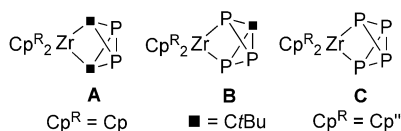


Der Zugang zu Phosphor-reichen Zirconiumkomplexen**

Ulf Vogel, Miriam Eberl, Maria Eckhardt, Andreas Seitz, Eva-Maria Rummel, Alexey Y. Timoshkin, Eugenia V. Peresykina und Manfred Scheer*

Professor John F. Nixon zum 75. Geburtstag gewidmet

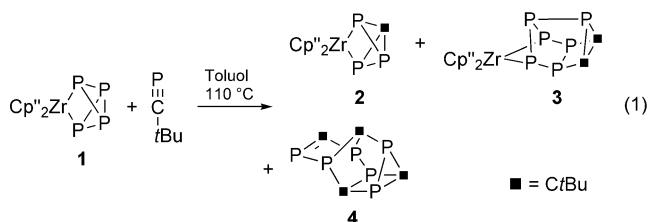
Die Aktivierung und Übertragung kleiner Moleküle ist ein aktuelles Forschungsgebiet der Chemie. Unter den zahlreichen Zielmolekülen ist das Interesse an P-haltigen beträchtlich.^[1] Gegenwärtige Entwicklungen von Übertragungsreagentien nutzen Nb- und teilweise W-Komplexe, um P₂-, P₃- und P_n(CR)_m-Einheiten auf andere Übergangsmetalle zu übertragen oder neue P-reiche Käfigverbindungen zu erzeugen.^[2]



Wenn man dieses Gebiet näher betrachtet, erkennt man, dass die P-haltigen Übertragungsreagentien auf frühe Entwicklungen von Binger und Regitz zurückgehen, die im Jahr 1987 den Diphosphabicyclobutan-Zirconiumkomplex **A** durch die Reaktion von „Cp₂Zr“ mit *t*BuC≡P erhielten.^[3] Unter Halogenierungsbedingungen nutzten sie **A** als Ausgangsverbindung zur Synthese beispielloser Moleküle wie Tetraphosphacuban^[4] und zahlreicher P,C-Käfigverbindungen.^[5,6] Später haben Francis et al. beigetragen, indem sie zeigten, dass diese Ausgangsverbindung für die Erzeugung von nido-artigen Käfigverbindungen von Hauptgruppenele-

menten geeignet ist.^[7] Unlängst beschrieben Russell et al. Reaktionen von **A** mit Halogeniden von Elementen der 15 Gruppe unter Bildung von quadratisch-pyramidalen kationischen Spezies [EP₂(CtBu)₂]⁺ (E = P, As),^[8–10] unerwarteten neutralen P₂C^[11] und P,C-Heteroelementkäfigen,^[12] um ungewöhnliche Reaktionswege zu Triphospholyanionen zu finden.^[13,14] Im Unterschied dazu ist das All-Phosphoranalagon von **A**, der Tetraphosphabicyclobutan-Komplex **C**, der bereits 1988 von Scherer et al. synthetisiert wurde,^[15] bislang nicht für Folgereaktionen verwendet worden. Ein Grund mag in seiner begrenzten Stabilität zu suchen sein, die nur dann gegeben ist, wenn Cp⁺ (Cp⁺ = η⁵-C₅H₃tBu₂-1,3) als zusätzlicher Ligand vorliegt. Mit Cp*-Liganden zersetzt sich diese Verbindung bereits bei Raumtemperatur. Dagegen gibt es bisher keine Anzeichen für die Existenz des entsprechenden Triphosphaderivats **B**. Allerdings fanden wir, dass, wenn **C** als Ausgangsverbindung in der Reaktion mit *t*BuC≡P verwendet wird, eine einfache Synthese des Triphosphabicyclobutan-Derivats **B** und anderer Phosphor-reicher organischer Moleküle möglich ist, die in Zukunft neue Reagentien für Zr-vermittelte Übertragungsreaktionen sein werden.

Wenn **1** und *tert*-Butylphosphaalkin in siedendem Toluol für vier Tage zur Reaktion gebracht werden, sind im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung die beiden Triplets von **1** verschwunden, während das Triplett und das Dublett des Hauptprodukts [Cp⁺₂Zr(η²-P₃CtBu)] (**2**) sowie Signale für die Käfigverbindungen **3** und **4** zu verzeichnen sind [Gl. (1)].



