

JOM 23903

Oxidative Verknüpfung von Phosphinomethanidliganden an Titanocen- und Bismutzentren: selektive C–C-, P–C- und P–P-Bindungsbildung *

Hans H. Karsch, Brigitte Deubelly, Gregor Grauvogl und Gerhard Müller ¹*Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching (Deutschland)*

(Eingegangen den 5. Mai 1993)

Abstract

The reaction of Cp_2TiCl_2 with two equivalents of Lithium-phosphinomethanides is described. The reaction with $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ leads to a C–C coupling product $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2]$, whereas with $\{(\text{TMEDA})\text{Li}[\text{CH}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)]\}_2$, the P–C coupling product $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{PMe}_2=\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)$, a P-ylide, is formed. An analogous P–C coupling is observed with $\text{Li}[\text{CH}(\text{PMe}_2)_2]$, whereby a novel titanocene heterocycle $\{\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H})(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}=\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2\}$, with an agostic $\text{Ti} \cdots \text{H} \cdots \text{C}$ interaction, may be characterized as an intermediate. In contrast, with $\text{Li}[\text{CH}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)]$ (without TMEDA) P–P coupling, yielding $[(\text{Me}_3\text{Si})(\text{H})\text{C}=\text{PMe}_2]_2$, is observed exclusively. An analogous result is obtained with $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2]$, leading to $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PMe}_2]_2$, and, likewise, in the similar reaction of Cp_2TiCl_2 with $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$, P–P coupling is observed leading to $[(\text{Me}_2\text{P})(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{PMe}_2]_2$ and $\{\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]\}$. With $(\text{TMEDA})\text{Li}[\text{HC}(\text{PPh}_2)_2]$, both P–P (34%) and P–C (66%) coupling are observed, yielding the P-ylides $[(\text{Ph}_2\text{P})\text{HC}=\text{PPh}_2]_2$ and $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2=\text{C}(\text{PPh}_2)_2$, respectively. The results are compared with the respective coupling reactions at bismuth centers: BiCl_3 reacts with $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ to give $\text{Bi}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$; with $\{(\text{TMEDA})\text{Li}[\text{CH}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)]\}_2$ only 5% of the P–C coupling product $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{PMe}_2=\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)$ are found, whereas 95% of the P–P coupling product $[(\text{Me}_3\text{Si})(\text{H})\text{C}=\text{PMe}_2]_2$ are obtained. Exclusive P–P coupling is also observed from BiCl_3 and $(\text{TMEDA})\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2]$ and $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$, respectively. The results clearly indicate that a metal-centered process, sensitive to steric and coordination effects, is active. Selective C–C, P–C and P–P coupling reactions are possible by selecting the appropriate combinations of reagents. The novel P-ylides are characterized by use of NMR spectroscopy; $\{\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]\}$ and $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PMe}_2]_2$ are further characterized by X-ray structure determinations.

Zusammenfassung

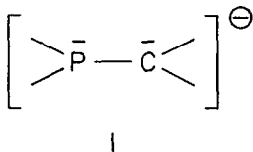
Es wird die Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit zwei Äquivalenten Lithiumphosphinomethanid beschrieben. Mit $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ führt die Reaktion zum C–C-Kupplungsprodukt $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2]$, während mit $\{(\text{TMEDA})\text{Li}[\text{CH}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)]\}_2$ das P–C-Kupplungsprodukt $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{PMe}_2=\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)$, ein P-Ylid, gebildet wird. Mit $\text{Li}[\text{CH}(\text{PMe}_2)_2]$ wird ein analoges P–C-Kupplungsprodukt erhalten, wobei ein neuartiger Titanheterocyclus $\{\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H})(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}=\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2\}$ mit agostischer $\text{Ti} \cdots \text{H} \cdots \text{C}$ -Wechselwirkung als Zwischenstufe auftritt. Dagegen wird mit $\text{Li}[\text{CH}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)]$ (ohne TMEDA-Coligand) ausschließlich P–P-Kupplung unter Bildung von $[(\text{Me}_3\text{Si})(\text{H})\text{C}=\text{PMe}_2]_2$ beobachtet. Analoge Resultate werden mit $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2]$ unter Bildung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PMe}_2]_2$ und mit $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ unter Bildung von $[(\text{Me}_2\text{P})(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{PMe}_2]_2$ und $\{\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]\}$ erhalten. Mit $(\text{TMEDA})\text{Li}[\text{HC}(\text{PPh}_2)_2]$ werden sowohl P–P- (34%) als auch P–C- (66%) Kupplungsreaktionen unter Bildung der P-Ylide $[(\text{Ph}_2\text{P})\text{HC}=\text{PPh}_2]_2$ bzw. $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2=\text{C}(\text{PPh}_2)_2$ beobachtet. Diese Ergebnisse werden mit den entsprechenden Kupplungsreaktionen an Bismutzentren verglichen: BiCl_3 reagiert mit $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ zu $\text{Bi}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$; mit $\{(\text{TMEDA})\text{Li}[\text{CH}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)]\}_2$ werden nur 5% des P–C-Kupplungsproduktes $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{PMe}_2=\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)$, aber 95% des P–P-Kupplungsproduktes $[(\text{Me}_3\text{Si})(\text{H})\text{C}=\text{PMe}_2]_2$ erhalten. Ausschließlich P–P-Kupplung wird auch bei der Reaktion von BiCl_3 mit $(\text{TMEDA})\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2]$ und mit $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ gefunden. Mit diesen Resultaten ist ein von sterischen und Koordinationseinflüssen gesteuerter, metallzentrierter Ablauf der Reaktionen in Einklang. Eine Steuerung von C–C-, P–C- und P–P-Kupplungsreaktionen ist über die geeignete Kombination der Edukte möglich. Die neuartigen Phosphorylide werden NMR-spektroskopisch charakterisiert; $\{\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]\}$ und $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PMe}_2]_2$ darüberhinaus auch durch Röntgenstrukturanalysen.

Correspondence to: Prof. Dr. H.H. Karsch.

* Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. E.O. Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

¹ Neue Adresse: Prof. Dr. G. Müller, Universität Konstanz, Fakultät f. Chemie, Universitätsstraße 10, D-78434 Konstanz, Deutschland.

1. Einleitung



Phosphinomethanide (I) sind ambidente, anionische Liganden, bei denen Phosphor und Kohlenstoff sowohl die gleiche Valenzelektronen- wie auch Koordinationszahl aufweisen. Sie haben sich als vielseitige Liganden an Haupt- und Nebengruppenmetallzentren erwiesen. Dabei sind u.a. folgende Eigenschaften von besonderem Interesse:

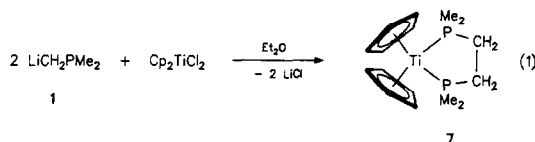
- Reduktionsstabilität, d.h. niederwertige Hauptgruppenverbindungen sind zugänglich, z.B. $\text{Si}^{\text{III}}[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]_2$ [1];
- Hohe Phosphankoordinationszahlen können erzielt werden, z.B. in $\text{Al}[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]_3$ [2] bzw. in $\text{Li}\{\text{La}[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]_4\}$ [3];
- Die Liganden sind mobil, d.h. leicht übertragbar, z.B. von Silicium auf Nickel [4];
- Fluktuierendes Verhalten in Lösung ist typisch, wie z.B. in $\text{Ge}[\text{C}(\text{PMe}_2)_3]_2$ [5];
- Die Liganden sind ambident, d.h. sie können sowohl über Kohlenstoff als auch über Phosphor an Elektrophile gebunden werden, z.B. in $\text{Ge}[\text{HC}(\text{PPh}_2)_2]_2$ [6];
- Auch π -artige Koordinationsweisen sind möglich, z.B. in $\text{La}[\text{HC}(\text{PPh}_2)_2]_3$ [7];
- Vielfältige Umwandlungen (C-H-, P-C-, Si-C-Bindungsspaltungen) an Koordinationszentren ergeben neuartige Strukturelemente bzw. Heterocyklen [8,9].

