

lige Lösung (3 mL) von  $Mn^{II}(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$  (245 mg, 1.0 mmol) gegeben, woraufhin die Farbe der Lösung von Rosa nach Tiefrot-violett umschlug. Nach 10 min Rühren bei 20°C wurde festes KCN (2.5 g, 38 mmol) portionsweise zugegeben. Das Produkt wurde wie oben isoliert. Ausbeute: 0.51 g (83 %).

**2:** Zu einer 0.5 M wäßrigen Lösung (3.5 mL) von NaCN und **1** (150 mg, 0.244 mmol) wurde festes RbCl (0.5 g, 4.1 mmol) gegeben. Kleine, verwachsene violette Rhomboedren von **2** wurden nach 2 h isoliert. Ausbeute: 116 mg (54 %); IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\tilde{\nu} = 2108(\text{s}), 2084(\text{s}) (\text{v(CN)}), 1623(\text{s}) (\delta(\text{H}_2\text{O})), 940(\text{m}, \text{br.}) (\text{v}_{as}(\text{Mn-N-Mn}))$ ;  $\mu_{eff} = 1.81 \mu_B$  (4.2 K) bis  $2.02 \mu_B$  (300 K); Elementaranalyse (%): ber. für  $C_{10}\text{H}_{12}\text{Mn}_2\text{N}_{10}\text{Na}_2\text{O}_6\text{Rb}_4$  (gef.): C 13.65 (13.68), H 1.37 (1.48), Mn 12.41 (12.00), N 17.51 (17.69).

**3:** Zu einer 0.5 M wäßrigen Lösung von NaCN (20 mL) und **1** (120 mg, 0.195 mmol) wurde eine wäßrige Lösung (10 mL) von  $[\text{Rh}(\text{tn})_3]\text{Cl}_3$  (100 mg; 0.23 mmol) sehr langsam (tropfenweise) gegeben. Flache, violette Nadeln wurden isoliert. Ausbeute: 125 mg (89 %). IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\tilde{\nu} = 2118(\text{s}), 2100(\text{s}), 2083(\text{s}) (\text{v(CN)}), 976(\text{m}) (\text{v}_{as}(\text{Mn-N-Mn}))$ ;  $\mu_{eff} = 1.72 \mu_B$  (4 K) bis  $2.03 \mu_B$  (300 K); Elementaranalyse (%): ber. für  $C_{28}\text{H}_{80}\text{Mn}_2\text{N}_{23}\text{O}_{10}\text{Rh}_2$  (gef.): C 27.68 (27.92), H 6.64 (6.58), Mn 9.04 (8.18), N 26.52 (26.39).

Eingegangen am 18. März 1999 [Z 13182]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2766–2768

**Stichwörter:** Gemischvalente Verbindungen · Mangan · Mehrfachbindungen · Nitride

- [1] a) A. Niemann, U. Bossek, G. Haselhorst, K. Wieghardt, B. Nuber, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 906–915; b) J. Bendix, K. Meyer, T. Weyhermüller, E. Bill, N. Metzler-Nolte, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1767–1775; c) K. Meyer, J. Bendix, N. Metzler-Nolte, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7260–7270.
- [2] a) S. C. Critchlow, M. E. Lerchen, R. C. Smith, N. M. Doherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8071–8075; b) A. L. Odom, C. C. Cummins, *Organometallics* **1996**, *15*, 898–900; c) W. R. Scheidt, D. A. Summerville, I. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6623–6628.
- [3] a) J. T. Groves, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2073–2074; b) J. DuBois, J. Hong, E. M. Carreira, M. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 915–916.
- [4] L. A. Bottomley, F. L. Neely, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5435–5439.
- [5] a) L. K. Woo, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1125–1136; b) C. J. Chang, D. W. Low, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 270–271.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **2**: Die Daten wurden auf einem Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer mit  $Mo_K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) bei 100(2) K aufgenommen. Eine Absorptionskorrektur wurde mit dem SADABS-Programm (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1994**) durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-Kleinste-Quadrat-Methoden gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXTL-Programmpaket, Version 5.1). Kristallabmessungen:  $0.35 \times 0.24 \times 0.06 \text{ mm}$ ; orthorhombisch, Raumgruppe *Cmca*,  $a = 17.102(2)$ ,  $b = 16.662(2)$ ,  $c = 9.0070(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 2566.6(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{ber.} = 2.278 \text{ g cm}^{-3}$ . Von 6411 gemessenen Reflexen mit  $2.38^\circ < \theta < 23.31^\circ$  waren 966 kristallographisch unabhängig, 955 wurden beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ); 102 Parameter;  $R(F) = 0.0263$ ,  $wR(F^2) = 0.0614$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410749 angefordert werden.
- [7] In Kristallen von **2** gibt es bindende Wechselwirkungen zwischen allen *cis*-ständigen (äquatorialen) Cyanoliganden und den  $Rb^+$ -Gegenionen. Es ist daher nicht möglich zu unterscheiden, ob die ekliptische Konformation des Anions auf elektronische oder Packungseffekte zurückzuführen ist.
- [8] a) A. Tullberg, N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1974**, *28*, 551–562; b) J. Bendix, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Für  $[\text{Mn}^V(\text{N})(\text{CN})_5]^{3-}$ : J. Bendix, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, eingereicht; für  $[\text{Mn}^{III}(\text{CN})_6]^{4-}$ : A. Tullberg, N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1974**, *28*, 551–562.