Die braune Verbindung **3** kristallisiert aus der Reaktionslösung in moderaten Ausbeuten. **2** kann von **3** durch Säulenchromatographie getrennt werden, was jedoch mit einer sinkenden Ausbeute verbunden ist. Verbindung **4** kristallisiert in Form von Einkristallen aus dieser Fraktion, die danach fast reines **2** enthält. Bisher sind zahlreiche Versuche ergebnislos geblieben, Einkristalle von **2** für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Jedoch kann der rote kristalline Bis(di-*tert*-butylcyclopentadienyl)-1,2,4-triphosphabicyclo-[1.1.0]butan-2,4-diylzirconium-Komplex **2** mit ³¹P-NMR-

[*] Dr. U. Vogel, Dr. M. Eberl, Dipl.-Chem. M. Eckhardt, A. Seitz, E.-M. Rummel, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de
Homepage: http://www.chemie.uni-regensburg.de/Anorganische_Chemie/Scheer/index.html

Dr. A. Y. Timoshkin
Department of Chemistry, St. Petersburg State University
University pr. 26, 198504 Old Peterhoff, St. Petersburg (Russland)

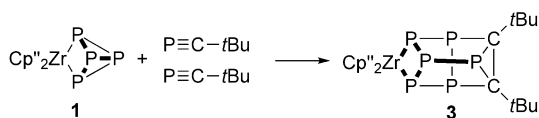
Dr. E. V. Peresykina
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Division of RAS
Acad. Lavrentyev prosp. 3, 630090 Novosibirsk (Russland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der COST-Aktion CM0802 PhoSciNet wird herzlich gedankt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (komplette Synthese- und spektroskopische Details für **2–4** und **6**, kristallographische Details und vollständige Details und Literatur zu den DFT-Rechnungen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201103634> zu finden.

Spektroskopie und Massenspektrometrie zweifelsfrei charakterisiert werden.^[16] Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **2** ist ein A_2X -Spinsystem zu erkennen, mit einem Dublett bei 179.7 ppm und einem Triplet bei -236.5 ppm in einem integralen Verhältnis von 2:1, wobei beide Signale $^1J(\text{P,P})$ -Kopplungen von 185 Hz aufweisen. Da die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten von **2** denen von **1** sehr ähnlich sind (A_2X_2 -Spinsystem mit zwei Triplets bei 173.7 und -205.1 ppm mit einer Kopplungskonstante $^1J(\text{P,P}) = 203$ Hz)^[15] sowie von $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{P}_2(\text{CtBu})_2\}]$ (Singulett bei -247 ppm),^[3] kann man schließen, dass **2** die Struktur des Isomers **B** aufweist. Weiterhin zeigt ein FD-Massenspektrum den Moleküllonenpeak von **2** bei m/z 606 mit der korrekten Isotopenverteilung. Über Übergangsmetallkomplexe, die einen Triphosphabicyclo[1.1.0]butan-Liganden wie **2** tragen, wurde bisher noch nicht berichtet. Jedoch sind einige nicht-koordinierte Triphosphabicyclo[1.1.0]butane mit organischen Substituenten $\text{RP}_3\text{CR}'_2$ bekannt ($\text{R} = t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiMe}_3)$; $\text{R}' = \text{Me}_3\text{Si}$).^[17]

Der Bildungsweg von **2** ist unklar, aber es ist möglich, dass **1** eine P_2 -Einheit eliminiert und der gebildete ungesättigte Zirkoniumkomplex mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ reagiert, um **2** zu ergeben. Die eliminierte P_2 -Einheit reagiert mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}$, um Kohlenstoff-Phosphor-Käfigverbindungen wie **4** zu ergeben, welches ein Tetramer von $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ repräsentiert, das durch eine P_2 -Einheit erweitert ist. Interessanterweise bilden sich alle isolierten Produkte in einem nahezu äquimolaren Verhältnis, wie im ^{31}P -NMR der Reaktionsmischung gefunden. Weiterhin kann **3** als Additionsprodukt zweier Moleküle Phosphaalkin an die Ausgangsverbindung **1** betrachtet werden, wie im Schema 1 illustriert. Um Aufschluss über den Reaktionsweg



Schema 1. Vorgeschlagene Bildung von **3** durch Addition zweier Phosphaalkine an **1**.

zu erhalten, wurde der As-Komplex $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-As}_4)]$ mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ zur Reaktion gebracht, was in einem Produktgemisch resultierte. Bisher konnten Kristalle des As-Analogons von **3** isoliert werden. Deren Röntgenstrukturanalyse zeigt klar die Besetzung von Phosphor in unmittelbarer Nähe der C-Atome an. Diese Ergebnisse belegen, dass die Insertion des Phosphaalkins in eine P-P- bzw. As-As-Bindung der Brückenkopf-atome erfolgt, die nicht an das Zr gebunden sind.

