

Templatverbindung Ethylendiamin (ber. 4.2%) korreliert werden. Die Pulver-Röntgenbeugungsdaten der zersetzten Probe deuten auf eine schlecht kristalline Phase hin, wobei alle Reflexe der kristallinen Phase  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (JCPDS: 35–28) vorhanden sind; wahrscheinlich liegt auch eine amorphe Phase mit einem Sn:P-Verhältnis von  $>4:3$  vor.

Wir konnten also ein Zinnphosphat mit offener Gerüststruktur synthetisieren; es ist uns aber noch nicht gelungen, das organische Templat thermisch zu entfernen, um ein mikroporöses Material zu erhalten. Wir werden dies nun mit schonenderen, chemischen Techniken, z.B. Soxhlet-Extraktion, versuchen. Erste Ergebnisse weiterer Versuche zur Chemie der Zinnphosphate deuten darauf hin, daß sich unter hydrothermalen Bedingungen und in Gegenwart strukturdirigierender Agentien verwandte Strukturen bilden.

### Experimentelles

Die Titelverbindung wurde aus einem Zinnphosphatgel synthetisiert, das Ethylendiamin (en) als strukturdirigierendes Agens enthält. Zinn(II)-oxalat (Aldrich), Phosphorsäure (85 Gew.-%, Aldrich), Ethylendiamin (Aldrich) und Wasser wurden im Verhältnis 1.0:1.0:1.0:55 gemischt und bis zur Homogenität gerührt. Die Mischung wurde in einem PTFE ausgekleideten, Autoklaven aus rostfreiem Stahl (Parr, USA) verschlossen und zwei Tage unter autogenem Druck auf 160 °C erhitzt. Das überwiegend aus farblosen Kristallen bestehende Produkt wurde abfiltriert und gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen. Ein geeigneter nadelförmiger Einkristall ( $0.025 \times 0.025 \times 0.15 \text{ mm}^3$ ) wurde unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt. Die Kristallstrukturbestimmung erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-MACH-Vierkreisdiffraktometer mit einer rotierenden Rigaku-Anode ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Die Gitterkonstanten wurden mit 25 Reflexen innerhalb des 2 $\theta$ -Bereichs 43.0–60.8° bestimmt. Kristallstrukturdaten für *en*- $\text{SnPO}_4$ : orthorhombisch, Raumgruppe *Pnna* (Nr. 56 Nicht-Standardgruppe),  $a = 9.7876(7)$ ,  $b = 15.0686(10)$ ,  $c = 20.8523(19) \text{ \AA}$ ,  $V = 3078.18(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $M_r = 790.73(1)$  und  $\rho_{\text{ber.}} = 3.412(1)$ . Die Datensammlung erfolgte bei 25 °C mit  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan und Scanweiten von  $\Delta\omega = (1.0 + 0.15 \tan \theta)^\circ$ , die auf beiden Seiten zur Untergrundmessung um 25% ausgedehnt wurden. 3799 Reflexe wurden im 2 $\theta$ -Bereich von 1–144° gesammelt. Mittelung ergab 2819 symmetrieunabhängige Reflexe ( $R_{\text{merg.}} = 3.75$ ), von denen 2304 mit  $I > 3\sigma(I)$  als beobachtet gewertet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86) [24] und Differenz-Fourier-Synthese gelöst. Für 211 Variablen wurden endgültige Werte von  $R = 3.98$ ,  $R_w = 4.56$  und  $S = 1.4$  erhalten. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit der DIFABS-Rechenroutine und ergab eine minimale und eine maximale Korrektur von 0.78 bzw. 1.83. Die Wasserstoffatome der  $\text{H}_{2\text{en}}$ -Ionen wurden geometrisch positioniert und nach einem Reitermodell verfeinert. Die endgültige Elektronendichtekarte zeigte ein Minimum und ein Maximum von  $-1.39$  bzw.  $1.70 \text{ e \AA}^{-3}$ . Vollmatrix-Kleinst-Quadrate-Verfeinerung gegen  $|F|$  wurde mit dem Programmpaket CRYSTAL [25] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können bei dem Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405960 angefordert werden.

