

Die Chemie der Stannide im festen Zustand ist vielfältig und reicht von kovalenten Verbindungen mit diskreten Zintl-Ionen bis hin zu intermetallischen Phasen, die durch delokalisierte Bindungen und metallartiges Verhalten gekennzeichnet sind.^[24] In einigen dieser Stoffe werden sechsgliedrige Ringe gefunden, z. B. im Li_5NaSn_4 (gewellte Sechsringe in der Sesselkonformation),^[25] BaSn_5 (planare Sechsringe)^[26] und im α -Zinn selbst. Jede dieser Strukturen leitet sich von ausgedehnten graphit- oder diamantähnlichen Strukturen ab und enthält keine isolierten Zintl-Ionen. Andere Verbindungen dagegen enthalten isolierte Zintl-Ionen, z. B. das Sn_2^{6-} -Ion in BaMg_2Sn_2 mit einer an Ethan oder ein Dihalogen erinnernden Struktur sowie einer kurzen Sn-Sn-Bindung (2.87 Å).^[27] Die Zahl der bekannten aus Lösungen gewonnenen zinnhaltigen Zintl-Ionen ist gering, und die Aussichten, neue herzustellen, sind durch die offenkundige Stabilität der $\text{E}_9^{3/4-}$ -Cluster sowie ihrer Derivate begrenzt. Dennoch dürften beim Einsatz geeigneter Übergangsmetall-Bausteine auch noch andere metallstabilisierte Zintl-Ionen über Clusterabbaureaktionen und interne Elektronenübertragung zugänglich sein.

Experimentelles

Herstellung von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})_2[(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{NbSn}_6\text{Nb}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})]\cdot\text{en}$. Alle Reaktionen wurden in einem Handschuhkasten (Vacuum Atmospheres Company) in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Im Gefäß 1 wurden K_4Sn_9 (50.0 mg, 0.041 mmol) und 2,2,2-crypt (46 mg, 0.12 mmol) in Ethyleniamin (ca. 3 mL) gelöst. Im Gefäß 2 vermischt man $\text{Nb}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2$ (11.3 mg, 0.041 mmol) in Toluol (ca. 1 mL) zu einer sich rot färbenden Lösung. Den Inhalt von Gefäß 2 gab man in Gefäß 1, rührte das nunmehr grün-braune Gemisch 12 h und filtrierte es durch eine dicht mit Glaswolle gestopfte Pipette. Nach einer Woche bildeten sich dunkelbraune Kristalle im Kolben (Ausbeute: 12 mg, 15%). Durch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Analyse konnte gezeigt werden, dass freies Toluol das einzige „Nebenprodukt“ der Reaktion war; ^{119}Sn -NMR (186.5 MHz, Ethyleniamin/Toluol, 25 °C): $\delta = -149$; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{96}\text{K}_2\text{N}_6\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{O}_{12}$: C 31.64, H 4.87, N 4.26; gef.: C 30.53, H 5.00, N 4.33.

Eingegangen am 29. Januar 2001 [Z16526]

- [1] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3313.
- [2] R. G. Teller, L. J. Krause, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1809.
- [3] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5715.
- [4] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E.-M. Peters, K. Peters, M. Kaupp, H.-G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 37.
- [5] B. Schiemenz, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 297.
- [6] S. Bobev, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4274; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4108.
- [7] K. J. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [8] C. Downie, Z. J. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 338.
- [9] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9245.
- [10] H. G. von Schnerring in *Rings, Chains, and Macromolecules of Main Group Elements* (Hrsg.: A. L. Rheingold), Elsevier, Amsterdam, **1977**.
- [11] H. G. von Schnerring, W. Höhle, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243.
- [12] S. Charles, B. W. Eichhorn, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5837.
- [13] D. L. Clark, J. C. Gordon, J. T. McFarlan, R. L. Vincent-Hollis, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *Inorg. Chem. Acta* **1996**, *244*, 269, zit. Lit.
- [14] F. G. N. Cloke, M. L. H. Green, D. H. Price, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 431.
- [15] Kristalldaten für $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})_2[(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{NbSn}_6\text{Nb}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})]\cdot\text{en}$: Kleiner dunkelbrauner Kristall, Abmessungen

