

- überschusses wird also nicht durch das Vorliegen von Amid-Rotamen verfälscht.
- [8] A. Thompson, E. G. Corley, M. F. Huntington, E. J. J. Grabowski, J. F. Remenar, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2028–2038.
- [9] a) J. Mulzer, P. De Lasalle, A. Chucholowski, U. Blaschek, G. Brüntrup, I. Jibril, G. Huttner, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2211–2218; b) E. Juaristi, A. K. Beck, J. Hansen, T. Matt, T. Mukhopadhyay, M. Simson, D. Seebach, *Synthesis* **1993**, 1271–1289.
- [10] Die nachfolgende Optimierung der Reaktionsbedingungen ergab, daß die höchste Enantiomerenreinheit bei einer Nitrilkonzentration von 0.05 M erzielt wird (Schema 1).
- [11] M. Schlosser, D. Limat, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12342–12343.
- [12] Gelegentlich wird der Ausdruck „Deracemisierung“ in Verbindung mit der kinetisch kontrollierten Protonierung eines achiralen Enolats verwendet. Wir bezeichnen damit die thermodynamisch kontrollierte Umwandlung einer racemischen in eine enantiomerenangereicherte Mischung.
- [13] M. A. Nichols, A. T. McPhail, E. M. Arnett, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6222–6233.
- [14] D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2376–2410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2282–2316.
- [15] W. H. Pirkle, D. S. Reno, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7189–7190.
- [16] R. W. Hoffmann, W. Klute, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 694–700.
- [17] Bei vollständigem Umsatz wird ein geringerer Enantiomerenüberschuß (84 % ee) erzielt, was das wirkliche Verhältnis (92:8) der Diastereomeren Spartein-Komplexe widerspiegelt: S. Thayumanavan, A. Basu, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8209–8216.

## Hydrierung von weißem Phosphor zu Phosphan mit Rhodium- und Iridiumtrihydriden\*\*

Maurizio Peruzzini,\* José Antonio Ramirez und Francesco Vizza\*

*In memoriam Ya. A. Dorfman*

Umsetzungen von weißem Phosphor mit Übergangsmetallfragmenten führen zu Komplexen, die eine große Vielfalt von  $P_x$ -Liganden ( $1 \leq x \leq 12$ ) enthalten. Solche Komplexe wurden in den letzten 20 Jahren eingehend untersucht.<sup>[1]</sup> Außerdem gibt es Beispiele für die Funktionalisierung von  $P_4$  und dessen Fragmentierung mit Übergangsmetallen.<sup>[2]</sup> Die thermische Umsetzung von weißem Phosphor und  $[Cp_2MoH_2]$  in Toluol<sup>[3]</sup> ist bisher das einzige Beispiel für Reaktionen von weißem Phosphor mit Übergangsmetallhydriden. Da bei diesen Re-

[\*] Dr. M. Peruzzini, Dr. F. Vizza

Istituto per lo Studio della Stereochemica ed Energetica dei Composti di Coordinazione, ISSECC, CNR  
Via Jacopo Nardi, I-50132 Florenz (Italien)  
Fax: (+390) 55-247836  
E-mail: peruz@cacao.issecc.fi.cnr.it  
vizza@cacao.issecc.fi.cnr.it

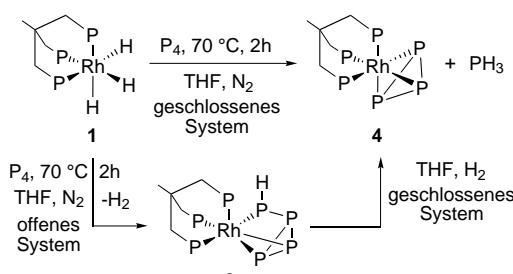
Dr. J. A. Ramirez  
Departament de Química Inorgànica  
Facultad de Químicas, Dr. Moliner, 50  
Universitat de València, E-46100 Burjassot (Spanien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Kommission (INCO-Copernicus-Projekt ERB IC15 CT960746) gefördert. Wir danken Dr. Pierluigi Barbaro (ISSECC-CNR) für die Durchführung der  $^1H$ - $^{31}P$ -2D-HMQC-NMR-Experimente mit **3**, sowie Dr. Claudio Bianchini und Dr. Carlo Mealli (ISSECC-CNR) für hilfreiche Anregungen.

