

$M = 3347$ ,  $Z = 1$  (das Molekül befindet sich auf einem Inversionszentrum),  $\rho_{\text{ber.}} = 1.487 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $T = 150.0(2) \text{ K}$ , Kristalldimensionen  $0.78 \times 0.58 \times 0.35 \text{ mm}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.134 \text{ mm}^{-1}$ . Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Stadi-4-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\omega/2\theta$ -Scans mit On-line-Profilfitting (W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1981, 37, 22). Für **3** wurde eine Absorptionskorrektur unter Verwendung von  $\Psi$ -Scans durchgeführt (min./max. Transmission 0.392/0.560). In beiden Fällen wurden die Kristalle mit einer Oxford-Cryosystems-Tiefstemperatureinheit gekühlt (J. Cosier, A. M. Glazer, *J. Appl. Crystallogr.* 1986, 19, 105). Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und durch iterative Cycles der Differenz-Fourier-Synthese und nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen  $F^2$  verfeinert (G. M. Sheldrick, SHEXL-93, Universität Göttingen, 1993). Wasserstoffatome wurden in beiden Strukturen nach dem Reitermodell auf berechneten Positionen berücksichtigt, wobei  $U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$  für chp-H-Atome und  $U(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$  für Methyl-H-Atome angenommen wurde. Bei **1** sind vier verbrückende OMe-Gruppen und ein THF-Solvatmolekül, letzteres über zwei Positionen, fehlgeordnet. Diese wurden mit Restraints verfeinert. Alle Eisen- und alle vollgewichteten O-Atome (mit Ausnahme von O10, das dem THF-Solvat zugehört) wurden anisotrop verfeinert und ergaben für 349 Parameter und 3651 unabhängige Reflexe ( $0 \leq 40^\circ$ )  $wR2 = 0.2357$  [ $R1 = 0.0941$  für 1820 beobachtete Reflexe mit  $F_0 > 4\sigma(F)$ ]. Der größte positive und negative Peak der Restelektronendichte betrug 0.977 bzw.  $-0.749 \text{ e}^{-3}$  Å $^{-3}$ . Im Falle von **3** wurden alle Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme der Atome mehrerer fehlgeordneter Solvensmoleküle, die isotrop verfeinert wurden, anisotrop verfeinert. Mit 864 Parametern erhielt man für 13157 unabhängige Reflexe ( $20 \leq 50^\circ$ )  $wR2 = 0.2236$  [ $R1 = 0.0798$  für 7629 beobachtete Reflexe mit  $F_0 > 4\sigma(F)$ ]. Der größte positive und negative Peak der Restelektronendichte betrug 1.472 bzw.  $-1.349 \text{ e}^{-3}$  Å $^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-75“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

- [8] K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. Lipppard, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 823.
- [9] W. Armstrong, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* 1985, 24, 981.
- [10] S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 1987.
- [11] A. J. Blake, S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996, 321.
- [12] Der verwandte zweikernige Komplex  $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{chp})_2(\text{phen})_2]$ , den wir strukturell charakterisieren konnten, wird erhalten, wenn man in diesem Stadium 1,10-Phenanthrolin (phen) zugibt: S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] K. L. Taft, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *Science* 1993, 259, 1302.
- [14] W. Micklitz, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 6856.
- [15] A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Giallo, F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2491.
- [16] D. M. Kurtz, Jr., *Chem. Rev.* 1990, 90, 589.
- [17] A. Earnshaw, B. N. Figgis, J. Lewis, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1656.

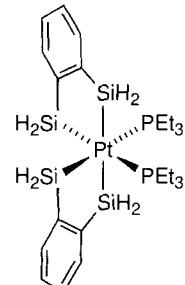
## Der erste Silylpalladium(IV)-Komplex

Shigeru Shimada, Masato Tanaka\* und Motoo Shiro

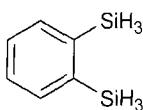
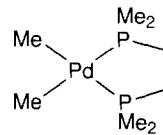
Infolge des starken Interesses an Materialien, die auf Silicium basieren, ist die Chemie der Silylmetall-Verbindungen ein stark wachsendes Forschungsgebiet. So ist das Verständnis der Reaktivität insbesondere von Silylpalladiumkomplexen erstrebenswert, da diese bei vielen Umsetzungen von Hydrosilanen und Disilanen als vielseitig nutzbare Katalysatoren verwendet werden<sup>[1]</sup>. In Kenntnis der Chemie der Silylplatin(IV)-<sup>[2, 3]</sup> und Organopalladium(IV)-Komplexe<sup>[4]</sup> werden gelegentlich Silylpalla-