Eingegangen am 4. November 1996 [Z 9721]

**Stichworte:** Mikroporosität • Offene Gerüststrukturen • Phosphor • Strukturbestimmung

- [1] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. C. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
- [2] P. A. Wright, R. H. Jones, S. Natarajan, R. G. Bell, J. Chen, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 633.
- [3] M. Esterman, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, *352*, 320.
- [4] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* **1996**, *125*, 243, zit. Lit.
- [5] A. M. Chippindale, S. J. Brech, A. R. Cowley, W. M. Simpson, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2259.
- [6] S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.* **1994**, *112*, 96.
- [7] R. C. Haushalter, K. G. Strohmaier, F. W. Lai, *Science* **1989**, *246*, 1289.
- [8] H. E. King, Jr., R. C. Haushalter, L. A. Mundi, K. G. Strohmaier, *J. Solid State Chem.* **1991**, *92*, 154.
- [9] D. Rio, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 422.
- [10] T. Loiseau, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 416.
- [11] E. W. Corcoran, Jr., D. E. W. Vaughan, *US-A* **1993**, 5192 519.
- [12] I. G. K. Anderson, E. K. Anderson, N. Knudsen, E. Skou, *Solid State Ionics* **1991**, *46*, 89.
- [13] G. K. Skeels, E. M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal. A* **1989**, *49*, 331.

- [14] N. K. Mal, V. Ramaswamy, B. Rakshe, A. V. Ramaswamy, *Abstr. Pap. 11th Int. Zeolite Conf.* (Seoul), **1996**.
- [15] A. Serghini, R. Brochy, R. Olazcuaga, P. Graveriau, *Mater. Lett.* **1995**, *22*, 149.
- [16] P. M. Torres, P. O. Pastor, E. R. Castellon, A. J. Lopez, A. A. G. Tomlinson, *J. Solid State Chem.* **1991**, *94*, 368; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1183.
- [17] A. D. Stefanis, G. Perez, A. A. G. Tomlinson, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 959.
- [18] M. Mathew, L. W. Schroeder, T. H. Jordan, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 1812; T. H. Jordan, B. Dickens, L. W. Schroeder, W. E. Brown, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2251.
- [19] L. W. Schroeder, E. Prince, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 3309; T. H. Jordan, L. W. Schroeder, B. Dickens, W. E. Brown, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1810.
- [20] A. F. Brendt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 529.
- [21] R. C. McDonald, K. Eriks, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1237.
- [22] M. P. Attfield, R. E. Morris, E. Gutierrez Puebla, A. Monge Bravo, A. K. Cheetham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 843.
- [23] A. M. Chippindale, S. Natarajan, R. H. Jones, J. M. Thomas, *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 18.
- [24] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86 Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1986**; *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [25] D. J. Watkin, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, *CRYSTALS User Guide*, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, **1985**.

## Zirconocen-Benzin-vermittelte intramolekulare Kupplung eines Bis(alkinyl)phosphans, ein Weg zu mono- und tricyclischen 1,2-Dihydrophospheten\*\*

Laurence Dupuis, Nadine Pirio, Philippe Meunier,\*  
Alain Igau, Bruno Donnadiu und Jean-Pierre Majoral\*

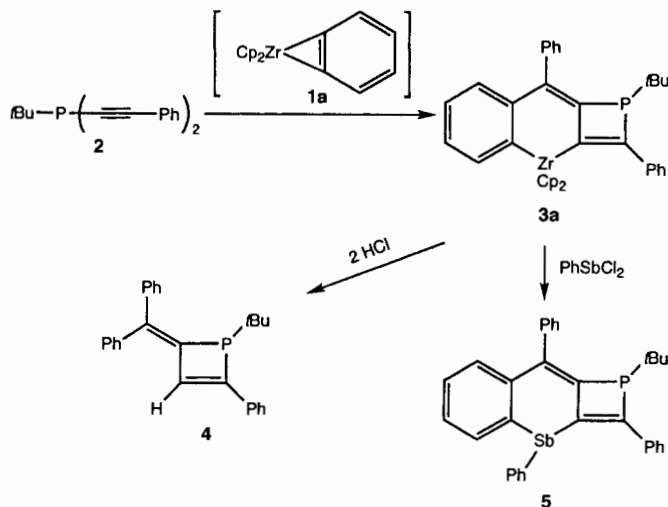
Während der letzten Jahre ist Zirconocenen viel Aufmerksamkeit zuteil geworden,<sup>[1]</sup> da sie auf ganz unterschiedliche Weise an Kupplungsreaktionen und Insertionen beteiligt sein können. Dies gilt in besonderem Maße für das „Zirconocen-synthon“  $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ . Es vermittelt intramolekulare Kupplungen von Alkinylgruppen unter Bildung cyclischer Systeme,<sup>[2]</sup> Kupplungen von Diinen, wobei Zirconacyclen-haltige Cumulene entstehen,<sup>[3]</sup> und Spaltungen der zentralen C-C-Einfachbindung von Butadiinen.<sup>[3,4]</sup> Auch sind Insertionen von Acetylenen in Zirconocen-Benzin bekannt,<sup>[5]</sup> Reaktionen zwischen Dialkinyl-Derivaten und Zirconocen-Arin-Komplexen unseres Wissens jedoch noch nicht.

