

- [14] Für das Katalysator-Screening bei der Hydrolyse des Epichlorhydrins **3c** wurde eine Mischung aus jeweils 60.0 μmol (*S,S*)-**5a**, (*S,S*)-**5b** und (*S,S*)-**5c** in 1 mL Toluol und 120 μmol Essigsäure (7.21 mg, 6.86 μL) im offenen Kolben 1 h gerührt. Nach Entfernung des Solvens wurde der Rückstand im Vakuum getrocknet. Jeder der so aktivierten Katalysatoren (*S,S*)-**5a–c** wurde in 300 μL Toluol gelöst und auf drei Reaktionsbehälter verteilt. **3c** (1.00 mmol, 92.5 mg, 78.4 μL) wurde zugegeben. Wie zuvor wurde die Temperaturkalibrierung im Bereich von 24–39 °C durchgeführt. Die Reaktionen wurden durch Zugabe von Wasser (0.55 Äquiv., 0.55 mmol, 9.9 μL) bei 27 °C initiiert. Das Screening wurde wie bei den ersten Experimenten durchgeführt, jedoch bei verlängerten Detektionszeiten (10 s mit jeweils 500 Aufnahmen).
- [15] Zum Screening der Substratreaktivität wurde (*S,S*)-**5c** wie beschrieben aktiviert. Die 9 Vertiefungen der Mikrotiterplatte wurden mit aliquoten Lösungen bestehend aus 2.00 μmol des Katalysators in 100 μL Toluol beschickt. Die drei Epoxide **3a–c**, jeweils in der (*R*)-, (*S*)- und *rac*-Form, wurden zugegeben (Abb. 3). Die Mischungen enthielten die Epoxide in einer Konzentration von 3.95 M in Toluol bei einem Endvolumen von 253 μL . Die Reaktionen wurden durch Zugabe von Wasser (9.9 μL) gestartet. Die Detektionszeit betrug 10 s, wobei je 500 Bilder gemittelt wurden.
- [16] **3a** war nicht Teil der ursprünglichen Jacobsen-Studie.^[12, 13]

Ein molekulares Modell für Alumophosphate mit Fluorid als strukturdirigierendem und mineralisierendem Agens**

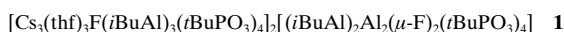
Yu Yang, Jiri Pinkas, Martina Schäfer und Herbert W. Roesky*

Professor Ernst Otto Fischer zum 80. Geburtstag gewidmet

Mikroporöse Materialien wie Zeolithe, Alumo- und Gallophosphate sowie deren übergangsmetallhaltige Analoga werden derzeit intensiv untersucht. Neben den traditionellen Anwendungen dieser Materialien – als größen- sowie formselektive Katalysatoren,^[1] Molekularsiebe, Adsorbentien und Ionenaustauscher – gibt es neue Verwendungsmöglichkeiten als Reaktionsräume mit molekularen Dimensionen,^[2] als hochgeordnete Matrizen zur Herstellung optoelektronischer, nanometergroßer Schalter^[3] und Sensoren^[4] sowie als Gußformen zur Herstellung von Kohlenstoffmolekularsieben.^[5] Hergestellt werden diese Materialien vorwiegend durch Hydrothermalsynthesen in wässrigen und seit neuerer Zeit auch in nichtwässrigen Lösungsmittelsystemen.^[6, 7] Wichtige Fortschritte bei den Synthesen wurden durch den Einsatz von HF erzielt. Die Fluoridionen fungieren als Mineralisierungsreagens, sie wirken strukturdirigierend^[8] und fördern die Bildung großer Kristalle von Molekularsieben.^[9] Häufig ist kein Fluorid im Produkt vorhanden. Allerdings koordinieren Fluoridionen die Metallzentren einiger Alumophosphate

(AFI,^[8] LTA,^[10] AST,^[11] GIS^[12] und CHA^[13]), Gallophosphate (LTA,^[8] CLO,^[14] CHA^[15] und ULM-*n*-Verbindungen^[16]) und Indiumphosphate, wie kürzlich gezeigt wurde.^[17] Ähnliche Beispiele sind mit Übergangsmetallzentren dotierte Alumophosphate (CrAPO-5,^[18] CoAPO-34^[19]) sowie mikroporöse oxyfluorierte Metallophosphate von Vanadium^[20] und Eisen.^[21] Interessant ist, daß Fluorid auch Phosphorzentren koordinieren kann und Fluorophosphate bildet (Zn^[22]).