dium(IV)-Spezies als die entscheidenden Intermediate dieser Reaktionen vorgeschlagen. Bisher gibt es jedoch keine eindeutigen Beweise für die Existenz dieser Verbindungen. Aus diesem Grund waren auch Diskussionen über den Zwischenzustand in der Regel schwer zu rekapitulieren, und Elementarschritte unter möglicher Beteiligung von Silylpalladium(IV)-Spezies wurden häufig einfach als „Metathese“ bezeichnet<sup>[5, 6]</sup>. Unsere Isolierung des Tetrakis(silyl)palladium(IV)-Komplexes **1**<sup>[3]</sup> legt nahe, daß der 1,2-Phenylendisilyl-Ligand  $[1,2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{SiH}_2)_2]_2^+$  mit seiner starren Konformation und dem geringen sterischen Anspruch als Chelatligand optimal zur Stabilisierung eines möglichen Palladium(IV)-Komplexes geeignet sein würde. Im folgenden stellen wir die Isolierung und Charakterisierung von **5**, des ersten Silylpalladium(IV)-Komplexes, vor.

Im Anschluß an umfassende Untersuchungen verschiedener Palladiumkomplexe<sup>[7]</sup> stellten wir fest, daß die Reaktion von  $[\text{Me}_2\text{Pd}(\text{dmpe})]$  **2**<sup>[8]</sup> ( $\text{dmpe} = 1,2\text{-Bis(dimethylphosphanyl)-ethan}$ ) mit 3 Äquivalenten 1,2-Disilylbenzol **3**<sup>[3, 9]</sup> in Toluol

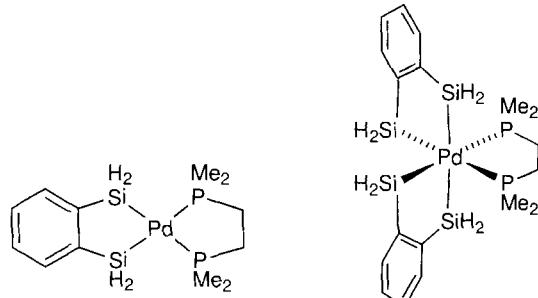


**1**



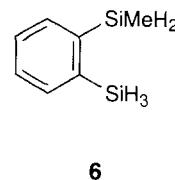
**2** **3**

schon bei Raumtemperatur langsam abläuft. Nach Erhitzen auf 50 °C konnte ein neuer Komplex als weißer mikrokristalliner Feststoff in 67% Ausbeute isoliert werden. Hierbei handelte es sich nicht um den Bis(silyl)palladium(II)-Komplex **4**, sondern um einen Tetrakis(silyl)palladium(IV)-Komplex **5**<sup>[10]</sup>. Gleich-



**4** **5**

zeitig bildeten sich über Methyl-Wasserstoff-Austauschprozesse verschiedene Silane (laut  $^1\text{H}$ -NMR- und GC-MS-Untersuchungen hauptsächlich Monomethylsilane **6** (ca. 30 Mol-% bezogen auf eingesetztes **2**) sowie Dimethyl- und Trimethyl-Derivate von **3**). Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPT 45 und 135) von **5** sind deutlich die Signale zweier  $\text{SiH}_2$ -Gruppen zu erkennen. Während die eine zwei *cis*-ständige Phosphor-Nachbarn hat ( $t$ ,  $^2J(\text{P}, \text{Si}) = 17 \text{ Hz}$ ), befinden sich in Nachbarschaft zur anderen die beiden Phosphorzentren des dmpe-Liganden in *cis*- und in *trans*-Stellung (dd,  $^2J(\text{P}_{\text{cis}}, \text{Si}) = 17 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{P}_{\text{trans}}, \text{Si}) = 162 \text{ Hz}$ ). Ebenso weisen die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-



