

schaften an, die dem capto-dativ-substituierten Terminus in **2** nach <sup>[1]</sup> zuzuschreiben sind, als auf die Fähigkeit von **2** zur Komplexbildung. Immerhin steht **2** mit seinem ersten Ionisierungspotential von 8.68 eV<sup>[13a]</sup> einem Enamin wie Cyclopentenylmorpholin (7.60 eV<sup>[13b]</sup>) näher als einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Nitril (Acrylonitril: 10.91 eV<sup>[13c]</sup>). Ein (Triplet)-Exciplex, in dem das einsame Elektronenpaar der Morpholinogruppe oder der gesamte Enaminteil von **2** über dem  $\pi$ -Gerüst von **1a-c** zu liegen kommt, ist daher vorstellbar.

2-Acetonaphthon gibt mit **2** kein Photoaddukt, auch keine Oxetane<sup>[12b]</sup>, sondern es entsteht ein Dimer von **2** in geringer Ausbeute. An **1a, b** sowie an 2-Naphthaldehyd kann auch das capto-dativ substituierte Olefin  $\alpha$ -tert-Butylthioacrylonitril lichtinduziert addiert werden<sup>[14]</sup>.

Eingegangen am 7. August,  
veränderte Fassung am 26. September 1985 [Z 1420]

#### CAS-Registry-Nummern:

**1a**: 66-77-3 / **1b**: 941-98-0 / **1c**: 642-29-5 / **2**: 5807-03-4 / **3a**: 99033-58-6 / **3b**: 99033-59-7 / **3c**: 99033-60-0 / 2-Naphthaldehyd: 66-99-9 /  $\alpha$ -tert-Butylthioacrylonitril: 72314-64-8.

- [1] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, L. Stella, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 148.
- [2] S. C. Temin, *J. Org. Chem.* **22** (1957) 1714.
- [3] D. R. Arnold, L. B. Gillis, E. B. Whipple, *Chem. Commun.* 1969, 918, beschreiben eine sehr langsame und in schlechter Ausbeute verlaufende 1,4-Photoaddition von Methylcinnamat an 2-Acetonaphthon.
- [4] N. C. Yang, J. Libman, M. F. Savitzky, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 9226; N. C. Yang, J. Libman, *ibid.* **94** (1972) 9228; R. M. Bowman, J. J. McCullough, *J. Chem. Soc. D* 1970, 948; H.-D. Scharf, H. Leisman, W. Erb, *Pure Appl. Chem.* **41** (1975) 581.
- [5] Siehe z. B.: J. J. McCullough, W. K. MacInnis, C. J. L. Lock, R. Faggioli, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4644 und zahlreiche frühere Arbeiten; C. Pac, K. Mizuno, H. Sakurai, *Nippon Kagaku Kaishi* 1984, 110 und frühere Arbeiten.
- [6] W. H. F. Sasse, P. J. Collin, D. B. Roberts, G. Sugowdz, *Aust. J. Chem.* **24** (1971) 2339, 2151; T. Teitei, D. Wells, *ibid.* **28** (1975) 571; T. R. Chamberlain, J. J. McCullough, *Can. J. Chem.* **51** (1973) 2578.
- [7] 100 mL, jeweils 0.1 M an **1** und **2**, Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 Original Hanau, Duran-Tauchschaft ( $\lambda > 280$  nm, nur **1** wird angeregt), Ar- oder N<sub>2</sub>-Spülung.
- [8] **3b**: IR (KBr):  $\nu = 2230$  (CN), 1705 (C=O). – 80 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): AB ( $\delta_A = 1.92$ ,  $\delta_B = 2.21$ ,  $|^2J| = 12.6$  Hz, 10-CH<sub>2</sub>), ABX [ $\delta_A = 6.94$  (2-H),  $\delta_B = 6.76$  (3-H),  $\delta_X = 4.46$  (4-H),  $^3J_{AB} = 7.8$  Hz,  $^4J_{AX} = 1.3$  Hz,  $^3J_{BX} = 6.0$  Hz], 2.54 (s, COCH<sub>3</sub>), Multipletts bei 2.39–2.92 (4H), 3.4–3.7 (4H) und 6.9–7.4 (4H). – UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda(\epsilon) = 284$  (29), 260 (227), 254 (200).
- [9] P. Singh, D. G. B. Boocock, E. F. Ullmann, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3935.  $E_T = 35$  kcal/mol, siehe dazu Zitat 9 in: C. M. Lok, M. E. den Boer, J. Cornelisse, E. Havinga, *Tetrahedron* **29** (1973) 867.
- [10] Wir danken Dr. H. Görner, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr, für diese Messungen.
- [11] **3b**:  $a = 8.5817(6)$ ,  $b = 19.287(1)$ ,  $c = 9.8179(5)$  Å,  $\beta = 105.766(3)^\circ$ ,  $V = 1563.87$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.31$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 6.47$  cm<sup>-1</sup>; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, Gesamtzahl der Reflexe 3056, beobachtete Reflexe 2161, verfeinerte Parameter 288,  $R = 0.040$ ,  $R_w = 0.044$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51533, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] a) R. R. Sauers, A. D. Rousseau, B. Byrne, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 4947; b) N. C. Yang, W. Chiang, *ibid.* **99** (1977) 3163 und frühere Arbeiten.
- [13] a) D. Döpp, J. Walter, *Heterocycles* **20** (1983) 1055; b) L. N. Domelsmith, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1981; c) K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, Jr., R. W. Strozier, J. K. George, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 7287; R. Sustmann, R. Trill, *Angew. Chem.* **84** (1972) 887; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 838.
- [14] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen. Die spektroskopischen Befunde stützen die angenommenen Strukturen.