- [10] a) K.-O. Schäfer, R. Bittl, W. Zweygart, F. Lendzian, G. Haselhorst, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, W. Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13104–13120.
- [11] J. Livorness, T. D. Smith, J. R. Pilbow, G. R. Sinclair, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1984**, *80*, 425–436.
- [12] R. F. Ziolo, R. H. Stanford, G. R. Rossman, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7910–7915.
- [13] K. L. Sorensen, M. E. Lerchen, J. W. Ziller, N. M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2678–2679.

## Gezielte Synthese von Early-late-Zr-Ir-Rh-Heterotrimetallverbindungen durch Metallaustausch\*\*

Marc A. F. Hernandez-Gruel, Jesús J. Pérez-Torreto, Miguel A. Ciriano,\* Fernando J. Lahoz und Luis A. Oro\*

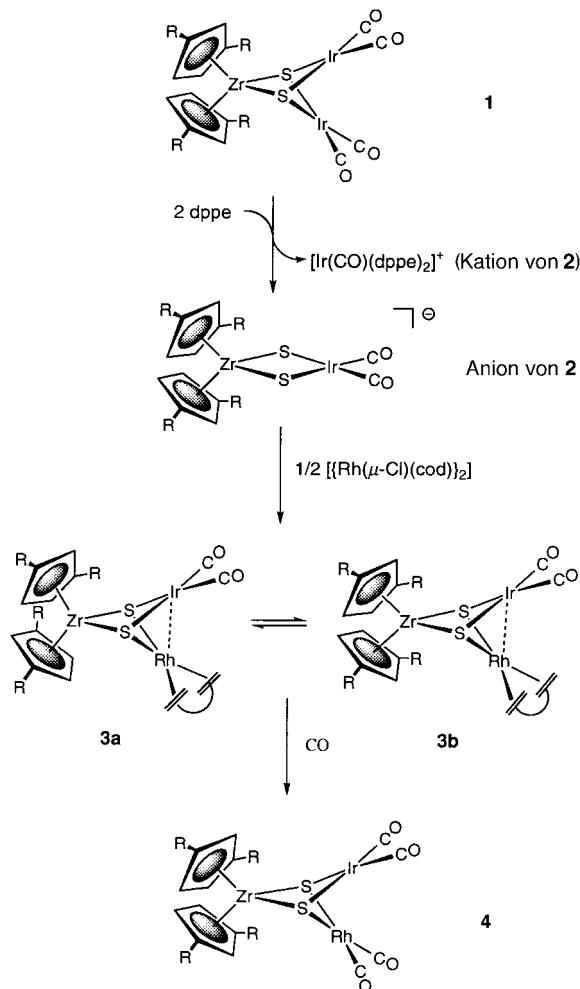
Übergangsmetallsulfidcluster spielen in vielen biologischen Systemen und in der industriellen Festphasenkatalyse eine wichtige Rolle.<sup>[1]</sup> Die Chemie von mehrkernigen Metall-Schwefel-Verbindungen mit sehr unterschiedlichen Übergangsmetallen, d.h. von heteronuclearen Komplexen mit frühen und späten Übergangsmetallen (Early-late-Heterometallkomplexen), ist dennoch kaum entwickelt,<sup>[2]</sup> obwohl sie ein großes Potential für neue Reaktivitätsmuster bei katalytischen<sup>[3]</sup> und stöchiometrischen Reaktionen aufweist.<sup>[4]</sup> Ein Ziel ist es, Möglichkeiten zu finden, den unterschiedlichen Ansprüchen der räumlich sehr nahen Metallzentren an ihre elektronische und koordinative Umgebungen gerecht zu werden und gleichzeitig stabile Verbindungen zu erhalten.<sup>[5]</sup> Hierzu berichteten wir kürzlich über die Herstellung der Early-late-Heterodimetall(ELHB)-Komplexe  $[\text{CpTi}(\mu_3-\text{S})_3\text{-}\{\text{Rh}(\text{tfbb})\}]$  (tfbb = Tetrafluorbenzbarralen) und  $[[\text{CpTi}]_2(\mu_4-\text{O})(\mu_3-\text{S})_4\text{[Rh}_4(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]]$  durch additive Deprotonierung von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SH})_2]$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) mit methoxoverbrückten Rhodium-Zweikernkomplexen.<sup>[6]</sup> Im folgenden berichten wir über die gezielte Synthese neuer dreikerniger Early-late-Heterotrimetall(ELHT)-Komplexe ausgehend von dem Zir-