aktionen ungewöhnliche Phosphorwasserstoff-Verbindungen entstehen können,<sup>[4]</sup> entschieden wir uns zur Untersuchung der Reaktivität von weißem Phosphor in Gegenwart der Übergangsmetallhydride  $[(\text{triphos})\text{MH}_3]$  ( $\text{M} = \text{Rh}$  (**1**),<sup>[5a]</sup> Ir (**2**);<sup>[5b]</sup> triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphanyl)methyl)ethan).

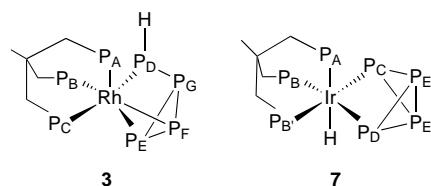
Im Einklang mit der bekannten Fähigkeit von **1** und **2**, einige organische Substrate zu hydrieren,<sup>[6]</sup> konnten wir zeigen, daß diese Verbindungen ein P-Atom in  $P_4$  stöchiometrisch zu Phosphan  $\text{PH}_3$  hydrieren. Wir schlagen hier einen Mechanismus vor, der über die Bildung der Zwischenstufen  $[(\text{triphos})\text{MH}(\eta^1:\eta^1-\text{P}_4)]$  und  $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^1:\eta^2-\text{HP}_4)]$  verläuft.

Weißer Phosphor reagiert in Tetrahydrofuran (THF) bei ca. 70 °C unter Stickstoff mit dem Rhodiumtrihydrid  $[(\text{triphos})\text{RhH}_3]$  **1** unter Bildung einer orangefarbenen Lösung. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurden gelbe Mikrokristalle des neuen Komplexes  $[(\text{triphos})\text{Rh}(\eta^1:\eta^2-\text{HP}_4)]$  **3** erhalten (Schema 1). Wurde das gleiche Experiment in einem geschlossenen System in Gegenwart von Wasserstoff ( $p(\text{H}_2) \geq 1$  atm) durchgeführt, wurde der bekannte *cyclo*-Triphosphorkomplex  $[(\text{triphos})\text{Rh}(\eta^3-\text{P}_3)]$ <sup>[7]</sup> **4** in hoher Ausbeute erhalten.



Schema 1. Umsetzung von weißem Phosphor mit  $[(\text{triphos})\text{RhH}_3]$ .

Durch Mehrkern- und mehrdimensionale NMR-Spektroskopie wurde eindeutig gezeigt, daß **3** das Wasserstofftetraphosphid-Ion  $\text{HP}_4^-$  in neuartiger Weise als einen  $\eta^3$ -Sechs-elektronenligand enthält. Die entscheidenden Hinweise liefern das  $^{31}\text{P}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit seinem temperaturunabhängigen, achtkernigen ABCDEFGX-Spinsystem und das  $^{31}\text{P}^31\text{P}$ -2D-COSY-NMR-Spektrum, das die Analyse des Netzwerks der verschiedenen P-P-Verknüpfungen ermöglichte. Das Vorliegen einer Monohydrophosphidogruppe konnte sicher durch die Kombination von  $^{31}\text{P}$ -DEPT- (DEPT-90 und DEPT-135) und heteronuklearen  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -HMQC-NMR-Experimenten gestützt werden. Insbesondere das 2D-NMR-Experiment deutet auf eine starke Korrelation über eine Bindung zwischen dem  $\text{P}_D$ -Signal ( $\delta = -280.22$ ) und dem Dublett von Multipletts bei  $\delta = 0.01$  im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Die  $^1J(\text{H}, \text{P})$ -Kopplungskonstante von etwa 120 Hz korreliert gut mit den von Baudler und Mitarbeitern angegebenen Werten für die extrem reaktiven Alkalimetallsalze des  $\text{HP}_4^-$ -Ions.<sup>[8]</sup>