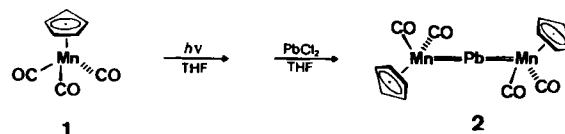
## Mehrfachbindungen zwischen „nacktem“ Blei und Übergangsmetallen – ein erstes Beispiel\*\*

Von Wolfgang A. Herrmann\*, Heinz-Josef Kneuper und Eberhardt Herdtweck

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Methoden für den gezielten Aufbau von Komplexen mit Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen schienen noch vor kurzem weiter entwickelt zu sein als jene für die Synthese analoger Verbindungen zwischen Nebengruppen- und substituentenfreien („nackten“) Hauptgruppenelementen; dies galt vor allem für Verbindungen mit den elektropositiveren Elementen der vierten bis sechsten Hauptgruppe<sup>[1]</sup>. Nach den richtungweisenden Untersuchungen von Huttner et al., Weiss et al., Herberhold et al. und Legzdins et al.<sup>[1,2]</sup> war zu erwarten, daß diese Verbindungsklasse eine hohe Bildungstendenz, aber auch eine große Reaktionsvielfalt aufweist<sup>[1,3]</sup>. In Brückenposition substituentenfrei und über Mehrfachbindungen an Organometall-Fragmente gebunden kennt man heute die Elemente Germanium, Zinn, Arsen, Antimon, Schwefel, Selen und Tellur (Koordinationszahlen zwei und drei mit linearem, gewinkeltem bzw. trigonal-planarem Gerüst). Uns gelang jetzt erstmals die Synthese eines M=Pb=M-Systems.

Ist für die Verknüpfung von substituentenfreien Germaniumatomen mit Organometall-Fragmenten die Hydrid-Route geeignet<sup>[1,3b,3d]</sup>, so versagte diese Strategie wegen der Instabilität des binären Hydrids beim Homologen Blei. Eine aussichtsreichere Vorstufe war PbCl<sub>2</sub>, auch wenn es eventuell in Gegenwart von Organometall-Komplexen nicht vollständig zum substituentenfreien Hauptgruppenliganden abgebaut wird. Wir setzten daher den aus **1** leicht erhältlichen, substitutionslabilen Solvens-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{thf})]$  (thf = Tetrahydrofuran) mit Blei(II)-chlorid um. Dabei erhielten wir nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts (Silicagel, +15°C) in ca. 20% Ausbeute<sup>[4]</sup> den Mn<sub>2</sub>Pb-Komplex **2**, eine in Lö-



sung vergleichsweise licht- und sauerstoffempfindliche, kristallin aber an Luft kurzzeitig bis ca. 130°C haltbare, tiefrotbraune Verbindung. Verlässliche reaktionsmechanistische Aussagen zur Bildungsweise von **2** sind noch nicht möglich, zumal die Reaktion unter Abscheidung beträchtlicher Mengen von feinstverteiltem Blei verläuft. **2** entsteht nicht bei Umsetzung der Organometall-Vorstufe mit elementarem Blei, selbst wenn man dieses durch Hochleistungs-Ultraschalldispersion<sup>[5]</sup> in eine reaktive Form überführt. Möglicherweise bilden sich im ersten Schritt Dichlorplumbandiyl-Komplexe; im Falle von Germanium(II)-chlorid sind die ein- und zweikernigen Dichlorgermandiyl-Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{GeCl}_2)]$  (als Solvens-Addukt) bzw.  $[(\eta\text{-GeCl}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  (sol-