Wir stellen hier eine intramolekulare Kupplung unter Beteiligung des Dialkinylphosphans  $t\text{BuP}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_2$  und Zirconocen-Benzin vor, die einen Weg zu ungewöhnlichen, Zirconium-komplex-haltigen 1,2-Dihydrophospheten eröffnet. Einer dieser Komplexe erwies sich als geeignetes Reagens zur Synthese eines tricyclischen Stilbens und ebenso zur Herstellung eines 1,2-Dihydrophosphets mit exocyclischer C-C-Doppelbindung.

[\*] Prof. P. Meunier, L. Dupuis, Dr. N. Pirio  
Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (LSEO UMR 5632)  
Université de Bourgogne, Faculté des Sciences Gabriel  
6 Boulevard Gabriel, F-21000 Dijon (Frankreich)  
Telefax: Int. + 380 39 61 00  
E-mail: organometa@satie.u-bourgogne.fr  
Dr. J.-P. Majoral, Dr. A. Igau, B. Donnadiu  
Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS  
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)  
Telefax: Int. + 561 55 30 03  
E-mail: majoral@lectoul.lcc-toulouse.fr

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom CNRS (Frankreich) unterstützt.

Wird das Bis(alkinyl)phosphan **2** zu einem Äquivalent des Benzinkomplexes  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4)]$  **1a** gegeben, der sich in situ durch 24 h Thermolyse einer Toluollösung von  $[\text{Cp}_2\text{ZrPh}_2]$  bei 80 °C herstellen läßt, so entsteht unerwarteterweise der Zirconacyclus **3a** [ $\delta^{31}\text{P}$  = 59.9] in 65% Ausbeute (Schema 1). Der Komplex **3a** wurde vollständig charakterisiert, aber die nur auf spektroskopischen Daten (Tabelle 1) basierende Identifizierung schien unsicher. Die Struktur von **3a** konnte aber durch Röntgenbeugung zweifelsfrei bestimmt werden.<sup>[6]</sup> Wie in Abbildung 1 gezeigt, liegt ein Tricyclus vor, in dem das Zirkoniumatom Teil eines sechsgliedrigen und das Phosphoratom Teil eines viergliedrigen Ringes ist. Die wichtigsten Strukturparameter



Schema 1. Synthese und Reaktivität von **3a**.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **3a**, **3b**, **4** und **5** (es wurden korrekte Massenspektren und/oder Elementaranalysen erhalten) [a].

**3a**:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (82 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 59.9;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.74 (d, 9H,  $^3J(\text{H}, \text{P})$  = 11.3 Hz,  $\text{tBuP}$ ), 6.26 (d, 5H,  $^5J(\text{H}, \text{P})$  = 0.6 Hz, Cp), 6.56 (d, 5H,  $^5J(\text{H}, \text{P})$  = 0.6 Hz, Cp);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 28.2 (d,  $^2J(\text{C}, \text{P})$  = 12.0 Hz,  $\text{CCH}_3$ ), 33.2 (d,  $^1J(\text{C}, \text{P})$  = 29.8 Hz,  $\text{CCH}_3$ ), 112.6 (s, Cp), 112.7 (s, Cp), 140.0 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 13.9 Hz), 140.9 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 6.7 Hz), 142.2 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 10.1 Hz), 143.1 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 6.2 Hz), 150.1 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 6.2 Hz), 163.9 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 2.4 Hz), 184.5 (s, ZrC), 214.4 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 4.3 Hz, ZrC).

