

überschusses wird also nicht durch das Vorliegen von Amid-Rotameren 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*

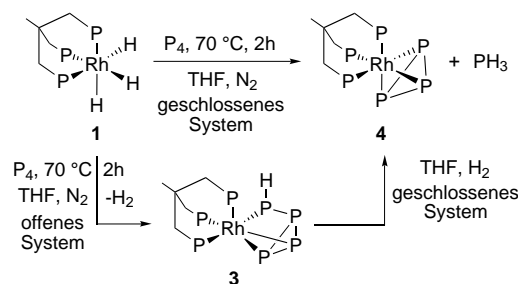
In memoriam Ya. A. Dorfman

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.^[1] Außerdem gibt es Beispiele für die Funktionalisierung von P_4 und dessen Fragmentierung mit Übergangsmetallen.^[2] Die thermische Umsetzung von weißem Phosphor und $[Cp_2MoH_2]$ in Toluol^[3] ist bisher das einzige Beispiel für Reaktionen von weißem Phosphor mit Übergangsmetallhydriden. Da bei diesen Re-

aktionen ungewöhnliche Phosphorwasserstoff-Verbindungen entstehen können,^[4] entschieden wir uns zur Untersuchung der Reaktivität von weißem Phosphor in Gegenwart der Übergangsmetallhydride $[(\text{triphos})MH_3]$ ($M = \text{Rh}$ (**1**),^[5a] Ir (**2**);^[5b] triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphanyl)methyl)ethan).

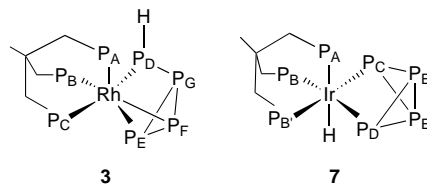
Im Einklang mit der bekannten Fähigkeit von **1** und **2**, einige organische Substrate zu hydrieren,^[6] konnten wir zeigen, daß diese Verbindungen ein P-Atom in P_4 stöchiometrisch zu Phosphan PH_3 hydrieren. Wir schlagen hier einen Mechanismus vor, der über die Bildung der Zwischenstufen $[(\text{triphos})MH(\eta^1\text{-}P_4)]$ und $[(\text{triphos})M(\eta^1\text{-}\eta^2\text{-}HP_4)]$ verläuft.

Weißer Phosphor reagiert in Tetrahydrofuran (THF) bei ca. 70 °C unter Stickstoff mit dem Rhodiumtrihydrid $[(\text{triphos})RhH_3]$ **1** unter Bildung einer orangefarbenen Lösung. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurden gelbe Mikrokristalle des neuen Komplexes $[(\text{triphos})Rh(\eta^1\text{-}\eta^2\text{-}HP_4)]$ **3** erhalten (Schema 1). Wurde das gleiche Experiment in einem geschlossenen System in Gegenwart von Wasserstoff ($p(H_2) \geq 1 \text{ atm}$) durchgeführt, wurde der bekannte *cyclo*-Triphosphorkomplex $[(\text{triphos})Rh(\eta^3\text{-}P_3)]$ **4** in hoher Ausbeute erhalten.



Schema 1. Umsetzung von weißem Phosphor mit $[(\text{triphos})RhH_3]$.

Durch Mehrkern- und mehrdimensionale NMR-Spektroskopie wurde eindeutig gezeigt, daß **3** das Wasserstofftetraphosphid-Ion HP_4^- in neuartiger Weise als einen η^3 -Sechselektronenligand enthält. Die entscheidenden Hinweise lieferten das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum mit seinem temperaturunabhängigen, achternigen ABCDEFGX-Spinsystem und das $^{31}P, ^{31}P$ -2D-COSY-NMR-Spektrum, das die Analyse des Netzes der verschiedenen P-P-Verknüpfungen ermöglichte. Das Vorliegen einer Monohydrophosphidgruppe konnte sicher durch die Kombination von ^{31}P -DEPT- (DEPT-90 und DEPT-135) und heteronuclearen $^1H, ^{31}P$ -HMQC-NMR-Experimenten gestützt werden. Insbesondere das 2D-NMR-Experiment deutet auf eine starke Korrelation über eine Bindung zwischen dem P_D -Signal ($\delta = -280.22$) und dem Dublett von Multipletts bei $\delta = 0.01$ im 1H -NMR-Spektrum. Die $^1J(H,P)$ -Kopplungskonstante von etwa 120 Hz korreliert gut mit den von Baudler und Mitarbeitern angegebenen Werten für die extrem reaktiven Alkalimetallsalze des HP_4^- -Ions.^[8]