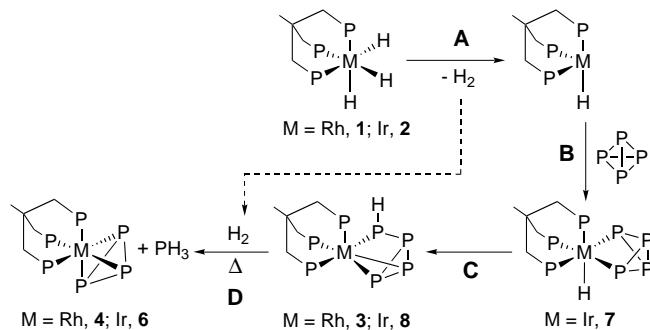
Bei der Verfolgung der Reaktion zwischen **1** und  $P_4$  mit  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie (im geschlossenen NMR-Röhrchen,  $N_2$ (oder  $H_2$ ) Atmosphäre,  $[D_8]THF$ , 2 h, 70 °C) wurde festgestellt, daß ungeachtet des verwendeten Gases eines der vier Phosphoratome des  $P_4$ -Moleküls vollständig zu  $PH_3$  hydriert wird (Singulett bei  $\delta = -244.77$ , das zu einem Quartett mit  $J(H,P) = 186.9$  Hz im protonengekoppelten  $^{31}P$ -NMR-Spektrum wird). Die verbleibenden Phosphoratome werden dann effizient durch die (triphos)Rh-Einheit unter Bildung des stabilen  $\eta^3$ -cyclo-Triphosphor-Komplexes **4** abgefangen.

Informationen über den Mechanismus der Hydrierung von  $P_4$  wurden durch In-situ-NMR-Experimente bei tiefer Temperatur erhalten. Demzufolge findet eine selektive Umwandlung von **1** zu **3** statt, wenn **1** in  $[D_8]THF$  mit  $P_4$  bei ca. 40 °C (Rh: $P_4$  = 1:2) unter Stickstoff umgesetzt wird. Während der Reaktion erscheint im Protonenspektrum bei  $\delta = 4.75$  zunächst ein Signal, das  $H_2$  zugeordnet werden kann. Es verschwindet im weiteren Verlauf der Umsetzung langsam wieder. Beim Erhitzen auf 70 °C geht eine schnelle Abnahme des Wasserstoffsignals mit der Bildung von  $PH_3$  und **4** einher. Ein separates NMR-Experiment, das mit  $[D_3]1$  unter Stickstoff durchgeführt wurde, zeigt, daß sämtliche Deuteriumatome in das Phosphan eingebaut werden und bestätigt, daß alle drei Hydridliganden vom Rh- auf ein P-Atom übertragen werden.

Wegen der hohen Stabilität des  $[Rh(\eta^3-P_3)]$ -Komplexes kann die Hydrierung von  $P_4$  zu  $PH_3$  nicht katalytisch geführt werden. Selbst, wenn **1** und  $P_4$  (Rh: $P_4$  = 1:10) in  $[D_8]THF$  in einem 10-mm-Saphir-NMR-Röhrchen bei 30 atm  $H_2$  und 90 °C (HPNMR-Experiment) umgesetzt werden, wird nur eine stöchiometrische Menge an Phosphan gebildet.

