

engt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat 94/6) des Rückstandes ergab **1a** (1.65 g, 29%) als kleine prismenförmige Kristalle und **1b** (1.65 g, 29%) als Öl. **1a**: Schmp.: 76.5°C; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3480, 2950, 1600, 1500 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.40–7.15 (5H, m), 3.05–2.80 (2H, AB-Quartett, J = 18 Hz), 2.85 (1H, m), 2.10–1.00 (14H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (68.8 MHz, CDCl_3): δ = 138.0 (s), 130.7 (d), 128.1 (d), 126.3 (d), 77.1 (s), 60.2 (t), 59.9 (q), 45.5 (t), 43.7 (d), 28.4 (q), 26.5 (q), 24.4 (t), 23.0 (t), 18.2 (t); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$: C 78.01, H 9.00; gef.: C 77.96, H 9.02. **1b**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3500, 2950, 1500 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.40–7.20 (5H, m), 3.10–2.70 (2H, AB-Quartett, J = 18 Hz), 2.80 (1H, m), 2.30 (1H, s), 2.00–1.10 (13H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (68.8 MHz, CDCl_3): δ = 137.5 (s), 131.0 (d), 128.0 (d), 126.4 (d), 76.7 (s), 60.3 (d), 59.6 (s), 48.2 (t), 46.4 (d), 26.5 (q), 25.6 (t), 24.4 (q), 22.9 (t), 18.9 (t); MS (70 eV): m/z (%): 246 (3), 228 (20), 185 (10), 155 (36), 135 (28), 112 (29), 95 (100), 91 (52); ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$: 246.1620; gef.: 246.1621.

1,2,3,3a,4,9,10,10a-Octahydro-3a,10-dimethyl-4,10-epoxy-benz[*f*]azulen
2a: Eine Lösung von **1a** (0.30 g, 1.22 mmol) in Dichlormethan (50 ml) wurde bei -78°C mit SnCl_4 (0.29 ml, 2.44 mmol) versetzt und dann 105 min bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis (10 g) gegeben und die erhaltene wässrige Phase mit Dichlormethan (3×50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung (50 ml) gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein Öl, das säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat 94/6) gereinigt wurde und dabei **2a** (0.22 g, 80%) als weißen Feststoff lieferte. Schmp.: 37°C ; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3950, 1450, 1000 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.18–7.07 (2H, m), 7.02 (1H, t, J = 8 Hz), 6.92 (1H, d, J = 8 Hz), 4.46 (1H, s), 2.93 (1H, d, J = 17 Hz), 2.78 (1H, d, J = 17 Hz), 2.10 (1H, m), 1.65–0.90 (6H, m), 1.48 (3H, s), 1.38 (3H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (68.8 MHz, CDCl_3): δ = 138.5 (s), 134.2 (s), 127.9 (d), 127.0 (d), 126.1 (d), 125.0 (d), 86.6 (d), 83.0 (s), 63.8 (d), 59.7 (s), 36.9 (t), 35.5 (t), 30.8 (q), 29.0 (t), 29.0 (q), 27.9 (t); MS (70 eV): m/z (%): 228 (10) [M^+], 145 (100), 131 (27), 109 (55); ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$: 228.3370; gef.: 228.3365.

1,2,3,3a,4,9,10,10a-Octahydro-3a,10-dimethyl-4,10-epoxy-benz[*f*]azulen
2b: Eine Lösung von **1b** (0.30 g, 1.22 mmol) in Dichlormethan (50 ml) wurde bei -78°C mit SnCl_4 (0.29 ml, 2.44 mmol) versetzt und dann bei dieser Temperatur 75 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis (10 g) gegeben und dann wie für **2a** beschrieben aufgearbeitet und gereinigt. Man erhielt **2b** (0.19 g, 69%) als Öl; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3950, 1450, 1370, 1000 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.15–7.05 (2H, m), 7.00 (1H, t, J = 8 Hz), 6.88 (1H, d, J = 8 Hz), 4.47 (1H, s), 2.96 (1H, d, J = 17 Hz), 2.54 (1H, d, J = 17 Hz), 1.90–1.45 (7H, m), 1.32 (3H, s), 0.63 (3H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (68.8 MHz, CDCl_3): δ = 138.9 (s), 132.6 (s), 128.8 (d), 126.8 (d), 125.6 (d), 125.0 (d), 86.2 (d), 81.6 (s), 59.3 (s), 58.5 (d), 43.7 (t), 41.7 (t), 29.7 (t), 27.3 (t), 24.6 (q), 23.0 (q); ber. für: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$ 228.3370; gef.: 228.3377.

