

- [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):  $\tilde{\nu} = 2006 \text{ cm}^{-1}$  (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.

Tabelle 1. Netzebenenabstände  $d$  [ $\text{\AA}$ ],  $^{31}\text{P}$ -NMR-chemische Verschiebungen  $\delta$  und Zusammensetzung [%] von 1–5.

Verb.	Formel	$d_{002}$	$\delta$ [a] Wirtsgitter [b]	Zwischen- schichtverb.	C	H	N	Zusammensetzung [e, f]
								$\text{H}_2\text{O}$
1	$\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7.6	–18.8	–	–	–	–	6.18 (6.35)
2	$\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_{0.46} \cdot 1.1 \text{H}_2\text{O}$	16.7	–11.2, –19.2, –20.0, –20.7	–26.5 [b] –19.1 [c]	21.10 (20.98)	3.25 (3.20)	1.57 (1.53)	4.64 (4.70)
3	$\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{=O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_{0.43} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$	16.4	–12.2, –20.6	31.8 [b] 31.7 [c]	19.14 (19.16)	3.03 (3.19)	1.48 (1.40)	6.39 (6.33)
4	$\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2(n\text{BuNH}_2)_2 \cdot 0.7 \text{H}_2\text{O}$	18.7	–14.8, –18.9	–	21.44 (21.41)	5.68 (5.70)	6.30 (6.24)	2.68 (2.70)
5	$\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot [(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_{0.51} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$	22.4	–19.4 –20.2, –20.9	8.2, 6.3 [b] 5.5 [d]	21.20 (21.22)	2.43 (2.50)	1.21 (1.18)	4.43 (4.45)

[a] Referenz = 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . [b] Festkörper-MAS-NMR. [c] In  $\text{CDCl}_3$ . [d] In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . [e] C, H, N durch Mikroanalyse (berechnete Werte in Klammern). [f] Es wird angenommen, daß der thermogravimetrisch festgestellte Gewichtsverlust unter  $150^\circ\text{C}$  von der Desorption von Wasser aus der Zwischenschicht herrührt.

das basische Stickstoffzentrum durch Reaktion mit den Protonen von **1** eine Einlagerung ermöglicht. Durch sorgfältige Wahl der experimentellen Bedingungen erlaubt der Gebrauch solcher Hybridliganden den Einbau von hydrophoben Metallkomplexen in die hydrophile Zwischenschicht. Die Reaktion (Methanolösung,  $65^\circ\text{C}$ , 48 Stunden) von mechanisch zerkleinertem **1**, das nach einem Sol-Gel-Verfahren<sup>[11, 13]</sup> hergestellt wurde, mit bifunktionellem *N,N*-Dimethylaminoethylidiphenylphosphoran<sup>[14]</sup> lieferte das Material **2**, das nach Mikroanalyse und Thermogravimetrie die Formel  $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_{0.46} \cdot 1.1 \text{H}_2\text{O}$  aufweist (Schema 1, Tabelle 1). Das Röntgenpulverdiagramm ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) von **2** wies auf das Vorliegen einer einzigen kristallinen Phase hin und zeigte 002- und Reflexe höherer Ordnung, die einen vergrößerten Schichtabstand ( $d_{002} = 16.7 \text{ \AA}$ ) gegenüber 7.6  $\text{\AA}$  in **1** anzeigen (Abb. 1)<sup>[16]</sup>. Das gestiegene  $\text{H}_2\text{O}:\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ -Verhältnis in **2** ist eine Folge des erhöhten Schichtabstandes der dem Material mehr Zeolithchar-