[\*] Prof. Dr. M. Tanaka, Dr. S. Shimada

National Institute of Materials and Chemical Research  
1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)  
Telefax: Int. +298-54-4709  
E-mail: mtanaka@ccmail.nimc.go.jp  
Dr. M. Shiro  
Rigaku Corporation (Japan)

Spektren Signale zweier  $\text{PCH}_3$ -Gruppen auf. Die eindeutige Strukturbestimmung von **5** gelang durch Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)<sup>[11]</sup>. **5** weist  $C_2$ -Symmetrie auf, und wegen des stärkeren *trans*-Effekts von Silicium gegenüber Phosphor ist die  $\text{Si}3\text{-Pd}$ -Bindung länger als die  $\text{Si}2\text{-Pd}$ -Bindung.

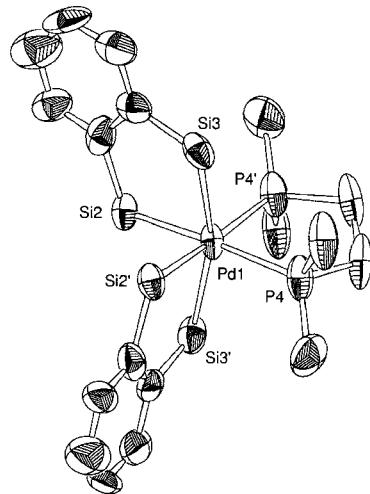
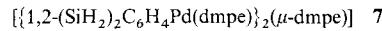
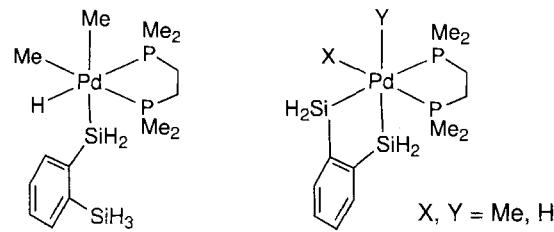


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Pd1-P4 2.337(2), Pd1-Si2 2.345(2), Pd1-Si3 2.394(4); P4-Pd1-P4' 86.1(2), P4-Pd1-Si2 175.5(1); P4-Pd1-Si2' 93.3(1), P4-Pd1-Si3 99.6(1), P4-Pd1-Si3' 93.8(1), Si2-Pd1-Si2' 87.7(2), Si2-Pd1-Si3 84.9(1), Si2-Pd1-Si3' 81.9(1), Si3-Pd1-Si3' 161.6(1).

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurde versucht, **4** als mögliches Intermediat durch Reaktion von **2** mit 1.1 Äquivalenten **3** zu isolieren. Als Hauptprodukt dieser Umsetzung bildete sich jedoch **5**<sup>[12]</sup>. Durch Phosphanaustausch von  $[1,2\text{-}(\text{SiH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Pd}(\text{PMePh}_2)_2]$ <sup>[7]</sup> mit dmpe konnte dagegen ein analoger, dimerer Komplex **7**<sup>[13]</sup> erhalten werden. Erwar-



tungsgemäß reagierte **7** bei 50 °C glatt und nahezu quantitativ mit **3** (3 Äquivalente) zu **5**. Auf Grundlage dieser Ergebnisse stellen wir unter Vorbehalt folgenden Mechanismus auf. Die Bildung von **6** und die thermische Stabilität des Komplexes **2**<sup>[14]</sup> legen nahe, daß als initierender Schritt zur Bildung des Silylpalladium(IV)-Intermediats **8** die oxidative Addition einer der Si-H-Bindungen von **3** an **2** erfolgt. Anschließend eliminiert das Intermediat reduktiv Methan, Ethan oder **6**. Der Eliminierung von Methan oder Ethan schließt sich eine weitere intramolekulare oxidative Addition der anderen Si-H-Bindung zu Komplex **9** an, welcher durch reduktive Eliminierung von Wasserstoff



8

9

oder Methan **4** ergibt. Obwohl bisher noch kein Beweis vorliegt, handelt es sich bei dem folgenden Schritt ähnlich wie bei der analogen Platinverbindung<sup>[3]</sup> vermutlich um die oxidative Addition einer Si-H-Bindung von weiterem **3** an **4**.