Eingegangen am 3. November 1997 [Z11112]

Stichwörter: Cyclisierungen • Dominoreaktionen • Ether • Umlagerungen • Zinn

- [1] a) P. T. Lansbury, A. K. Serelis, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1909; b) D. Wang; T. H. Chan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1273; c) C. H. Heathcock in *The Total Synthesis of Natural Products*, Vol. 2, (Hrsg.: J. ApSimon), Wiley, New York, **1973**, S. 197–558.
- [2] a) C. M. Marson, A. Khan, J. McGregor, T. J. Grinter, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7145; b) C. M. Marson, D. W. M. Benzie, A. D. Hobson, H. Adams, N. A. Bailey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1516.
- [3] K. M. König, A. D. Wright, O. Sticher, *Tetrahedron* **1991**, 47, 1399.
- [4] a) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 29; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 1; b) H. M. R. Hoffmann in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 7 (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, New York, **1995**, S. 4591; c) R. Noyori, Y. Hayakawa, *Org. React.* **1983**, 29, 163.
- [5] a) G. A. Molander, P. R. Eastwood, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 8382; b) G. A. Molander, S. Swallow, *ibid.* **1994**, 59, 7148.
- [6] J. K. Sutherland in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 341.

- [7] P. A. Bartlett, K. K. Jernstedt, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4829.
- [8] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-101002“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] B. Rickborn in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 733.
- [10] T. Hudlicky, T. Srnak, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3351.

Eine kationische, makrocyclische Phosphor(v)-Verbindung mit einer linearen $\text{P}^{\text{III}}\text{-P}^{\text{V}}\text{-P}^{\text{III}}$ -Kette und sechsfach koordiniertem Phosphor(v)**

Hongyan Luo, Robert McDonald und Ronald G. Cavell*

Viele Arten von Phosphor-Phosphor-Bindungen sind bekannt,^[1] es gibt aber nur wenige neutrale Verbindungen mit derartigen Bindungen unter Beteiligung von Phosphorzentren, die sowohl sechsfach koordiniert (σ^6) als auch fünfwertig sind (λ^5).^[2, 3] Kationische Spezies mit sechsfach koordinierten, fünfwertigen Phosphorzentren sind sogar noch seltener. Die meisten Verbindungen dieses Typs sind Porphyrinderivate.^[4–7] Bislang waren keine derartigen Verbindungen mit Phosphor-Phosphor-Bindungen bekannt,^[2, 3] und nur eine σ^6 -Phosphorverbindung, die kein Porphyrinderivat ist, wurde strukturell charakterisiert.^[8] Eine frühere Publikation über $[\text{PCl}_4(\text{bpy})]^+$ (bpy = 2,2'-Bipyridin) enthielt dagegen keine Strukturdetails.^[9]

Typischerweise bilden sich sechsfach koordinierte Phosphor(v)-Zentren durch starke Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zwischen dem sauren Phosphorzentrum und einer Base. Die Acidität des Phosphor(v)-Zentrums wird durch den Substituenten bestimmt, und im allgemeinen sind stark elektronegative Substituenten erforderlich. Viele derartige Verbindungen sind Chelate, die durch die Wechselwirkung zwischen einer basischen Gruppe eines kovalent gebundenen Substituenten und dem Phosphor(v)-Zentrum entstehen.^[2] Neueren Untersuchungen von Phosphor(v)-Verbindungen mit dianionischen *o,o'*-Thiodiphenolato-Liganden zufolge variieren die bindenden Wechselwirkungen zwischen dem zentralen Schwefelatom und dem Phosphor(v)-Zentrum stark.^[2, 10–12] So gibt es Verbindungen ohne zentrale P-S-Bindung, aber mit sehr großen P-S-Abständen in der Größenordnung von van-der-Waals-Kontakten, in denen die gebundenen dianionischen Substituenten große, offene (häufig achtgliedrige) Makrocyclen bilden. Auch wurden Verbindun-