$0.268 \times 0.117 \times 0.044$ mm³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.8827(3)$, $b = 13.3303(4)$, $c = 13.8264(4)$ Å; $\alpha = 106.794(1)$, $\beta = 112.042(1)$, $\gamma = 90.841(1)$ °, $V = 1762.68(9)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1859$ kg m⁻³, $3.22^\circ < 2\theta < 55.00^\circ$, MoK α -Strahlung, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.575$ mm⁻¹, 8060 unabhängige Reflexe, 361 Parameter. GOF (F^2) = 1.094, $R1 = 0.0283$, $wR2 = 0.0649$ für $I > 2\sigma(I)$ und $R1 = 0.0520$, $wR2 = 0.0799$ für alle Daten. Maximale Restelektronendichte 0.832 e Å⁻³. Zur Messung diente ein Bruker-SMART-1000 Einkristall-CCD-Diffraktometer; $T = 193$ K. Der Datensatz wurde hinsichtlich Absorptions- (SADABS) und L-P-Effekten korrigiert; die Struktur gelöst und gegen F^2 verfeinert (SHELXTL-Software). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-159171“ 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).

- [16] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8704.
- [17] K. M. Smith, R. Poli, P. Legzdins, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1598.
- [18] M. L. H. Green, A. K. Hughes, P. Mountford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1407.
- [19] H. G. von Schnerring, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 353.
- [20] B. W. Eichhorn, S. P. Matamanna, D. R. Gardner, J. C. Fettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9708.
- [21] B. Kesani, B. W. Eichhorn, J. C. Fettinger, B. Scott, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [22] J. Li, K. C. Wu, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1538.
- [23] L. R. Sita, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 189.
- [24] T. F. Fässler, S. Hoffmann, *Z. Kristallogr.* **1999**, *214*, 722.
- [25] K. Volk, W. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 593.
- [26] T. F. Fässler in *Solid State Chemistry of Inorganic Materials II*, Vol. 547 (Hrsg.: S. M. Kauzlarich, E. M. McCarron III, A. W. Sleight, H.-C. zur Loye), Materials Research Society, Boston, **1999**.
- [27] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *403*, 163.

$\text{E}(\text{SiMe}_3)_4^+$ ($\text{E} = \text{P}$, As): persilylierte Phosphonium- und Arsoniumionen**

Matthias Driess,* Rainer Barmeyer, Christian Monsé und Klaus Merz

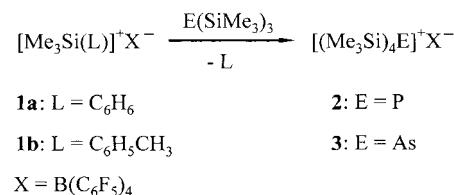
Professor Bob West gewidmet

Durch Verstärkung oder gar Umpolung der Bindungspolarität in isoelektronischen Verbindungen kann bekanntlich das Synthesepotential einer funktionellen Gruppe stark erweitert werden. In diesem Zusammenhang beschäftigen wir uns mit der Existenz von metallorganisch substituierten Kationen der

[*] Prof. Dr. M. Driess, Dipl.-Chem. R. Barmeyer, Dr. C. Monsé, Dr. K. Merz
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
Molekül- und Koordinationschemie
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44801 Bochum
Fax: (+49)234-32-14378
E-mail: matthias.driess@ac1.ruhr-uni-bochum.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Ministerium für Schule, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