Als Heteroelement-substituierte Carbanionen sollten Phosphinomethanide, wie andere carbanionische Liganden auch [10], zu oxidativen Kupplungsreaktionen (C-C-Kupplung) an Metallzentren höherer Oxidationsstufe befähigt sein. Unter der Annahme, daß das Konzept der Vergleichbarkeit von P- und C-Reaktivität weiter trägt, sollte der ambidente Charakter aber auch P-C- und P-P-Kupplungen in den Bereich des Möglichen rücken. Damit wäre ein neuartiger Zugang zu bisher unbekannten Phosphoryliden eröffnet. Vergleichbare Reaktionen sind u.W. bisher nicht bekannt.

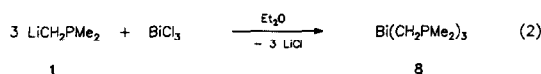
Dieser Beitrag beschreibt C-C-, P-C- und P-P-Kupplungen zweier Phosphinomethanidliganden an Koordinationszentren, wobei je ein Beispiel aus der Übergangsmetallkomplexchemie (Cp_2TiCl_2) und aus der Hauptgruppenchemie (BiCl_3) vergleichend gegenübergestellt werden. Eine vorläufige Mitteilung hierzu [11], sowie die Wechselwirkung zweier Phosphinomethanidliganden mit Cp_2ZrCl_2 , die nur in einem Fall zur oxidativen Verknüpfung (P-C) führt [9], sind bereits publiziert.

2. Ergebnisse

Gemäss Gl. (1) erhält man bei der Umsetzung von 2 Äquivalenten $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$, **1**, mit Cp_2TiCl_2 in Ether schwarze, mit oranger Farbe lösliche Kristalle des schon früher dargestellten Titan(II)-Komplexes **7** [12].

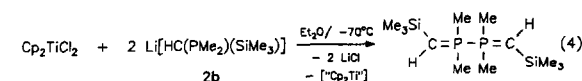
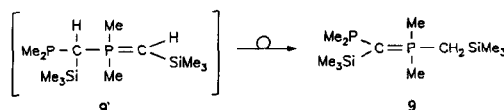
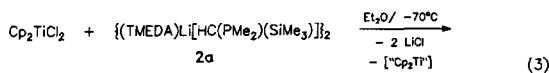


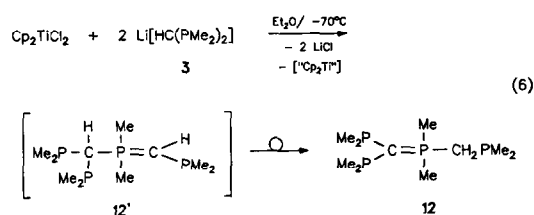
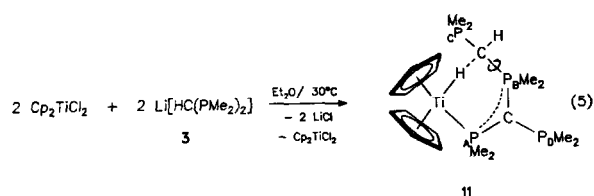
Da die NMR-spektroskopische Charakterisierung Unterschiede zu den Literaturangaben ergab, wurde die Identität des Komplexes **7** zusätzlich über das Massenspektrum sichergestellt, das sowohl das $\text{M}^+ - \text{H}$ -Ion als auch die konstituierenden Fragmente Cp_2Ti und $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ mit korrekter Isotopenverteilung nachweist. Das am Kohlenstoff nur H-substituierte Phosphinomethanid **1** wird also an Cp_2TiCl_2 , ebenso wie an NiCl_2 [11], oxidativ ausschließlich C-C-gekuppelt, die Oxidationsstufe des Titans wird von +4 nach +2 erniedrigt. Nebenprodukte werden nicht beobachtet. Das bei der analogen Reaktion von **1** mit Cp_2ZrCl_2 gebildete $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ [13] ist gegenüber reduktiver Eliminierung dagegen stabil. Mit BiCl_3 reagiert **1** zum isolier- und voll charakterisierbaren Substitutionsprodukt **8** (gelbes Öl) gemäß Gl. (2):



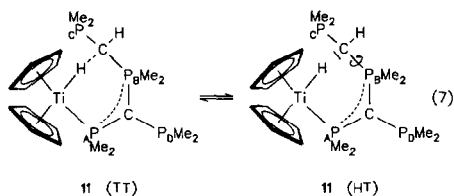
Aus Lösungen von **8** scheidet sich im Verlauf mehrere Wochen ein fester, schwarzer Niederschlag vom Bismut ab. Ein Phosphorhaltiges Kupplungsprodukt ist aber nicht sicher nachzuweisen.

Wird das Carbanion des Phosphinomethanids stärker abgeschirmt, z.B. durch eine SiMe_3 - oder PMe_2 -Gruppe, werden statt C-C-Kupplungen nur noch P-P- und/oder P-C-Kupplungen beobachtet. Im einzelnen findet man die durch Gln. (3)–(6) beschriebenen Reaktionen:





Bei einem 1:1 Ansatz nach Gl. (3) wird neben **9** (83%) auch noch **10** (17%) gefunden. Die P–C-gekoppelten Ylide **9'** und **12'** sind nicht stabil und lagern sich in die Tautomeren **9** und **12** um. **12** wurde schon früher unabhängig dargestellt [14], zu **9** vergleichbare Verbindungen sind ebenfalls bekannt [15a,b]. Neuartig ist das "Doppelylid" **10**, das zwei miteinander verbundene Phosphoniumzentren enthält. Besonders wichtig ist der Komplex **11**, der nachweist, dass die P–C-Verknüpfung am Metallzentrum verläuft (bei Gl. (5) geänderte Reaktionsbedingungen im Vergleich zu Gl. (6), s. Experimentaltteil). Die aus dem NMR-Spektren abgeleitete Konstitution von **11** ist sehr ungewöhnlich. Das $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abb. 1) zeigt vier Signalgruppen (A, B, C und D), die im Temperaturbereich von +100 bis -60°C nahezu ortsfest bleiben. Dagegen ändert sich die Kopplungskonstante $^2J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C})$ von 86,0 auf 119,3 Hz, das P_C -Resonanzsignal wird bei Temperaturerhöhung breit und unaufgelöst, während alle anderen Signale unverändert bleiben. Dementsprechend ist auch das ^1H -NMR-Spektrum temperaturabhängig: für die Ti–H-Funktion [IR: $\nu(\text{Ti}-\text{H})$ 1600 cm^{-1} , (br)] wird bei Raumtemperatur ein breites Resonanzsignal bei δ –8,9 registriert, dessen Halbwertsbreite bei Temperaturerhöhung stark abnimmt. Dieser Befund läßt sich mit einem Gleichgewicht nach Gl. (7) deuten.



Durch die rasche Bindungsrotation $\text{P}_\text{B}-\text{C}$ bei höherer Temperatur wird der $\text{Ti} \cdots \text{H} \cdots \text{C}$ -Kontakt aufgehoben, d.h. die agostische Wechselwirkung wird

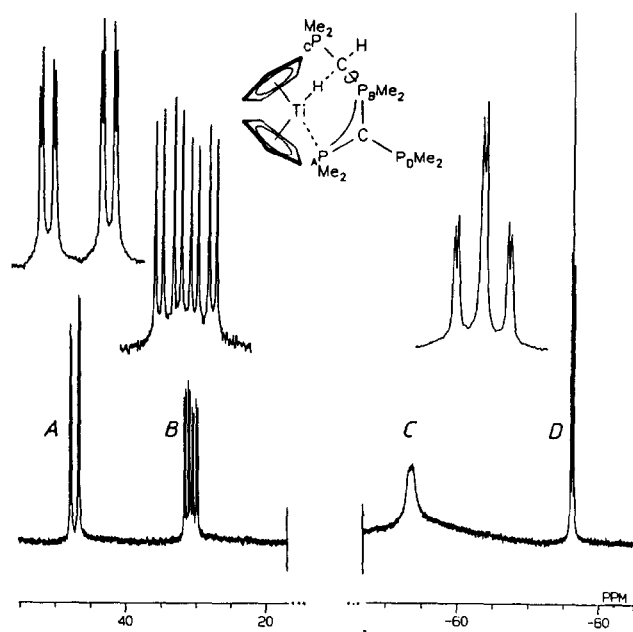
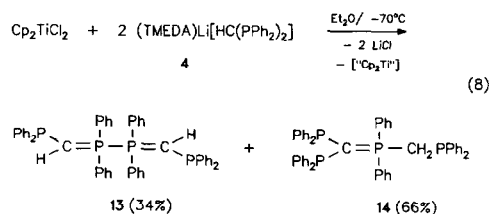


Abb. 1. $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **11** (Toluol- d_8 , 22°C).