**3b**:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (82 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 61.6;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.93 (d, 9H,  $^3J(\text{H}, \text{P})$  = 10.8 Hz,  $\text{tBuP}$ ), 1.02 (s, 9H,  $\text{tBuCp}$ ), 1.13 (s, 9H,  $\text{tBuCp}$ ), 5.74, 5.79, 5.87, 5.95, 6.21, 6.28 und 6.41 (7 pseudo q,  $7 \times 1 \text{ H}$ ,  $\text{tBuCp}$ ), das achte Pseudo-Quartett wird von Multipletts aromatischer Protonen überlagert;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 28.5 (d,  $^2J(\text{C}, \text{P})$  = 12.0 Hz,  $\text{PCCH}_3$ ), 30.9 (s,  $\text{CPCCH}_3$ ), 31.6 (s,  $\text{CPCCH}_3$ ), 33.3 (s,  $\text{CPCCH}_3$ ), 33.6 (d,  $^1J(\text{C}, \text{P})$  = 31.4 Hz,  $\text{PCCH}_3$ ), 33.9 (s,  $\text{CPCCH}_3$ ), 103.4, 105.3, 106.1, 110.6, 111.2, 111.3, 114.0, 118.6 (8s,  $\text{tBuCp}$ ), 140.9 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 13.8 Hz), 141.2 (s), 142.0 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 4.6 Hz), 142.7 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 10.2 Hz), 143.5 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 5.5 Hz), 145.7 (s), 150.5 (s), 164.1 (s), 184.8 (s, ZrC), 214.2 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 4.3 Hz, ZrC).

**4**:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (82 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 39.8;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.92 (d, 9H,  $^3J(\text{H}, \text{P})$  = 11.7 Hz,  $\text{tBuP}$ ), 1.40 (d, 1H,  $^2J(\text{H}, \text{P})$  = 15.1 Hz,  $\text{CH}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 27.8 (d,  $^2J(\text{C}, \text{P})$  = 12.3 Hz,  $\text{PCCH}_3$ ), 32.4 (d,  $^1J(\text{C}, \text{P})$  = 27.0 Hz,  $\text{PCCH}_3$ ), 135.5 (s), 136.3 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 10.2 Hz), 136.6 (d,  $^2J(\text{C}, \text{P})$  = 10.2 Hz,  $\text{PCCH}_3$ ), 138.1 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 6.5 Hz), 140.9 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 5.5 Hz), 142.3 (s), 154.6 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 5.5 Hz).

**5**:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (82 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 73.7;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.77 (d, 9H,  $^3J(\text{H}, \text{P})$  = 11.7 Hz,  $\text{tBuP}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 27.6 (d,  $^2J(\text{C}, \text{P})$  = 12.3 Hz,  $\text{PCCH}_3$ ), 33.5 (d,  $^1J(\text{C}, \text{P})$  = 27.0 Hz,  $\text{PCCH}_3$ ), 134.1 (s), 135.1 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 2.3 Hz), 137.1 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 8.1 Hz), 137.3 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 5.0 Hz), 137.4 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 11.6 Hz), 140.1 (s), 140.2 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 3.5 Hz), 140.7 (s), 147.0 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 6.9 Hz), 163.3 (d,  $J(\text{C}, \text{P})$  = 5.8 Hz).

[a] Alle NMR-Spektren wurden bei 25 °C auf einem Bruker-AC-80-, einem Bruker-AC-200- oder einem Bruker-WM-250-Spektrometer aufgenommen:  $^{31}\text{P}$ -NMR: externer Standard 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: externer Standard  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ .

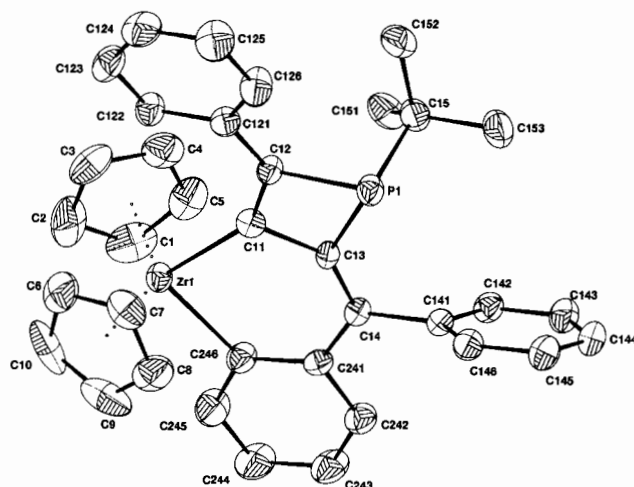
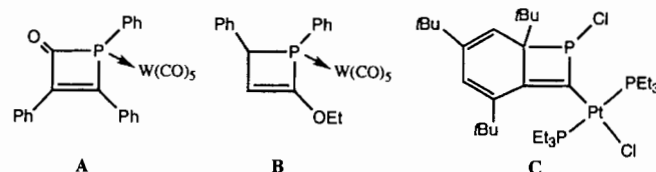