[*] Prof. Dr. R. G. Cavell, Dr. H. Luo, Dr. R. McDonald
 Department of Chemistry, University of Alberta
 Edmonton, AB T6G 2G2 (Kanada)
 Fax: (+1) 403-492-8231
 E-mail: Ron.Cavell@ualberta.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council gefördert.

gen mit eindeutig kovalenten P-S-Bindungen erhalten, in denen vom Phosphorzentrum zwei fünfgliedrige Chelatringe ausgehen.^[2, 10–12] Mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten am Phosphorzentrum wird die Wechselwirkung zwischen dem Schwefel- und dem Phosphoratom stärker, wie an der kurzen P-S-Bindung von 2.3307(8) Å in Trichloro(*o,o'*-thio- κ S-diphenolato- κ^2 O)phosphor(v) [PCl₃{S(*o*-C₆H₄O)₂}] deutlich wird.^[13]

Im Prinzip sollte der starke Lewis-Base-Charakter von Phosphanen zu stabilen P^{III}-P^V-Addukten führen, ähnlich wie beim S^{II}-P^V-System. Neutrale P^{III}-P^V-Donor-Acceptor-Addukte wurden von Schultz et al. untersucht, aber nicht strukturell charakterisiert. Bisher wurden zwei neutrale Verbindungen beschrieben, die P^{III}-P^V-Bindungen zu sechsfach koordinierten P^V-Zentren aufweisen: 1-Diethylamino-5-chlor-5-(tetrachlorcatecholato-*O,O'*)-2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetraaza-10⁴,50⁶-diphosphabicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **1** von Bettermann et al.^[14] und Trifluoro(perfluorpinacolato)(trimethylphosphan)phosphor **2** von Gibson et al.^[15] In **1**^[16] gibt es eine kurze P^{III}-P^V-Bindung (2.165 Å) zwischen dem P^{III}- und dem sechsfach koordinierten P^V-Zentrum, an das außerdem zwei Sauerstoff-, zwei Stickstoff- und ein Chloratom gebunden sind. Die Verbindung **2**^[17] enthält einen Trimethylphosphanliganden, der an ein sechsfach koordiniertes P^V-Zentrum gebunden ist, von dem auch Bindungen zu zwei Sauerstoff- und drei Fluoratom ausgehen. Die P^{III}-P^V-Bindung in **2** ist ebenfalls kurz: Mit 2.234(5) Å ist sie nur 0.03 Å länger als die Summe der Kovalenzradien (2.20 Å).

Wir berichten hier über das P^V-Bischelat [P{P(*o*-C₆H₄O)₂Ph}₂]Cl **3** mit einem vollständig umschlossenen, sechsfach koordinierten, fünfwertigen, zentralen Phosphorzentrum, von dem zwei kurze P^{III}-P^V-Bindungen ausgehen. Das Kation von **3** ist auch ein Beispiel für eine ungewöhnliche lineare Kette aus drei Phosphorzentren mit unterschiedlichen Wertigkeiten. Triphosphorketten (und Polyphosphorketten) liegen auch in P^V-Verbindungen mit kleineren Koordinationszahlen^[18, 19] und in vielen Komplexionen vor, in denen λ^4 P^V-Substituenten an ein formal dreiwertiges Phosphorzentrum gebunden sind. Diese Beispiele basieren zumeist auf niedervalenten Phosphorzentren, die an $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphorzentren gebunden sind, und im allgemeinen sind die Phosphorketten wegen des Elektronenpaares am zentralen Phosphoratom nicht linear. Auch enthalten die Ketten keine sechsfach koordinierten Phosphorzentren.