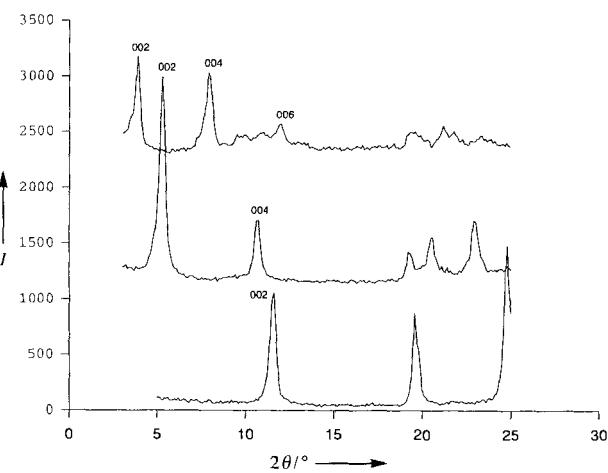
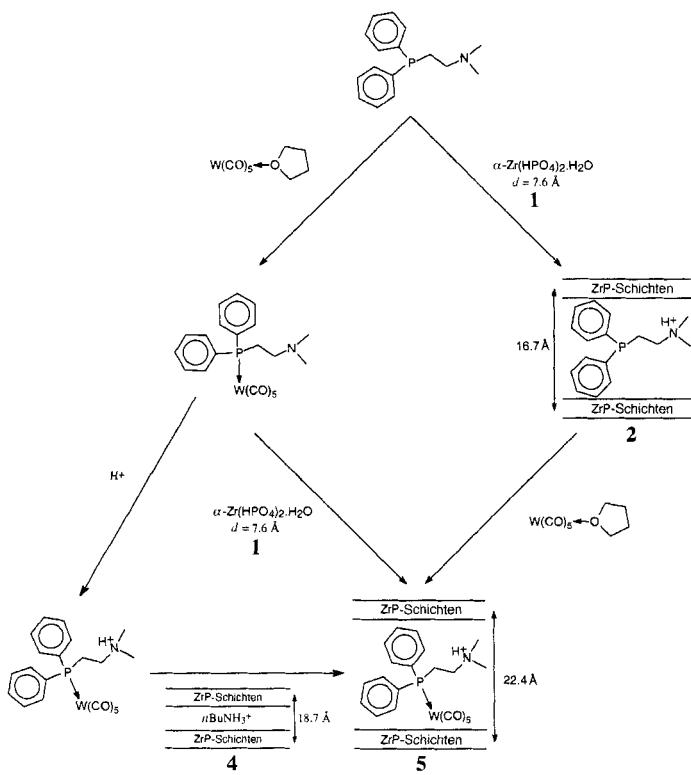


Abb. 1. Röntgenpulverdiagramm ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) von **1** (unten), **2** (Mitte) und **3** (oben). – Der 002-Reflex liegt in Übereinstimmung mit kleiner werdenden Schichtabständen – von oben nach unten bei größeren Beugungswinkeln.



Schema 1. Methoden der Intercalation von Wolframkomplexen mit dem Liganden  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ .

rakter verleiht und dadurch die Aufnahme zusätzlichen Wassers erleichtert. Das  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von **2** (Tabelle 1) wies eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung ähnlich der des freien Phosphans in Lösung auf<sup>[14]</sup> und einen komplexen Satz von Resonanz, die darauf hindeuten<sup>[15, 16]</sup>, daß das Material sowohl Hydrogenphosphat- ( $\delta = -19.2, -20.0, -20.7$ ) als auch Phosphatgruppen ( $\delta = -11.2$ ) enthält. Dies legt nahe, daß es korrekt durch die Formel  $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{1.54} \cdot (\text{PO}_4)_{0.46}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_{0.46} \cdot 1.1 \text{H}_2\text{O}]$  beschrieben wird. Um nachzuweisen, daß während der Einlagerung keine Oxidation des Phosphans stattgefunden hat, wurde eine Reaktion einer authentischen Probe<sup>[14]</sup> von (*N,N*-Dimethylaminoethyl)diphenylphosphinoxid mit zerkleinertem **1** unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Das Produkt **3** wies die empirische Formel  $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{=O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_{0.43} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$  und einen vergrößerten Schichtabstand auf (Tabelle 1). Das  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von **3** enthielt Resonanzen, die mit der Anwesenheit von Hydrogenphosphat- und Phosphatgruppen übereinstimmen und zusätzlich eine breite Resonanz mit einer chemischen Verschiebung, die der des freien Phosphinoxids in Lösung sehr ähnlich ist. Danach wird **3** korrekt durch die Formel  $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{1.57}(\text{PO}_4)_{0.43}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{=O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_{0.43} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}]$  beschrieben. Da **2** keine Resonanz im für Phosphinoxide die Formulierung als Phosphaneinlagerungsverbindung bestätigt.