Ein tieferer Einblick in die Hydrierung von  $P_4$  wurde erhalten, indem die Phosphorylierung in Gegenwart der kinetisch inerteren Iridiumkomplexe  $[(triphos)IrH_3]$  **2** und  $[(triphos)IrH_2(C_2H_5)]^{[9]}$  **5** durchgeführt wurde. Obgleich mit **2** die Übertragung der drei Wasserstoffzentren ebenso effektiv unter Bildung von  $PH_3$  und  $[(triphos)Ir(\eta^3-P_3)]^{[7]}$  **6** verläuft, findet die Reaktion im geschlossenen NMR-Röhrchen nicht unterhalb von 120 °C statt. Bei dieser Temperatur ist die Bildung von Phosphan und **6** sehr wahrscheinlich so schnell, daß keine Zwischenstufen beobachtet werden können. Der Ersatz von **2** durch den Dihydridoethyl-Komplex **5**, der Ethan und nicht  $H_2$  reduktiv eliminiert,<sup>[9]</sup> führte zu blaßgelben, luftempfindlichen Mikrokristallen des Bicyclotetraphosphan( $P_4^{2-}$ )-Komplexes  $[(triphos)IrH(\eta^1:\eta^1-P_4)]$  **7**. Dieser wird durch oxidative Addition von  $P_4$  gebildet, die sehr wahrscheinlich der erste Schritt des gesamten Prozesses ist.<sup>[10]</sup> Beim Auflösen von **7** in  $[D_8]THF$  unter Stickstoff, bildet sich in einer bei Raumtemperatur sehr langsamen Reaktion  $[(triphos)Ir(\eta^1:\eta^2-HP_4)]$  **8**.<sup>[11]</sup> Die Sättigung einer Lösung von **8** mit  $H_2$  und Erhitzen auf ca. 70 °C führt dann zur Bildung von  $PH_3$  und dem *cyclo*- $P_3$ -Komplex **6**.<sup>[12]</sup>

Die vorliegenden Untersuchungen belegen die direkte Hydrierung von weißem Phosphor zu  $PH_3$  und *cyclo*- $P_3$  mit Rhodium- und Iridiumtrihydriden. Ein plausibler Mechanismus wird in Schema 2 gezeigt. Die Highlights dieses Prozesses sind: A) die Bildung der Zwischenstufe  $[(triphos)MH]$  durch thermische reduktive Eliminierung von  $H_2$  aus  $[(triphos)MH_3]$ ; B) die oxidative Addition von  $P_4$  unter Bildung des



Schema 2. Mechanismus für die stöchiometrische Hydrierung von  $P_4$  mit  $[(triphos)MH_3]$ -Komplexen.

Hydrido-( $\eta^1:\eta^1-P_4$ )-Komplexe  $[(triphos)MH(\eta^1:\eta^1-P_4)]$ ; C) die intramolekulare Wanderung des Hydridliganden vom Metall zum Phosphor unter Bildung des Wasserstofftetraphosphid-Komplexes  $[(triphos)M(\eta^1:\eta^2-HP_4)]$ ; D) die Addition von  $H_2$  an den  $HP_4$ -Liganden unter gleichzeitiger P-P-Bindungsspaltung.<sup>[13]</sup> Obgleich wir noch nicht genau wissen, wie das Wasserstoffmolekül im letzten Reaktionsschritt auf die PH-Gruppe übertragen wird, nehmen wir aufgrund der Ergebnisse derzeit durchgeföhrter Untersuchungen einen Mechanismus an, bei dem der  $\eta^2$ - $H_2$ -Ligand unter Metallbeteiligung heterolytisch gespalten wird und anschließend schrittweise  $H^+$  und  $H^-$  an den  $HP_4$ -Liganden addiert wird.<sup>[14]</sup>