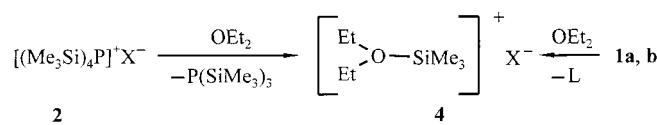
Elemente der 15. Gruppe, EM_4^+ ($\text{E} = \text{N, P, As, Sb, Bi}$; $\text{M} = \text{Halbmetall, Metall}$), deren Strukturen und Reaktivitäten sich je nach Art und Zahl der gebundenen Metallatome von denen klassischer Stammverbindungen sowie halogen- und organo-substituierter Analoga EX_4^+ ($\text{X} = \text{H, Halogen, Alkyl, Aryl}$) stark unterscheiden können. So sind in Phosphoniumionen mit ausschließlich metallorganischen Gruppen, vereinfacht betrachtet, maskierte *anionische* P-Zentren von einer positiv geladenen Schutzhülle umgeben, während PX_4^+ -Ionen mit $\text{X} = \text{Halogen}$ das umgepolte, andere Extrem dieser Stoffklasse mit maskierten stark *kationischen* P-Zentren in einer Halogenid-sphäre repräsentieren. Bisher sind nur wenige, vollständig metallorganisch substituierte Oniumionen der Elemente der 15. Gruppe bekannt, die allerdings bemerkenswerte Strukturen und Reaktivitäten aufweisen. So weisen die tetraaurierten und die Tetrazirconocenyl-substituierten Oniumionen $\text{E}(\text{AuPR}_3)_4^+$ ($\text{E} = \text{N, P, As}$)^[1] bzw. $\text{E}[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_4^+$ ($\text{E} = \text{P, As}$)^[2] als einzige bisher beschriebene Übergangsmetall-derivate der EH_4^+ -Ionen ($\text{E} = \text{N, P, As}$) frappierende elektronische und geometrische Unterschiede auf. Kürzlich haben wir auch über die ersten Hauptgruppenmetall-substituierten Ammonium- und Phosphoniumionen des Typs $\text{E}(\text{SnMe}_3)_4^+$ ($\text{E} = \text{N, P}$) berichtet, die auch als basenstabilisierte Stannylumionen betrachtet werden können und nur in Gegenwart von nichtkoordinierenden Gegenionen und unpolaren Solventien beständig sind.^[3] Sie entstehen überraschend leicht bei der Stannylierung von $\text{E}(\text{SnMe}_3)_3$ mit Me_3SnOTf ($\text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$, Triflat) in Toluol. Dagegen sind die einfachen $\text{E}(\text{SiMe}_3)_4^+$ -Ionen so nicht zugänglich.^[4] Zudem waren auch Versuche zur Synthese des $\text{P}(\text{SiMe}_3)_4^+$ -Ions ausgehend von $[\text{Me}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4]$ als Silylierungsmittel und $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ nicht erfolgreich, obwohl damit Me_3P , $\text{Me}_2\text{PSiMe}_3$ und $\text{MeP}(\text{SiMe}_3)_2$ in die entsprechenden Mono-, Di- und Trisilylphosphoniumionen überführt werden konnten.^[5] Solche Tetrasilyl-oniumionen sollten dennoch ausgehend von starker elektrophilen Silyliumsalzen $\text{R}_3\text{Si}^+\text{X}^-$ mit nichtkoordinierenden Anionen zugänglich sein. Tatsächlich reagieren die leicht zugänglichen Arenolsolate $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{L})^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$ ($\text{L} = \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) **1a, b**^[6] mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ in Toluol als Solvens glatt unter Bildung des gewünschten $\text{P}(\text{SiMe}_3)_4$ -Salzes **2**, das in Form von farblosen Würfeln in 87% Ausbeute isoliert



wurde. Dagegen ist $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ gegenüber **1a, b** inert, während die Quarternisierung des schwach basischen $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ problemlos gelingt, wobei das farblose, kristalline $\text{As}(\text{SiMe}_3)_4$ -Salz **3** in 78% Ausbeute isoliert wurde. Allerdings ist **3** ausgehend vom Toluolsolvat **1b** nicht zugänglich, was aber kinetisch bedingt ist, denn das Arsoniumsalz **3** ist in Gegenwart von Toluol ebenso beständig wie das Phosphoniumsalz **2**.