Die braunen Kristalle von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_6(\text{CtBu})_2)]$ (**3**) sind in üblichen organischen Lösungsmitteln wie *n*-Hexan und Toluol leicht löslich. Bei Raumtemperatur zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **3** vier Signale für die CH-Protonen des Cp'' -Rings und drei Signale für die *t*Bu-Gruppen. Diese Nichtäquivalenz der Signale, kombiniert mit den großen Unterschieden in den chemischen Verschiebungen der Cp'' -Ringprotonen (5.50 und 7.29 oder 5.32 und 7.95 ppm), führt zu der Annahme, dass die Rotation der Cp'' -Ringe gehemmt ist. Ein ähnliches Verhalten mit einer Nichtäquivalenz der Cp^R -Ringprotonen wurde bei $[\{\eta^5\text{-P}_2(\text{CtBu})_3\}\text{CpZrCl}_2]$ und

$[\{\eta^5\text{-P}_3(\text{CtBu})_2\}\text{CpZrCl}_2]$ beobachtet.^[18] Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** zeigt ein Spektrum höherer Ordnung, das als ein $\text{AA}'\text{MM}'\text{XY}$ -Spinsystem simuliert werden konnte.^[16]

Die Besonderheit der Struktur von **3** besteht in einem ZrP_6C_2 -Gerüst, das ein Cunean-artiges Strukturmotiv aufweist (Abbildung 1).^[16] Dieses wird manchmal in Polyphos-

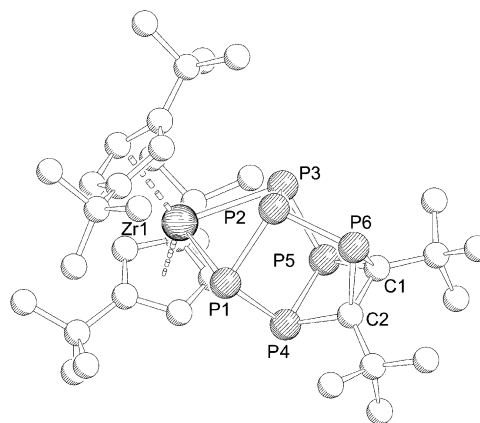
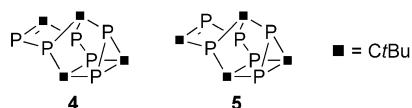


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr1-P1 2.6911(19), Zr1-P3 2.699(2), P1-P4 2.193(2), P1-P2 2.210(3), P2-P6 2.211(3), P2-P3 2.219(2), P3-P5 2.181(2), P4-C2 1.876(7), P4-P5 2.225(3), P5-C1 1.872(6), P6-C2 1.890(6), P6-C1 1.871(5), C1-C2 1.567(9); P1-Zr1-P3 76.85(6), Zr1-P1-P2 81.79(7), Zr1-P1-P4 97.66(8).

phorverbindungen gefunden, beispielsweise im Hittorf'schen Phosphor und in einigen Polyphosphorkomplexen und -verbindungen.^[19] Die Cuneanstruktur wurde als Minimumstruktur des hypothetischen P_8 -Moleküls berechnet.^[20] In **3** wird das Cuneangerüst durch sechs Phosphoratome und zwei Kohlenstoffatome gebildet, mit einem ZrCp''_2 -Fragment, das in eine P-P-Bindung des Cuneangerüsts eingebaut ist. Es zeigt Bindungslängen im üblichen Bereich von P-P-, C-P- und C-C-Einfachbindungen. Die P-P-Bindungslängen variieren zwischen 2.181(2) und 2.225(3) Å und befinden sich im gleichen Bereich wie die P-P-Bindungen im P_8 -Gerüst von $(1,2\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{P}_8$ ^[19d] oder in der tricyclischen Verbindung $[(1,2\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{P}_6(\text{W}(\text{CO})_5)_4]$.^[21] Die Cp'' -Liganden um das Zirkoniumatom sind antiparallel angeordnet und in unterschiedliche Richtungen gerichtet. Das könnte die extremen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der CH-Protonen der Cp'' -Ringe erklären. Die CH-Gruppe des oberen Rings ist in Richtung des P_6C_2 -Käfigs gerichtet und wird durch die freien Elektronenpaare des Phosphoratoms P2 stark beeinflusst (Abbildung 1), während die HCCH-Einheit des Cp -Rings in eine unterschiedliche Richtung zeigt. Für den unteren Ring ist die Situation genau invers, aber er wechselwirkt nicht mit den freien Elektronenpaaren der Phosphoratome. Da die Ringe nicht frei rotieren können, was wahrscheinlich auf die sterische Abstoßung der großen *t*Bu-Substituenten zurückzuführen ist, sind die Protonen in sehr unterschiedlichen magnetischen Umgebungen festgehalten und zeigen somit große Unterschiede in den chemischen Verschiebungen.