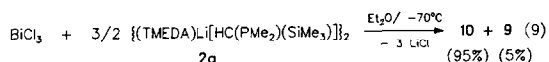
zugunsten der Ti–H-Bindung gelöst. Als dynamischer Prozeß ist dieser Effekt unseres Wissens ein Novum. Im allgemeinen werden agostische Wechselwirkungen bei hoher Temperatur in umgekehrter Weise beeinflusst: der M–H-Kontakt wird geschwächt. Auch die δ -Stellung der agostischen C–H-Funktion ist ungewöhnlich. Die Konstitution von **11** belegt im übrigen, daß die Umylidierung $12' \rightarrow 12$ bereits am komplexen Metallzentrum abläuft. **11** ist dabei als Ti^IV -Komplexzentrum aufzufassen, so daß sich der zunächst erfolgten Reduktion zu Ti^III eine Reoxidation zu Ti^IV durch die C–H-Aktivierung anschließen muß.

Werden die P-Methylsubstituenten des Phosphinomethanids durch P-Phenylsubstituenten ersetzt, so erhält man sowohl P–P- (34% **13**) als auch P–C- (66% **14**)-Kupplungsprodukte. (Verbindung **14** wurde, allerdings auf anderem Wege dargestellt, bereits in der Literatur beschrieben [15c]) (Gl. (8)):

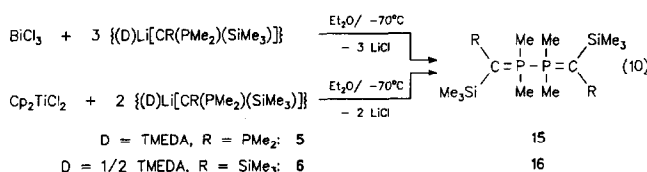


Bei der mit Gl. (3) zu vergleichenden Reaktionen von BiCl_3 mit **2a** werden tiefrote Lösungen erhalten, die ausweislich der ^{31}P -NMR-Spektren Bismut-Phosphinomethanidkomplexe enthalten, die aber nicht eindeutig zu charakterisieren waren. Im Verlauf einiger

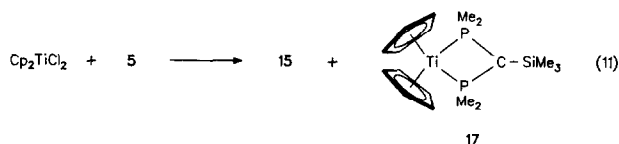
Wochen scheidet sich hieraus ein schwarzer Niederschlag ab (Bi), die verbleibende Restlösung liefert nach der Aufarbeitung mit 95% **10** das Produkt einer P–P-Kupplung, das P–C-Kupplungsprodukt **9** entsteht nur zu 5% (Gl. (9)).



Werden die am Carbanion voll heteroelementsubstituierten Phosphinomethanide **5** und **6** eingesetzt, so werden sowohl mit Cp_2TiCl_2 als auch mit BiCl_3 (auch hier sind mehrere Wochen Reaktionszeit nötig) nur die P–P-Kupplungsprodukte, nämlich die "Doppelylide" **15** und **16** gebildet (Gl. (10)).



Während sich in allen hier beschriebenen Redoxreaktionen elementares Bismut als Reduktionprodukt nachweisen läßt, ist das Schicksal bzw. die Natur der reduzierten Titanspecies in den meisten Fällen ungeklärt. Ausnahmen sind Gl. (1), (5) und im Falle von Gl. (10) für $\text{R} = \text{PMe}_2$, wo neben **15** noch ein paramagnetischer Titan(III)-Komplex **17** isoliert wird, der kristallin anfällt und so durch eine Röntgenstrukturanalyse (s.u.) charakterisiert werden kann (Gl. (11)):



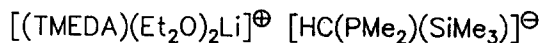
3. Diskussion

Die unterschiedlichen oxidativen Kupplungsreaktionen bestätigen, daß die Reaktivität von Phosphor und Kohlenstoff bei Phosphinomethaniden **I** in der Tat vergleichbar ist. Wie die bekannten C–C-Verknüpfungen sind auch P–C- und P–P-Verknüpfungen möglich, wobei sich Steuerungsmöglichkeiten über die Wahl des Substitutionsmusters in **I**, aber auch über die Co-Liganden der Lithiumphosphinomethanide und über die Wahl des Oxidationsmittels, d.h. des Metallzentrums ergeben. Ein brauchbares Modell zum Verständnis dieser Reaktionen muß den genannten Einflüssen Rechnung tragen. Dies ist durch die Annahme einer metallzentrierten 2e-Redoxreaktion (reduktive Eliminierung) dann problemlos möglich, wenn

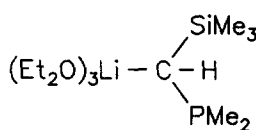
obige Einflüsse die Koordination der Phosphinomethanide an das Metallzentrum so steuern, daß die zu verknüpfenden Ligandatome direkt metallgebunden vorliegen.

Die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes der Kupplungsreaktionen vom Metallzentrum, das ausschließliche Auftreten von P–C-Kupplungsprodukten bei Gl. (3) und (6), sowie die Isolierung der Titanocenkomplexe **7**, **11** und **17** legen nahe, daß die Reaktionen in der Koordinationssphäre des Metalls und nicht über freie Phosphinomethylradikale ablaufen. Daneben ist offensichtlich (vgl. Gl. (3)–(6)), daß auch eine 1:1 Stöchiometrie zu einer Phosphinomethanidkupplung führt, d.h. die Zweitreaktion ist deutlich schneller. Erhöhte sterische Belastung und verringerte C-Nucleophilie durch eine zunehmende Zahl von C-Heterosubstituenten der Phosphinomethanide $[\text{Me}_2\text{P}-\text{C}(\text{X})(\text{Y})]^-$ führen über M–C- (Fall a: $\text{X} = \text{Y} = \text{H}$) auch oder ausschließlich zu einer M–P-Bindungsbildung (Fall b: $\text{X} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{PMe}_2$, SiMe_3), die im anschließenden Redoxprozeß in eine P–C- bzw. P–P-Verknüpfung mündet. Voll heteroelementsubstituierte Phosphinomethanide (Fall c: $\text{X}, \text{Y} = \text{PMe}_2$, SiMe_3) können nur noch über die Phosphanfunktion an das Zentralmetall M binden, so daß sie auch ausschließlich zu P–P-Kupplungsprodukten führen. Insofern gelten für die Koordination der Phosphinomethanide an Titanocenzentren sicherlich die gleichen Grundsätze, wie sie für die Koordination an Li^+ gelten (s.u.).

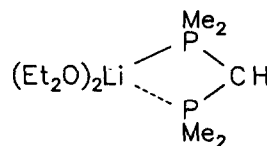
Es bleibt allerdings für den Fall b die Frage offen, durch welche Einflüsse eine P–C- oder P–P-Verknüpfung bevorzugt wird. Eine eingehendere Betrachtung der Gl. (3), (4), (6), (8) und (9) macht klar, daß die Komplexierung des Li^+ -Gegenions durch das Phosphinomethanid über die zur Koordination an das Metallatom freie Donorfunktion entscheidet. In Monophosphinomethaniden wie in **2a/2b** ist die Li–C-Koordination in Lösung nur durch starke Li^+ -Komplexbildner (wie TMEDA) zu lösen (II), dagegen ist die Li–P-Koordination auch bereits durch Ether-



II



III



IV

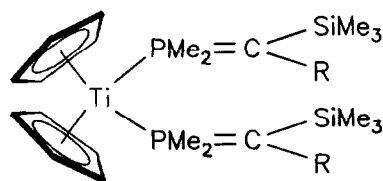
Donoren aufzubrechen (III) [16*]. Somit stehen im Fall von Gl. (3) sowohl C- als auch P-Funktionen für eine Wechselwirkung zur Verfügung, im Fall von Gl. (4) nur die P-Funktion. Bei Diphosphinomethaniden, bei denen eine Chelatkoordination der Art IV wirksam ist [19a,20], ist auch ohne TMEDA-Zusatz die Carbanionfunktion für eine Anbindung an das Metallzentrum potentiell verfügbar.

Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß die hier genannten Kriterien zur Steuerung von Kupplungsreaktionen an Titanocenzentren auch zur Steuerung der Reaktionen von Phosphinomethaniden an Zirkonocenmetallzentren heranzuziehen sind. Den Substitutionsreaktionen schließen sich meist allerdings nicht Redoxprozesse, sondern – ebenfalls steuerbare – C–H-Spaltungsreaktionen an [9].

Auch die C–C-Kupplungsreaktion nach Gl. (1) fügt sich in diesen Rahmen: sie signalisiert, daß das einfachste Phosphinomethanid zunächst (zweifach) über die Carbanionfunktion unter Bildung einer instabilen Zwischenstufe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ an das Metallzentrum gebunden wird. Die isolierbaren Verbindungen $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ [13] und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ [21] stützen diese Annahme [22*].

Erwartungsgemäß zeigt der unterschiedliche Verlauf analoger Reaktionen an $\text{Cp}_2\text{Ti}^{2+}$ und Bi^{3+} -Zentren, daß auch die Natur des Koordinationszentrums selbst die Koordinations- und damit die Verknüpfungsweise beeinflusst. Es bleibt allerdings im Falle der BiCl_3 -Reaktionen offen, auf welche Weise Koordination und Redoxreaktion über die Bi^{I} -Stufe hinaus zu Bi^0 führen.

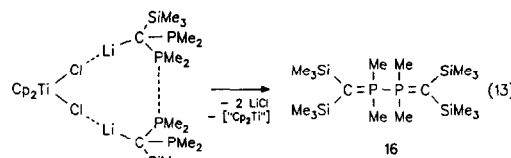
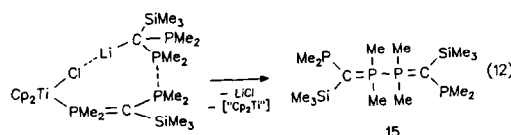
Prinzipiell nicht im Widerspruch zum aufgezeigten Modell sind die Reaktionen mit den voll C-heteroelementsubstituierten Phosphinomethaniden 5 und 6 nach Gl. (10). Ausschließliche M–P-Bindungsbildung sollte zu den gefundenen "Doppelyliden" führen. Allerdings ist aus sterischen Gründen schwer vorstellbar, daß Zwischenstufen der Art V zu realisieren sind.



V (R = PMe_2 , SiMe_3)

Alternativ zu metallzentrierten Kupplungsreaktionen könnten aber auch metallvermittelte, d.h. "Außen-

sphären"-Reaktionen, eine Rolle spielen, z.B. nach Gl. (12) oder (13).



Zur letzten Reaktion paßt, daß auch für die analoge Reaktion von Cp_2ZrCl_2 mit 6 ein "Außensphären"-Weg, allerdings hier unter P–C-Verknüpfung, anzunehmen ist [9c]. Die P–P-Bindungsbildung im Falle des Titans kann dabei zwanglos den unterschiedlichen Metallradien, d.h. dem Raumbedarf, zugeordnet werden.

4. Molekülstrukturen

4.1. Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PMe}_2]_2$, 16

P–P verknüpfte "Doppelylide" der Art 10, 13, 15 und 16 sind u.W. bisher ohne Beispiel. Die symmetrische Verbindung 16 kann als Prototyp dieser Verbindungsklassen gelten: da sie in Form farbloser Kristalle (aus Pentan) erhalten wird, wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Im Kristall besitzt das Molekül kristallographische C_2 -Symmetrie (Abb. 2, Tab. 1), d.h. die zwei Molekülhälften sind über eine gegenüber "normalen" P–P-Einfachbindungen nur unwesentlich aufgeweitete P–P-Bindung (2.278(1) Å) [23*] in einer auf Lücke angeordneten ethanartigen Konformation miteinander verknüpft. Eine nur geringfügige Verdrillung entlang der P–P-Bindung wird durch den Torsionswinkel $\text{C}(1), \text{P}, \text{P}', \text{C}(1')$ mit 167.9° angezeigt. Das exakt planare ylidische $\text{C}(1)$ -Atom (Winkelsumme 359.9°) weist auch einen für Ylide typischen P–C(1) Abstand (1.686(3) Å) auf. Die Ebene $\text{Si}(1), \text{C}(1), \text{Si}(2)$ steht annähernd senkrecht zur $\text{P}', \text{P}, \text{C}(1)$ -Ebene (86.2°). Sterische und elektronische Wechselwirkungen werden wirkungsvoll minimiert durch die Aufweitung der Winkel an P/P' , die $\text{C}(1)/\text{C}(1')$ einschließen: $\text{C}(1)\text{--P--P}'$ $118.7(2)$, $\text{C}(1)\text{--P--C}(01)$ $117.8(2)$, $\text{C}(1)\text{--P--C}(02)$ $115.4(2)^\circ$. Obwohl in seiner Art neuartig, vereint das "Doppelylid" 16 also alle Merkmale typischer Phosphorylide mit denen vierbindiger $\text{P}^{\text{V}}\text{--P}^{\text{V}}$ -Grundgerüste [24].

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

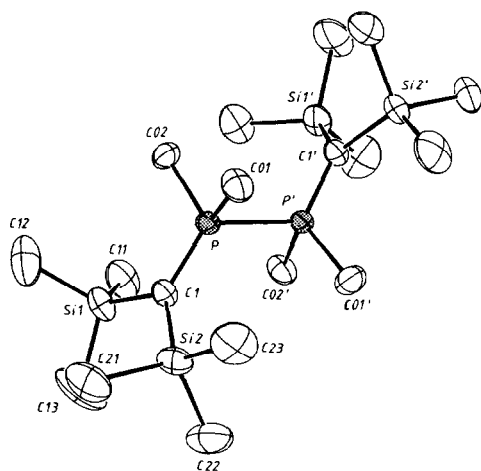


Abb. 2. Struktur von **16** im Kristall und verwendete Atomnummerierung. Die mit ' bezeichneten Atome werden durch eine zweizählige Drehachse (Symmetrieeoperation $1-x, -y, z$), die die P-P-Bindung schneidet und senkrecht zur Ebene durch C1, P, P' C1' steht, erzeugt. (ORTEP; die Ellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne H-Atome).

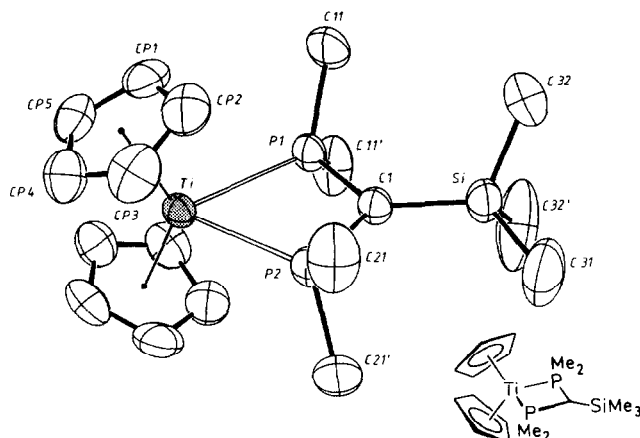


Abb. 3. Molekülstruktur von **17** im Kristall (ohne H-Atome). Die mit ' bezeichneten, symmetrieabhängigen Atome werden durch die Operation $x, 0.5 - y, z$ erzeugt.

4.2. Molekülstruktur von $\{Cp_2Ti(Me_2P)_2C(SiMe_3)\}$, **17**

Titankomplexe mit Phosphandonoren sind in den Oxidationsstufen 0, 2, 3 und 4 bekannt und mit strukturellen Daten belegt. Am häufigsten sind Beispiele mit Titan(III)-Zentren. Der Komplex **17** ist aber das bisher einzige Beispiel eines mononuclearen Titan(III)-komplexes mit zwei gleichartigen Phosphandonoren, eine Strukturuntersuchung war deshalb wünschenswert.