2 und **3** sind in CH_2Cl_2 gut löslich und dissoziieren in diesem Lösungsmittel nicht. So zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer stark verdünnten Lösung von **2** ein Dublett für die SiMe_3 -

Protonen bei $\delta = 0.64$ ($^3J(\text{H}, \text{P}) = 6.3$ Hz), das zwischen -30 und $+30^\circ\text{C}$ temperaturinvariant ist. Entsprechend verhält sich das Arsoniumion in **3**, das ein Singulett bei $\delta = 0.58$ gibt. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **2** zeigt ein scharfes Singulett bei $\delta = -200.1$, d.h., der ^{31}P -Kern ist um ca. 50 ppm stärker entschirmt als in $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$. Die Entschirmung ist nahezu identisch mit den $\Delta\delta$ -Werten der entsprechenden $\text{Me}_{3-n}\text{P}(\text{SiMe}_3)_n/[\text{Me}_{3-n}\text{P}(\text{SiMe}_3)_{n+1}]^+$ -Paare, wobei aber letztere in Lösung leicht dissoziieren.^[5] Zudem konnte auch ein $^{75}\text{As-NMR}$ -Spektrum ($J = 3/2, 100\%$) von **3** in CD_2Cl_2 erhalten werden: Das Singulett bei $\delta = -325.4$ (Standard: KAsF_6) belegt eine für Arsoniumionen ungewöhnlich starke Abschirmung des As-Atoms um mehr als 500 ppm. Dagegen liegen die $\delta(^{75}\text{As})$ -Werte von AsR_4^+ -Ionen mit $\text{R} = \text{Alkyl}$ und Phenyl in dem relativ engen Bereich von $+206$ bis $+258$.^[7] Im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum von **2** tritt erwartungsgemäß ein Dublett bei $\delta = 12.70$ auf, das allerdings mit $^1J(^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}) = 1.4$ Hz eine ungewöhnlich kleine Kopplung aufweist ($\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$: $^1J(\text{Si}, \text{P}) = 27.5$ Hz). Dass in CH_2Cl_2 keine SiMe_3^+ -Dissoziation eintritt, wurde auch durch Zugabe von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ bzw. $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ zu Lösungen von **2** bzw. **3** abgesichert, deren Multikern-NMR-Spektren dabei lediglich die unveränderten Signale von $\text{E}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{E}(\text{SiMe}_3)_4^+$ ($\text{E} = \text{P, As}$) zeigten. Dagegen trat im Fall der $\text{P}(\text{SnMe}_3)_4$ -Salze, trotz der Gegenwart von Triflat- und $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ -Ionen als wenig bzw. nichtkoordinierende Anionen, ein bereitwilliger SnMe_3^+ -Austausch auf,^[3] was vermutlich auf das Konto der geringeren Sn-P-Bindungsstärke und der geringeren Lewis-Acidität von Me_3Sn^+ gegenüber Me_3Si^+ geht. Damit in Einklang reagieren **2** und **3** durch Zugabe von Et_2O bereitwillig zum Silyloxoniumsalz **4** und freiem $\text{E}(\text{SiMe}_3)_3$ ($\text{E} = \text{P, As}$). Während das $\text{Et}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{O}^+$ -Ion



bisher nur in Lösung bei -30°C $^{29}\text{Si-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert werden konnte,^[8] gelang uns nun die Isolierung seines bei Raumtemperatur stabilen Salzes **4**, das durch äquimolare Umsatz von **2** oder **3** mit Et_2O in kristalliner Form erhältlich ist. Am einfachsten kann **4** allerdings durch direkte Solvatation von **1a** mit einem Solvensgemisch aus Et_2O und C_6H_6 in kristalliner Form erhalten werden (87%).

Die Kristallstrukturanalysen von **2** und **3** beweisen, dass die P- und As-Atome nahezu ideal tetraedrisch von den Me_3Si -Gruppen koordiniert werden (Abbildung 1).^[9] Der gemittelte Si-P-Abstand in **2** ist mit $2.300(2)$ Å nur ca. 2 % länger als in $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$.^[10] Der entsprechende gemittelte Si-As-Abstand in **3** beträgt $2.386(3)$ Å und ist damit ebenfalls kaum länger als in anderen Silylarsanen.^[11] Dies ist in Einklang mit Dichtefunktionalrechnungen, die außerdem eine relativ geringe Zunahme der NBO-Partialladungen (NBO = Natural Bond Orbitals) für die Si-E-Bindungen in persilylierten Oniumverbindungen des Phosphors und des Arsens vorhersagen.^[3, 12]