Das Interesse an der Entwicklung rationaler Synthesen für Alumo- und Gallophosphate hat zugenommen. Um dieses Ziel zu erreichen, haben wir, wie auch andere Forschungsgruppen, die Strategie der molekularen Baueinheiten verwendet, nach der in organischen Lösungsmitteln lösliche Alumo- und Gallophosphatcluster mit reaktiven Gruppen und definierten Formen miteinander zu ausgedehnten dreidimensionalen Strukturen reagieren sollen. Nach dieser Methode sollen durch die Eigenschaften der eingesetzten Baueinheiten Porengrößen und -form bestimmt werden. Wir haben die Gruppe bekannter molekularer Modelle der sekundären Baueinheiten (*secondary building units*, SBUs) von Alumo- und Gallophosphaten, die in ausgedehnten dreidimensionalen Strukturen dieser Materialien vorhanden sind, erweitert^[23] und die bekannten Verbindungen, die Modelle für Einfachvierringe (4R oder 4)^[24–28] und Doppelvierringe (D4R oder 4-4) sind,^[28–31] um Doppelsechsringe (D6R oder 6-6)^[32] und Einfachsechsringe (6R oder 6)^[33] ergänzt. Hier berichten wir über die Synthese sowie die strukturelle und spektroskopische Charakterisierung des Alumophosphatclusters **1**, der zwei tricyclische, überdachte Sechsringeinheiten (C6R oder 6 \equiv 1) und eine zentrale würfelartige Einheit (D4R) enthält, in der terminal und verbrückende Fluoridionen eingebaut sind (FAI(μ -F)₂AlF).



Die Umsetzung von THF-Lösungen von Cs(*i*Bu₃AlF)^[34] mit *tert*-Butylphosphonsäure in äquimolaren Mengen liefert **1** als farblose, blockförmige Kristalle in 25 % Ausbeute. Die Reaktionslösung enthält mehrere Nebenprodukte. Eines ist ³¹P-NMR-Spektren zufolge kubisches [(*i*BuAlO₃PrBu)₄] **2**.^[29] Die Struktur von **1** im Kristall konnte röntgenographisch aufgeklärt werden (Abb. 1).^[35] Der Cluster besteht aus einem zentralen, würfelartigen Al₄P₄O₁₂(μ -F)₂F₂-Kern und zwei peripheren, tricyclischen Al₃P₄O₁₂-Einheiten. Diese beiden überdachten Sechsringe stehen miteinander über eine kristallographisch bedingte C₂-Achse in Beziehung, die durch die verbrückenden Atome F1 und F2 in der zentralen Einheit verläuft. Die überdachten Sechsringe sind isoelektronisch mit dem [Al₃P₄O₁₆]³⁻-Strukturmotiv, das in Alumophosphat-Schichtverbindungen vorhanden ist,^[7b] und die C6R-Baueinheit wurde auch in dreidimensionalen Gerüsten vom BPH-^[36] und AFS-Typ^[23] nachgewiesen. Der zentrale Würfel und die beiden überdachten Sechsringe sind über Dreiecke aus Cs-Atomen verbunden, die sich sandwichartig zwischen diesen beiden Baueinheiten befinden. Diese Cs-Atome wechselwirken mit den drei terminalen Phosphonatsauerstoffatomen der C6R-Einheiten und ebenso mit den terminal gebundenen Fluoridionen F3 sowie vier verbrückenden Sauerstoffatomen des zentralen Kerns. Wir berichteten kürzlich über ähnliche

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Y. Yang, Dr. J. Pinkas, Dr. M. Schäfer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Fax: (+49) 551-393-373
E-mail: hroesky@gwdg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. J.P. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.