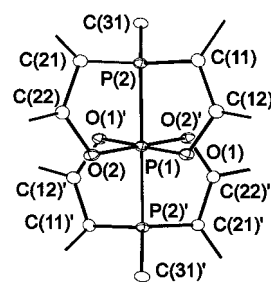
Die Verbindung **3** ist ein farbloser, luftstabiler und kristalliner Feststoff, der durch Umsetzung von Phenylbis[*o*-(trimethylsiloxy)phenyl]phosphan^[13, 20, 21] mit PCl₅ in Toluol erhalten wurde. Lösungen von **3** in Dimethylsulfoxid, wasserhaltigem Methanol oder CHCl₃ waren ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zufolge auch nach einer Woche unverändert. Dagegen hydrolysiert neutrales Trichloro(*o,o'*-thio- κ S-diphenolato- κ^2 O)phosphor(v) rasch.^[13]

Die vollständige chemische, spektroskopische und röntgenstrukturanalytische Charakterisierung von **3** stützt die postulierte Formulierung. Die Verschiebung der IR-Ban-

den relativ zu denen der freien Liganden (Bis(*o*-hydroxyphenyl)phenylphosphan-Hydrochlorid^[22] oder Phenylbis[*o*-(trimethylsiloxy)phenyl]phosphan) bestätigt das Vorliegen von dianionisch gebundenen Liganden, und die massenspektrometrischen Daten weisen auf einen kationischen Komplex hin. In Methanol liefert das Kation ein typisches AB₂-³¹P{¹H}-NMR-Spektrum. Die ¹J_{PP}-Kopplung zwischen dem zentralen P^V-Zentrum und den beiden P^{III}-Donoren war mit 512 Hz kleiner als die ¹J_{PP}-Kopplungskonstanten von **2** (710 Hz)^[15] und von Pentafluoro(trimethylphosphan)phosphor(v) (720 Hz).^[23] Aus dem ¹H-NMR-Spektrum wurde eine *trans*-Anordnung der P^{III}-Zentren abgeleitet: Die sieben für die aromatischen Protonen vorhandenen Signalgruppen (δ = 5.0–8.5) weisen darauf hin, daß das Kation symmetrisch ist und damit die vier gebundenen Phenoxyringe äquivalent sind. (Die Signale wurden nach NMR-Experimenten mit selektiver Breitband-³¹P-Entkopplung zugeordnet.)

Der Röntgenstrukturanalyse^[24] zufolge enthält der zentrale Teil des Kations das P^V-Zentrum in einer hochsymmetrischen, nahezu perfekt oktaedrischen Umgebung, und die beiden dianionischen Bis(*o*-oxidophenyl)phenylphosphan-Liganden sind facial gebunden (Abb. 1). Die vier Phenolatsauerstoff-

Abb. 1. ORTEP-Darstellung des zentralen Teils des Kations von **3** (die Schwingungsellipsoide sind für 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P(1)-P(2) 2.2023(10), P(1)-O(1) 1.727(2), P(1)-O(2) 1.726(3), P(2)-C(11) 1.769(4), P(2)-C(21) 1.770(4), P(2)-C(31) 1.781(4), O(1)-C(12) 1.364(4), O(2)-C(22) 1.358(5); P(2)-P(1)-O(1) 89.39(9), P(2)-P(1)-O(2) 89.64(9), P(2)-P(1)-O(2') 90.36(9), O(1)-P(1)-O(2) 89.86(13), O(1)-P(1)-O(2') 90.14(13), P(1)-P(2)-C(11) 95.50(13), P(1)-P(2)-C(21) 95.98(13), P(1)-P(2)-C(31) 120.49(13).



atome spannen die äquatoriale Ebene des Oktaeders auf. Die P-O-Bindungen sind im Rahmen der experimentellen Genauigkeit gleich lang und mit 1.726 Å etwas länger als die in einer ähnlichen Verbindung.^[13] Die C₂-Symmetrie des Kations bestätigt die aus den NMR-Spektren abgeleitete *trans*-Anordnung der P^{III}-Zentren, d. h., beide Liganden nehmen *fac*-Orientierungen ein. Diese Ligandkonfiguration unterscheidet sich wesentlich von der *cis*-Anordnung, die der Ligand in Gegenwart von Übergangsmetallzentren einnimmt (*mer*-Orientierung).^[22, 25–29] Die Bindungswinkel von 90° innerhalb des Chelats sind größer als die, die üblicherweise bei ähnlichen an Übergangsmetallzentren gebundenen P-O- und P-S-Chelatringen vorliegen (76–84°).^[22, 25, 27–29] Die beiden axialen P^{III}-P^V-Bindungen (2.2023(10) Å) stehen senkrecht auf der durch die Sauerstoffatome gebildeten äquatorialen Ebene des Oktaeders. Sie sind signifikant kürzer als die P^{III}-P^V-Donor-Acceptor-Bindung in **2** (2.234(5) Å)^[17] und geringfügig länger als die P^{III}-P^V-Bindung in **1** (2.165 Å).^[16] Da die Gesamtelektronegativität aller Atome am P^V-Zentrum von **3** kleiner ist als die aller Atome am P^V-Zentrum von **1**, überrascht es nicht, daß die Bindungen in **3** etwas länger sind.