[\*] Prof. Dr. L. A. Oro, Dr. M. A. Ciriano, Dr. M. A. F. Hernandez-Gruel, Dr. J. J. Pérez-Torreto, Dr. F. J. Lahoz  
Departamento de Química Inorgánica  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón  
Universidad de Zaragoza – CSIC  
E-50009 Zaragoza (Spanien)  
Fax: (+34) 976761143  
E-mail: oro@posta.unizar.es  
mciriano@posta.unizar.es

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Dirección General de Enseñanza Superior (DGES, Projekte PB95-221-C1 und PB94-1186) und vom Ministerio de Educación y Cultura (Stipendium an M.A.F.H.-G.) gefördert. Wir danken Dr. E. Gutierrez Puebla (ICMM – CSIC) für die Möglichkeit, Geräte und Einrichtungen für die Kristallstrukturuntersuchungen nutzen zu können.

conium-Metalloliganden [ $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{SH})_2$ ]. Außerdem stellen wir einige Aspekte der Reaktivität der ELHB-Vorstufen vor.

Der neue Komplex [ $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{SH})_2$ ] ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-1,3-Di-tert-butylcyclopentadienyl}$ ), der analog zum entsprechenden Pentamethylcyclopentadienylkomplex hergestellt wurde,<sup>[7]</sup> lässt sich mit zwei Äquivalenten [ $\text{IrCl}_2(\text{CO})_2$ ]<sup>-</sup> in Dichlormethan/Methanol in Gegenwart von Triethylamin zum Dreikernkomplex **1** umsetzen. Dieser wurde in guter Ausbeute (70 %) als apfelgrüner Feststoff erhalten.<sup>[8]</sup> Die Reaktion von **1** mit zwei Moläquivalenten 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe) in Dichlormethan führte zum Ionenpaarkomplex **2** (Schema 1), der mit *n*-Hexan quantitativ als sehr luft- und feuch-



Schema 1. Synthese von Heterotrimetallkomplexen. R = *t*Bu.

tigkeitsempfindlicher blaßorangefarbener Feststoff ausgefällt wurde und dessen Anion dem bereits bekannten Heterodimetallkomplex [ $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{CO})_2$ ]<sup>-</sup> ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )<sup>[9]</sup> ähnelt.

Interessanterweise verhält sich das Heterozweikern-Anion [ $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\mu\text{-S})_2\text{Ir}(\text{CO})_2$ ]<sup>-</sup> wie ein Metalloligand gegenüber d<sup>8</sup>-Metallzentren und ermöglichte die Synthese von neuen Zr-Ir-Rh-Heterotrimetallkomplexen. Die Reaktion von **2** mit 0.5 Äquivalenten [ $\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})$ ]<sub>2</sub> ( $\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ) in Dichlormethan führte in 70% Ausbeute zu orangebraunen Mikrokristallen von **3** (Schema 1).

Die Struktur von **3** (Abbildung 1) weist einen trigonalen Zr-Ir-Rh-Kern auf, der auf beiden Seiten symmetrisch von  $\mu_3$ -Sulfidoliganden überdacht wird.<sup>[10]</sup> Bleiben die Metall-Metall-

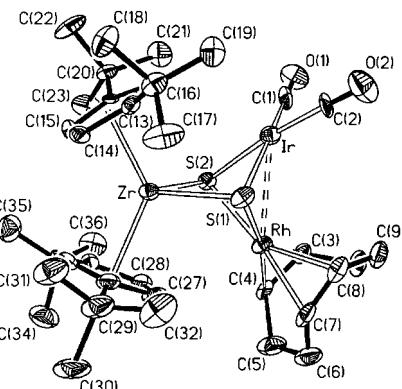


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [°]: Zr-S(1) 2.506(3), Zr-S(2) 2.519(3), Zr-G(1) 2.290(9), Zr-G(2) 2.290(13), Ir-S(1) 2.417(3), Ir-S(2) 2.410(3), Ir-C(1) 1.838(13), Ir-C(2) 1.843(14), Rh-S(1) 2.411(3), Rh-S(2) 2.413(3), Rh-C(cod) 2.146–2.171(10); S(1)-Zr-S(2) 79.84(10), S(1)-Ir-S(2) 83.83(10), C(1)-Ir-C(2) 94.1(6), S(1)-Rh-S(2) 83.90(9), Zr-S(1)-Ir 87.41(9), Zr-S(2)-Ir 87.26(8), Zr-S(1)-Rh 84.02(9), Zr-S(2)-Rh 83.71(8), Ir-S(1)-Rh 71.50(8), Ir-S(2)-Rh 71.58 (8). G(1) und G(2) sind die Zentroide der Cyclopentadienylringe.