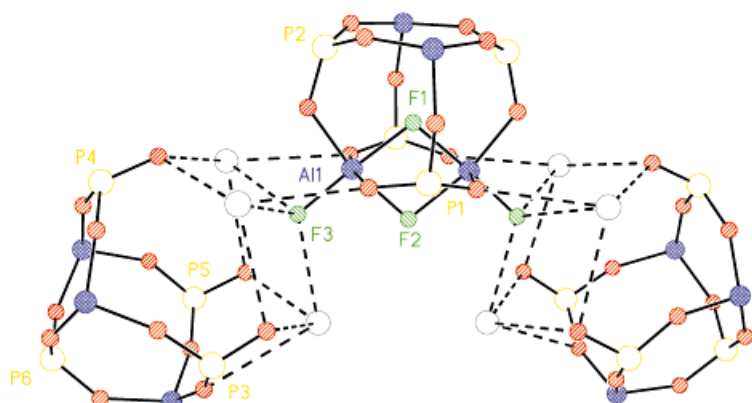


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Die Kohlenstoffatome aller *i*BuAl- und *t*BuP-Gruppen sowie die THF-Moleküle sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Al-, P-, O-, F- und Cs-Atome sind blau, gelb, rot, grün bzw. grau wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Al1-F1 1.863(3), Al1-F2 1.909(3), Al1-F3 1.724(3); Al1-F1-Al1' 101.9(2), Al1-F2-Al1' 98.5(2).

Wechselwirkungen von Li-, Na- und K-Ionen in Gallophosphonaten.^[37] Die Koordinationssphären jedes Cs-Atoms werden von einem Sauerstoffatom eines THF-Moleküls vervollständigt. Zwei weitere zur Hälfte in der asymmetrischen Einheit vorliegende THF-Moleküle des Solvens sind ebenfalls vorhanden. In **1** liegen zwei unterschiedlich koordinierte Al-Atome vor: zwei oktaedrisch koordinierte in *mer*-Al(1)O₃F₃- sowie acht tetraedrische in AlO₃C-Einheiten. Ein herausragendes Merkmal von **1** ist die FAl(μ -F)₂AlF-Einheit aus zwei kantenverknüpften Oktaedern. Diese Einheit kann als molekulares Modell für analoge Einheiten dienen, die in AlPO₄-Phasen vom GIS- und CHA-Typ auftreten. Die Al1-F1- und F2-Abstände von 1.863(3) bzw. 1.909(3) Å stimmen gut mit den analogen Abständen von AlPO₄-CHA überein (1.854(2), 1.894(2) Å).^[13b] Der kurze Al1-F3-Abstand ist mit 1.724(3) Å ähnlich groß wie der im [Al₂F₈(H₂O)₂]²⁻-Ion (1.729(2) Å), in dem zwei Oktaeder miteinander verknüpft sind.^[38] Die F3-Atome sind vierfach koordiniert und befinden sich 0.95 Å über dem Dreieck aus drei Cs-Atomen (Cs-F3 2.835(3)–2.970(4) Å).

Die ¹³C-DEPT-NMR-Spektren enthalten zwei Singulets der *i*BuAlMe-Gruppen (Verhältnis ca. 3:1) und vier Dubletts der *t*BuPMe-Gruppen (Verhältnis 3:2:2:2), was mit der Kristallstruktur übereinstimmt. Auch den vier im ³¹P-NMR-Spektrum enthaltenen Signalen zufolge behält **1** seine Struktur in Lösung bei. Ein einzelnes Signal bei $\delta = 14.7$ der drei kristallographisch verschiedenen Phosphoratom P3, P4 und P5 weist auf eine auf der NMR-Zeitskala schnelle Rotation der überdachten Sechsringeinheiten um die Al1-F1-P6-Achsen hin. Tatsächlich spaltet das Signal unterhalb von -20°C in zwei Linien auf ($\delta = 14.3, 13.8$ bei -60°C). Dies bestätigt die nun langsamere Rotation der C6R-Einheiten. Wegen der geringeren Intensität ordnen wir das Signal bei höherem Feld dem P4-Atom und das stärkere Signal bei tieferem Feld den Atomen P3 und P5 zu. Die beiden Phosphoratom werden durch eine Racemisierung, durch die **1** über einen C_{2v}-symmetrischen Übergangszustand in links- und rechtshändige C₂-symmetrische, propellerartige enantiomere Formen übergeht, chemisch gleichwertig. Die chemische Verschiebung des Signals $\delta = 16.5$ ist der eines Signals von **2** ($\delta = 16.9$) sehr