Wie **2** zeigen auch die gelben Platten von **4** eine hohe Löslichkeit in allen üblichen organischen Solventien. Für **4** wird ein ^{31}P -NMR-Spektrum höherer Ordnung erhalten, das als ein ADEFPO-Spinsystem simuliert werden konnte.^[16]



Die Molekülstruktur von **4** (Abbildung 2)^[16] zeigt ein dem Kohlenstoff-Phosphor-Käfigmolekül **3** ähnliches Gerüst, jedoch mit einer *t*BuCP-Einheit, die das $\text{Cp}''_2\text{Zr}$ -Fragment in **3** ersetzt. Allerdings enthält das Molekül vier *Ct*Bu-Gruppen

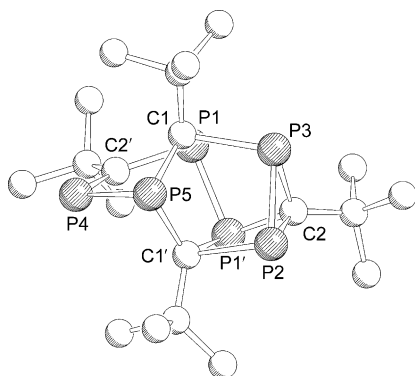
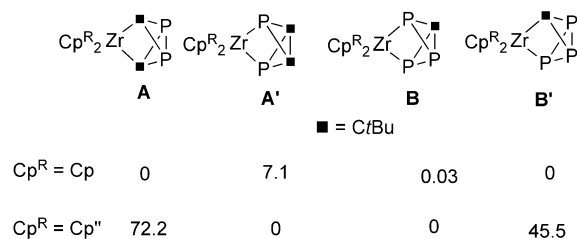


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C2'-P4 1.713(5), P4-P5 2.235(3), P5-C1' 1.849(5), C1'-P2 2.188(7), P2-C2 1.842(5), C2-P1' 1.842(5), P2-P3 2.192(4), P3-C2 1.857(5), P1-P1' 2.192(2), C1-P5 1.713(6), C1-P1 1.866(5).

anstelle von nur zwei in **3** und keine vicinalen *Ct*Bu-Gruppen. Insgesamt wurden sieben Isomere der Zusammensetzung $\text{P}_6(\text{CtBu})_4$ beschrieben;^[22] eines davon (**5**) ist stark mit dem nunmehr gefundenen neuen Isomer **4** verwandt, wobei beide Verbindungen sich in der Position der Atome P4 und C2' an der C-P-Doppelbindung unterscheiden.^[23] Im Vergleich mit **5** sind in **4** die Positionen der *t*BuC-Gruppe und des Phosphoratoms in der *t*BuC=P-Einheit ausgetauscht. Im Ergebnis enthält **4** drei P-P-Einheiten, während **5** nur eine P-P-Einheit, eine P-P-P-Kette und ein isoliertes P-Atom aufweist. Somit unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum in **4** etwas von denen in **5**.^[23] Die P-P- und P-C-Bindungslängen in **4** befinden sich alle im Bereich normaler Einfachbindungen, außer für die P4-C2'-Bindung, die eine P-C-Doppelbindung (1.713(5) Å) repräsentiert. In der Festkörperstruktur von **4** wird eine interessante Fehlordnung der Moleküle beobachtet.^[16] Durch die P1-P1'-Bindung des Moleküls verläuft eine kristallographische zweizählige Achse. Deshalb sind die Phosphoratome P2, P3, P4, P5, das Kohlenstoffatom C2 und zwei *t*Bu-Gruppen über zwei Positionen mit Besetzungsfaktoren von 50% fehlgeordnet. Käfige, die nur Phosphor und *Ct*Bu-Gruppen enthalten, wie das Tetraphosphacuban (PCtBu_4),^[4] können auch durch Oligomeri-

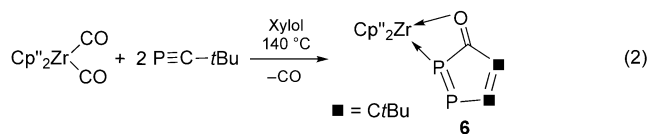
sierung von reinem *t*BuCP bei hohen Temperaturen erhalten werden^[24] oder durch Cyclooligomerisierung, vermittelt durch Übergangsmetallkomplexe^[25] sowie durch CuI .^[26]

Weiterhin ist es sehr erstaunlich, dass bislang nur das Isomer **A** und nicht **A'** synthetisiert wurde und wir erfolgreich waren bei der Synthese von **B** und nicht von **B'**. Um dieses Problem zu beleuchten, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt (Schema 2).^[16]



Schema 2. Relative Energien der Isomere in kJ mol^{-1} in Abhängigkeit von den Cp^R -Liganden am Zr-Atom (B3LYP/pVDZ-Niveau der Theorie (ECP für Zr)).