Die Kristallstrukturanalyse von **4** ergab,^[9] dass das C_1 -symmetrische Silyloxoniumion trigonal-planar aufgebaut ist

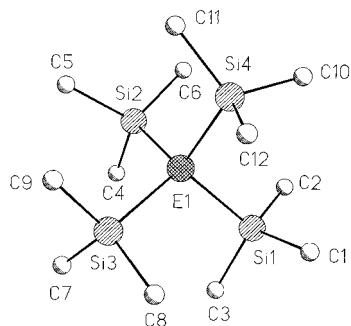


Abbildung 1. Molekülstruktur der $[E(SiMe_3)_4]^+$ -Ionen in den $[B(C_6F_5)_4]^-$ -Salzen **2** ($E=P$) und **3** ($E=As$) im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $[P(SiMe_3)_4]^+$: P1-Si1 2.310(2), P1-Si2 2.290(2), P1-Si3 2.307(2), P1-Si4 2.294(2), Si1-C1 1.855(5), Si1-C2 1.851(5), Si1-C3 1.845(5); Si2-P1-Si4 109.65(8), Si2-P1-Si3 109.41(7), Si4-P1-Si3 111.06(7), Si2-P1-Si1 110.74(7), Si4-P1-Si1 108.65(7), Si3-P1-Si1 107.30(7). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $[As(SiMe_3)_4]^+$: As1-Si1 2.379(3), As1-Si4 2.380(3), As1-Si3 2.388(3), As1-Si2 2.397(3); Si1-As1-Si4 108.8(1), Si1-As1-Si3 109.6(1), Si4-As1-Si3 109.4(1), Si1-As1-Si2 109.9(1), Si4-As1-Si2 110.0(1), Si3-As1-Si2 109.1(1).

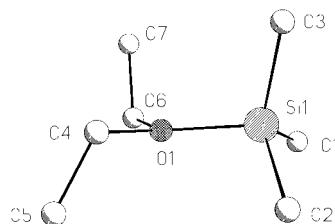
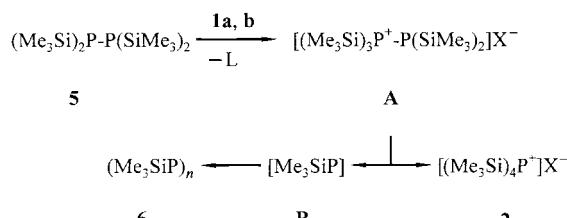


Abbildung 2. Molekülstruktur des $[Et_2(Me_3Si)O]^+$ -Ions in **4**. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Si1-O1 1.777(3), Si1-C1 1.829(4), Si1-C2 1.836(4), Si1-C3 1.842(5), C4-O1 1.485(5), C6-O1 1.495(4); Si1-O1-C6 123.3(2), Si1-O1-C4 121.1(2), C4-O1-C6 114.2(3).

(Abbildung 2) und seine geometrischen Parameter gut mit den berechneten Werten übereinstimmen.^[13] Der Si-O-Abstand ist mit 1.777(3) \AA ca. 9 % länger als in $(Me_3Si)_2O$ (1.63 \AA) und in Silylalkylethern,^[14] aber nahezu identisch mit dem Si-O-Abstand im $tBu_3SiOH_2^+$ -Ion.^[15] Die C-O-Abstände (1.495(4) und 1.485(5) \AA) unterscheiden sich kaum von denen in Trialkyloxoniumionen,^[16] und der C-O-C-Winkel ist mit 114.2(3) $^\circ$ erwartungsgemäß kleiner als die C-O-Si-Winkel (121.1(2) und 123.3(2) $^\circ$).

Unerwartet glatt ist das $P(SiMe_3)_4^+$ -Ion auch durch die Umsetzung des Diphosphans $P_2(SiMe_3)_4$ **5** mit **1a**, **b** zugänglich (Schema 1), bei der außerdem das unlösliche, gelbe



Schema 1.