Wechselwirkungen unberücksichtigt, dann sind das d<sup>8</sup>-Rhodium- und das d<sup>8</sup>-Iridiumzentrum quadratisch-planar und das Zirconiumzentrum verzerrt pseudo-tetraedrisch koordiniert. Obwohl keine signifikanten bindenden Wechselwirkungen zwischen dem d<sup>0</sup>- und den d<sup>8</sup>-Zentren bestehen (Zr · · · Rh 3.2913(14), Zr · · · Ir 3.4018(15) Å), ist der Rh · · · Ir-Abstand mit 2.8205(10) Å in einem Bereich, der für Metall-Metall-Bindungen erwartet wird. Etwas kürzere Rh-Ir-Abstände weisen [ $\text{Cp}^*\text{IrRhCl}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3]_2$ ] (2.797(1) Å),<sup>[11]</sup> ein Komplex mit nichtstabilisierter Metall-Metall-Bindung, sowie die Heterozweikernkomplexe [ $\text{RhIr}(\text{CH}_3)(\text{CO})_3(\mu\text{-dppm})_2$ ]<sup>+</sup> (2.743(1) Å)<sup>[12]</sup> und [ $\text{RhIr}(\text{CO})_3(\mu\text{-dppm})_2$ ]<sup>+</sup> (2.7722(7) Å),<sup>[13]</sup> die durch zwei Bis(diphenylphosphanyl)methanliganden (dppm) stabilisiert werden, auf. Dagegen sind die Rh-Ir-Abstände im verwandten Cluster [ $(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu_3\text{-S})_2\text{Rh}(\text{cod})$ ]-[ $\text{RhCl}_2(\text{cod})$ ] größer (2.906(1) und 2.913(9) Å).<sup>[14]</sup> Das Vorliegen einer d<sup>8</sup>-d<sup>8</sup>-Metall-Metall-Bindung in **3** wird auch durch die Rh-S-Ir-Winkel von im Mittel 71.54(6)° gestützt, die kleiner als die M-S-Zr-Winkel (83.7–87.4°; M = Rh, Ir) sind.

Ein bemerkenswerter Aspekt von **3** ist die durchgehend gestaffelte Anordnung der Cp<sup>ll</sup>-Liganden (Abbildung 2;

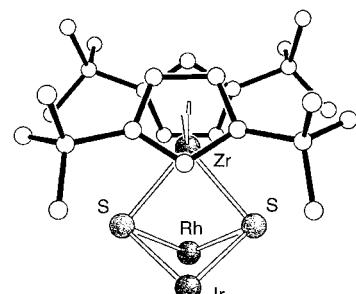


Abbildung 2. Blick auf die  $\text{Cp}_2^*\text{Zr}$ -Einheit von **3** senkrecht zur Ebene, die vom Zr-Zentrum und den Sulfidliganden gebildet wird. Die gestaffelte Anordnung der Cp<sup>ll</sup>-Liganden ist deutlich zu erkennen.

G(1)-Zr-G(2) 129.8(4) $^{\circ}$ ) in der Zr-Sandwicheinheit, woraus C<sub>s</sub>-Symmetrie resultiert. Diese Konformation unterscheidet sich – vermutlich weil die sperrigen *tert*-Butylgruppen der Cp<sup>tt</sup>-Ringe die sterisch am wenigsten beanspruchten Regionen des Moleküls besetzen – ganz erheblich von der nahezu ekliptischen und der gespreizten Anordnung in [Cp<sub>2</sub><sup>tt</sup>TiCl<sub>2</sub>]<sup>[15a]</sup> bzw. [Cp<sub>2</sub><sup>tt</sup>ZrI<sub>2</sub>]<sup>[15b]</sup>. Komplex **3** liegt in CDCl<sub>3</sub> in Form zweier sich ineinander umwandelnder Rotamere **3a** und **3b** (Schema 1) im Verhältnis 3:1 vor, wie die negativen Kreuzsignale im phasensensitiven NOESY-NMR-Spektrum belegen. Beide C<sub>s</sub>-symmetrischen Rotamere wurden durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie und zweidimensionale NMR-Techniken, speziell <sup>1</sup>H-COSY, <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-HETCOR und NOESY, charakterisiert. Im Hauptrotamer **3a** sind die *tert*-Butylgruppen wie im Festkörper gestaffelt angeordnet, während die spektroskopischen Daten des Rotamers **3b** auf eine ekliptische Konformation hindeuten. Bei **3a** kann der Cp<sup>tt</sup>-Ligand in der Nähe des Rh(cod)-Fragments deutlich von dem anderen Cp<sup>tt</sup>-Liganden unterschieden werden, da dessen Ringprotonen ungewöhnliche chemische Verschiebungen aufweisen. Weiterhin bestätigt der NOE-Effekt zwischen zwei der olefinischen Protonen des cod-Liganden und den Protonen H4 und H5 dieses Cp<sup>tt</sup>-Rings deren räumliche Nähe.