Die Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung von Silylpalladium(IV)-Spezies als Zwischenstufen in palladiumkatalysierten Reaktionen der Hydrosilane und Disilane. Insbesondere die Tetrakis(silyl)palladium(IV)-Intermediate sind im Rahmen der von Palladiumkomplexen katalysierten Metathese-Reaktionen der Disilane verstärkt zu berücksichtigen<sup>[15a, e. 10f, g, 15]</sup>.

### Experimentelles

**5:** Zu einer Lösung von 177 mg **2** (0.618 mmol) in 2 mL Toluol wurden 256 mg **3** gegeben (1.85 mmol). Die resultierende Mischung wurde 78 h bei Raumtemperatur und anschließend 58 h bei 50 °C gerührt. Auch nach dem Rühren bei Raumtemperatur verblieb eine große Menge eines weißen Niederschlags. Der Überstand wurde nach Zugabe von 3 mL Pentan abfiltriert und der verbleibende Feststoff mit Toluol/Pentan (2/1, 2 × 3 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhielten wir 220 mg **5** (67 % Ausbeute) als mikrokristallinen weißen Feststoff. Die Waschlösung und das Filtrat wurden zusammen bei Raumtemperatur aufbewahrt. In dieser Mischung bildete sich weiteres **5** in Form hexagonaler, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle. Schmp. 195–220 °C (Zersetzung, im Vakuum);  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.78 (d, 6 H,  $J$  = 9 Hz,  $\text{PCH}_3$ ), 0.9–1.2 (m, 4 H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 1.02 (d, 6 H,  $J$  = 9 Hz,  $\text{PCH}_3$ ), 4.7–4.8 (m, 2 H,  $\text{SiH}_2$ ), 4.83–4.95 (m, 4 H,  $\text{SiH}_2$ ), 4.98–5.17 (m, 2 H,  $\text{SiH}_2$ ), 7.11–7.21 (m, 4 H), 7.75 (d, 2 H,  $J$  = 7 Hz), 8.04 (d, 2 H,  $J$  = 7 Hz);  $^{13}\text{C}(\text{H})$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 11.45 (m,  $\text{PCH}_3$ ), 12.65 (m,  $\text{PCH}_3$ ), 28.69 (t,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C})$  = 23 Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 127.5 (2 C), 134.22 (t,  $^4\text{J}(\text{P},\text{C})$  = 2.5 Hz), 134.89 (s), 147.29 (t,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$  = 3.0 Hz), 150.69 (t,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$  = 2.3 Hz);  $^{31}\text{P}(\text{H})$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 15.87 (s);  $^{29}\text{Si}(\text{H})$ -NMR (59.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = −8.31 (t,  $^2\text{J}(\text{P},\text{Si})$  = 17 Hz), −6.58 (dd,  $^2\text{J}(\text{P}_{cis},\text{Si})$  = 17,  $^2\text{J}(\text{P}_{trans},\text{Si})$  = 162 Hz); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2070, 2032  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SiH}$ ); C,H-Analyse: berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{PdSi}_4$ : C, 40.86; H, 6.10; gefunden: C, 41.21; H, 6.01.

Eingegangen am 5. Februar 1996 [Z 8785]

