

sungen in  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  sind bei  $20^\circ\text{C}$  gelb, bei  $-30^\circ\text{C}$  grün). -  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 44.5, 29.1$  (je s, Int. 2 : 1).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.02, 1.76$  (je Virtual-d,  $N = 10.99$  bzw. 9.89 Hz, Ring- $\text{CH}_2$ ), 3.18 (d,  $J = 11.4$ ,  $\text{CH}_2\text{PPh}_3$ ), 7.37–7.73 (m, Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 4.3, 4.5, 11.1$  (alle d,  $J = 51.3, 41.5$  bzw. 54.8 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 128.9, 130.4, 132.0, 133.5 (Ph), 121.7, 129.8, 133.8, 134.3 (Ph).  $^{197}\text{Au-Mößbauer-Spektrum}$ :  $IS = 2.92$  und  $3.26 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $QS = 6.26$  und  $6.94 \text{ mm s}^{-1}$  (4 K, Int. 1 : 1).

**2b:** Ausbeute 81%,  $F_p = 188\text{--}190^\circ\text{C}$  (Zers.).

**2a:** Ausbeute 77%,  $F_p = 170\text{--}173^\circ\text{C}$  (Zers.), siehe Abb. 1.

**3a:** 184 mg (0.17 mmol) **1c** werden in 50 mL THF gelöst und bei  $-100^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 31 mg (0.34 mmol)  $\text{Me}_3\text{PCH}_2$  in THF versetzt. Die Farbe hellt sich auf. Bei  $-90^\circ\text{C}$  bildet sich nach weiterer Entfärbung ein fast farbloser Niederschlag, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert wird (Ausbeute 146 mg (68%);  $F_p = 166\text{--}174^\circ\text{C}$  (Zers.), löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). -  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.9, 31.1$  (je s, Int. 1 : 1).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.34, 18.11, 18.82$  (alle „d“,  $N = 56.2, 69.9$  bzw. 55.7 Hz, Int. 1 : 1 : 1,  $\text{CH}_2$ ), 14.65 (d,  $J = 54.8$ ,  $\text{CH}_3$ ), 129.0–134.6 (m, Ph).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.84, 1.34, 2.23$  (alle „d“,  $N = 13.9, 12.9$  bzw. 14.6 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.95 (d,  $J = 13.3$ ,  $\text{CH}_3$ ), 7.2–8.1 (m, Ph).  $^{197}\text{Au-Mößbauer-Spektrum}$ :  $IS = 3.59$  und  $3.69 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $QS = 6.49$  und  $9.40 \text{ mm s}^{-1}$  (4 K, Int. 2 : 1).

**3b:** Ausbeute 82%,  $F_p = 181\text{--}184^\circ\text{C}$  (Zers.).

**3c:** Ausbeute 79%,  $F_p = 173\text{--}176^\circ\text{C}$  (Zers.).

**4c:** 464 mg (0.432 mmol) **1c** werden in 60 mL THF gelöst und bei  $-105^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 643 mg (3 mmol)  $\text{MePh}_2\text{PCH}_2$  (großer Überschub) in 5 mL THF versetzt. Nach dem Aufwärmen wird der farblose Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Kristallisation (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ist verlustreich (Ausbeute 165 mg (48%);  $F_p = 195\text{--}197^\circ\text{C}$  (Zers.), siehe Abb. 2).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.4$  (s).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\delta = 7.45$  und 11.37 („d“,  $N = 50.7$  bzw. 49.4 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 129.5, 132.1, 132.6, 133.1 (Ph).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\delta = 1.26$  und 1.33 (d,  $J = 12.2$  bzw. 12.7 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7.36–7.57 (Ph).  $^{197}\text{Au-Mößbauer-Spektrum}$ :  $IS = 3.43$  und  $3.79 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $QS = 5.61$  und  $9.67 \text{ mm s}^{-1}$  (4 K, Int. 1 : 1). Lösungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigen die elektrische Leitfähigkeit eines 1 : 1-Elektrolyten wie **2c**.

**4b:** Zersetzungstemperatur  $198\text{--}204^\circ\text{C}$ .

**4a:** Zersetzungstemperatur  $200\text{--}206^\circ\text{C}$ .

Für die Verbindungen liegen zufriedenstellende Analysenwerte vor.