\* Prof. Dr. W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, Dr. E. Herdtweck  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

\*\* Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 23. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 22. Mitteilung: W. A. Herrmann, E. Voss, U. Küsthardt, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **295** (1985) C37

vensfrei) in Substanz faßbar<sup>[6]</sup>. **2** könnte aus analogen, labilen Zwischenverbindungen durch konsekutive Halogen-Abstraktion resultieren.

Nach einer Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse ist **2** der erste Komplex mit einem substituentenfreien Bleiatom, das über Mehrfachbindungen an Übergangsmetalle fixiert ist. Das dreiatomige MnPbMn-Strukturgerüst ist nahezu linear (177.2(1)°), so daß keine Kontakte zwischen den Manganatomen bestehen (Abb. 1).

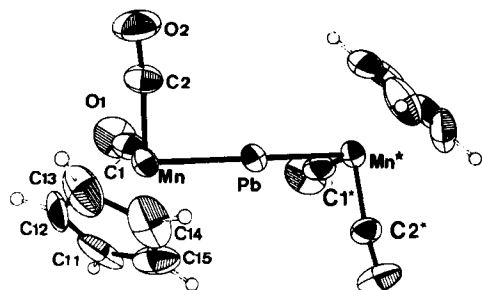


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von  $\mu$ -Blei-bis[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan] **2** im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit, die Positionen der Wasserstoffatome sind berechnet. Kristalle aus Diethylether/Dichlormethan,  $-30^\circ\text{C}$ . 142d,  $Z=8$ ,  $a=1585.4(2)$ ,  $c=1210.3(2)$  pm;  $V=3042 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>; Enraf-Nonius CAD4, VAX 11/730;  $R=0.022$ ,  $R_w=0.028$ . – Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Mn-Pb 246.3(1), Mn-C1 186(1), Mn-C2 181(1), C1-O1 111(2), C2-O2 114(2); Mn-Pb-Mn\* 177.2(1), Mn-C1-O1 174(1), Mn-C2-O2 174(1), C1-Mn-C2 93(0), Pb-Mn-C1 89.9(2), Pb-Mn-C2 91.3(2), Torsionswinkel C1-Mn-Mn\*-C1\*  $-22.2(5)$ , C2-Mn-Mn\*-C1  $-115.2(5)$ . – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51613, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Nach den für die analogen Germanium-Komplexe  $[(\mu\text{-Ge})(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ; Mn-Ge 218–220 pm)<sup>[3a,c,d]</sup> entwickelten Bindungsvorstellungen sollten vom Bleiatom zwei Mehrfachbindungen mit Dreifachbindungsanteilen ausgehen<sup>[7]</sup>. Die MnPb-Abstände (245.9(1) pm) rechtfertigen die Annahme cumulativer Doppelbindungen: MnPb-Einfachbindungsängen sind durch Extrapolation bekannter Strukturdaten einigermaßen zuverlässig abschätzbar (etwa 265–270 pm)<sup>[8]</sup>; bei MnPb-Doppelbindungen erwartet man um mindestens 20 pm kürzere Abstände, die zugleich um etwa 20 pm länger als analoge MnGe-Doppelbindungen sein sollten. Damit setzt sich in der Blei-Chemie jener Trend fort, den *Huttner et al.* für die Germanium- und Zinn-Komplexe  $[(\mu_3\text{-E})\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3]$  beobachtet hatten ( $\text{W}=\text{Ge}$  250.2,  $\text{W}=\text{Sn}$  270.2 pm<sup>[2a]</sup>).

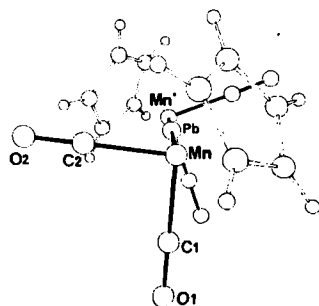


Abb. 2. Anticlinale Konformation der  $\text{Mn}_2\text{Pb}$ -Verbindung **2** im Kristall (Projektion entlang der MnPbMn\*-Achse).