Braune Kristalle von **17** werden aus Pentan erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse ergibt das Vorliegen monomerer Komplexe mit kristallographischer Spiegelsymmetrie (Abb. 3). Die Spiegelebene halbiert dabei den Öffnungswinkel des gewinkelten Cp_2Ti -Fragments und enthält die Atome Ti, P1, P2, C1, Si und das C-Atom (C31) einer der Si-ständigen Methylgruppen. Eine leichte, aber nicht auflösbare Fehlordnung des Silylrestes wird allerdings durch die durchwegs vergrößerten Auslenkungsparameter der Methyl-C-Atome angedeutet. Der (streng) planare Ti,P,C,P-Vierring weist Ti-P Bindungsabstände (Ti-P1 2.595(1), Ti-P2 2.619(1) Å) auf, die im Erwartungsbereich liegen [25*] (Tab. 2). die P1/2-C1-Bindungen (P1-C1: 1.748(4), P2-C1: 1.743(3) Å) sind im Vergleich zu den exocyclischen P-C-Bindungen im Sinne eines Ylid-Formalismus deutlich verkürzt. Entsprechendes gilt für die exocyclische C1-Si-Bindung (1.818(4) Å). Alle endocyclischen Bindungswinkel sind gegenüber den exocyclischen drastisch verringert: Am kleinsten ist der P1-Ti-P2-Winkel (63.0(1)°), am größten ist der Winkel D-Ti-D (136.7(2)°), wobei D die Schwerpunkte der

Cp-Liganden markiert. Sterische Wechselwirkungen spielen demnach keine dominante Rolle.

5. Schlußbetrachtung

An oxidationsfähigen Metallzentren werden Phosphinomethanide nicht nur C-C-, sondern auch P-C- und P-P-gekuppelt, wodurch u.a. neuartige Doppelylide zugänglich werden. Die Reaktionen lassen sich gezielt steuern, wobei insbesondere das Substitutionsmuster der Phosphinomethanide entscheidend ist. Ein besonders einfaches Bild ergibt sich, wenn die Reaktionen nach Gln. (1), (9) und (10) betrachtet werden: Keine, eine oder zwei Silylgruppen am Carbanion der Phosphinomethanide können an Titanocenmetallzen-

TABELLE 1. Abstände (Å) und Winkel (°) in der Molekülstruktur von **16** mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern

P-C1	1.686(3)	P-P'	2.278(1)
P-C01	1.823(3)	P-C02	1.806(3)
Si1-C1	1.847(3)	Si2-C1	1.836(3)
Si1-C11	1.876(4)	Si2-C21	1.881(4)
Si1-C12	1.870(4)	Si2-C22	1.868(4)
Si1-C13	1.862(4)	Si2-C23	1.873(4)
C1-P-C01	117.8(2)	C1-P-C02	115.4(2)
C01-P-C02	100.1(2)	P'-P-C1	118.7(2)
P'-P-C01	99.1(2)	P'-P-C02	102.6(2)
C1-Si1-C11	116.7(2)	C1-Si2-C21	109.2(2)
C1-Si1-C12	110.8(2)	C1-Si2-C22	112.8(2)
C11-Si1-C12	106.7(2)	C21-Si2-C22	109.2(2)
C1-Si1-C13	112.4(2)	C1-Si2-C23	116.7(2)
C11-Si1-C13	101.6(2)	C21-Si2-C23	103.8(2)
C12-Si1-C13	107.8(2)	C22-Si2-C23	104.7(2)
P-C1-Si1	119.0(2)	P-C1-Si2	123.9(2)
Si1-C1-Si2	117.0(2)		

tren spezifisch zu C–C-, P–C- und P–P-Verknüpfungen führen. Ein Novum bezüglich $M \cdots H \cdots C$ -Kontakten ist darüberhinaus im Komplex **11** realisiert, wobei die Populierung einer P–C-Bindungsrotation das Ausmaß dieser δ -agostischen Wechselwirkung kontrolliert. Daneben belegt **11**, daß die hier beschriebenen Phosphorylide auch interessante Komplexliganden darstellen, wobei besonders die neuen Doppelylide vielversprechende Aspekte für diesbezügliche zukünftige Untersuchungen bieten.

6. Experimenteller Teil

Alle Arbeitsoperationen werden mit üblicher Inertgastechnik durchgeführt. Geräte, Lösungsmittel und Chemikalien wurden entsprechend vorbehandelt. Ausgangsverbindungen wie $LiCH_2PMe_2$ [29], $\{(TMEDA) Li[HC(PMe_2)(SiMe_3)]\}_2$ [17], $Li[HC(PMe_2)(SiMe_3)]$ [17], $Li[HC(PMe_2)_2]$ [30], $\{(TMEDA) Li[HC(PMe_2)_2]\}_2$ [31]; $(TMEDA) Li[C(PMe_2)_2(SiMe_3)]$ [17,20a]; $(TMEDA) \{Li[C(PMe_2)(SiMe_3)_2]\}_2$ [17] wurden nach Literaturangaben hergestellt; $BiCl_3$ und Cp_2TiCl_2 wurden käuflich erworben. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden ein WP100 54 bzw. ein JEOL GX 400 eingesetzt. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten beziehen sich auf die δ /Hz-Konvention mit H_3PO_4 (^{31}P) bzw. $Si(CH_3)_4$ (1H , ^{13}C) als Standard. Für komplexere Spinsysteme der Art $X_nAA'X'_n$ bzw. $AA'X$, die als symmetrische Multipletts registriert werden, wird N (in Hz) als Abstand der äußeren (intensiven) Linien angegeben. Daten für

TABELLE 2. Abstände (Å) und Winkel (°) in der Molekülstruktur von **17**

Ti–P1	2.595(1)	Ti–P2	2.619(1)
Ti–Cp1	2.370(3)	Ti–Cp2	2.351(3)
Ti–Cp3	2.367(3)	Ti–Cp4	2.385(3)
Ti–Cp5	2.386(3)	P1–P2	2.726(1)
P1–C1	1.748(4)	P2–C1	1.743(4)
P1–C11	1.852(3)	P2–C21	1.854(3)
Si–C1	1.818(4)	Si–C31	1.857(5)
Si–C32	1.852(4)	CP1–Cp2	1.407(4)
Cp1–Cp5	1.390(4)	Cp2–Cp3	1.419(4)
Cp3–Cp4	1.387(4)	Cp4–Cp5	1.409(4)
P1–Ti–P2	63.0(1)	P1–C1–P2	102.7(2)
Ti–P1–C1	97.5(1)	Ti–P2–C1	96.8(1)
Ti–P1–C11	119.7(1)	Ti–P2–C21	120.4(1)
C1–P1–C11	110.3(1)	C1–P2–C21	110.5(1)
C11–P1–C11'	99.4(2)	C21–P2–C21'	98.4(2)
C1–Si–C31	114.8(2)	C1–Si–C32	112.7(1)
C31–Si–C32	104.4(2)	C32–Si–C32'	107.0(3)
P1–C1–Si	127.0(2)	P2–C1–Si	130.3(2)
Cp2–Cp1–Cp5	108.1(3)	Cp1–Cp2–Cp3	107.7(3)
Cp2–Cp3–Cp4	107.5(3)	Cp3–Cp4–Cp5	108.7(3)
Cp1–Cp5–Cp4	108.0(3)		

TABELLE 3. Ansatzgrößen, Reaktionszeit t , Ausbeuten, Produkte der Reaktion von $BiCl_3$ (A) mit Lithiophosphinomethaniden (B)

Nr	A (g/mol)	B	(g/mol)	t	Produkt	(g/%)
1	1.0/3.17	1	0.78/9.51	2h	8	?
2	1.24/3.94	2a	3.20/11.83 ^a	70d	9 + 10	1.03/59 ^b
3	1.0/3.17	5	3.14/9.51	70d	15	?
4	1.0/3.17	6	2.71/9.51 ^a	70d	16	?