Allerdings wäre für **2** bei einer größeren Gesamtelektronegativität der Substituenten am P^V-Zentrum eine noch kürzere Bindung zu erwarten, wenn die Elektronegativität der Substituenten der Faktor ist, der die Bindungslänge bestimmt. Diese P^{III}-P^V-Bindung ist aber die längste in den drei hier aufgeführten Verbindungen. Unabhängig von diesen kleinen Variationen in den Bindungslängen, weisen die kurzen P^{III}-P^V-Bindungen sowie die Reaktionsträgheit des P^V-Zentrums von **3** darauf hin, daß die P^{III}-P^V-Donor-Acceptor-Bindungen stark sind und daß das P^V-Zentrum abgeschirmt ist. Wir nehmen daher an, daß die gebundenen *o*-Oxidophenylgruppen eine spannungsfreie Bis-chelat-Umgebung am P^V-Zentrum bilden und die P^{III}-P^V-Bindungen so zusätzlich stabilisieren.

Eingegangen am 1. Oktober 1997 [Z10992]

Stichwörter: Chelate • Kationen • Phosphor

- [1] L. Lamandé, K. Dillon, R. Wolf, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, 103, 1–24.
- [2] C. Y. Wong, D. K. Kennepohl, R. G. Cavell, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1917–1951.
- [3] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 927–950.
- [4] J. L. Guo, F. Sun, Y. Li, N. Azuma, *Polyhedron* **1995**, 14, 1471–1476.
- [5] Y.-H. Lin, C.-C. Lin, J.-H. Chen, W.-F. Zeng, S.-S. Wang, *Polyhedron* **1994**, 13, 2887–2891.
- [6] S. Mangani, E. F. Meyer, D. L. Cullen, M. Tsutsui, C. J. Carrano, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 400–404.
- [7] Y. Yamamoto, R. Nadano, M. Itagaki, K. Akiba, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8287–8288.
- [8] W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, T. von Criegern, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33, 583–587.
- [9] K. B. Dillon, R. N. Reeve, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1410–1416.
- [10] R. R. Holmes, T. K. Prakasha, R. O. Day, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4360–4367.
- [11] T. K. Prakasha, R. O. Day, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2690–2695.
- [12] T. K. Prakasha, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1913–1920.
- [13] C. Y. Wong, R. McDonald, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 325–342.
- [14] G. Bettermann, H. Buhl, R. Schmutzler, D. Schomburg, U. Wermuth, *Phosphorus Sulphur Relat. Elem.* **1983**, 18, 77–80.
- [15] J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaller, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 918–924.
- [16] D. Schomburg, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1984**, 40, C265.
- [17] W. S. Sheldrick, J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaller, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33, 1102–1105.
- [18] H. W. Roesky, U. Scholz, A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1681–1684.
- [19] H. H. Karsch, E. Witt, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 151–169.
- [20] **3**: Bis(*o*-hydroxyphenyl)phenylphosphan^[13, 20, 21] wurde wie beschrieben hergestellt^[21, 22] und nach Lit.^[13] silyliert. PCl₅ (1 mol) wurde mit Phenylbis[*o*-(trimethylsiloxy)phenyl]phosphan^[13, 20, 21] (2 mol) in Toluol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der erhaltene Feststoff **3** 4 d im Vakuum getrocknet. 51.6 % Ausbeute (bezogen auf PCl₅), farbloses Pulver, löslich in MeOH, EtOH, Me₂SO, CHCl₃ und CH₂Cl₂, unlöslich in Et₂O. Elementaranalyse (%): ber. (gef.) für [P{P(*o*-C₆H₄O)₂Ph₂}Cl·(CHCl₃)_{0.15}(C_{36.15}H_{26.15}Cl_{1.45}O₄P₃): C 64.91 (64.70), H 3.94 (3.81), Cl 7.69 (7.45); FAB-MS: *m/z*: 615 ([P{P(*o*-C₆H₄O)₂Ph₂}]⁺, 323 ([P{P(*o*-C₆H₄O)₂Ph₂}]⁺); ¹H{³¹P,bb}-NMR (CD₃OD): δ = 8.16 (d, ³J_{HH} = 8.4, 4H, Ph-*p*-H), 7.98 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, Ph-*p*-H), 7.93 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 4H, (*o*-C₆H₄O)₂P-*m*-H), 7.88 (t, ³J_{HH} = 7.7, 4H, Ph-*m*-H), 7.60 (td, ³J_{HH} = 7.9, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 4H, (*o*-C₆H₄O)₂P-*m'*-H), 7.22 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 4H, Ph-*p*-H), 6.79 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 4H, (*o*-C₆H₄O)₂P-*o'*-H); ³¹P{¹H}-NMR (CD₃OD): AB₂-Spin-system mit *J*/Δν ≈ 0.05, δ = –34.83 (P^{III}), –107.8 (P^V), *J*_{PP} = 512 Hz.
- [21] T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2966–2968.

