Hofmann, *Organometallics* **1983**, *2*, 1769.
- [96] N. E. Schore, H. Hope, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4251.
- [97] H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Grauvogl, J. Lachmann, G. Muller, *Organometallics* **1992**, *11*, 4245.
- [98] H. H. Karsch, G. Grauvogl, B. Deubelly, G. Muller, *Organometallics* **1992**, *11*, 4238.
- [99] H. H. Karsch, G. Grauvogl, M. Kaweck, P. Bissinger, O. Kumberger, A. Schier, U. Muller, *Organometallics* **1994**, *13*, 610.
- [100] P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310.
- [101] P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880.
- [102] W. Tumas, J. A. Suriano, R. L. Harlow, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 89; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 75.
- [103] N. Avarvari, P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, *16*, 4089.
- [104] T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1997**, *16*, 365.
- [105] N. Cenac, A. Chrostowska, J.-M. Sotiropoulos, B. Donnadieu, A. Igau, G. Pfister-Guillouzo, J.-P. Majoral, *Organometallics* **1997**, *16*, 4551.
- [106] P. Binger, T. Wettling, R. Schneider, F. Zurmühlen, U. Bergstrasser, J. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 207.
- [107] A. Barron, A. H. Cowley, S. W. Hall, C. N. Nunn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 837.



- [108] T. Wettling, B. Geissler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 758.
- [109] B. Geissler, T. Wettling, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Synthesis* **1994**, 1337.
- [110] E. Hey, M. F. Lappert, J. L. Attwood, S. G. Bott, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 421.
- [111] O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* **1987**, 6, 1.
- [112] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1104.
- [113] O. J. Scherer, M. Swarowsky, H. Swarowsky, G. Wolmershauser, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 694.
- [114] M. C. Fermin, J. Ho, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6033.
- [115] D. W. Stephan, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [116] M. C. Fermin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12645.
- [117] N. Etkin, A. J. Hoskin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11420.
- [118] N. Etkin, M. C. Fermin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2954.
- [119] S. Xin, H. G. Woo, J. F. Harrod, E. Samuel, A. M. Lebus, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5307.
- [120] R. Shu, L. Hao, J. F. Harrod, H.-G. Woo, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12988.

### Zitieren von Zeitschriften

Im Literaturverzeichnis von Beiträgen in der *Angewandten Chemie* soll der Name einer Zeitschrift nicht durch „*ibid.*“ ersetzt werden, wenn sie mehrmals hintereinander zitiert wird, da in elektronischen Datenbanken eine Suche nach „*ibid.*“ nicht sinnvoll ist und für die Zukunft geplante Hyperlinks zu zitierten Beiträgen der *Angewandten Chemie* bei der elektronischen Version der Zeitschrift nicht möglich sind, wenn die Abkürzung „*ibid.*“ verwendet wird. Deshalb sollen *immer* die nach dem Chemical Abstracts Service Source Index abgekürzten Namen einer Zeitschrift aufgeführt werden. Entsprechend sollten stets alle Autoren angegeben werden, wenn mehrere Beiträge derselben Autoren hintereinander zitiert werden. Beispiele:

- [1] a) J. Guo, K. J. Duffy, K. L. Stevens, P. I. Dalko, R. M. Roth, M. M. Hayward, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 198–202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 187–190; b) M. M. Hayward, R. M. Roth, K. J. Duffy, P. I. Dalko, K. L. Stevens, J. Guo, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 202–206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 190–196.
- [2] a) R. Mokaya, W. Jones, *Chem. Commun.* **1996**, 981–982; b) R. Mokaya, W. Jones, *Chem. Commun.* **1996**, 983–984.