^a Bezogen auf einfaches Formelgewicht ($\hat{=}$ Äquivalente Lithiophosphinomethanid).

^b Nach Sublimation: 0.98 g **10** (95%) als farbloses, kristallines Sublimat, 0.05 g **9** (+ wenig **10**) 5%, Rückstand als gelbes Öl.

die komplizierteren ^{31}P -NMR-Spektren wurden durch Computersimulation optimiert. Elementaranalysen wurden am hiesigen Institut durchgeführt.

6.1. $BiCl_3$ als Oxidationsmittel

Ansatzgrößen, Reaktionszeiten, Ausbeuten und Produkte s. Tab. 3. A und B werden vereint und bei $-78^\circ C$ in Et_2O (40 ml) gelöst. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und rührt. Nach der Zeit t wird der Ether entfernt und der Rückstand mit 40 ml Pentan aufgenommen. Nach der Filtration wird der Rückstand noch $3 \times$ mit jeweils zurückkondensiertem Pentan gewaschen und erneut filtriert. Man erhält gelbe Öle (**8**, grauer Rückstand; **9** und **10**, schwarzer Rückstand; **15**, schwarzer Rückstand) bzw. farblose Kristalle **16** (schwarzer Rückstand). Bei kürzeren Reaktionszeiten und bei gelöstem **8** scheidet sich aus den Ölen bzw. Lösungen der Produkte fortlaufend elementares, schwarzes Bismut ab. Die Öle enthalten wechselnde Anteile der jeweiligen protonierten Phosphinomethane (vermutlich durch Hydrolyse, ^{31}P -NMR), rein können **8** (durch Entfernen von PMe_3 i. Vak.), **10** (durch Sublimation), **15** (Entfernen von $(Me_2P)_2(Me_3Si)CH$ i. Vak., $+70^\circ C$), **16** (durch Kristallisation) erhalten werden, **9** nur aus der entsprechenden Reaktionen mit Cp_2TiCl_2 (s.u.).

8: C, 25.32; H, 5.71; $C_9H_{24}BiP_3$ ber.: C, 24.90; H, 5.57%. NMR (C_6D_6 , $22^\circ C$): $\{^1H\}^{31}P$: δ $-48.04(s)$; 1H : δ 0.9 (d, 0.6, 3H, CH_3), δ 1.94 (d, 0.3, 2H, CH_2); $\{^1H\}^{13}C$: δ 19.40 ($N = 18.1$, CH_3), δ 20.59 (d, 29.8, CH_2).

9: C, 48.44; H, 10.63; $C_{12}H_{32}P_2Si_2$ ber.: C, 48.94; H, 10.95%. $\{^1H\}^{31}P$ -NMR (C_6D_6 , $22^\circ C$): δ 11.61 (d, 164.4, P^V), δ -40.98 (d, 164.4, P^{III}).

10: C, 48.69; H, 10.88; $C_{10}H_{32}P_2Si_2$ ber.: C, 48.94; H, 10.95%. MS: $m/e = 294$ (M^+ , 6.2%), 293 ($M^+ - H$, 15.8%), 292 ($M^+ - 2H$, 66.4%), 279 ($M^+ - CH_3$, 8.7%), 278 ($M^+ - H$, CH_3 , 22.1%), 2.77 ($M^+ - 2H$, CH_3 , 100%), 131 ($MePCSiMe_3$, 31%), 116 ($PCSiMe_3$, 4.9%), 107 ($MePPMe$, 27%), 73 ($SiMe_3$, 58%), 59 ($MePC$, 11.3%); NMR (C_6D_6 , $22^\circ C$): $\{^1H\}^{31}P$: δ 18.11s; 1H : δ

TABELLE 4. Ansatzgrößen, Stöchiometrie, Produkte und Ausbeuten der Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit Lithium-Phosphinomethaniden

Nr.	Cp_2TiCl_2 (g/mmol)	$\text{Li}[\text{R}_2\text{P}-\text{C}(\text{X})(\text{Y})]$ ^a (g/mmol)		Variante	Produkte Pentan-lösl. (g/%)	Toluol-lösl. (g/%)
1	1.29/5.18	1 0.85/10.36	1:2	A	7 0.93/55	–
2	0.97/3.89	2b 0.60/3.89	1:1	A	10 0.57/100	–
3	1.35/5.44	2a 1.47/5.44	1:1	A	9 0.67/83 10 0.13/17	Cp_2TiCl_2 , 0.67/40 ^b
4	0.96/3.85	2a 2.08/7.69	1:2	A ^c	9 1.04/92	–
5	1.35/5.44	3 0.77/5.44	1:1	B	11 0.59/49	Cp_2TiCl_2 , 0.67/50 ^b
6	1.31/5.28	3 1.50/10.56	1:2	A	12 1.42/100	–
7	0.58/2.33	4 1.18/2.33	1:1	A	14 0.04/4 13 0.23/26	14 0.45/51 13 0.17/19 Cp_2TiCl_2 , 0.29/50 ^b
8	0.47/1.88	4 1.90/3.75	1:2	A	14 0.19/13 13 0.38/26	14 0.62/43 13 0.24/17
9	1.05/4.20	5 1.80/8.40	1:2	A	15 1.18/68 17 1.06/32	–
10	0.96/3.85	6 1.10/7.70	1:1.5	A	16 1.08/64	–

^a Bezogen auf einfaches Formelgewicht ($\hat{=}$ Äquivalente Lithium-Phosphinomethanid).^b Bezogen auf eingesetzte Menge Cp_2TiCl_2 .^c Reaktionsmedium THF.TABELLE 5. $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ - und ^1H -NMR-Daten von **11** bei variabler Temperatur (Toluol- d_8)

$\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR	100°C	70°C	20°C	–30°C	–60°C
δP_A (ddd)	46.30	46.91	47.97	49.27	50.21
$J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$	187.0	187.0	187.0	182.7	182.7
$J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{C})$	12.9	10.8	8.6	–	–
$J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{D})$	40.8	40.8	40.8	40.8	40.8
δP_B (ddd)	31.62	31.55	31.47	31.46	31.52
$J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$	187.0	187.0	187.0	182.7	182.7
$J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C})$	86.0	88.1	96.7	107.5	119.3
$J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{D})$	40.8	40.8	40.8	40.8	40.8
δP_C (br bzw. d)	–53.84	–53.98	–52.95	–52.82	–52.54
$J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C})$	–	–	–	107.5	119.3
δP_D (dt)	–75.73	–75.69	–75.46	–74.91	–74.35
$J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{D}) = J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{D})$	40.8	40.8	40.8	40.8	40.8
$J(\text{P}_\text{D}\text{P}_\text{C})$	4.3	4.3	4.3	4.3	–
^1H -NMR	100°C	70°C	20°C	–30°C	–60°C
$\delta \text{C}_5\text{H}_5$	5.08	5.06, "t" ($N = 3.8$)	5.05, "t" ($N = 4.2$)	5.05	5.06
δPCH_3	1.48, d (7.02)	1.48, d (7.32)	1.48, d (7.01)	1.48, d (7.33)	1.49, d (7.32)
	1.29, d (3.97)	1.32, d (3.97)	1.36, d (3.97)	1.46, d (3.66)	1.51, d (3.97)
	1.09, d (11.30)	1.08, d (11.60)	1.08, d (11.29)	1.10, d (11.60)	1.18, d (10.68)
	0.99, d (10.07)	1.00, d (10.68)	0.97, d (10.37)	0.91, d (10.38)	0.87, d (10.68)
δTiH	– ^a	–7.2 (br)	–8.9 (br)	– ^a	– ^b

Das Resonanzsignal für CH kann nicht eindeutig zugeordnet werden.^a Nicht gemessen.^b Nicht gefunden.

1.36 ($X_6AA'X'_6$, 't', $N = 13.8$, 12H, PCH_3), δ 0.85 (br, CH), δ 0.13 (s, 18H, $SiCH_3$); $\{^1H\}^{13}C$: δ 25.18 ($AA'X$, 't', $N = 51.5$, PCH_3), δ 20.32 (dd, 58.8/15.2, CH), δ 3.06 ($AA'X'$, 't', $N = 8.3$, $SiCH_3$).