Ob in **2** Komplexfragmente eingebaut werden können, wurde an der Reaktion mit dem labilen Komplex  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  unter-

sucht. Es ist bekannt, daß solche Verbindungen leicht mit Phosphanliganden in Lösung reagieren und dabei Komplexe des Typs  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PR}_3)]$  ergeben<sup>[17]</sup>, die ein charakteristisches Infrarotspektrum aufweisen, das gut zur Analyse genutzt werden kann. Die Reaktion (THF/Methanol, 60 °C, 48 Stunden) von **2** mit  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  führte zur Aufnahme des Metallcarbonylfragments durch den eingelagerten Phosphanliganden, wie durch das charakteristische Infrarotspektrum<sup>[12]</sup> des Feststoffs ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$ : 2072 m, 1981 sh, 1936 vs) und die weitere Zunahme des Schichtabstands auf 22.6 Å belegt wird. Ein ähnliches Material wurde durch Reaktion (THF/Methanol, 60 °C, 108 Stunden) von **1** mit einer Lösung des Komplexes<sup>[14]</sup>  $[(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$  hergestellt (Schema 1). Die erhaltenen Produkte waren aber mit schwach kristallinem **1** verunreinigt, und eine einzige Phase konnte nicht erhalten werden. Die folgende alternative Synthesestrategie lieferte jedoch tatsächlich einphasiges Material.

Es ist bekannt<sup>[18]</sup>, daß die Reaktion von **1** mit Butylamin-dampf  $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2(\text{nBuNH}_2)_2 \cdot 0.7 \text{H}_2\text{O}]$  **4** ergibt, das einen stark vergrößerten Schichtabstand aufweist (Tabelle 1). Die Butylammonium-Ionen in der Zwischenschicht können leicht durch andere Kationen ersetzt werden<sup>[8, 9]</sup>. Die Reaktion von  $[(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$  mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ergab das isolierbare Salz  $[(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)][\text{BF}_4]$  und dieses reagierte mit **4** zu der Verbindung **5** mit der Formel  $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2\{(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\}_{0.51} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}]$  (Schema 1, Tabelle 1). Das Röntgenpulverdiagramm enthielt 002- und Reflexe höherer Ordnung, die auf einen Schichtabstand von 22.4 Å hinwiesen.

Das  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von **5** (Tabelle 1) wies einen komplexen Satz von Resonanzen auf, die auf die Anwesenheit von Hydrogenphosphat- und Phosphatgruppen hindeuten. Zusätzlich traten zwei sehr breite Resonanzen bei einer chemischen Verschiebung auf, die der des freien Wolframphosphankomplexes in Lösung sehr ähnlich ist und darauf hinweist, daß **5** korrekt durch die Formel  $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_{0.51}\{(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\}_{0.51} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}]$  beschrieben wird. Das Vorliegen von zwei Resonanzen könnte nahelegen, daß das eingelagerte Phosphan mindestens zwei verschiedene Stellen in einem fehlgeordneten Bereich der Zwischenschicht einnimmt.

Es ist bemerkenswert, daß in der obigen Reaktion zwei Mol Butylamin durch 0.51 Mol des Aminophosphankomplexes ersetzt werden. Im Ausgangsmaterial,  $[\text{Zr}(\text{PO}_4)_2(\text{nBuNH}_2)_2 \cdot 0.7 \text{H}_2\text{O}]$ , bilden die protonierten Aminliganden eine Doppelschicht<sup>[16, 18]</sup>, wobei ihre Alkylketten einen Winkel von 55° zu den Phosphatschichten einnehmen. Obwohl zu erwarten ist, daß es starke Kräfte zwischen den anionischen Schichten und der kationischen Gastspezies geben wird, hat eine kürzliche Studie<sup>[19]</sup> von Intercalationsverbindungen eines quarternären Ammonium-Ions, die sich vom nahe verwandten Wirtsgitter [ $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ] ableiten, darauf hingewiesen, daß die van-der-Waals-Kräfte zwischen den Alkylketten der Gastspezies einen wesentlichen Beitrag zu der Gesamtstabilität des Materials liefern. Der Ersatz einer kleinen Menge Butylammonium-Ionen durch den sich einlagernden protonierten Komplex wird wahrscheinlich die Doppelschicht zerstören und dadurch die Austreibung von weiterem Butylamin mit begleitender Reprotonierung der  $\text{O}_3\text{PO}^-$ -Gruppen des Wirtsgitters erleichtern. Eine ähnlich hohe Selektivität von kationischen Übergangsmetallkomplexen gegenüber Butylamin wurde kürzlich berichtet<sup>[19]</sup>. So wurde gezeigt, daß zwei Mol Butylamin quantitativ durch 0.28 mol  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - und 0.24 mol  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Ionen ersetzt werden. Ein geeignet funktionalisierter Phosphanligand und sein Wolframpentacarbonylkomplex können nach den vorliegenden Ergebnissen in die Struktur von **1** eingebaut

werden. Untersuchungen zur Einlagerung anderer Komplexe mit  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  und ähnlichen Liganden sind in Arbeit.