Abb. 1. CAMERON-Darstellung der Struktur von **3a** im Kristall (Schwingungselipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] [14]: Zr1-Cp1 2.218(6), Zr1-Cp2 2.208(6), Zr1-C246 2.289(9), C246-C241 1.40(1), C241-C14 1.49(1), C14-C13 1.36(1), C13-C11 1.53(1), Zr1-C11 2.229(8), C11-C12 1.37(1), P1-C12 1.835(8), P1-C13 1.844(8); Cp1-Zr1-Cp2 136.1(2), C246-Zr1-C11 91.7(3), Zr1-C11-C13 115.3(5), Zr1-C11-C12 148.0(6), C12-C11-C13 96.7(7), C11-C13-P1 92.7(5), C11-C12-P1 98.7(5), C13-P1-C12 72.3(3).

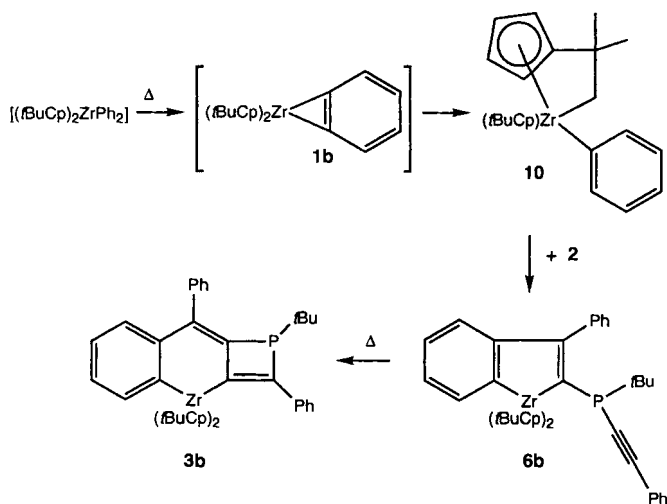
von **3a** sind in der Abbildungslegende enthalten. Alle Atome der drei Cyclen liegen in einer Ebene. Der Cp1-Zr1-Cp2- und der C246-Zr1-C11-Winkel sind mit 136.1(2)° bzw. 91.7(3)° typisch für ein gewinkeltes Metalloccen.<sup>[7]</sup> Die Länge der Bindung zwischen dem  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Ringkohlenstoffatom und dem Phosphoratom ist mit 1.844(8) Å typisch für eine C-P-Einfachbindung (1.85 Å). Dies steht in deutlichem Gegensatz zu den bei den Dihydrophospheten **A**,<sup>[8]</sup> **B**,<sup>[9]</sup> und **C**<sup>[10]</sup> bestimmten Werten von 1.93(1), 1.902(5) bzw. 1.911(6) Å.



Behandelt man **3a** mit HCl gelangt man glatt zum Phosphet **4** (Schema 1), einem mehrfach ungesättigten cyclischen Phosphor,<sup>[11]</sup> das durch die Spaltung der zwei Zr-C-Bindungen entsteht.

Die Austauschreaktion von **3a** mit  $\text{PhSbCl}_2$  führte zum entsprechenden Tricyclus **5** (Schema 1). Diese Umsetzung verlief dem einzigen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal im Spektrum des Rohproduktes zufolge diastereospezifisch.