Polymer **6** entsteht, das die Zusammensetzung $(PSiMe_3)_n$ aufweist, aber noch nicht strukturell charakterisiert werden konnte. Die Reaktion verläuft vermutlich über die Zwischenstufe **A**, aus der durch P-P-Bindungsspaltung und simultane

1,2-Silylwanderung das Salz **2** sowie das carbenartige Silylphosphandiyli **B** entstehen; letzteres polymerisiert dann zu **6**. Ob durch analoge Umsetzungen der homologen $E_2(SiMe_3)_4$ -Verbindungen des Stickstoffs, Antimons und Bismuts auch stabile Salze der noch unbekannten Tetrasilyloniumionen $E(SiMe_3)_4^+$ ($E=N, Sb, Bi$) erhalten werden können, wird zurzeit untersucht.

Experimentelles

2: **1a** wird *in situ* durch Auflösen der erforderlichen äquimolaren Menge von $[Me_3Si]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ ^[6] in 50 mL warmem Benzol hergestellt. Zu einer solchen Lösung von **1a** (2.00 mmol) werden 0.50 g (2.00 mmol) $P(SiMe_3)_3$ bei Raumtemperatur hinzugefügt, wobei sofort ein farbloser Feststoff ausfällt, der durch Zugabe von 2 mL CH_2Cl_2 bei ca. 40°C aufgelöst werden kann. Beim langsamem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur werden farblose Würfel erhalten. Ausbeute: 1.74 g (1.74 mmol, 87 %). Alternativ dazu wird **2** auch durch Umsetzung von 0.16 g (0.45 mmol) **5** in 10 mL Toluol mit 0.40 mmol **1a** in 50 mL Toluol bei 0°C erhalten. Die dabei gebildete gelbe Suspension wird mit ca. 2 mL CH_2Cl_2 versetzt, auf ca. 40°C erwärmt und anschließend filtriert. Im farblosen Filtrat kristallisiert bei Raumtemperatur farblose Würfel von **2**. Ausbeute: 0.31 g (0.31 mmol, 67 %). 1H -NMR (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta = 0.64$ (d, $SiMe_3$, 36 H, $^3J(H,P) = 6.3$ Hz); ^{31}P -NMR: $\delta = -200.1$ (s); ^{29}Si -NMR: $\delta = 12.70$ (d, $^1J(^{29}Si, ^3P) = 1.4$ Hz); korrekte Elementaranalyse.

3: Analog zur Herstellung von **2** wird eine Lösung von **1a** (0.43 mmol) mit 0.13 g (0.43 mmol) $As(SiMe_3)_3$ bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei sofort ein farbloser, amorpher Feststoff ausfällt, der durch Zugabe von 5 mL CH_2Cl_2 bei ca. 40°C aufgelöst werden kann. Beim langsamem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur werden farblose Nadeln des Produkts erhalten. Ausbeute: 0.35 g (0.33 mmol, 78 %). 1H -NMR (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta = 0.58$ (s, $SiMe_3$); ^{29}Si -NMR: $\delta = 12.79$ (s); ^{75}As -NMR (CD_2Cl_2 , KAsF₆-Standard): $\delta = -325.4$ (s); korrekte C,H-Analyse.

4: Analog zur Herstellung von **2** werden zu einer Lösung von **1a** (0.38 mmol) 0.35 g einer 1/9-Mischung aus Diethylether und Benzol gegeben. Der dabei erhaltene Feststoff kann durch Zugabe von ca. 2 mL CH_2Cl_2 umkristallisiert werden. Ausbeute: 0.27 g (0.32 mmol, 83 %). ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 66.3$ (s); korrekte C,H-Analyse.