[*] Dr. M. Peruzzini, Dr. F. Vizza
Istituto per lo Studio della Stereochimica ed Energetica dei Composti di Coordinazione, ISSECC, CNR
Via Jacopo Nardi, I-50132 Florenz (Italien)
Fax: (+390)55-2478366
E-mail: peruz@cacao.issecc.fi.cnr.it
vizza@cacao.issecc.fi.cnr.it

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Kommission (INCO-Copernicus-Projekt ERBIC15CT960746) 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.

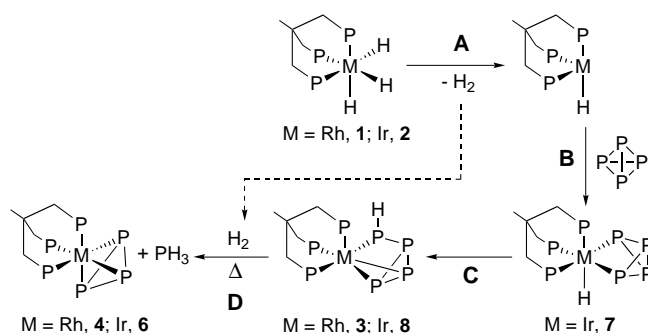
Bei der Verfolgung der Reaktion zwischen **1** und P_4 mit $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie (im geschlossenen NMR-Röhrchen, N_2 - (oder H_2 -) Atmosphäre, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 2 h, 70°C) wurde festgestellt, daß ungeachtet des verwendeten Gases eines der vier Phosphoratome des P_4 -Moleküls vollständig zu PH_3 hydriert wird (Singulett bei $\delta = -244.77$, das zu einem Quartett mit $^1J(\text{H},\text{P}) = 186.9$ Hz im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum wird). Die verbleibenden Phosphoratome werden dann effizient durch die (triphos)Rh-Einheit unter Bildung des stabilen $\eta^3\text{-cyclo}$ -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 $[\text{D}_8]\text{THF}$ mit P_4 bei ca. 40°C ($\text{Rh}:\text{P}_4 = 1:2$) 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 $[\text{D}_3]\text{1}$ 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 $[\text{Rh}(\eta^3\text{-P}_3)]$ -Komplexes kann die Hydrierung von P_4 zu PH_3 nicht katalytisch geführt werden. Selbst, wenn **1** und P_4 ($\text{Rh}:\text{P}_4 = 1:10$) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ 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 inerten Iridiumkomplexe $[(\text{triphos})\text{IrH}_3]$ **2** und $[(\text{triphos})\text{IrH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)]$ **5** durchgeführt wurde. Obgleich mit **2** die Übertragung der drei Wasserstoffzentren ebenso effektiv unter Bildung von PH_3 und $[(\text{triphos})\text{Ir}(\eta^3\text{-P}_3)]$ **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,^[9] führte zu blaßgelben, luftempfindlichen Mikrokristallen des Bicyclotetraphosphan(P_4^{2-})-Komplexes $[(\text{triphos})\text{IrH}(\eta^1:\eta^1\text{-P}_4)]$ **7**. Dieser wird durch oxidative Addition von P_4 gebildet, die sehr wahrscheinlich der erste Schritt des gesamten Prozesses ist.^[10] Beim Auflösen von **7** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ unter Stickstoff, bildet sich in einer bei Raumtemperatur sehr langsamen Reaktion $[(\text{triphos})\text{Ir}(\eta^1:\eta^2\text{-HP}_4)]$ **8**.^[11] 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**.^[12]

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 $[(\text{triphos})\text{MH}]$ durch thermische reduktive Eliminierung von H_2 aus $[(\text{triphos})\text{MH}_3]$; B) die oxidative Addition von P_4 unter Bildung des



Schema 2. Mechanismus für die stöchiometrische Hydrierung von P_4 mit $[(\text{triphos})\text{MH}_3]$ -Komplexen.