Setzte man den sterisch anspruchsvolleren Komplex  $[(\text{tBuCp})_2\text{Zr}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4)]$  **1b** mit **2** in Toluol bei 90 °C 20 h um, so erhielt man den Zirconacyclus **3b** in 87% Ausbeute (Schema 2). Die spektroskopischen Daten von **3b** ( $\delta^{31}\text{P}$  = 61.6) ähnelten denen von **3a** (Tabelle 1). Der cyclometallierte Komplex **10**, Resultat der C-H-Aktivierung eines Methylsubstituenten einer *tert*-Butylgruppe, reagiert, häufig bei niedrigeren Temperaturen als Zirconocen-Benzin.<sup>[12]</sup> Wir setzen daher das Bis(alkinyl)phosphan **2** mit einer frisch hergestellten Toluollösung von **10** bei Raumtemperatur und erhielten das 2-(Alkinyl)phosphanylzirconainden **6b** nach 21 h Rühren in nahezu quantitativer Ausbeute (Schema 2). Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von **6b**



Schema 2. Beweis des Vorhandenseins von **6b** bei der Synthese von **3b**.

lag mit  $\delta = -16.6$  im erwarteten Bereich, und das IR-Spektrum enthielt eine Absorptionsbande bei  $2172\text{ cm}^{-1}$ , ein deutlicher Hinweis auf das Vorhandensein einer P–C≡C-Gruppe. 24 h Thermolyse von **6b** bei  $80^\circ\text{C}$  in Benzol lieferte **3b**.

Demnach scheint der erste Schritt der Reaktion zwischen **1b** (oder **10**) und **2** die Insertion einer der Alkynylgruppen von **2** in die Zr–C-Bindung von **1b** zu sein, wobei das 2-(Alkynyl)-phosphanylzirconainden **6b** entsteht. Ein derartiges Intermediat kann auch nachgewiesen werden, wenn **2** bei  $80^\circ\text{C}$  nur 4 h mit **1a** umgesetzt wird. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs weist ein Hauptsignal bei  $\delta = -25.5$  auf, das mit der Struktur von **6a** in Einklang ist. Ferner sind schwächere Signale bei  $\delta = 59.9$  (**3a**) und  $-38.9$  (**2**) vorhanden.

Derzeit untersuchen wir den Mechanismus der Bildung von **3a** und **3b** und gehen der Frage nach, ob mit dieser Methode der Synthese von Dihydrophosphaten weitere mono-, di- und tricyclische Systeme zugänglich sind.

### Experimentelles

**3a:** Eine Lösung aus  $[\text{Cp}_2\text{ZrPh}_2]$  (1.195 g, 3.184 mmol) und **2** (0.923 g, 3.184 mmol) in Toluol (35 mL) wurde 24 h auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Entfernen des Solvens im Vakuum wurde der Feststoff mit Pentan gewaschen und aus einer Toluol/Pentan-Mischung umkristallisiert, wobei **3a** in Form orangefarbener Kristalle erhalten wurde (1.210 g, 2.058 mmol, 65%).

**3b:** Eine Lösung aus  $[(t\text{BuCp})_2\text{ZrPh}_2]$  (0.241 g, 0.494 mmol) und **2** (0.143 g, 0.494 mmol) in Toluol (10 mL) wurde 20 h auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzt; anschließend wurde das Solvens im Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde mit Pentan gewaschen, und man erhielt **3b** als orangefarbenes Pulver (0.301 g, 0.430 mmol, 87%).

**4:** HCl-gesättigtes Toluol (20 mL) wurde tropfenweise zu einer Lösung von **3a** (0.826 g, 1.431 mmol) in Toluol (20 mL) gegeben. Nach 90 min Rühren bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, das resultierende braune Öl mit Pentan (20 mL) extrahiert und die Lösung filtriert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , Pentan/Ether, 99/1) gereinigt und ergab **4** als gelbes Öl (0.247 g, 0.693 mmol, 47%).

**5:** In 10 mL Toluol gelöstes  $\text{PhSbCl}_2$  (0.303 g, 1.112 mmol) wurde tropfenweise zu einer auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von **3a** (0.660 g, 1.112 mmol) in 15 mL Toluol gegeben. Man ließ die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührte 12 h. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , Pentan) und lieferte **5** als gelbes Pulver (0.175 g, 0.309 mmol, 28%).