Während die Bildung von **B** und **B'** im Fall des Cp-Liganden fast energetisch äquivalent ist (die Energiedifferenz zwischen den Isomeren ist mit 0.03 kJ mol^{-1} nur unbedeutend), ist für den Cp'' -Liganden das Isomer **B** um 45 kJ mol^{-1} stabiler, was mit der experimentellen Isolierung von **B** und nicht von **B'** übereinstimmt. Für den Cp-Liganden ist das Isomer **A** nur etwas (um 7 kJ mol^{-1}) favorisiert, während, wenn der Cp'' -Ligand am Zr-Atom gebunden ist, die Bildung des unbekannten Isomers **A'** stark begünstigt wird gegenüber dem des Isomers **A** (um 72 kJ mol^{-1}). Um dieses Ergebnis zu überprüfen, wurde nach der Reduktion des Zr-Komplexes $[\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2]$ dieser mit *t*BuC≡P versetzt. In der Tat war es möglich, die erwartete Verbindung **A'** NMR-spektroskopisch zu detektieren. Hier wurde eine entsprechende ^{31}P -NMR-chemische Verschiebung von 185.5 ppm gefunden, die gut mit der von **1** (+173.7 ppm) und **2** (+179.1 ppm) für die Zr-gebundenen P-Atome korreliert. Obwohl **A'** als ein Hauptprodukt unter zahlreichen Produkten dieser Reaktion gefunden wurde, gelang die Isolierung nicht.^[27] Ein interessanter Hinweis für seine mögliche Bildung wurde erhalten, als $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\text{CO})_2]$ mit *t*BuC≡P zur Reaktion gebracht wurde [Gl. (2)]. Das blau-grüne Produkt **6** repräsentiert einen Diphosphacyclopentadienon-Liganden, der an der Zr-Einheit infolge einer Kopf-zu-Kopf-Kopplung von Phosphaalkin P- und O-gebunden ist, wobei ein Molekül CO in eine P-C-Bindung des Phosphaalkins insertiert ist. Auch hier zeigt das am Zr gebundene P-Atom eine ^{31}P -NMR-chemische Verschiebung von 153.8 ppm, verbunden mit einer großen P,P-Kopplungskonstante von 430 Hz. Diese stimmt mit der P-P-Doppelbindung überein, die in der Röntgenstrukturanalyse gefunden wurde.



- M. Green, T. N. Hooper, R. J. Kilby, J. E. McGrady, D. A. Pantazis, C. A. Russell, *Chem. Commun.* **2008**, 856–858.
- [20] a) L. Guo, H. Wu, Z. Jin, *J. Mol. Struct.* **2004**, 677, 59–66; b) B. M. Gimarc, D. S. Warren, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1850–1856; c) R. Janoschek, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2687–2689; d) siehe auch Lit. [1a].
- [21] M. Stubenhofer, C. Kuntz, G. Balázs, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Commun.* **2009**, 1745–1747.
- [22] M. M. Al-Ktaifani, W. Bauer, U. Bergsträßer, B. Breit, M. D. Francis, F. W. Heinemann, P. B. Hitchcock, A. Mack, J. F. Nixon, H. Pritzkow, M. Regitz, M. Zeller, U. Zenneck, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2622–2633.
- [23] M. M. Al-Ktaifani, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 356, 103–108.
- [24] A. Mack, M. Regitz, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 823–834.
- [25] J. F. Nixon, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 319–328.
- [26] U. Vogel, J. F. Nixon, M. Scheer, *Chem. Commun.* **2007**, 5055–5057.
- [27] Auch durch Verwendung einer großen Zahl von Reduktionsmitteln unter sehr verschiedenen Reaktionsbedingungen gelang keine saubere Dechlorierung der Ausgangsverbindung, und somit konnte die Isolierung von **A'** nicht realisiert werden. Bisher wurden die besten Ergebnisse mit *n*BuLi erhalten (55 % von **A'** im ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs).
- [28] R. J. Long, D. J. Jones, V. C. Gibson, A. P. White, *Organometallics* **2008**, 27, 5960–5967.