Die eingeschränkte Rotation des Cp<sup>tt</sup>-Liganden in der Nähe des sterisch anspruchsvollen Rh(cod)-Fragments in **3** ist für das Auftreten der beiden Rotamere in Lösung verantwortlich. Zwischen 183 und 363 K konnte in [D<sub>8</sub>]Toluol <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch weder eine Änderung des Rotamerenverhältnisses noch die Koaleszenz des Signals festgestellt werden; oberhalb von Raumtemperatur verbreiterten sich die Linien lediglich merklich. Die Aktivierungsparameter für die Rotation des Cp<sup>tt</sup>-Liganden, die NMR-spektroskopisch durch Spinsättigungstransfer im Bereich von 308 bis 276 K in CDCl<sub>3</sub> bestimmt wurden, betragen  $\Delta H^{\ddagger} = 19.2 \pm 1.5$  kcal mol<sup>-1</sup> und  $\Delta S^{\ddagger} = 6.7 \pm 2.6$  e.u. Die Energiebarrieren für die gehinderte Rotation von  $\eta^5$ -Cyclopentadienylkomplexen liegen in der Regel unterhalb von 13 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[16]</sup> und die Rotationsbarrieren der Metallocenkomplexe [Cp<sub>2</sub><sup>tt</sup>TiCl<sub>2</sub>]<sup>[17a]</sup> und [Cp<sub>2</sub><sup>tt</sup>TiF<sub>2</sub>]<sup>[17b]</sup> (Cp<sup>tt</sup> = 1,3-Bistrimethylsilylcyclopentadienyl) betragen  $8.9 \pm 0.5$  kcal mol<sup>-1</sup>. Der für **3** erhaltene und im Vergleich mit den Werten dieser Verbindungen höhere Wert von  $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 17.2$  kcal mol<sup>-1</sup> steht im Einklang mit der größeren sterischen Hinderung der Metallfragmente.

Die Carbonylierung von **3** unter Atmosphärendruck in Diethylether führte quantitativ zum neuen Komplex **4** (siehe Schema 1), der als grüner, mikrokristalliner Feststoff isoliert wurde. Verbindung **4** konnte auch in einer Eintopfsynthese ausgehend von **1** durch aufeinanderfolgende Zugabe von dppe und [RhCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> in 70 % Ausbeute erhalten werden.

Eingegangen am 29. März 1999 [Z 13225]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2769–2771

**Stichwörter:** Iridium • Rhodium • S-Liganden • Zirconium

[1] a) *Transition Metal Sulfur Chemistry: Biological and Industrial Significance* (Hrsg: E. I. Stiefel, K. Matsumoto), American Chemical Society, Washington, DC, **1996**; b) A. N. Startsev, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1995**, *37*, 353; c) J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2965; d) B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983.