Eingegangen am 29. Juni 1987 [Z 2317]

- [1] H. Schmidbaur, R. Franke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 416; *Inorg. Chim. Acta* 13 (1975) 84; H. Schmidbaur, *Inorg. Synth.* 18 (1978) 136.
- [2] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907; *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 62; *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, „Organogold Compounds“*, Springer, Berlin 1980; H. Schmidbaur, P. Jandik, *Inorg. Chim. Acta* 74 (1983) 97; H. Schmidbaur, C. Hartmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 575 (dort jeweils weitere Literatur).
- [3] Y. Yamamoto, Z. Kanda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 2560; Y. Yamamoto, *Chem. Lett.* 1980, 311; W. Ludwig, W. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 934; R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, A. Uson, M. C. Gimeno, *Inorg. Chim. Acta* 116 (1986) 91; R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, A. Uson, *ibid.* 73 (1983) 63.
- [4] J. P. Fackler, *ACS Symp. Ser.* 211 (1983) 201; J. P. Fackler, H. H. Murray, J. Basil, *Organometallics* 3 (1984) 821; H. H. Murray, A. M. Mazzany, J. P. Fackler, *ibid.* 4 (1985) 154; H. H. Murray, J. P. Fackler, B. Trzcinska-Bancroft, *ibid.* 4 (1985) 1633; J. P. Fackler, B. Trzcinska-Bancroft, *ibid.* 4 (1985) 1891; H. H. Murray, J. P. Fackler, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1278.
- [5] Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 749.
- [6] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2236; H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank, G. Huttner, *ibid.* 109 (1976) 466.
- [7] H. Schmidbaur, P. Jandik, *Inorg. Chim. Acta* 74 (1983) 97; P. Jandik, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 94 (1982) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 73; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1.
- [8] D. S. Dudas, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3758; H. H. Murray, J. P. Fackler, L. C. Porter, A. M. Mazzany, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 321; H. H. Murray, J. P. Fackler, L. C. Porter, D. A. Briggs, M. A. Guerra, R. J. Lagow, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 357.
- [9] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* 101 (1968) 595.
- [10] H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Vornberger, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1084.
- [11] **2a:** Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ , Graphit-Monochromator,  $T = 22^\circ\text{C}$ . Triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.563(1)$ ,  $b = 11.215(1)$ ,  $c = 15.132(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 93.55(1)$ ,  $\beta = 89.83(1)$ ,  $\gamma = 92.33(1)^\circ$ ,  $V = 1787.7 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.162 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 100.3 \text{ cm}^{-1}$ , 6988 unabhängige Reflexe, davon 5659 „beobachtet“ mit  $I \geq 2.0\sigma(I)$  ( $+h, \pm k, \pm l$ ,  $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.616$ ). Lp- und empirische Absorptionskorrektur; Lösung durch Patterson-Methode (SHELXS-86),  $R(R_w) = 0.029$  (0.031),  $w = 1/\sigma^2(F_0)$  für 352 verfeinerte Parameter (SHELX-76).  $\Delta\rho_{\text{fin}} = 0.82\text{--}1.32 \text{ e}/\text{\AA}^3$  an Au. - **4c**:  $4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : Syntex

$P2_1$ -Diffraktometer,  $T = -40^\circ\text{C}$ . Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 10.160(1)$ ,  $b = 19.981(3)$ ,  $c = 35.540(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.48(1)^\circ$ ,  $V = 7136.0 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.778 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 69.8 \text{ cm}^{-1}$ . 10544 Reflexe, davon 8188 mit  $I \geq 2.0\sigma(I)$  ( $+h, +k, \pm l$ ,  $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.561$ ). Patterson-Methode,  $R(R_w) = 0.054$  (0.056) für 493 verfeinerte Parameter.  $\Delta\rho_{\text{fin}} = 1.76\text{--}2.09 \text{ e}/\text{\AA}^3$  am fehlgeordneten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52624, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[12] H. Schmidbaur, C. Hartmann, F. E. Wagner, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 11.

[13] H. Schmidbaur, M. Heimann, *Z. Naturforsch.* B29 (1974) 485.

## Der rückstoßfreie Anteil der $\gamma$ -Resonanz in der $^{197}\text{Au-Mößbauer-Spektroskopie}$ ; Erkenntnisse aus Messungen an mehrkernigen, gemischtkivalenten Ylid-Komplexen\*\*

Von Hubert Schmidbaur\*, Christoph Hartmann und Friedrich E. Wagner

Die  $^{197}\text{Au-Mößbauer-Spektroskopie}$  ist ein wertvolles Hilfsmittel zur Klärung von Struktur- und Bindungsverhältnissen bei Goldverbindungen<sup>[1]</sup>. Fortschritte in der Interpretation der Spektren ergaben sich insbesondere durch immer zuverlässiger werdende Korrelationen der Parameter der Isomerieverschiebung ( $IS$ ) und der Quadrupolkopplung ( $QS$ ) mit chemischen Kenngrößen wie Oxidationsstufe und Koordinationszahl des Golds sowie mit der elektronischen Wirkung der Liganden<sup>[2–6]</sup>. Demgegenüber ist die Auswertung der absoluten und relativen *Intensitäten* der Mößbauer-Linien nach wie vor problematisch, da – anders als z. B. bei der NMR-Spektroskopie – die Intensitäten häufig nicht die stöchiometriebezogenen Erwartungen erfüllen. Diese Diskrepanzen werden auf Schwankungen im rückstoßfreien Anteil der  $\gamma$ -Resonanz zurückgeführt (Recoil-Free Fraction,  $RFF$ )<sup>[1, 6]</sup>, der von den „intermolekularen“ Gitterschwingungen sowie von den „intra-molekularen“ Schwingungsbewegungen der Goldatome bestimmt wird<sup>[1, 6, 7]</sup>.