Ein eingegangen am 13. Februar 2001 [Z16605]

- [1] E. Zeller, H. Beruda, A. Kolb, P. Bissinger, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1991**, 352, 141; A. Schier, A. Grohmann, J. M. López-de-Luzuriaga, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 547.
- [2] M. Driess, J. Aust, K. Merz, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3967; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3677.
- [3] M. Driess, C. Monsé, K. Merz, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3838; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3684.
- [4] Über das $[(H_3Si)_4P]^+$ -Ion wurde zwar berichtet, aber eine strukturelle Charakterisierung steht noch aus: B. J. Aylett, H. J. Emeléus, A. G. Maddock, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, 1, 187.
- [5] H. Schäfer, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 848.
- [6] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, 13, 2430.
- [7] G. Balimann, P. S. Pregosin, *J. Magn. Reson.* **1977**, 26, 283.
- [8] M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6697.
- [9] Kristallstrukturdaten von **2**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 12.665(3)$, $b = 27.773(6)$, $c = 12.717(3)$ \AA , $\beta = 102.109(5)^\circ$, $Z = 4$, $V = 4373.3(18)$ \AA^3 . 7751 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) und 559 Parameter, $R_1 = 0.0649$ (beobachtete Reflexe), $wR_2 = 0.1734$ (alle Daten). Kristallstrukturdaten von **3**: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 14.768(5)$, $b = 13.377(4)$, $c = 14.227(5)$ \AA , $\alpha = 113.85(1)$, $\beta = 104.65(1)$, $\gamma = 107.47(1)^\circ$, $Z = 2$, $V = 2214.4(12)$ \AA^3 , 5539 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) und 560 Parameter, $R_1 = 0.0761$ (beobachtete Reflexe), $wR_2 = 0.2165$ (alle Daten). Kristallstrukturdaten von **4**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.127(2)$, $b = 21.453(5)$, $c = 17.066(3)$ \AA , $\beta = 105.532(5)^\circ$, $Z = 4$, $V = 4373.3(18)$ \AA^3 . 7497 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) und 499 Parameter, $R_1 = 0.0580$ (beobachtete Reflexe),

$wR2 = 0.1600$ (alle Daten). Die Intensitätsdaten wurden mit einem Bruker-AXS-SMART-Diffraktometer gemessen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ϑ -Scan, $T = 203 \text{ K}$). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS 97) gelöst, Verfeinerung gegen F^2 mit allen gemessenen Reflexen (SHELXL 97). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome isotrop berücksichtigt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-157614 (**2**), -157615 (**3**) und -157616 (**4**) 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).

- [10] G. A. Forsyth, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Mol. Struct.* **1990**, 239, 209; M. Driess, K. Merz, C. Monsé, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2264.
- [11] G. Becker, G. Gutekunst, C. Wittbauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 486, 90, zit. Lit.
- [12] C. Monsé, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2000**.
- [13] G. A. Olah, X.-Y. Li, Q. Wang, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8962.
- [14] Übersicht: „Structural Chemistry of organic silicon compounds“: W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Part 1 (Hrsg.: S. Patai, T. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 262.
- [15] Z. Xie, R. Bau, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **1994**, 2519.
- [16] N. Hartz, G. Rasul, G. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1277.

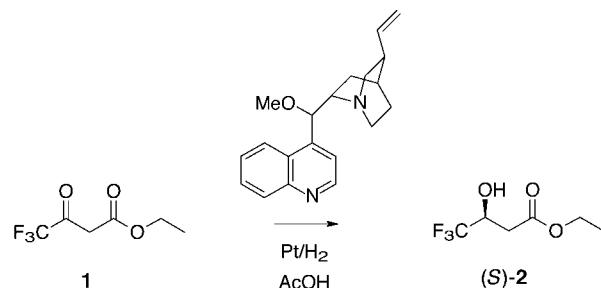
Umkehrung der Enantioselektivität während der Hydrierung eines aktivierten Ketons an einem chiral modifizierten heterogenen Platinkatalysator*