- [2] a) T. Ikada, S. Kuwata, Y. Mizobe, M. Hidai, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 64; b) T. Ikada, S. Kuwata, Y. Mizobe, M. Hidai, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5793; c) D. W. Stephan, T. T. Nadasdi, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 147; d) D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41.
- [3] a) W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1049; b) T. Wakabayashi, Y. Ishii, T. Murata, Y. Mizobe, M. Hidai, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5585.
- [4] a) S. H. Drucker, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6366; b) U. Riaz, O. Curnow, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1416.
- [5] A. Spannenberg, M. Oberthür, H. Noss, A. Tillac, P. Arndt, R. Kempe, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2079.
- [6] R. Atencio, M. A. Casado, M. A. Ciriano, F. J. Lahoz, J. J. Pérez-Torrente, A. Tiripicchio, L. A. Oro, *J. Organometal. Chem.* **1996**, *514*, 103; M. A. Casado, M. A. Ciriano, A. J. Edwards, F. J. Lahoz, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Organometallics* **1998**, *17*, 3414.
- [7] W. A. Howard, G. Parkin, *Organometallics* **1993**, *12*, 2363.
- [8] Ausgewählte spektroskopische Daten: **1**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 6.74$  (t, J(H,H) = 2.6 Hz, 2H, H2), 6.24 (d, J(H,H) = 2.6 Hz, 4H, H4 und H5), 1.31 (s, 36H, Cp<sup>tt</sup>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 174.7$  (CO), 150.0 (C1 und C3), 127.5 (C2), 111.0 (C4 und C5), 35.1 (CMe<sub>3</sub>), 32.1 (CH<sub>3</sub>, Cp<sup>tt</sup>); MS (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): m/z (%): 1006 (93) [M<sup>+</sup>], 487 (100) [M<sup>+</sup> - Cp<sup>tt</sup>]; IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$ (CO) = 2056 (s), 2027 (s), 1979 cm<sup>-1</sup> (s). **2**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 7.70$  – 6.80 (m, 40H, dppe), 5.57 (d, J(H,H) = 2.4 Hz, 4H, H4 und H5, Cp<sup>tt</sup>), 4.76 (t, J(H,H) = 2.4 Hz, 2H, H2, Cp<sup>tt</sup>), 2.1 (m, 8H, CH<sub>2</sub>, dppe), 1.21 (s, 36H, Cp<sup>tt</sup>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 25.6$  (s); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 186.3$  (CO, [Ir(CO)(dppe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 179.6 (CO, [Cp<sub>2</sub><sup>tt</sup>Zr( $\mu$ -S){Ir(CO)<sub>2</sub>}]<sup>-</sup>), 140.0 (C1 und C3, Cp<sup>tt</sup>), 132.6 (m), 131.1 (br.s), 128.6 (m, dppe), 108.0 (C<sub>2</sub>), 99.8 (C4 und C5), 33.3 (CMe<sub>3</sub>), 31.6 (CH<sub>3</sub>, Cp<sup>tt</sup>), 30.8 (m, CH<sub>2</sub>, dppe); Positiv-Ionen-FAB-MS (CDCl<sub>3</sub>): m/z (%): 989 (100) [M<sup>+</sup> - CO]; Negativ-Ionen-FAB-MS (CDCl<sub>3</sub>): m/z (%): 757 (100) [M<sup>-</sup>]; IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$ (CO) = 2004 (vs), 1947 (sh), 1931 cm<sup>-1</sup> (vs). **3**: Positiv-Ionen-FAB-MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): m/z (%): 968 (100) [M<sup>+</sup>], 791 (92) [M<sup>+</sup> - Cp<sup>tt</sup>]; IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$ (CO) = 2023 (vs), 1954 cm<sup>-1</sup> (vs); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): Rotamer **3a**:  $\delta = 7.18$  (d, J(H,H) = 2.4 Hz, 2H, H4 und H5), 6.60 (t, J(H,H) = 2.4 Hz, 1H, H2), 5.94 (d, J(H,H) = 2.4 Hz, 2H, H4 und H5), 5.83 (t, J(H,H) = 2.4 Hz, 1H, H2, Cp<sup>tt</sup>), 4.42 und 4.19 (m, jeweils 2H, =CH, cod), 2.7 – 2.4 (m, 2H), 1.9 – 2.2 (m, 4H), 1.8 – 1.6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, cod), 1.32 und 1.26 (s, jeweils 18H, Cp<sup>tt</sup>); Rotamer **3b**:  $\delta = 6.69$  und 6.38 (t, J(H,H) = 2.4 Hz, jeweils 1H, H2), 6.03 und 5.90 (d, J(H,H) = 2.4 Hz, jeweils 2H, H4 und H5, Cp<sup>tt</sup>), 4.42 und 4.19 (m, jeweils 2H, =CH, cod), 2.7 – 2.4 (m, 2H), 2.2 – 1.9 (m, 4H), 1.8 – 1.6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, cod), 1.31 und 1.30 (s, jeweils 18H, Cp<sup>tt</sup>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): Rotamer **3a**:  $\delta = 177.7$  (CO), 150.0 und 142.2 (C1 und C3), 127.6 (C2), 119.7 (C4 und C5), 110.0 (C2), 105.5 (C4 und C5, Cp<sup>tt</sup>), 84.0 und 80.6 (d, J(Rh-C) = 11.5 Hz, =CH, cod), 34.8 und 34.0 (CMe<sub>3</sub>), 32.7 und 31.8 (CH<sub>3</sub>, Cp<sup>tt</sup>), 31.7 und 30.6 (CH<sub>2</sub>, cod); Rotamer **3b**:  $\delta = 178.3$  (CO), 147.2 und 147.1 (C1 und C3), 123.8 und 120.7 (C2), 109.5 und 108.8 (C4 und C5, Cp<sup>tt</sup>), 85.9 und 80.6 (d, J(Rh-C) = 11.5 Hz, =CH, cod), 34.5 und 34.4 (CMe<sub>3</sub>), 32.3 und 32.2 (CH<sub>3</sub>, Cp<sup>tt</sup>), 31.6 und 30.2 (CH<sub>2</sub>, cod). **4**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 6.72$  und 6.62 (t, J(H,H) = 2.5 Hz, jeweils 1H, H2), 6.16 und 6.11 (d, J(H,H) = 2.5 Hz, jeweils 2H, H4 und H5), 1.31 und 1.30 (s, jeweils 18H, Cp<sup>tt</sup>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 184.9$  (d, J(Rh,C) = 74 Hz, CO), 175.4 (CO), 149.4 und 149.1 (C1 und C3), 126.2 und 122.5 (C2), 110.1 und 110.0 (C4 und C5), 34.9 und 34.8 (CMe<sub>3</sub>), 32.2 (CH<sub>3</sub>, Cp<sup>tt</sup>); Positiv-Ionen-FAB-MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): m/z (%): 916 (46) [M<sup>+</sup>], 860 (100) [M<sup>+</sup> - 2CO], 739 (49) [M<sup>+</sup> - Cp<sup>tt</sup>]; IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$ (CO) = 2062 (s), 2031 (s), 1996 (m), 1971 cm<sup>-1</sup> (m).
- [9] P. Kalck, C. Serra, C. Machet, R. Broussier, B. Gautheron, G. Delmas, G. Trouvé, M. Kubicki, *Organometallics* **1993**, *12*, 1021.
- [10] Kristallstrukturdaten von **3**: C<sub>36</sub>H<sub>54</sub>IrO<sub>2</sub>RhS<sub>2</sub>Zr,  $M_r = 969.24$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a = 11.9123(9)$ ,  $b = 21.5742(17)$ ,  $c = 15.0796(12)$  Å,  $\beta = 105.526(2)^{\circ}$ ,  $V = 3734.0(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.724$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 4.407$  mm<sup>-1</sup>. Kristallabmessungen 0.12 × 0.16 × 0.18 mm. Bruker-SMART-CCD-Diffraktometer,  $T = 153(1)$  K, Graphitmonochromator, MoK<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ ). Der Datensatz eines gesamten Umlaufs wurde mit  $\omega$ -Scans (0.30° pro Rahmen), einer Laufzeit von 20 s und einer Detektorauflösung von 512 × 512 Pixeln aufgenommen. Die Reflexe wurden mit dem SAINT-Programm extrahiert, und es wurden Lorentz-, Polarisations- und Ab-