Von den früher diskutierten möglichen Konformeren<sup>[3d]</sup> findet sich für den Blei-Komplex **2** nur die anticlinale Form im Kristall; die antiperiplanare Konformation

(*trans*-Orientierung der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden) wird nicht beobachtet (Abb. 2). Blei ist das schwerste Hauptgruppenelement, das bisher mit Übergangsmetallen kombiniert werden konnte.

Eingegangen am 7. August 1985 [Z 1422]

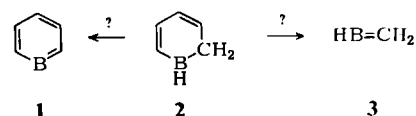
- [1] Zusammenfassung und Literatur: a) W. A. Herrmann in B. L. Shapiro (Hrsg.): *Organometallic Compounds: Synthesis, Structure, and Theory. Vol. 1*, Texas A & M University Press, College Station, TX, USA 1983, S. 383 ff; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986), im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986), im Druck.
- [2] Neuere Arbeiten: a) G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 282 (1985) 331; b) W. A. Herrmann, J. Rohrmann, H. Nöth, C. K. Narula, I. Bernal, M. Draux, *ibid.* 284 (1985) 189.
- [3] a) W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 451; b) W. A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, C. Hecht, E. Voss, R. Serrano, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 979; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1543; c) D. Melzer, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) 67; d) J. D. Korp, I. Bernal, R. Hörlein, R. Serrano, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 340.
- [4] Spektroskopische Charakterisierung: IR (KBr,  $\nu(\text{CO})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1959 (w), 1921 (s), 1892 (s), 1839 (s); (THF): 1966 (br., s), 1938 (m, sh), 1905 (m), 1860 (w). –  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz,  $28^\circ\text{C}$ ,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta=4.58$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $28^\circ\text{C}$ ,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta=78.7$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ). – EI-MS:  $m/z$  560 ( $M^+$ ,  $^{202}\text{Pb}$ ). – Korrekte Elementaranalyse liegt vor (C, H, Mn, O, Pb).
- [5] Heat Systems Ultrasonics, Inc., Modell W 375.
- [6] a) P. Jutzi, W. Steiner, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3473; b) W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, unveröffentlicht (Synthese und Röntgen-Strukturanalyse von  $[(\mu\text{-GeCl}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ ):  $P_1$ : Mn-Ge 233.7(1), 236.7(1) pm.
- [7] N. M. Kostić, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* 233 (1982) 337.
- [8] MnGe-Einfachbindungsängen liegen im Bereich 243–250 pm (z. B. in  $[(\text{CO})_5\text{MnGeH}_3]$  249 pm), sind also um 20–30 pm länger als die cumultierten MnGeMn-Mehrfachbindungen in Komplexen vom Typ **2** (Ge statt Pb). Die  $1^\circ(2^\circ)$ -Kovalenzradien nimmt man zu 122 (112) pm für Ge, 140 (130) pm für Sn und 144–150 (134–140, geschätzt) pm für Pb an, wobei der aus der Struktur von  $\text{Pb}_2\text{Me}_6$  (Pb-Pb 288 pm) resultierende Kovalenzradius (144 pm) eher ein unterer Grenzwert zu sein scheint; vgl. A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, England 1984. – Geschätzte Kovalenzradien in Organomangan(I)-Komplexen der  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Reihe: 130–133 ( $1^\circ$ ), ca. 120 ( $2^\circ$ ), ca. 109 pm ( $3^\circ$ ), vgl. [3d], Fußnote 19.

## Einfach substituierte Boraethene\*\*

Von Günther Maier\*, Jochem Henkelmann und Hans Peter Reisenauer

Professor Hans Musso zum 60. Geburtstag gewidmet

Ausgehend von Silacyclohexadienen haben wir sowohl Silabenzol<sup>[1]</sup> als auch Silaethen<sup>[2]</sup> dargestellt. Es war nahelegend, die dabei verwendete Methode auf die Synthese von Borabenzol **1** und Boraethen **3** aus 1-Bora-2,4-cyclohexadien **2** zu übertragen. Nachdem es uns kürzlich gelungen ist, **1** als Pyridinium-Betain zu isolieren<sup>[3]</sup>, beschreiben wir hier Synthese und Eigenschaften von zwei einfach substituierten Boraethenen.



[\*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. J. Henkelmann, Dr. H. P. Reisenauer Institut für Organische Chemie der Universität Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[\*\*] Hetero- $\pi$ -Systeme, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 13. Mitteilung: G. Maier, K. Schöttler, H. P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4079.