Hydrido- $(\eta^1:\eta^1\text{-P}_4)$ -Komplexes $[(\text{triphos})\text{MH}(\eta^1:\eta^1\text{-P}_4)]$; C) die intramolekulare Wanderung des Hydridliganden vom Metall zum Phosphor unter Bildung des Wasserstofftetraphosphid-Komplexes $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^1:\eta^2\text{-HP}_4)]$; D) die Addition von H_2 an den HP_4 -Liganden unter gleichzeitiger P-P-Bindungsspaltung.^[13] Obgleich wir noch nicht genau wissen, wie das Wasserstoffmolekül im letzten Reaktionsschritt auf die PH-Gruppe übertragen wird, nehmen wir aufgrund der Ergebnisse derzeit durchgeführter Untersuchungen einen Mechanismus an, bei dem der $\eta^2\text{-H}_2$ -Ligand unter Metallbeteiligung heterolytisch gespalten wird und anschließend schrittweise H^+ und H^- an den HP_4 -Liganden addiert wird.^[14]

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 (2×5 mL) und Pentan (2×5 mL) gewaschen. Das gelbe, mikrokristalline Material wurde unter Stickstoff abfiltriert, mit Pentan gewaschen (2×5 mL) und im Stickstoffstrom getrocknet (Ausbeute: 0.62 g, 73 %). Elementaranalyse: gef.: C 57.56, H 4.70, P 25.28; ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{P}_7\text{Rh}$: C 57.77, H 4.73, P 25.43; IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2213$ (w, PH) cm^{-1} ; ^1H -NMR (500.13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 20°C , TMS): $\delta = 0.01$ (ddbrm, $^1J(\text{H},\text{P}) = 119.9$, $^2J(\text{H},\text{P}) = 28.3$ Hz, 1H; PH); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.01 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 20°C , 85proz. H_3PO_4): AB-CDEFGX-Spinsystem ($X = ^{103}\text{Rh}$): $\delta = 15.96$ (m, $J(\text{P}_A,\text{P}_B) = 12.5$, $J(\text{P}_A,\text{P}_C) = 31.6$, $J(\text{P}_A,\text{P}_D) = 19.1$, $J(\text{P}_A,\text{P}_E) = 28.3$, $J(\text{P}_A,\text{P}_F) = 3.1$, $J(\text{P}_A,\text{P}_G) = 7.1$, $J(\text{P}_A,\text{Rh}) = 121.1$ Hz, 1P, P_A), 2.81 (m, $J(\text{P}_B,\text{P}_C) = 40.0$, $J(\text{P}_B,\text{P}_D) = 42.2$, $J(\text{P}_B,\text{P}_E) = 5.4$, $J(\text{P}_B,\text{P}_F) = 5.4$, $J(\text{P}_B,\text{P}_G) = 7.1$, $J(\text{P}_B,\text{Rh}) = 112.5$ Hz, 1P, P_B), -3.33 (m, $J(\text{P}_C,\text{P}_D) = 7.1$, $J(\text{P}_C,\text{P}_E) = 119.5$, $J(\text{P}_C,\text{P}_F) = 144.5$, $J(\text{P}_C,\text{P}_G) = 155.0$, $J(\text{P}_C,\text{Rh}) = 7.0$ Hz, 1P, P_C), -10.78 (m, $J(\text{P}_D,\text{P}_E) = 50.2$, $J(\text{P}_D,\text{P}_F) \approx 0$, $J(\text{P}_D,\text{P}_G) \approx 0$, $J(\text{P}_D,\text{Rh}) = 78.8$ Hz, 1P, P_D), -180.12 (m, $J(\text{P}_E,\text{P}_D) = 24.4$, $J(\text{P}_E,\text{P}_F) = 321.9$, $J(\text{P}_E,\text{Rh}) = 20.0$ Hz, 1P, P_E), -184.98 (m, $J(\text{P}_F,\text{P}_D) = 24.4$, $J(\text{P}_F,\text{Rh}) = 20.0$ Hz, 1P, P_F), -280.22 (m, $J(\text{P}_D,\text{Rh}) = 6.4$ 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 $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{P}_7\text{Ir}$: C 52.29, H 4.28, P 23.02; IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2061$ (m, IrH) cm^{-1} ; ^1H -NMR (200.13 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 20°C , TMS): $\delta = -7.09$ (dq, $^2J(\text{H},\text{P}_{\text{trans}}) = 141.3$, $^3J(\text{H},\text{P}_{\text{cis}}) = 8.7$ Hz, 1H; IrH); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.01 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 20°C , 85proz. H_3PO_4): ABB'CDEE'-Spinsystem: $\delta = -31.65$ (m, $^2J(\text{P}_B,\text{P}_A) = ^2J(\text{P}_B,\text{P}_A) = 16.9$, $^3J(\text{P}_B,\text{P}_E) = ^3J(\text{P}_B,\text{P}_E) = -14.3$, $^3J(\text{P}_B,\text{P}_E) = ^3J(\text{P}_B,\text{P}_E) = 18.3$ Hz, 2P, P_B und P_B'), -28.40 (m, $^2J(\text{P}_A,\text{P}_C) = ^2J(\text{P}_A,\text{P}_D) = -5.9$ Hz, 1P, P_A), -251.28 (m, $^1J(\text{P}_C,\text{P}_D) = 160.8$, $^1J(\text{P}_C,\text{P}_E) = ^1J(\text{P}_C,\text{P}_E) = 133.0$ Hz, 1P, P_C), -255.02 (m, $^1J(\text{P}_D,\text{P}_E) = ^1J(\text{P}_D,\text{P}_E) = 141.3$ Hz, 1P, P_D), -272.7 (m, $^1J(\text{P}_E,\text{P}_E) = 72.7$ 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 μ -PH₂-Komplex beschrieben, der durch schrittweise Zugabe von NaOH und HBF₄ zu einem μ , η^2 -P₂-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. Budziewicz, 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 Bicyclotetraphosphanliganden: 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 ³¹P-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. ³¹P{¹H}-NMR ([D₈]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 ³¹P-Spektrum zu einem Dublett von Multipletts: ¹J(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 P₄ und die Bildung des Trihydrids **2** in Konkurrenz zur Hydrierung von P₄ stehen. Dieser Befund bestätigt die Hypothese, daß die H-Wanderung vom Metall zu einem P-Atom von P₄ für die abschließende H₂-Übertragung unter Bildung von PH₃ und *cyclo*-P₃ notwendig ist.
- [13] Die homolytische Spaltung von P-P-Bindungen in P₄ wurde kürzlich bei der photochemischen Umsetzung von P₄ mit [Cp''(CO)₂Fe]₂ (Cp'' = 1,3-*t*Bu₂-C₅H₃) diskutiert: O. J. Scherer, G. Schwarz, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 951.
- [14] Der molekulare Wasserstoffkomplex [(triphos)Ir(η^2 -H₂)(H)₂]BPh₄, 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 S₄-symmetrische Spirobis(silastannaindacen)-Verbindung**