ähnlich. Wir ordneten dieses Signal den Phosphoratomen P6 der überdachten Phosphonatgruppen zu. Die anderen beiden Signale mit gleichen Intensitäten sind der zentralen D4R-Einheit zuzuordnen. Ein Triplett ($\delta = 18.8$) sowie ein breites Quartett ($\delta = 30.3$) wurden den Atomen P1 bzw. P2 zugeordnet. Bei AlPO₄-Polymorphen gibt es eine Korrelation zwischen der ³¹P-NMR-Verschiebung und dem mittleren P-O-Al-Winkel.^[39] Das Phosphorzentrum wird mit zunehmendem P-O-Al-Winkel stärker abgeschirmt. Wir stellen fest, daß diese Korrelation auch für die Phosphonatgruppen in **1** und **2** ($r = 0.9902$) sowie in [(MeAlO₃PrBu)₆]**3** gilt (Tabelle 1).^[32] Das ¹⁹F-NMR-Spektrum enthält zwei breite Singulets gleicher Intensität ($\delta = -96.8$ und -131.5), die wir analog zu AlPO₄-CJ2^[40] und in Übereinstimmung mit einer empirischen Regel, nach der höher koordinierte Zentren stärker ab-

Tabelle 1. Korrelation der ³¹P-NMR-Verschiebung und der mittleren P-O-Al-Bindungswinkel in **1**–**3**.

Verb., Atom	$\delta^{[a]}$	P-O-Al-Winkel [°]
1 , P1	30.2	128.7
1 , P2	19.0	143.6
1 , P6	17.2	147.5
2	16.9	150.5
3	13.4	154.6

[a] In C₆D₆.

geschirmt sind,^[20b] den verbrückenden bzw. den terminal gebundenen Fluoratomen zuordnen.

Die Verbindung **1** weist mehrere interessante Strukturmerkmale auf, die stark an zeolithartige Gerüste erinnern. Noch wichtiger ist, daß die starken Al-F-Bindungen des Reaktanten auch im Produkt vorhanden sind. Dies ist ein Anlaß zur Untersuchung des Mineralisierungsprozesses sowie des strukturdirigierenden Einflusses von Fluoridionen in mikroporösen Materialien durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie. Am bedeutendsten ist, daß **1** mehrere reaktive Zentren enthält, die bei der Umsetzung dieser Vorstufe zu porösen Materialien genutzt werden könnten.

Experimentelles

Eine Lösung aus 0.23 g *tert*-Butylphosphonsäure (1.7 mmol) und 20 mL THF wurde bei 0°C tropfenweise zu einer äquimolaren Lösung von Cs(*i*Bu₃AlF) in 5 mL THF gegeben. Die Reaktionslösung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 15 mL eingengt. Ein farbloser Feststoff wurde abfiltriert. Man ließ die klare Lösung bei Raumtemperatur 10 d stehen. Dabei entstanden Kristalle von **1** (0.13 g) in 25 % Ausbeute.

1: Schmp. $> 350^\circ\text{C}$; ¹H-NMR (250 MHz, [D₈]THF): $\delta = -0.18$ (d, $J = 6.9$ Hz, 4H; Al(D4R)CH₂), -0.09 (d, $J = 7.0$ Hz, 12H; Al(C6R)CH₂), 0.91 – 1.29 (m, 156H; CH₃), 1.77 (m; THF), 1.89 (sept, $J = 6.6$ Hz, 8H; CH), 3.64 (m; THF); ¹³C-DEPT-NMR (100 MHz, [D₈]THF): $\delta = 68.2$ (s; CH₂O, THF), 28.8 (s; Al(C6R)CH₂CH(CH₃)₂), 28.5 (s; Al(D4R)CH₂CH(CH₃)₂), 27.0 (s; Al(D4R)CH₂CH(CH₃)₂), 26.9 (s; Al(C6R)CH₂CH(CH₃)₂), 26.4 (s; CH₂, THF), 26.1 (d, $J = 1.5$ Hz; P(3, 4, 5)C(CH₃)₃), 26.0 (d, $J = 1.8$ Hz; PC(CH₃)₃), 25.9 (d, $J = 2.1$ Hz; PC(CH₃)₃), 24.9 (d, $J = 1.7$ Hz; P(1)C(CH₃)₃); ¹⁹F-NMR (188 MHz, [D₈]THF): $\delta = -96.8$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 100$ Hz; F1, F2), -131.5 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 100$ Hz; 2 F3); ³¹P-NMR (162 MHz, [D₈]THF): $\delta = 30.3$ (br. q, $J(\text{PF}) = 9$ Hz, 2 P; P1), 18.8 (t, $J(\text{PF}) = 11.5$ Hz,