**Stichworte:** Katalyse · Palladiumverbindungen · Siliciumverbindungen

- [1] Neuere Übersichten: H. Yamashita, M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 403–419; K. A. Horn, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1317–1350; H. K. Sharma, K. H. Pannell, *ibid.* **1995**, *95*, 1351–1374; P. Braunstein, M. Knorr, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 21–38.
- [2] a) J. E. Bentham, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 587–593; b) D. W. W. Anderson, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2370–2373; c) D. W. W. Anderson, E. A. V. Ebsworth, J. K. Macdougall, D. W. H. Rankin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 2259–2263; d) E. A. V. Ebsworth, V. M. Marganian, F. J. S. Reed, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1167–1170; e) S. L. Grundy, R. D. Holmes-Smith, S. R. Stobart, M. A. Williams, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3333–3337; f) R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1917–1919; g) M. J. Michalczyk, C. A. Recatto, J. C. Calabrese, M. J. Fink, *ibid.* **1992**, *114*, 7955–7957; h) C. J. Levy, R. J. Puddephatt, J. J. Vittal, *Organometallics* **1994**, *13*, 1559–1560.
- [3] S. Shimada, M. Tanaka, K. Honda, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8289–8290.
- [4] Ausgewählte Beispiele: a) A. J. Carty, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 83–90, zit. Lit.; b) A. N. Vedernikov, A. I. Kuramshin, B. N. Solomonov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 121–122; c) R. van Asselt, E. Rijnberg, C. J. Elsevier, *Organometallics* **1994**, *13*, 706–720; d) B. A. Markies, A. J. Carty, J. Boersma, G. van Koten, *ibid.* **1994**, *13*, 2053–2058; e) A. J. Carty, R. T. Honeyman, A. S. Roberts, P. R. Traill, R. Colton, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *471*, C8–C10; f) W. Kläui, M. Glaum, T. Wagner, M. A. Bennett, *ibid.* **1994**, *472*, 355–358; g) A. J. Carty, H. Jin, A. S. Roberts, B. W. Skelton, P. R. Traill, A. H. White, *Organometallics* **1995**, *14*, 199–206.
- [5] a) H. Sakurai, Y. Kamiyama, Y. Nakadaira, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 147–152; b) H. Urata, H. Suzuki, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *ibid.* **1982**, *234*, 367–373; c) H. Matsumoto, M. Kasahara, I. Matsubara, M. Takahashi, T. Arai, M. Hasegawa, T. Nakano, Y. Nagai, *ibid.* **1983**, *250*, 99–107; d) S. Cros, B. Benmetau, J. Dunoguès, P. Babin, *ibid.* **1994**, *468*, 69–74; e) T. Kusukawa, Y. Kabe, B. Nestler, W. Ando, *Organometallics* **1995**, *14*, 2556–2564; f) Y. Obora, Y. Tsuji, T. Kawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9814–9821.
- [6] Die Annahme von (Silyl)palladium(IV)-Intermediaten erfolgte ohne direkten Beweis: a) C. Eaborn, R. W. Griffiths, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 331–341; b) D. Seyferth, E. W. Goldman, J. Escudie, *ibid.* **1984**, *271*, 337–352; c) J. D. Rich, T. E. Krafft, *Organometallics* **1990**, *9*, 2040–2045.
- [7] Die Synthese von Bis(silyl)palladium(II)-Komplexen gelang durch Reaktion von **3** mit verschiedenen Palladium-Komplexen ( $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ,  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]/2\text{PTE}_3$  ( $\text{dba}$  = Dibenzylidenacetone),  $[\text{Me}_2\text{Pd}(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ ). Im Gegensatz hierzu wurde sowohl bei der Reaktion mit  $[\text{Me}_2\text{Pd}(\text{tmeda})]$  ( $\text{tmeda} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylenediamin) als auch bei der mit  $[\text{Me}_2\text{Pd}(\text{bpy})]$  ( $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridyl) der Zerfall zu einem schwarzen Niederschlag beobachtet. Detaillierte Ergebnisse werden an anderer Stelle veröffentlicht.