15: C, 45.87; H, 10.28; $C_{16}H_{42}P_4Si_2$ ber.: C, 46.35; H, 10.21%. NMR (C_6D_6 , 22°C): $\{^1H\}^{31}P$: δ 12.69 (P^V), δ -11.35 (P^{III}), $AA'XX'$, $J(AA') = \pm 87.6$, $J(XX') = \mp 0.6$, $J(AX) = \pm 162.6$, $J(AX') = \mp 7.8$; 1H : δ 1.54 (m, 12H, P^VCH_3), δ 1.29 (d, 3.8, 12H, $P^{III}CH_3$), δ 0.26 (s, 18H, $SiCH_3$); $\{^1H\}^{13}C$: δ 18.81 (m, P^VCH_3), δ 13.63 (m, $P^{III}CH_3$), δ 6.90 ($AA'X$, 't', $N = 4.9$).

16: C, 49.15; H, 10.86; $C_{18}H_{48}P_2Si_4$ ber.: C, 49.26; H, 11.02%. NMR (C_6D_6 , 22°C): $\{^1H\}^{31}P$: δ 4.86 (s); 1H : δ 1.18 ($X_6AA'X'_6$, 'd', $N = 4.8$, 12H, PCH_3), δ 0.42 (s, 36H, $SiCH_3$); $\{^1H\}^{13}C$: δ 15.01 ($AA'X$, 't', $N = 51.6$, P^VCH_3), δ 6.82 ($AA'X$, 't', $N = 5.9$, $SiCH_3$).

6.2. Cp_2TiCl_2 als Oxidationsmittel

Ansatzgrößen, Stöchiometrie, Ausbeuten und Produkte s. Tab. 4.

Variante A: Cp_2TiCl_2 und das jeweilige Lithiumposphinomethanid werden vereinigt und bei

-78°C in 40 ml Et_2O gelöst. Man läßt unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Dabei wird Grün- (Ansatz 3,7), Blau- (Ansatz 5,8), Violett- (Ansatz 2,4) oder Braun- (Ansatz 1,6,9,10) färbung beobachtet. Nach 18 h Reaktionszeit wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit 50 ml Pentan aufgenommen. Nach der Filtration wird der Rückstand noch 2 × mit jeweils zurückkondensiertem Pentan gewaschen und erneut filtriert, das Pentan i. Vak. entfernt. Der pentanunlösliche Anteil wird zweimal mit je 40 ml Toluol extrahiert und nach Entfernen des Toluols das toluollösliche Produkt isoliert. Die Kupplungsprodukte sind farblose Feststoffe bzw. Öle, die aber durch anhaftende geringe Mengen titanhaltiger Verunreinigungen meist noch entsprechend den Reaktionslösungen gefärbt sind. Eine weitere Reinigung erfolgt durch mehrmalige Umkristallisation oder Sublimation. Eine vollständige Trennung bzw. Reindarstellung von **13** und **14** gelingt aber nicht, sodaß diese nur ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Variante B: Cp_2TiCl_2 wird in 50 ml Et_2O gelöst. Bei -20°C wird eine ätherische Lösung des Phosphi-

TABELLE 6. Kristallstrukturdaten für **16** und **17**

	16	17
Formel	$C_{18}H_{48}P_2Si_4$	$C_{18}H_{31}P_2SiTi$
M_r	438.875	385.38
Kristallsystem	tetragonal	orthorhombisch
Raumgruppe	$I4_1cd$ (nr. 110)	$Pnma$ (nr. 62)
a [Å]	13.329(2)	17.999(4)
b [Å]	13.329(2)	12.928(2)
c [Å]	31.531(2)	8.900(1)
V [Å ³]	5526.5	2071.0
Z	8	4
D_{ber} [g/cm ³]	1.055	1.236
$\mu(Mo-K\alpha)$ [cm ⁻¹]	3.3	6.1
$F(000)$ [e]	1936	820
T [°C]	-35	22
Diffraktometer	Syntex-P2 ₁	Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71069$ Å	Mo-K α , $\lambda = 0.71069$ Å
Monochromator	Graphit	Graphit
Scan	ω	$\theta/2\theta$
Scan-Breite (° in ω)	0.8	$1.0 + 0.35 \tan \theta$
Scan-Geschwindigkeit (°/min)	0.8 - 29.3	1 - 10
$(\sin \theta / \lambda)_{max}$ [Å ⁻¹]	0.572	0.638
hkl -Bereich	+15, +15, ± 36	± 23 , +16, +11
Reflexe (gem./unabh.)	4568/2160	4994/2350
R_{int}	0.030	0.015
Reflexe beob. [$F_o \geq 4.0 \sigma(F_o)$]	alle verwendet	1829
H-Atome (gef./ber.)	14/10	13/3
Parameter verf.	132	109
R^a	0.039	0.038
wR^b	0.036	0.036
$\Delta\rho_{fin}(max/min)$ [e/Å ³]	+0.60/-0.36	+0.23/-0.27

^a $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$.

^b $wR = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}$; $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Minimierte Funktion: $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$.

nomethanids langsam unter Rühren zugetropft. Die Aufarbeitung und Isolierung erfolgt wie bei Variante A. Die spektroskopischen Daten von **12** [14] und **14** [15c] sind mit den Literaturdaten identisch.

7: C, 58.07; H, 7.70; Cl, 0, $C_{16}H_{26}P_2Ti$ ber.: C, 58.55; H, 7.98%. MS: $m/e = 327$ ($M^+ - H$, 14.5%), 312 ($M^+ - H$, CH_3 , 7.9%), 267 ($M^+ - PMe_2$, 14.8%), 178 (Cp_2Ti , 95.4%), 135 ($Me_2PCH_2CH_2PMe$, 26.8%), 119 (Me_2PCH_2CHP , 48.6%), 113 ($CpTi$, 46.1%), 92 ($TiPCH$, 82.7%), 66 (CpH , 81.8%). NMR (C_6D_6 , 22°C): $\{^1H\}^{31}P$: 68.94(s); 1H : δ 4.58 (s, 10H, C_5H_5), δ 0.87 ($X_6AA'X'_6$, 't', $N = 12.8$, 4H, PCH_2), δ 0.82 (s, 12H, PCH_3).

11: C, 54.07; H, 7.97; Cl, 0; $C_{20}H_{36}P_4Ti$ ber.: C, 53.59; H, 8.09%.

13: $\{^1H\}^{31}P$ -NMR (C_6D_6 , 22°C): δ 1.50 (P^V), δ -8.85 (P^{III}), $AA'XX'$, $J(AA') = \pm 86.7$, $J(XX') = \mp 0.7$; $J(AX) = \pm 90.7$; $J(AX') = \pm 1.7$.

17: C, 56.85; H, 6.32; $C_{18}H_{22}P_2SiTi$ ber.: C, 57.45; H, 5.89%.

6.3. Kristallstrukturanalysen von **16** und **17**

Geeignete Einkristalle von **16** und **17** wurden durch Kühlung aus Pentan erhalten, bei Trockeneistemperatur unter Argon in Markröhrchen eingeschmolzen und direkt auf dem Diffraktometer untersucht. Die Messungen ergaben für **16** tetragonale Symmetrie (Raumgruppe $I4_1cd$), bei **17** orthorhombische Symmetrie und Raumgruppe $Pnma$. Weder Achsenphotos noch Reduzierte-Zellen-Berechnungen (DELOS [32]) ergaben Anzeichen für höhere metrische Zellsymmetrie. Die genauen Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate an den Bragg-Winkeln von 15 (**16**) bzw. 25 (**17**) hochindizierten Reflexen aus allen Teilen des reziproken Raumes ermittelt, die vorher auf dem Diffraktometer

TABELLE 8. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **17**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ti	0.18601(4)	0.25000	-0.10443(7)	0.037
P1	0.13956(6)	0.25000	0.1716(1)	0.044
P2	0.04199(6)	0.25000	-0.0627(1)	0.047
Si	-0.03107(6)	0.25000	0.2691(1)	0.050
Cl	0.0443(2)	0.25000	0.1331(4)	0.040
C11	0.1637(2)	0.3593(3)	0.2971(3)	0.079
C21	-0.0157(2)	0.3586(3)	-0.1328(4)	0.082
C31	-0.1257(3)	0.25000	0.1858(6)	0.103
C32	-0.0298(2)	0.3651(4)	0.3929(5)	0.138
Cp1	0.2450(2)	0.4072(3)	-0.0370(4)	0.065
Cp2	0.1720(2)	0.4302(2)	-0.0827(4)	0.069
Cp3	0.1661(2)	0.4060(3)	-0.2378(4)	0.072
Cp4	0.2346(2)	0.3688(3)	-0.2843(4)	0.071
Cp5	0.2835(2)	0.3690(3)	-0.1605(4)	0.065

sorgfältig zentriert worden waren. Tabelle 6 faßt die wichtigsten Daten zu den Strukturbestimmungen zusammen.