Matthias von Arx, Tamas Mallat und Alfons Baiker*

In den letzten Jahren sind große Fortschritte in der enantioselektiven Hydrierung von α -funktionalisierten (aktivierten) Ketonen mit chiral modifizierten Pt-Katalysatoren erzielt worden. Diese Entwicklung wird verdeutlicht durch die steigende Zahl von Reaktionen, in denen Enantiomerenüberschüsse (*ee*) von $\geq 90\%$ erreicht wurden. Besonderes Augenmerk verdient dabei die Tendenz weg vom früheren „Trial-and-error“-Prinzip in Richtung des Designs von neuen Katalysator-Modifikatoren und der Erforschung neuer Anwendungsbereiche auf der Grundlage mechanistischer Erkenntnisse.^[1-6] Die verschiedenen mechanistischen Modelle, die zur Erklärung der beobachteten Enantiodifferenzierung vorgeschlagen wurden, stimmen alle in einem Punkt überein: Von entscheidender Bedeutung ist eine Wechselwirkung zwischen dem chiralen Modifikator und der Carbonylgruppe des Reaktanten auf der Pt-Oberfläche.^[4-9] Zudem geht man davon aus, dass andere im Gleichgewicht stehende Verbin-

dungen wie die entsprechende Enol-Form^[10] oder Halbacetale^[11] (in Alkoholen als Lösungsmittel) nicht an der Reaktion teilnehmen. Im Folgenden beschreiben wir die ersten Belege, die eindeutig gegen die generelle Gültigkeit dieser Annahme sprechen.

Kürzlich haben wir über die erfolgreiche Hydrierung von 4,4,4-Trifluoracetessigsäureethylester **1** berichtet. In Essigsäure und in Gegenwart von *O*-Methylcinchonidin (MeOCD) als chiralem Modifikator wurde der β -Hydroxyester **2** mit 90% *ee* erhalten (Schema 1).^[12] Bei der Untersuchung des



Schema 1. Hydrierung von 4,4,4-Trifluoracetessigsäureethylester **1**.

Einflusses verschiedener Reaktionsbedingungen stellen wir fest, dass der *ee*-Wert in Gegenwart von Wasser signifikant vom Umsatz abhängt. Durch Zugabe katalytischer Mengen einer starken Säure wurde dieser Effekt noch verstärkt. Die Hydrierung von **1** in THF mit einem Wasseranteil von 0.8 Vol.-% und in Gegenwart von Trifluoressigsäure (TFA; Molverhältnis TFA:MeOCD = 8:1) ist ein typisches Beispiel (Abbildung 1). Nach einer Phase mit gleichbleibend hohem

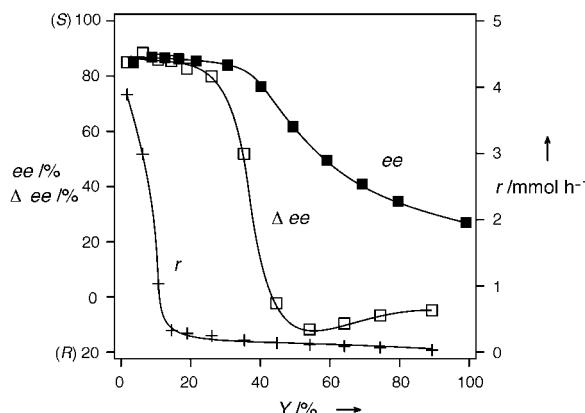


Abbildung 1. Umkehrung der Enantioselektivität sowie Einbruch der Reaktionsgeschwindigkeit *r* während des Reaktionsverlaufes (*Y* = Ausbeute). Standardreaktionsbedingungen (siehe *Experimentelles*) mit vorheriger Äquilibrierung (15 h); Zugabe von 10 μL TFA unmittelbar vor dem Reaktionsstart.

ee-Wert (87% (*S*)) sank der Wert kontinuierlich, bis er bei vollständigem Umsatz den Endwert von 27% (*S*) erreichte. Den berechneten Enantiomerenüberschüssen oder auch deren Inkrementen (Δee) zu folge kehrt sich die Richtung der Enantiodifferenzierung bei etwa 50% Ausbeute (*Y*) um. Der höchste Δee -Wert zugunsten von (*R*)-**2** betrug 12%. Nach unserem Wissen wurde eine solche Umkehrung der Enantio-

[*] Prof. Dr. A. Baiker, M. von Arx, Dr. T. Mallat
Laboratorium für Technische Chemie
ETH-Zentrum
Universitätstraße 6, 8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-11-63
E-mail: baiker@tech.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken F. Bangerter und D. Sutter für die Durchführung der NMR-Messungen.