Mario Hüttenhofer, Frank Schaper und Hans H. Brintzinger*

Die Nutzung chiraler Ansa-Zirconocene als Katalysatoren zahlreicher Reaktionen^[1, 2] erfordert diastereoselektive Synthesewege für diese Komplexe.^[3] Ein solcher verläuft z. B. über die diastereoselektive Reaktion von ZrCl₄ mit einer silylverbrückten Bis(cyclopentadienylstannyl)-Ligandeneinheit^[4, 5] oder mit einem substituierten 8-Sila-4-stannatetrahydroindacen, d. h. mit einem cyclischen Stannyl-Liganden-Derivat.^[6] Ein schwerwiegender Nachteil dieser Organozinnvermittelten Zirconocensynthesen ist die zunächst erforderliche Trennung der *rac*- und *meso*-Formen der Stannyl- oder Stannylenzwischenprodukte, deren Bildung im allgemeinen kaum diastereoselektiv erfolgt.^[4–6] Um die stereoselektive Übertragung Sn-gebundener Cyclopentadienylreste auf ZrCl₄^[4–7] 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 Sn(NMe₂)₄^[8] verwendet wird.

Die Umsetzung von Sn(NMe₂)₄ in Diethylether mit zwei Äquivalenten des *tert*-Butyl-substituierten Biscyclopentadienylsilans **1**, das als 1:1-Gemisch der *rac*- und *meso*-Isomere vorliegt,^[9] 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-Metalloccen-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.