- [8] W. de Graaf, J. Boersma, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1989**, *8*, 2907–2917.
- [9] R. Schröck, A. Sladek, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1036–1040.
- [10] Beispiele von Bis(silyl)palladium(II)-Komplexen: a) M. D. Curtis, J. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6362–6367; b) U. Schubert, C. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 165–172; c) Y. Pan, J. T. Mague, M. J. Fink, *Organometallics* **1992**, *11*, 3495–3497; d) M. Murakami, T. Yoshida, Y. Ito, *ibid.* **1994**, *13*, 2900–2902; e) F. Ozawa, M. Sugawara, T. Hayashi, *ibid.* **1994**, *13*, 3237–3243; f) M. Sugino, H. Oike, Y. Ito, *ibid.* **1994**, *13*, 4148–4150; g) M. Sugino, H. Oike, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1665–1666; siehe auch Lit. [6a, b].
- [11] Kristallstrukturdaten von **5**:  $0.30 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$ , hexagonal, Raumgruppe  $P\bar{6}_122$  (Nr. 178),  $a = 8.583(1)$ ,  $c = 60.373(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 3851(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.37 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 87.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = -70^\circ\text{C}$ , Rigaku-AFC5R-Diffraktometer,  $\omega$ -Scan, 1351 gemessene Reflexe, von denen 862 mit  $I > 3.0 \sigma(I)$  für die Verfeinerung verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SAP191) gelöst und nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen  $|F|^2$  unter Verwendung des TeXsan Kristallographie-Softwarepackets der Molecular Structure Corporation verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden berücksichtigt, aber nicht verfeinert;  $R = 0.035$ ,  $R_w = 0.049$ , Restelektronendichte  $+0.34/-0.40 \text{ e \AA}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-55“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos unter folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [12] Die Reaktion von **2** und **3** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $50^\circ\text{C}$  wurde über 5 Tage NMR-spektroskopisch verfolgt. Im Laufe der Umwandlung entsteht als vorübergehendes Intermediat ein zweiter Komplex ( $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 16.26$ ). Das Signal erscheint zeitlich vor dem zu **5** gehörenden Signal ( $\delta = 15.87$ ). Der maximale Anteil wurde nach 10 h erreicht (ca. 15% gemäß  $^{31}\text{P-NMR}$ -Integration) und nimmt im weiteren Verlauf allmählich wieder ab. Genaue Charakterisierung und Isolierung dieser vorübergehend vorliegenden Substanz war nicht möglich.
- [13] Die Breite der NMR-Signale lässt darauf schließen, daß **7** in Lösung im Gleichgewicht mit **4** vorliegt. **7**: Schmp.  $133$ – $137^\circ\text{C}$  (Zersetzung, im Vakuum);  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 1.25$ – $1.37$  (br.m, 36 H),  $1.64$  (br.d, 12 H,  $J = 14 \text{ Hz}$ ),  $4.94$  (s, 8 H,  $^{1}\text{J}(\text{SiH}) = 160 \text{ Hz}$ ,  $\text{SiH}_2$ ),  $7.05$  (dd, 4 H,  $J = 3.5 \text{ Hz}$ ),  $7.54$  (dd, 4 H,  $J = 3.5 \text{ Hz}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 14.28$  (br,  $\text{PCH}_3$ ),  $29.65$  (br.t,  $J = 19 \text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ),  $126.84$  (s),  $134.37$  (s),  $152.42$  (s);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 2.68$  (br);  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = -18.5$  (br.); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2006 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SiH}$ ); C,H-Analyse: berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{64}\text{P}_6\text{Pd}_2\text{Si}_4$ : C, 38.50; H, 6.89; gefunden: C, 38.72; H, 6.78. Die Struktur des Dimers wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Genaue Ergebnisse werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [14] Es ist zu berücksichtigen, daß der Komplex **2** bei Raumtemperatur thermisch stabil ist und bei  $90^\circ\text{C}$  langsam unter Bildung von Methan und Ethan zerfällt; siehe Lit. [8]. Aus diesem Grund ist die Bildung einer Palladium(0)-Spezies vor der oxidativen Addition unwahrscheinlich.
- [15] K. Tamao, T. Hayashi, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *114*, C19–C21; Y. Tanaka, Y. Uchimaru, M. Tanaka, *Chem. Lett.* **1995**, 164.