2 P; P2), 16.5 (s, 2 P; P6), 14.7 (s, 6 P; P3, P4 und P5); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2952, 2926, 2871, 1481, 1464, 1425, 1363, 1263, 1187, 1148, 1047, 946, 878, 836, 813, 698, 671, 541, 504, 466 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 832 (87) [Bu₆P₄Al₄O₁₂F₃], 785 (100) [Bu₆P₄Al₄O₁₂F]; Elementaranalyse (das enthaltene THF wurde durch Trocknen im Vakuum entfernt) ber. für C₈₀H₁₈₀Al₁₀Cs₆F₄O₃₆P₁₂ (3233.48): C 29.8, H 5.61; gef.: C 29.8, H 6.1.

Eingegangen am 14. April 1998 [Z11729]

Stichwörter: Aluminium • Fluor • Käfigverbindungen • Phosphonatkomplexe • Zeolithanaloga

- [1] a) J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 913; b) N. Herron, W. E. Farneth, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 959; c) I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1144; d) M. E. Davis, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1745.
- [2] a) G. A. Ozin, C. Gil, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1749; b) *Inclusion Chemistry with Zeolites: Nanoscale Materials by Design* (Hrsg.: N. Herron, D. R. Corbin), Kluwer, Dordrecht, **1995**; c) G. Sundarababu, M. Leibovitch, D. R. Corbin, J. R. Scheffer, V. Ramamurthy, *Chem. Commun.* **1996**, 2159; d) S. B. Ogunwumi, T. Bein, *Chem. Commun.* **1997**, 901; e) M. J. Sabater, A. Corma, A. Domenech, V. Fornes, H. Garcia, *Chem. Commun.* **1997**, 1285; f) B.-Z. Zhang, X.-Y. Li, *Chem. Commun.* **1998**, 349.
- [3] a) G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 359; b) G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612; c) G. A. Ozin, S. Ozkar, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 11.
- [4] a) K. J. Balkus, L. J. Ball, B. E. Gnade, J. M. Anthony, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 380; b) T. Bein, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1636.
- [5] J. Rodriguez-Mirasol, T. Cordero, L. R. Radovic, J. J. Rodriguez, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 550.
- [6] a) Q. Huo, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 783; b) R. H. Jones, J. M. Thomas, R. Xu, Q. Huo, Y. Xu, A. K. Cheetham, D. Bieber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1170.
- [7] a) R. E. Morris, S. J. Weigel, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 309; b) S. Oliver, A. Kuperman, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 48; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 46.
- [8] H. Kessler, J. Patarin, C. Schott-Darie in *Advanced Zeolite Science and Application*, (Hrsg.: J. C. Jansen, M. Stöcker, H. G. Karge, J. Weitkamp), Elsevier, Amsterdam (*Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 75).
- [9] a) A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Garces, M. M. Olken, *Nature* **1993**, 365, 239; b) S. Nadimi, S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, J. M. Garcés, M. M. Olken, P. Rudolf in *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994* (Hrsg.: J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich), Elsevier, Amsterdam (*Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 93).
- [10] a) L. Sierra, C. Deroche, H. Gies, J. L. Guth, *Microporous Mater.* **1994**, 3, 29; b) L. Schreyeck, F. D'agosto, J. Stumbe, P. Caullet, J. C. Mougenel, *Chem. Commun.* **1997**, 1241.
- [11] C. Schott-Darie, J. Patarin, P. Y. Le Goff, H. Kessler, E. Benazzi, *Microporous Mater.* **1994**, 3, 123.
- [12] J.-L. Paillaud, B. Marler, H. Kessler, *Chem. Commun.* **1996**, 1293.
- [13] a) M. M. Harding, B. M. Kariuki, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 852; b) S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 807.
- [14] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, 352, 320.
- [15] C. Schott-Darie, H. Kessler, M. Souldard, V. Gramlich, E. Benazzi in *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994* (Hrsg.: J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich), Elsevier, Amsterdam (*Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 101).
- [16] a) G. Ferey, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 72, 187; b) T. Loiseau, G. Ferey, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1073; c) S. J. Weigel, S. C. Weston, A. K. Cheetham, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1293.
- [17] H. Du, J. Chen, W. Pang, J. Yu, I. D. Williams, *Chem. Commun.* **1997**, 781.
- [18] S. F. Radaev, W. Joswig, W. H. Baur, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1413.
- [19] N. Rajic, A. Ristic, A. Tuel, V. Kaucic, *Zeolites* **1997**, 18, 115.
- [20] a) D. Riou, G. Ferey, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 422; b) D. Riou, F. Taulelle, G. Ferey, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6392.