Unsere Untersuchungen wurden durch die folgenden Beobachtungen ausgelöst<sup>[8]</sup>: Der neue dreikernige Gold-Komplex **1** zeigt im Mößbauer-Spektrum zwei intensitätsgleiche Quadrupoldoublets (Abb. 1). Beim zweikernigen Komplex **2** dagegen treten zwei Quadrupoldoublets im Intensitätsverhältnis 1 : 2 auf (Abb. 2). Hier schien jeder Bezug zur Stöchiometrie zu fehlen, was zunächst auch zu falschen Strukturvorschlägen führte.

Eine Übersicht über weitere Meßwerte zeigte dann, daß auch die  $^{197}\text{Au-Mößbauer-Intensitäten}$  unerwartet stark von der Oxidationsstufe abhängen (und damit von der Koordinationszahl, da zumindest bei Organogoldverbindungen die Erhöhung der Oxidationsstufe in aller Regel auch mit einer Erhöhung der Koordinationszahl verknüpft ist)<sup>[4]</sup>.

Dieser Tatbestand geht aus einem einfachen Kontrollexperiment hervor: Eine simultane Messung exakt äquimolare Mengen der kristallinen Vergleichsverbindungen **3**<sup>[9]</sup> und **4**<sup>[10]</sup> ergibt ein Mößbauer-Spektrum (Abb. 3), in wel-

[\*] Prof. Dr. F. E. Wagner  
Physik-Department der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. C. Hartmann  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deussa AG gefördert.

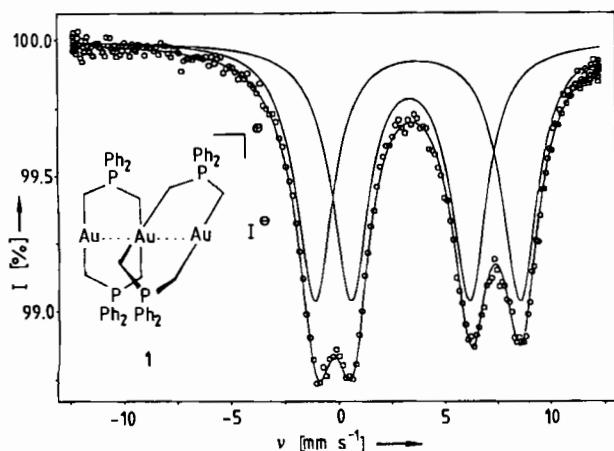


Abb. 1.  $^{197}\text{Au}$ -Mößbauer-Spektrum der Trigoldverbindung 1, aufgenommen bei 4 K.

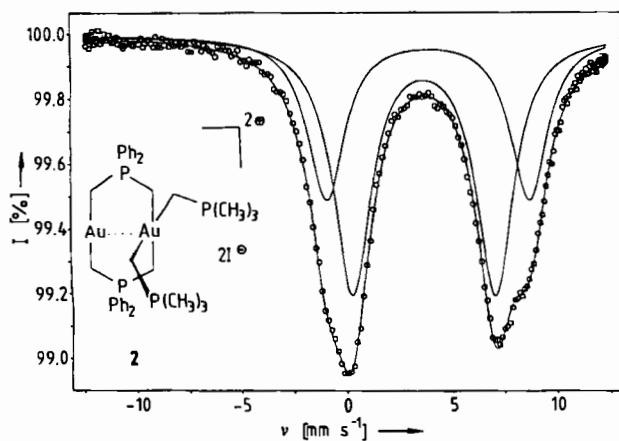


Abb. 2.  $^{197}\text{Au}$ -Mößbauer-Spektrum der Digoldverbindung 2.

chem die beiden Doublets nicht ein Intensitätsverhältnis von 1:1, sondern von 1:1.25 aufweisen, und zwar ist die höhere Intensität auf den Gold(III)-Komplex zurückzuführen. Übertragen auf die obigen Problemfälle bedeutet dies, daß die *RFF* der  $\gamma$ -Resonanz sowohl bei 1 als auch bei 2 für die Au<sup>III</sup>-Zentren größer ist als für die Au<sup>I</sup>-Zentren, so daß die Resonanzen der Au<sup>I</sup>-Zentren weniger intensiv ausfallen. Bei 1 müßte anderenfalls die an dem großen *QS*-