## Synthese neuer Hybridmaterialien durch Einlagerung eines bifunktionellen Amino-phosphans und seines Wolframpentacarbonylkomplexes in $\alpha$ -Zirconiumphosphat<sup>\*\*</sup>

Jonathon S. Bone, David G. Evans\*, J. John Perrian und Robert C. T. Slade

In den letzten Jahren wurden viele katalytisch aktive Materialien durch Verankerung von Übergangsmetallkomplexen auf den Oberflächen von unlöslichen Trägermaterialien wie organischen Polymeren<sup>[1]</sup> oder Metalloxiden<sup>[2]</sup> hergestellt, um gleichzeitig die gut bekannten Vorteile von heterogenen und homogenen Katalysatorsystemen zu nutzen. Wenn der Metallkomplex in den interlamellaren Bereich eines aus Schichten aufgebauten Feststoffs eingebaut werden kann, wird die katalytische Selektivität möglicherweise gesteigert, da die Schichten die Adsorption und die Reaktion von Substraten wegen deren Größe, Form oder Polarität begrenzen können. Über die Synthese von solchen Hybridmaterialien, die Rhodiumkomplexe in smektischen Tonerden eingelagert enthalten, wurde berichtet<sup>[3–5]</sup>.  $\alpha$ -Zirconiumphosphat  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **1** ist ein aus Schichten aufgebauter Feststoff, dessen Verwendung als Wirtsgitter einige Vorteile aufweist. Diese sind die leichte Synthese hochreinen Materials, die hohe Austauschkapazität und die chemische und thermische Robustheit<sup>[6]</sup>. Kristallographischen Studien<sup>[7]</sup> zufolge besteht jede Schicht aus beinahe coplanar angeordneten Zirconiumatomen, die durch tetraedrische  $\text{O}_3\text{POH}$ -Gruppen, die sich abwechselnd oberhalb und unterhalb der Ebene befinden, verbrückt werden.

Die aciden Protonen der Hydrogenphosphatgruppen können leicht durch andere Kationen ersetzt werden, was eine Vergrößerung des Schichtabstands zur Folge hat. Viele Übergangsmetallionen<sup>[8]</sup> wie  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  und  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  ( $\text{en} = 1,10\text{-Diaminoethan}$ ) und Übergangsmetallkomplexe<sup>[9]</sup> sind in das  $\alpha$ -Zirconiumphosphat-Wirtsgitter eingelagert worden. Nach einem alternativen Verfahren, das eindrucksvolle Ergebnisse lieferte<sup>[10]</sup>, wird zuerst ein Ligand wie 2,2'-Bipyridyl oder 1,10-Phenanthroline eingelagert und durch darauffolgende Reaktion mit Metallionen wie  $\text{Rh}^{3+}$  ein eingelagerter Metallkomplex gebildet. Eine dritte Route zu Intercalationsverbindungen von **1** ist die Reaktion von diesem mit Brønsted-Basen wie Aminen, wobei Produkte gebildet werden, die eingelagerte Alkylammonium-Ionen enthalten. Ist die Aminogruppe Teil eines geeigneten bifunktionellen Cyclopentadienyliganden, so führt deren Reaktion mit den aciden Protonen der  $\text{O}_3\text{POH}$ -Gruppen zur Einlagerung von Organometallkomplexen wie<sup>[11]</sup>  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]$  und<sup>[12]</sup>  $\{(\text{OC})_3\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{CH}_2)\}_2\text{NH}$  in **1**.

Übergangsmetallphosphankomplexe sind sowohl homogen als auch trägegebunden Katalysatoren vieler wichtiger Reaktionen. Hier berichten wir über die Synthese des ersten Hybridmaterials, das einen in ein  $\alpha$ -Zirconiumphosphat-Wirtsgitter eingebauten Komplex enthält. Unsere Strategie war, einen bifunktionellen Aminophosphoran-Liganden zu verwenden, in dem

[\*] Dr. D. G. Evans, J. S. Bone, J. J. Perrian, Dr. R. C. T. Slade  
Department of Chemistry, University of Exeter  
Stocker Road, Exeter EX4 4QD (Großbritannien)  
Telefax: Int. +1392/263434  
E-mail: DGEvans@exeter.ac.uk

[\*\*] Wir danken dem EPSRC (UK) für ein Stipendium (für J. J. P.) und den Zugang zu MAS-NMR-Einrichtungen am National Solid State NMR Service in Durham. Teile dieser Arbeit wurden durch die Europäische Kommission unter Brite-Euram II (Vertragsnummer BRE2-CT93-0450) gefördert. Wir danken Dr. K. E. Young für hilfreiche Diskussionen.