### Experimentelles

**3:** Eine Lösung von **1** (0.73 g, 1.00 mmol) und weißem Phosphor (0.25 g, 2.02 mmol) wurde in THF (50 mL) unter Stickstoff für 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden, wurde der Rückstand mit Ethanol ( $2 \times 5$  mL) und Pentan ( $2 \times 5$  mL) gewaschen. Das gelbe, mikrokristalline Material wurde unter Stickstoff abfiltriert, mit Pentan gewaschen ( $2 \times 5$  mL) und im Stickstoffstrom getrocknet (Ausbeute: 0.62 g, 73%). Elementaranalyse: gef.: C 57.56, H 4.70, P 25.28; ber. für  $C_{41}H_{40}P_7Rh$ : C 57.77, H 4.73, P 25.43; IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2213(w, PH)$  cm<sup>-1</sup>;  $^1H$ -NMR (500.13 MHz,  $[D_8]THF$ , 20 °C, TMS):  $\delta = 0.01$  (ddbrm,  $J(H,P) = 119.9$ ,  $J(H,P) = 28.3$  Hz, 1H; PH);  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81.01 MHz,  $[D_8]THF$ , 20 °C, 85proz.  $H_3PO_4$ ); ABCDEFGX-Spinsystem ( $X = ^{103}Rh$ ):  $\delta = 15.96$  (m,  $J(P_A, P_B) = 12.5$ ,  $J(P_A, P_C) = 31.6$ ,  $J(P_A, P_D) = 19.1$ ,  $J(P_A, P_E) = 28.3$ ,  $J(P_A, P_F) = 3.1$ ,  $J(P_A, P_G) = 7.1$ ,  $J(P_A, Rh) = 121.1$  Hz, 1P,  $P_A$ ), 2.81 (m,  $J(P_B, P_C) = 40.0$ ,  $J(P_B, P_D) = 42.2$ ,  $J(P_B, P_E) = 5.4$ ,  $J(P_B, P_F) = 5.4$ ,  $J(P_B, P_G) = 7.1$ ,  $J(P_B, Rh) = 112.5$  Hz, 1P,  $P_B$ ), -3.33 (m,  $J(P_G, P_C) = 7.1$ ,  $J(P_G, P_D) = 119.5$ ,  $J(P_G, P_E) = 144.5$ ,  $J(P_G, P_F) = 155.0$ ,  $J(P_G, Rh) = 7.0$  Hz, 1P,  $P_G$ ), -10.78 (m,  $J(P_C, P_D) = 50.2$ ,  $J(P_C, P_E) \approx 0$ ,  $J(P_C, P_F) \approx 0$ ,  $J(P_C, Rh) = 78.8$  Hz, 1P,  $P_C$ ), -180.12 (m,  $J(P_E, P_D) = 24.4$ ,  $J(P_E, P_F) = 321.9$ ,  $J(P_E, Rh) = 20.0$  Hz, 1P,  $P_E$ ), -184.98 (m,  $J(P_F, P_D) = 24.4$ ,  $J(P_F, Rh) = 20.0$  Hz, 1P,  $P_F$ ), -280.22 (m,  $J(P_D, Rh) = 6.4$  Hz, 1P,  $P_D$ ).

**7:** Eine Lösung von **5** (0.70 g, 0.82 mmol) und weißem Phosphor (0.20 g, 1.61 mmol) in THF (oder Benzol) (50 mL) wurde unter Stickstoff 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung wie oben wurde **7** als blaßgelbe, mikrokristalline Verbindung erhalten (Ausbeute: 0.73 g, 77%). Elementaranalyse: gef.: C 52.24, H 4.31, P 22.80; ber. für  $C_{41}H_{40}P_7Ir$ : C 52.29, H 4.28, P 23.02; IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2061$  (m, IrH) cm<sup>-1</sup>;  $^1H$ -NMR (200.13 MHz,  $[D_6]Benzol$ , 20 °C, TMS):  $\delta = -7.09$  (dq,  $J(H, P_{trans}) = 141.3$ ,  $J(H, P_{cis}) = 8.7$  Hz, 1H; IrH);  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81.01 MHz,  $[D_8]THF$ , 20 °C, 85proz.  $H_3PO_4$ ); ABC'DEE'-Spinsystem:  $\delta = -31.65$  (m,  $J(P_B, P_A) = J(P_B, P_A) = 16.9$ ,  $J(P_B, P_E) = -14.3$ ,  $J(P_B, P_E) = J(P_B, P_E) = 18.3$  Hz, 2P,  $P_B$  und  $P_E$ ), -28.40 (m,  $J(P_A, P_C) = J(P_A, P_D) = -5.9$  Hz, 1P,  $P_A$ ), -251.28 (m,  $J(P_C, P_D) = 160.8$ ,  $J(P_C, P_E) = J(P_C, P_E) = 133.0$  Hz, 1P,  $P_C$ ), -255.02 (m,  $J(P_D, P_E) = J(P_D, P_E) = 141.3$  Hz, 1P,  $P_D$ ), -272.7 (m,  $J(P_E, P_E) = 72.7$  Hz, 2P,  $P_E$  und  $P_E$ ).