Die gemessenen integrierten Intensitäten wurden auf Lp-Effekte korrigiert. Die wiederholte Messung von drei Standardreflexen ergaben bei **16** keinen nennenswerten Abfall in der Intensität, bei **17** wurde dagegen eine Abnahme von 3.7% linear korrigiert. Absorptionskorrekturen waren bei beiden Verbindungen nicht notwendig. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (**16**) bzw. automatisierten Patterson-Methoden (**17**) gelöst (SHELXS-86 [33]) und mit Fourier-Synthesen vervollständigt. H-Atome, die nicht in Differenzsynthesen lokalisiert werden konnten, wurden nach idealisierter Geometrie berechnet (Tab. 6). Alle Nicht-H-Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, die Methylgruppen von **16** als starre Gruppen behandelt. Alle anderen H-Atome wurden konstant in die Strukturfaktorenberechnung miteinbezogen (SHELX-76 [34]). Bei **16** ergab die Verfeinerung des enantiomeren Koordinatensatzes keine signifikanten Unterschiede, was durch Enantiopol-Verfeinerung nach Flack bestätigt wurde [35]. Die Restelektronendichten zeigten bei beiden Verbindungen keine Auffälligkeiten. Die Atomkoordinaten sind in den Tab. 7 und 8 wiedergegeben [36*].

Literatur und Bemerkungen

- 1 H.H. Karsch, U. Keller, S. Gamper und G. Müller, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 297; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 295.
- 2 H.H. Karsch, A. Appelt, J. Riede und G. Müller, *Organometallics*, 6 (1987) 316.
- 3 H.H. Karsch, G. Ferazin, H. Koojman und W. Hiller, Publikation in Vorbereitung.
- 4 H.H. Karsch und U. Keller, unveröffentlicht.
- 5 H.H. Karsch, B. Deubelly, G. Hanika, J. Riede und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 153.

TABELLE 7. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **16** mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq} ^a
P	0.44295(5)	0.43562(5)	0.23320	0.027
Si1	0.26049(7)	0.45832(8)	0.29126(4)	0.043
Si2	0.23575(6)	0.49206(7)	0.19324(4)	0.041
Cl	0.3192(2)	0.4635(2)	0.2382(1)	0.032
C01	0.4836(3)	0.3704(2)	0.1852(1)	0.044
C02	0.4932(3)	0.3513(2)	0.2730(1)	0.043
C11	0.3348(3)	0.5139(4)	0.3362(1)	0.064
C12	0.2307(4)	0.3251(3)	0.3065(2)	0.083
C13	0.1412(3)	0.5325(4)	0.2941(2)	0.087
C21	0.1237(3)	0.4048(3)	0.1947(1)	0.064
C22	0.1905(3)	0.6257(3)	0.1934(2)	0.070
C23	0.2895(4)	0.4727(4)	0.1389(1)	0.068

^a $U_{eq} = \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$.

- 6 H.H. Karsch, A. Appelt und G. Hanika, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C6.
- 7 H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 832; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 823.
- 8 (a) H.H. Karsch, K. Zellner und G. Müller, *Organometallics*, 10 (1991) 2884; (b) H.H. Karsch, A. Schneider und R. Richter, unveröffentlicht.
- 9 (a) H.H. Karsch, G. Grauvogl, B. Deubelly und G. Müller, *Organometallics*, 11 (1992) 4238; (b) H.H. Karsch, G. Grauvogl, B. Deubelly und G. Müller, *Organometallics*, 11 (1992) 4245; (c) H.H. Karsch, G. Grauvogl, P. Bissinger, O. Kumberger und G. Müller, *Organometallics*, im Druck.
- 10 A.N. Kashin und J.P. Beletskaya, *Russ. Chem. Rev.*, 51 (1982) 503; *Usp. Khim.*, 51 (1982) 881.
- 11 H.H. Karsch, B. Deubelly und G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 517.
- 12 (a) G.S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2347; (b) L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, B. Honold und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) 37.
- 13 H.H. Karsch, G. Müller und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 195.
- 14 H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1956.
- 15 (a) $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)$: H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 3545; (b) $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$: H. Schmidbaur und W. Malisch, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 83; (c) $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{P}=\text{C}(\text{PPh}_2)_2$: H. Schmidbaur und U. Deschler, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1386.
- 16 Hinweise hierzu ergeben sich aus vergleichenden Festkörperuntersuchungen an $\{(\text{TMEDA})\text{Li}[\text{CH}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)]_2\}_2$, **2a** [17] sowie $(\text{PMDETA})\text{Li}[\text{CH}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)]$ [18], aber auch aus den Lösungsspektren von Lithiumphosphinomethaniden [19].
- 17 H.H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly, K. Zellner, J. Riede und G. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, 43 (1988) 1416.
- 18 H.H. Karsch, K. Zellner, P. Mikulcik, J. Lachmann und G. Müller, *Organometallics*, 9 (1990) 190.
- 19 (a) H.H. Karsch, G. Grauvogl, P. Mikulcik, P. Bissinger und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; (b) H.H. Karsch und G. Grauvogl, unveröffentlicht.
- 20 (a) H.H. Karsch, B. Deubelly und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 47; (b) H.H. Karsch, L. Weber, D. Wevers, R. Boese und G. Müller, *Z. Naturforsch. Teil B*, 39 (1984) 1518; (c) D.J. Brauer, S. Hietkamp und O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 137.
- 21 M. Etienne, R. Choukroun, M. Basso-Bert, F. Daham und D. Gervais, *J. Nouv. Chem.*, 8 (1984) 531.
- 22 Aus der Bildung des Titan(III)-Komplexes **17** (Gl. (11)) kann nicht zwingend gefolgert werden, daß andere als 2e-Redoxprozesse beteiligt sind: Komproportionierungen der Art $\text{Ti}^{\text{II}} + \text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow 2 \text{Ti}^{\text{III}}$ sind nicht auszuschließen.
- 23 Vergleichswert für $d(\text{P}-\text{P})$ in $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$ (2.245(6)/2.161(4) Å) [24].
- 24 J.D. Lee und G.W. Goodacre, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 27 (1971) 302.
- 25 Ti-P-Bindungsabstände variieren von 2.468 [26] bis 2.71 [27] Å, am besten vergleichbar ist $[\text{Cp}_2\text{TiPMe}_2]_2$ mit Ti-P 2.613(2)/2.642(2) Å [28].
- 26 D. Fenske, A. Grissinger, E.M. Hey-Hawkins und J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 595 (1991) 57.
- 27 D.G. Dich und D.W. Stephan, *Organometallics*, 10 (1991) 2811.
- 28 R. Payne, J. Hachgenei, G. Fritz und D. Fenske, *Z. Naturforsch., Teil B*, 41 (1986) 1535.
- 29 H.H. Karsch und H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., Teil B*, 32 (1977) 762.
- 30 H.H. Karsch, *Z. Naturforsch., Teil B*, 34 (1979) 1178.
- 31 (a) D.J. Peterson, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 199; (b) K. Issleib, H.B. Abicht, *J. Prakt. Chem.*, 312 (1990) 456; (c) H.H. Karsch, *Z. Naturforsch., Teil B*, 34 (1979) 1171.
- 32 H. Zimmermann und H. Burzlaff, *Z. Krist.*, 170 (1985) 241.
- 33 G.M. Sheldrick, in G.M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (Hrsg.), *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, 1985, S. 175.
- 34 G.M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England, 1976.
- 35 H.D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 39 (1983) 876; G. Müller, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 44 (1988) 315.
- 36 Weitere Angaben zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57258, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.