- [21] a) M. Cavellec, D. Riou, J.-M. Greneche, G. Ferey, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2187; b) M. Cavellec, C. Egger, J. Linares, M. Nogues, F. Varret, G. Ferey, *J. Solid State Chem.* **1997**, 134, 349.
- [22] P. S. Halasyamani, M. J. Drewitt, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **1997**, 867.
- [23] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3., überarbeitete Aufl., Butterworth-Heinemann, London, **1992**.
- [24] S. A. Sangokoya, W. T. Pennington, G. H. Robinson, D. C. Hrnir, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 385, 23.
- [25] F. E. Hahn, B. Schneider, F.-W. Reier, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45B, 134.
- [26] a) C. C. Landry, A. Hynes, A. R. Barron, I. Haiduc, C. Silvestru, *Polyhedron* **1996**, 15, 391; b) A. Keys, S. Bott, A. R. Barron, *Chem. Commun.* **1996**, 2339.
- [27] a) D. J. Browning, J. M. Corker, M. Webster, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, 52, 882; b) J. M. Corker, D. J. Browning, M. Webster, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, 52, 583.
- [28] a) M. R. Mason, R. M. Matthews, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5756; b) M. R. Mason, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 249; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 239.
- [29] a) Y. Yang, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, J. Pinkas, H. W. Roesky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3609.
- [30] J. E. Cassidy, J. A. Jarvis, R. N. Rother, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1497.
- [31] M. G. Walawalkar, R. Murugavel, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4202.
- [32] Y. Yang, M. G. Walawalkar, J. Pinkas, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 101; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 96.
- [33] Y. Yang, J. Pinkas, M. Noltemeyer, M. Schäfer, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [34] Cs(iBu₃AlF) wurde nach einer modifizierten Vorschrift von B. Werner, B. Neumüller, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 355, hergestellt.
- [35] Kristallstrukturanalyse von **1**: C₁₀₄H₂₂₈Al₁₀Cs₆F₄O₄₂P₁₂ · 2 × 1/2 C₄H₈O, M_r = 3738.23, monoklin, Raumgruppe C2/c, a = 28.890(4), b = 27.177(3), c = 25.096(4) Å, β = 117.17(1)°, V = 17530(4) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.441 g cm⁻³, $F(000)$ = 7776, λ = 0.71073 Å, T = 133 K, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 14.63 cm⁻¹, min./max. Transmission: 0.6284/0.6679, Kristallabmessungen 0.35 × 0.30 × 0.30 mm³, 2.18° ≤ 2 θ ≤ 48.00°; es wurden 196896 Reflexe aufgenommen, von denen 13762 unabhängig waren (R_{int} = 0.0802). Für die abschließende Verfeinerung von 1114 Parametern wurden 2190 Restraints verwendet. Die R -Werte waren: $R1 = \Sigma |F_o - F_c| / \Sigma F_o = 0.0464$ für $I > 2\sigma(I)$, und $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma wF_o^4]^{1/2} = 0.1198$ für alle Daten. Min./max. Restelektronendichte: -0.599/0.896 e Å⁻³. Eines der Cs-Atome ist über zwei Positionen fehlgeordnet (Besetzungen 0.9:0.1). Eine *i*Bu-Gruppe ist über zwei Positionen fehlgeordnet (Besetzungen 0.35:0.65) und eine *t*Bu-Gruppe über drei Positionen (Besetzungen 0.5:0.25:0.25). Bei einem der THF-Moleküle ist ein Kohlenstoffatom über zwei Positionen fehlgeordnet (Besetzungen 0.2:0.8), und die Kohlenstoffatome eines anderen THF-Moleküls sind über drei Positionen fehlgeordnet (0.45:0.35:0.20). Die beiden aus dem Solvens stammenden halben THF-Moleküle in der asymmetrischen Einheit sind in der Raumgruppe C2/c über zwei verschiedene Inversionszentren fehlgeordnet. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer mit einem Siemens-CCD-Detektor unter Verwendung von q -Scans aufgenommen. Der Kristall wurde mit einem inerten Öl benetzt und dann schnell im Stickstoffstrom abgekühlt.^[41] Zum Integrieren der Reflexintensitäten wurde das Programm SAINT^[42] verwendet. Eine semiempirische Absorptionskorrektur wurde für alle Daten verwendet. Die Struktur von **1** wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-96^[43]) und gegen F^2 verfeinert.^[44] Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden nach einem Reitermodell behandelt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101366“ 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).
- [36] G. Harvey, C. Baerlocher, T. Wroblewski, *Z. Kristallogr.* **1992**, 201, 113.
- [37] a) M. G. Walawalkar, R. Murugavel, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4656; b) M. G. Walawalkar, R.