- [22] H. Luo, I. Setyawati, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2287–2299.
- [23] C. W. Schultz, R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1898–1903.
- [24] Umkristallisieren aus CHCl₃/Et₂O lieferte farblose Kristalle von *trans*-[P^{III},P^{III}]-[P{P(*o*-C₆H₄O)₂Ph₂}]₂Cl·4CHCl₃ (C₄₀H₃₀Cl₁₃O₄P₃): triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$, *a* = 9.7705(15), *b* = 9.826(2), *c* = 13.336(3) Å, α = 103.94(2), β = 90.253(15), γ = 101.020(14)°, *Z* = 1. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren verfeinert: *R*₁ = 0.0578 und 0.0988 (*wR*₂ = 0.1406 und 0.1625) für 4472 Reflexe mit *F*_o² ≥ 3σ(*F*_o²) bzw. für alle Daten. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101030“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [25] S. C. Haefner, K. R. Dunbar, C. Bender, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9540–9553.
- [26] K. R. Dunbar, S. C. Haefner, L. E. Pence, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5504–5506.
- [27] K. R. Dunbar, J.-S. Sun, A. Quillevéré, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3598–3601.
- [28] J. R. Dilworth, A. J. Hutson, J. S. Lewis, J. R. Miller, Y. Zheng, Q. Chen, J. Zubietta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1093–1104.
- [29] C. Bolzati, F. Tisato, F. Refosco, G. Bandoli, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 247, 125–127.

Aminadditive erweitern die Anwendungsbreite der asymmetrischen Hydrosilylierung von Iminen**

Xavier Verdaguer, Udo E. W. Lange und Stephen L. Buchwald*

Professor Satoru Masamune gewidmet

Der Bedarf an enantiomerenreinen sekundären Aminen hat umfangreiche Forschungsarbeiten^[1] zur Entwicklung katalytischer Prozesse für die asymmetrische Hydrierung^[2] und Hydrosilylierung^[3] von Iminen ausgelöst. Vor einiger Zeit haben wir über die hochenantioselektive titankatalysierte Hydrosilylierung von Iminen berichtet.^[4] Bei dieser Methode wird aus (*S,S*)-Ethylen-1,2-bis(η⁵-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)titandifluorid **1**^[5] und Phenylsilan^[4, 6] ein sehr aktives Katalysatorsystem für die Hydrosilylierung von *N*-Methylimin und cyclischen Iminen hergestellt [Gl. (1)]. Das *N*-

[*] Prof. Dr. S. L. Buchwald, Dr. X. Verdaguer, Dr. U. E. W. Lange
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Fax: (+1) 617-253-3297
E-mail: sbuchwal@mit.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health und der Dow Chemical Company unterstützt. Wir danken Boulder Scientific für größere Mengen des chiralen Metallocens. X. V. dankt dem Spanischen Ministerium für Erziehung und Wissenschaft und U. E. W. L. der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoktorandenstipendium. Wir danken Matthew T. Reding und Malisa V. Troutman für die Synthese von **1**, Dr. N. Radu und Prof. G. C. Fu für hilfreiche Kommentare sowie Marcus Hansen für seine Unterstützung bei den Experimenten und Diskussionen.