sorptionskorrekturen vorgenommen. Von 9398 gemessenen Reflexen waren 4506 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0657$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97) und nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-97). Anisotrope Verschiebungsparameter wurden auf alle Nichtwasserstoffatome angewendet. Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen eingefügt. 403 Parameter, 18 Restraints;  $R = 0.0509$  (3512 Reflexe,  $F \leq 4\sigma F_0$ ),  $R_w(F^2) = 0.1007$  (alle Reflexe) und  $S = 1.076$ . Max. Restelektronendichte 1.05 e Å<sup>-3</sup> in der Nähe des Ir-Atoms. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-116623“ 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).

- [11] A. A. Del Paggio, E. L. Muetterties, D. M. Heinekey, V. W. Day, C. S. Day, *Organometallics* **1986**, *5*, 575.
- [12] F. H. Antwi-Nsiah, O. Oke, M. Cowie, *Organometallics* **1996**, *15*, 1042.
- [13] R. McDonald, M. Cowie, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1564.
- [14] Z. Tang, Y. Nomura, Y. Ishii, Y. Mizobe, M. Hidai, *Organometallics* **1997**, *16*, 151.
- [15] a) I. F. Urazowski, V. I. Ponomaryov, O. G. Ellert, I. E. Nifant'ev, D. A. Lemenovskii, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, 181; b) W. A. King, S. Di Bella, A. Gulino, G. Lanza, I. L. Fragalà, C. L. Stern, T. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 355.
- [16] C. H. Winter, D. A. Dobbs, X.-X. Zhou, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 145.
- [17] a) J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, C43; b) C. H. Winter, X.-X. Zhou, M. J. Heeg, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1808.

kann.<sup>[4]</sup> Der notwendige Einsatz eines großen Überschusses an CrCl<sub>2</sub> (16 Äquiv.) als Reduktionsmittel ist jedoch wegen der Kosten und der Giftigkeit des Salzes problematisch im Hinblick auf Reaktionen im präparativen Maßstab. Die Standardmethoden zur Reduktion von Nitroarenen zu Anilinen in Lösung sind Hydrierungen, die nahezu ausschließlich einen heterogenen Katalysator erfordern.<sup>[5]</sup> Während derartige heterogene Katalysatoren für die Synthese in Lösung im allgemeinen nützlich sind, können sie bei der Festphasensynthese auf keinen Fall eingesetzt werden.<sup>[6]</sup>

Daher suchten wir nach einer universell einsetzbaren Methode und begannen, Methoden zu erforschen, bei denen unser Verfahren mit katalytischen Chrommengen funktionieren würde. Für die Nozaki-Hiyama-Kishi-Reaktion,<sup>[7]</sup> bei der organische Halogenide an Aldehyde addiert werden, und die Takai-Utimoto-Reaktion<sup>[8]</sup> von Acroleinacetalen mit Aldehyden sind katalytische Varianten beschrieben worden.<sup>[9]</sup> Diese Reaktionen nutzen das Redoxpaar Cr<sup>II</sup>/Mn<sup>0</sup> und verwenden Trimethylsilylchlorid (TMSCl) als Protonenersatz. Wir berichten hier über die erfolgreiche Anwendung und die Anwendungsbreite des Cr<sup>II</sup>/Mn<sup>0</sup>/TMSCl-Systems zur Reduktion von Nitroarenen. Die Methode ist besonders vorteilhaft bei der Anwendung auf die Festphasensynthese, da ein homogenes Reduktionsmittel beteiligt ist. Sie ist aber auch durchaus für die Synthese in Lösung geeignet.