- Murugavel, H. W. Roesky, I. Uson, R. Kraetzner, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 473.
- [38] N. Herron, R. L. Harlow, D. L. Thorn, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2985.
- [39] D. Müller, E. Jahn, G. Ladwig, U. Haubenreisser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 109, 332.
- [40] F. Taulelle, T. Loiseau, J. Maquet, J. Livage, G. Ferey, *J. Solid State Chem.* **1993**, 105, 191.
- [41] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [42] SAINT, *Program for Reduction and Integration of Diffraction Data*, V.4.050, AXS, **1997**.
- [43] G. M. Sheldrick, SHELXS-96, *Program for Structure Solution*, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [44] G. M. Sheldrick, SHELXL-96, *Program for Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1996**.

Zirconocen-katalysierte Silylierung von Alkenen mit Chlorsilanen**

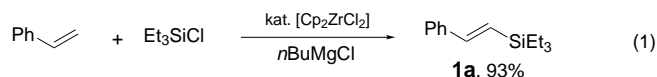
Jun Terao, Kazushi Torii, Koyu Saito, Nobuaki Kambe,* Akio Baba und Noboru Sonoda

Organosilane spielen in der organischen Synthese als nützliche Zwischenstufen bei einer Reihe von Umwandlungen eine wichtige Rolle.^[1] Eine Vielzahl verschiedener Methoden wurden bislang zur Einführung von Silylfunktionen in organische Moleküle entwickelt. Die direkteste und praktischste Methode, die für die Knüpfung von C-Si-Bindungen angewendet wird, ist das elektrophile Abfangen entsprechender Organometallverbindungen eines Nichtübergangsmetalls mit Chlorsilanen. Eine attraktive Alternative zu diesem konventionellen Verfahren ist die Übergangsmetall-katalysierte Silylierung ungesättigter Verbindungen,^[1, 2] wofür die Hydrosilylierung von Alkenen und Alkinen beispielhaft ist.^[2a, 3] Solche Reaktionen gelingen nicht nur mit Silanen, die noch ein oder mehrere Wasserstoffatome enthalten, sondern auch mit verschiedenen anderen Silylierungsreagentien wie Disilanen,^[2c, d] Silacyclobutanen oder -propanen,^[4] Silylcyaniden,^[5] Silylgermanen,^[6] Silylstannanen,^[7] Silylseleniden^[6] und Iodsilanen.^[8]

Obgleich Chlorsilane die am besten zugänglichen Silylierungsmittel sind, gelangen katalytische Silylierungen mit ihnen bislang nicht. Wahrscheinlich liegt dies daran, daß die oxidative Addition der Si-Cl-Bindungen an Übergangsmetallzentren schwierig ist.^[9] Wir berichten hier über die erste

Übergangsmetallkatalysierte Silylierung von Alkenen mit Chlorsilanen, aber auch mit Silylsulfiden, -seleniden und -telluriden. Die Reaktion verläuft unter milden Bedingungen mit einer katalytischen Menge eines Zirconocenkomplexes^[10] in Gegenwart eines Grignard-Reagens und liefert Alkenyl- und/oder Allylsilane.