Eingegangen am 19. Februar 1998 [Z11493]

**Stichwörter:** Iridium · Phosphane · Phosphor · P-Liganden · Rhodium

- [1] Übersichtsartikel: a) M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Polyhedron* **1987**, *6*, 351–382; b) O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* **1987**, *6*, 1–22; c) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122; d) M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *29*, 41–55; e) O. J. Scherer in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, Kap. 3.
- [2] a) O. J. Scherer, J. Braun, P. Walter, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 861–863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 850–852; b) C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2181–2183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2042–2044; c) M. J. A. Johnson, A. L. Odom, C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **1997**, 1523–1524; d) J. E. Davies, M. C. Klunduck, M. J. Mays, P. R. Raithby, G. P. Shields, P. K. Tompkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 715–719; e) J. E. Davies, M. J. Mays, E. J. Pook, P. R. Raithby, P. K. Tompkin, *Chem. Commun.* **1997**, 1997–1999; f) O. J. Scherer, C. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1360–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1303–1305.
- [3] a) J. C. Green, M. L. H. Green, G. E. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 212–213. b) E. Cannillo, A. Coda, K. Prout, J.-C. Daran, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 2608–2610.
- [4] Ausgewählte Übersichten über Phosphorwasserstoff-Verbindungen: a) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520–540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 492–512; b) M. Baudler, *Z. Chem.* **1984**, *24*, 352–366; c) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 429–451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 419–441. Kürzlich wurde ein  $\mu\text{-PH}_2$ -Komplex beschrieben, der durch schrittweise Zugabe von NaOH und  $\text{HBF}_4$  zu einem  $\mu,\eta^2\text{-P}_2$ -Dimolybdänkomplex erhalten wurde: J. E. Davies, M. S. Mays, P. R. Raithby, G. P. Shields, P. K. Tompkin, *Chem. Commun.* **1997**, 361–362.
- [5] a) J. Ott, L. M. Venanzi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 89–100; b) P. Janser, L. M. Venanzi, F. J. Bachechi, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 229–242.
- [6] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, A. Albinati, *Organometallics* **1990**, *9*, 2283–2291.
- [7] a) C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, L54–L55; b) M. Di Vaira, P. Stoppioni, L. Sacconi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 183–195.
- [8] M. Baudler, C. Adamek, S. Opiela, H. Budzkiewicz, D. Ouzounis, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1110–1112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1059–1061.
- [9] P. Barbaro, C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, *Organometallics* **1991**, *10*, 2227–2238.
- [10] Komplexe mit Bicyclotetraphosphoranliganden: Zr, Hf: a) O. J. Scherer, M. Swarowsky, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 738–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 694–695; Co: b) O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1989**, *8*, 841–842; c) M. Scheer, U. Becker, J. C. Huffman, M. C. Chisholm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, C1–C3; Rh: d) A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 403–416; e) M. Scheer, C. Troitzsch, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1395–1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1377–1379; f) M. Scheer, C. Troitzsch, L. Hilfert, M. Dargatz, E. Kleinpeter, P. G. Jones, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 251–257; Ir: g) M. Scheer, U. Becker, E. Matern, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 721–724; Pt: h) M. Scheer, M. Dargatz, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 327–333.
- [11] Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Analyse einer Lösung von **7** nach 12 d bei Raumtemperatur in einem unter Stickstoff verschlossenen NMR-Röhrchen ergab folgende Zusammensetzung: **7**, 35%; **8**, 28%, **6**, 12%, unbekannte Iridiumverbindungen 25%. Die Komplexe **8** und **3** haben ähnliche NMR-spektroskopische Eigenschaften.  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25 °C, 202.42 MHz): ABCDEFG-Spinsystem,  $\delta_A = -19.60$ ,  $\delta_B = -30.73$ ,  $\delta_C = -45.63$ ,  $\delta_D = -268.33$  (wird im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -Spektrum zu einem Dublett von Multiplets:  $^1J(\text{HP}) \approx 118$  Hz),  $\delta_E = -217.65$ ,  $\delta_F = -221.72$ ,  $\delta_G = 28.87$ .
- [12] Bei der Hydrierung von **7** ist bemerkenswert, daß die reduktive Eliminierung von  $\text{P}_4$  und die Bildung des Trihydrids **2** in Konkurrenz

zur Hydrierung von  $\text{P}_4$  stehen. Dieser Befund bestätigt die Hypothese, daß die H-Wanderung vom Metall zu einem P-Atom von  $\text{P}_4$  für die abschließende  $\text{H}_2$ -Übertragung unter Bildung von  $\text{PH}_3$  und *cyclo-P<sub>3</sub>* notwendig ist.