Eingegangen am 18. November 1996 [Z 9791]

**Stichworte:** Antimon · Arine · Phosphor · Sandwichkomplexe · Zirkonium

- [1] a) G. Erker, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 797; b) R. D. Broene, S. L. Buchwald, *Science* **1993**, *261*, 1696; c) B. Gautheron, R. Broussier, P. Meunier, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester **1994**, S. 4488.
- [2] a) E. Negishi, T. Takahashi, *Synthesis* **1988**, *1*, 1; b) E. Negishi, *Chem. Scr.* **1989**, *29*, 457.
- [3] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1678; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1605.
- [4] D. P. Hsu, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10394.
- [5] S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1047.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **3a**:  $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{PZr} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ , Kristalle aus Toluol/Pentan.  $M_w = 681$ , triklin,  $P1$ ,  $a = 9.156(3)$ ,  $b = 12.129(3)$ ,  $c = 15.683(2)$  Å,  $\alpha = 107.34(1)^\circ$ ,  $\beta = 95.53(2)^\circ$ ,  $\gamma = 97.85(1)^\circ$ ,  $V = 1764$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.28\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 293\text{ K}$ ,  $\mu = 3.77\text{ cm}^{-1}$ ; zur Datensammlung wurde ein Kristall mit den Abmessungen  $0.37 \times 0.50 \times 0.12\text{ mm}^3$  auf einem IPDS-STOE-Diffraktometer vermessen. 13975 Reflexe wurden aufgenommen, davon waren 5230 unabhängig ( $R_w = 0.04$ ). Es wurden Korrekturen für Lorentz- und Polarisierungseffekte verwendet. Die Struktur wurde unter Verwendung des Programms SIR92 mit Direkten Methoden gelöst und mit Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Methoden gegen  $F$  verfeinert (Programmpaket CRYSTALS). Es war ein Wichtungsschema der Form  $W = [\text{Gewicht}] [1 - (\Delta F/6\sigma(F))^2]^2$  notwendig. Den Nicht-Wasserstoffatomen wurden anisotrope thermische Parameter zugeordnet. Wasserstoffatome wurden in Differenz-Fourier-Karten lokalisiert, aber in das Strukturmodell mit festgesetzten Parametern eingeführt ( $\text{C-H} = 0.96$  Å) und der  $U(\text{iso})$ -Wert 20% höher fixiert als der an diese Wasserstoffatome gebundenen C-Atome. Die  $R$ -Werte betrugen für 3172 beobachtete Reflexe ( $I > 4\sigma(I)$ ) nach dem letzten Verfeinerungszyklus  $R = 0.042$  und  $R_w = 0.048$  [13]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-170-100044“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [7] a) C. E. Holloway, I. M. Walker, M. McInik, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, 141; b) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325.
- [8] A. Marinetti, J. Fischer, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5001.
- [9] N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1988**, *7*, 1791.
- [10] H. Jun, R. J. Angelici, *Organometallics* **1993**, *12*, 4265.
- [11] Ein anderes Posphat mit einer exocyclischen C–C-Doppelbindung und einer an Phosphor gebundenen  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Gruppe ist bereits beschrieben worden: L. Weber, O. Kaminski, H. G. Stämmler, B. Neumann, H. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1693; L. Weber, O. Kaminski, H. G. Stämmler, B. Neumann, *Organometallics* **1995**, *14*, 581.
- [12] a) G. Erker, T. Mühlenbernd, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 201; b) C. Legrand, P. Meunier, J. L. Petersen, P. Tavares, J. Bodiguel, B. Gautheron, G. Dousse, *Organometallics* **1995**, *14*, 162.
- [13] D. J. Watkin, C. K. Prout, L. J. Pearce, CAMERON, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford, **1996**.
- [14] Cp1 und Cp2 sind die Massenschwerpunkte der Cyclopentadienylringe.

### IR-spektroskopischer Nachweis für das Fehlen von zur Struktur gehörenden Hydroxygruppen in Cloverit\*\*

Frédéric Thibault-Starzyk, André Janin und Jean-Claude Lavalley\*

Cloverit ist ein ungewöhnlich großporiges Molekularsieb mit Superkägigen von  $29\text{ Å}$  Durchmesser.<sup>[1]</sup> Die potentiell einzigartige katalytische Aktivität dieses Gallophosphats steht in Verbindung mit dessen möglicher Acidität, die weiterhin umstritten ist. Die Röntgenstrukturanalyse von Cloverit legt das Vorhandensein einer großen Zahl von GaOH- und POH-Gruppen (192

\* Dr. J.-C. Lavalley, Dr. F. Thibault-Starzyk, A. Janin  
Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie  
CNRS-IMSRA  
6 Boulevard Maréchal Juin, F-14050 Caen cedex (Frankreich)  
Telefax: Int. +/231452822  
E-mail: Lavalley@ismra.unicaen.fr

\*\* Wir danken Dr. H. Kessler für Cloverit-Proben.