Beispielsweise reagierte Styrol mit Chlortriethylsilan in THF unter Rückfluß in Gegenwart von *n*BuMgCl und einer katalytischen Menge an Zirconocendichlorid (Bedingungen A) zum *E*-Isomer des Alkenylsilans **1a** in 93 % Ausbeute und mit >99 % Regio- und Stereoselektivität [Gl. (1)]. Bei



dieser Reaktion wurden als Nebenprodukt lediglich Spuren von Et₃SiBu (<5 %) gebildet, wahrscheinlich durch direkte Reaktion von Et₃SiCl mit *n*BuMgCl.

Tabelle 1 faßt die Ergebnisse der Silylierung von Styrol bei Verwendung verschiedener Reagentien und Katalysatoren zusammen. Wurde [Cp₂TiCl₂] (Cp = Cyclopentadienyl) an-

Tabelle 1. Silylierung von Styrol mit R₃SiX in Gegenwart von R'MgX' und einer katalytischen Menge an [Cp₂MCl₂].^[a]

Nr.	R ₃ SiX	R'MgX'	M	Produkt	Ausb. [%] ^[b]
1	Et ₃ SiCl	<i>n</i> BuMgCl	Zr	1a	93 (84)
2	Et ₃ SiCl	<i>n</i> BuMgCl	Ti	1a	21
3	Et ₃ SiCl	<i>n</i> BuMgCl	Hf	1a	0 ^[c]
4	Et ₃ SiCl	<i>s</i> BuMgCl	Zr	1a	78
5	Et ₃ SiCl	EtMgBr	Zr	1a	57
6	Me ₃ SiCl	<i>n</i> BuMgCl	Zr	1b	48
7	Me ₃ SiSPh	<i>n</i> BuMgCl	Zr	1b	92 (86)
8	Me ₃ SiSePh	<i>n</i> BuMgCl	Zr	1b	89
9	Me ₃ SiTePh	<i>n</i> BuMgCl	Zr	1b	48

[a] Reaktionsbedingungen: Styrol (1.0 mmol), R₃SiX (2.0 mmol), R'MgX' (1.5 mmol), [Cp₂ZrCl₂] (0.05 mmol), THF (1.7 mL), Rückfluß, 40 min.

[b] NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute. Die Ausbeute für das isolierte Produkt ist in Klammern angegeben. [c] Keine Reaktion.

stelle von [Cp₂ZrCl₂] verwendet, so erhielt man **1a** in lediglich 21 % Ausbeute (Nr. 2). Unter den gleichen Bedingungen blieb [Cp₂HfCl₂] wirkungslos (Nr. 3). Die Verwendung von *s*BuMgCl oder EtMgBr anstelle von *n*BuMgCl lieferte **1a** in 78 % bzw. 57 % Ausbeute (Nr. 4 bzw. 5), während mit MeMgCl oder *t*BuMgCl keine Reaktion stattfand. Wurde Me₃SiCl als Silylierungsmittel eingesetzt, so erhielt man nur eine mäßige Ausbeute an (*E*)-2-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-ethylen **1b** zusammen mit nicht umgesetztem Styrol (Nr. 6), vermutlich aufgrund des niedrigen Siedepunkts von Me₃SiCl. Dieses Problem wurde durch den Einsatz von Me₃SiSPh umgangen, womit **1b** in exzellenter Ausbeute erhalten wurde (Nr. 7). Die Reaktion läuft auch bei Verwendung von Me₃SiSePh oder Me₃SiTePh als Silylierungsmittel ab (Nr. 8 bzw. 9).

Die Ergebnisse für weitere, repräsentative Alkene sind in Tabelle 2 wiedergegeben. 4-Methylstyrol lieferte das entsprechende Alkenylsilan **2** in 91 % Ausbeute (Nr. 1; *p*-Tol =

[*] Prof. Dr. N. Kambe, J. Terao, K. Torii, K. Saito, Prof. Dr. A. Baba, Prof. Dr. N. Sonoda^[+]

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University
Suita, Osaka 565-0871 (Japan)
Fax: (+81) 6-879-7390
E-mail: kambe@ap.chem.eng.osaka-u.ac.jp

[+] Gegenwärtige Adresse:
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Kansai University, Suita, Osaka 564-8680 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur sowie durch ein Stipendium des Research Fellowship Program for Young Scientists (J.T.) gefördert. Wir bedanken uns beim Instrumental Analysis Center der Faculty of Engineering, Osaka University, für die Aufnahme von Massenspektren und die Durchführung von Elementaranalysen.