- [13] Die homolytische Spaltung von P-P-Bindungen in  $\text{P}_4$  wurde kürzlich bei der photochemischen Umsetzung von  $\text{P}_4$  mit  $[\text{Cp}''(\text{CO})_2\text{Fe}]$  ( $\text{Cp}'' = 1,3\text{-tBu}_2\text{C}_5\text{H}_3$ ) diskutiert: O. J. Scherer, G. Schwarz, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 951.
- [14] Der molekulare Wasserstoffkomplex [(triphos)Ir( $\eta^2\text{-H}_2$ )(H)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>, der für diese Hypothese relevant ist, wurde kürzlich beschrieben: C. Bianchini, S. Moneti, M. Peruzzini, F. Vizza, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5818–5825.

## Synthese eines Ansa-Zirconocens über eine neue $S_4$ -symmetrische Spirobis(silastannaindacen)-Verbindung\*\*

Mario Hüttenhofer, Frank Schaper und Hans H. Brintzinger\*

Die Nutzung chiraler Ansa-Zirconocene als Katalysatoren zahlreicher Reaktionen<sup>[1, 2]</sup> erfordert diastereoselektive Synthesewege für diese Komplexe.<sup>[3]</sup> Ein solcher verläuft z. B. über die diastereoselektive Reaktion von  $\text{ZrCl}_4$  mit einer silyerverbrückten Bis(cyclopentadienylstannyl)-Ligandeneinheit<sup>[4, 5]</sup> oder mit einem substituierten 8-Sila-4-stannatetrahydroindacen, d.h. mit einem cyclischen Stannylen-Liganden-Derivat.<sup>[6]</sup> Ein schwerwiegender Nachteil dieser Organozinn-vermittelten Zirconocenssynthesen ist die zunächst erforderliche Trennung der *rac*- und *meso*-Formen der Stannyl- oder Stannylenzwischenprodukte, deren Bildung im allgemeinen kaum diastereoselektiv erfolgt.<sup>[4–6]</sup> Um die stereoselektive Übertragung Sn-gebundener Cyclopentadienylreste auf  $\text{ZrCl}_4$ <sup>[4–7]</sup> für eine praktisch brauchbare Ansa-Zirconocen-Synthese nutzbar zu machen, haben wir nach einem diastereoselektiven Zugang zu cyclischen Silastannaindacen-Verbindungen gesucht. Wir kamen zu dem Ergebnis, daß sich dieses Ziel auf direktem Weg erreichen läßt, wenn als Metallierungsreagens das Zinnamid  $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ <sup>[8]</sup> verwendet wird.

Die Umsetzung von  $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$  in Diethylether mit zwei Äquivalenten des *tert*-Butyl-substituierten Biscyclopentadienylsilans **1**, das als 1:1-Gemisch der *rac*- und *meso*-Isomere vorliegt,<sup>[9]</sup> liefert ausschließlich ein Produkt (Schema 1): Nach

[\*] Prof. H. H. Brintzinger, M. Hüttenhofer, F. Schaper  
Fakultät für Chemie der Universität  
Fach M 737, D-78457 Konstanz  
Fax: (+49) 7531-88-3137  
E-mail: hans.brintzinger@uni-konstanz.de

[\*\*] Ansa-Metallocen-Derivate, 43. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der BASF AG, vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. Armin Geyer und Monika Cavegn für die Aufnahme der NMR-Spektren. – 42. Mitteilung: S. Martin, H. H. Brintzinger, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder vom Autor anzufordern.