## Experimentelles

- 2: Eine Lösung von  $(N,N\text{-Dimethylaminoethyl})\text{diphenylphosphan}$  (1.00 g, 3.88 mmol) in 30 mL trockenem, entgastem Methanol wurde zu einer Aufschlämmung von **1** (0.50 g, 1.66 mmol) in 20 mL trockenem, entgastem Methanol gegeben und die Reaktionsmischung 48 Stunden bei 65 °C gerührt. Die Aufschlämmung wurde abgekühlt und der Feststoff durch Zentrifugation isoliert, mit getrocknetem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. **3** wurde ausgehend von  $(N,N\text{-Dimethylaminoethyl})\text{diphenylphosphanoxid}$  nach dem sonst gleichen Verfahren hergestellt.
- 5: Eine Lösung von  $[(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)][\text{BF}_4]$  (0.75 g, 1.07 mmol) [hergestellt durch Reaktion von  $[(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$  (0.80 g, 1.38 mmol) in trockenem, entgastem Diethylether (50 mL) mit einer 85%igen Lösung von  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in Diethylether (0.36 g, 1.89 mmol)] in 20 mL trockenem, entgastem Methanol wurde zu einer Aufschlämmung von **4**, (0.10 g, 0.22 mmol) in 20 mL trockenem, entgastem Methanol gegeben und die Reaktionsmischung 48 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff durch Zentrifugieren isoliert, mit getrocknetem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eingegangen am 19. Januar 1996 [Z 8737]

**Stichworte:** Intercalationsverbindungen · Komplexe mit Phosphorliganden · Wolframverbindungen · Zirconiumverbindungen

- [1] B. Heinrich, Yu. Chen, J. Hjortkjoer, *J. Mol. Catal.* **1993**, *80*, 365.
- [2] M. Lenarda, R. Ganzera, L. Storaro, R. Zanoni, *J. Mol. Catal.* **1993**, *78*, 339.
- [3] T. J. Pinnavaia, R. Raythatha, J. G.-S. Lee, L. J. Halloran, J. F. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6891.
- [4] F. Farzaneh, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2216.
- [5] V. L. K. Valli, H. Alper, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 359.
- [6] Y. Ding, D. J. Jones, P. Maires-Torres, J. Rozière, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 562.
- [7] J. M. Troup, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3311.
- [8] G. L. Rosenthal, J. Caruso, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 144.
- [9] G. L. Rosenthal, J. Caruso, *J. Solid State. Chem.* **1991**, *93*, 128.
- [10] C. Ferragina, A. La Ginestra, M. A. Massucci, G. Mattogno, P. Patrono, P. Giannoccaro, P. Cafarelli, M. Arfelli, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 461, zit. Lit.
- [11] S. J. Mason, L. M. Bull, C. P. Grey, S. J. Heyes, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1189.
- [12] C. F. Lee, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4.
- [13] H. Benhamza, P. Barboux, A. Bouhaouss, F. Josien, J. Livage, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 681.
- [14] R. T. Smith, M. C. Baird, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *62*, 135.
- [15] D. J. MacLachlan, K. R. Morgan, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7656.
- [16] D. J. MacLachlan, K. R. Morgan, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3458.
- [17] D. J. Daresbourg, C. J. Bischoff, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 47.
- [18] A. Clearfield, R. M. Tindwa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 871.
- [19] M. Danjo, Y. Baba, M. Tsuhako, S. Yamaguchi, M. Hayama, H. Nariai, I. Motooka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1607.

## Photoinduzierte Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP) mit photochemisch gebildeten Katalysatoren vom Schrock-Typ

Paul A. van der Schaaf\*, Andreas Hafner und Andreas Mühlebach

Die Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP) ist eine gute Methode zur Herstellung verschiedenster Polymere<sup>[1]</sup>. Nachdem 1970 von Herisson und Chauvin<sup>[2]</sup> postuliert wurde, daß Alkylen(metall)-Einheiten<sup>[3]</sup> die aktiven Zentren bei dieser Umsetzung sind, und nachdem Schrock et al. 1974 entdeckt

[\*] Dr. P. A. van der Schaaf, Dr. A. Hafner, Dr. A. Mühlebach  
Ciba-Geigy Ltd.  
Corporate Research Units, Materials Research  
CH-1723 Marly (Schweiz)  
Telefax: Int. + 37/215209