Unsere Versuche begannen mit der Anknüpfung einer Nitrobenzoësäure an Rink-Amidharz unter Standardkupplungsbedingungen, wie zuvor beschrieben.<sup>[4]</sup> Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, lieferte die Behandlung des harzgebundenen 4-Nitrobenzamids **1** mit 2 Äquivalenten CrCl<sub>2</sub>, 16 Äquivalenten Mn<sup>0</sup> (Pulver, bis 325 mesh) und 16 Äquivalenten TMSCl in DMF nach 14 h bei Raumtemperatur und anschließender Hydrolyse mit Trifluoressigsäure in 70% Ausbeute 4-Aminobenzamid als Trifluoracetatsalz (**2**, Nr. 3). Sowohl Mn<sup>0</sup> als auch TMSCl werden benötigt für effektiven Umsatz des Chroms. Wird eine dieser Komponenten weg-

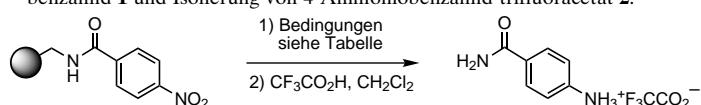
## Transferkatalyse zwischen zwei Feststoffen und ihre Anwendung auf die Reduktion von Nitroarenen\*\*

Anitha Hari und Benjamin L. Miller\*

Der Bedarf an milden und selektiven Methoden zur Umwandlung funktioneller Gruppen ist eine ständig treibende Kraft in der organischen Synthesechemie. Darüber hinaus hat das rasch anwachsende Feld der kombinatorischen Chemie<sup>[1]</sup> die Entwicklung von Methoden ausgelöst, die für die Synthese an fester Phase geeignet sind.

Im Rahmen eines umfangreicheren Projekts, das das Design und die Synthese neuartiger Peptidmimetika zum Ziel hat, benötigten wir Methoden zur milden und selektiven Reduktion von Nitroarenen. In Analogie zur Arbeit von Ohta et al.<sup>[2]</sup> über die Möglichkeit, Nitroarene mit CrCl<sub>2</sub><sup>[3]</sup> in saurem Methanol unter Rückfluß zu reduzieren, berichteten wir kürzlich, daß CrCl<sub>2</sub> in Dimethylformamid (DMF) diese Reaktion an fester Phase bei Raumtemperatur herbeiführen

Tabelle 1. Katalytische Reduktion von festphasengebundenem 4-Nitrobenzamid **1** und Isolierung von 4-Ammoniobenzamid-trifluoracetat **2**.



| Nr. | CrCl <sub>2</sub><br>[Äquiv.] | Mn <sup>0</sup><br>[Äquiv.] <sup>[a]</sup> | TMSCl<br>[Äquiv.] | Solvans                         | 2     |                   |
|-----|-------------------------------|--|-------------------|---------------------------------|-------|-------------------|
|     |                               |  |                   |                                 | t [h] | Ausb. [%]         |
| 1   | 2                             | 16   | 0                 | DMF                             | 14    | 0                 |
| 2   | 2                             | 0  | 16                | DMF/THF                         | 14    | 0                 |
| 3   | 2                             | 16   | 16                | DMF                             | 14    | 70                |
| 4   | 2                             | 16   | 16                | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 14    | 0                 |
| 5   | 2                             | 16   | 16                | THF                             | 14    | 0                 |
| 6   | 1                             | 16   | 16                | DMF                             | 14    | 77                |
| 7   | 0.5                           | 16   | 16                | DMF                             | 14    | 74                |
| 8   | 0.25                          | 16   | 16                | DMF                             | 14    | 75                |
| 9   | 0.1                           | 16   | 16                | DMF                             | 24    | 60 <sup>[b]</sup> |
| 10  | 0.05                          | 16   | 16                | DMF                             | 192   | 33 <sup>[b]</sup> |
| 11  | 0.25                          | 16   | 16                | NMP                             | 14    | 78                |

[a] Mn-Pulver (bis 325 mesh). [b] Gibt statt der Ausbeute an isoliertem Produkt den Umsatz in Prozent an, der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch am abgespaltenen Produkt bestimmt wurde.

[\*] Prof. B. L. Miller, A. Hari  
Department of Chemistry  
University of Rochester  
Rochester, NY 14627 (USA)  
Fax: (+1) 716-473-6889  
E-mail: miller@miller1.chem.rochester.edu

[\*\*] Wir danken Professor Robert Boeckman für hilfreiche Diskussionen. Diese Arbeit wurde durch die Eastman Kodak Company unterstützt.