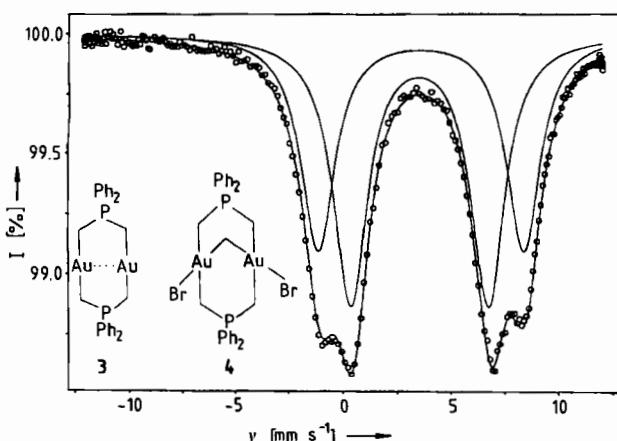


Abb. 3.  $^{197}\text{Au}$ -Mößbauer-Spektrum eines Gemisches der Digoldverbindungen 3 und 4 im Molverhältnis 1:1.

Wert erkennbare Au<sup>I</sup>-Resonanz die doppelte Intensität haben, bei 2 müßte sie gleich groß sein wie die Au<sup>III</sup>-Resonanz.

Zweikernige Goldverbindungen mit den Metallatomen in vergleichbarer (aber nicht gleicher) Umgebung, z. B. 5 oder 6<sup>[11]</sup>, ergeben demgegenüber jeweils zwei flächengleiche Doubletsignale (Abb. 4; die *IS*- und *QS*-Werte entsprechen denen anderer zwei- und dreiwertiger Goldverbindungen<sup>[2-4]</sup>).

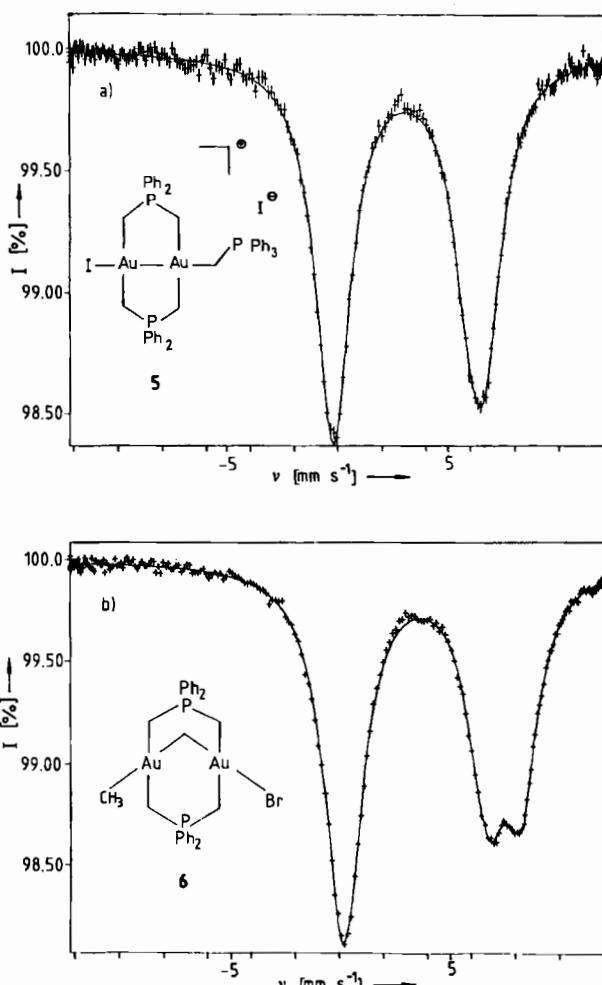


Abb. 4.  $^{197}\text{Au}$ -Mößbauer-Spektrum der Digoldverbindungen a) 5 und b) 6.

Die Bedeutung der neuen Daten für Kationen wie in 1 oder 2 besteht darin, daß die unterschiedlich konfigurierten Goldatome jeweils in einer gemeinsamen Struktureinheit vorliegen. *RFF*-Werte werden im allgemeinen in plausibler Weise in die genannten inter- und intramolekularen Komponenten aufgeschlüsselt, soweit ein Festkörper aus größeren individuellen Baueinheiten zusammengesetzt ist<sup>[11]</sup>:

$$f = f_L \cdot f_M$$

$f_L$  und  $f_M$  sind die Debye-Waller-Faktoren der Gitter- bzw. der Moleküleffekte<sup>[11]</sup>. In den bisher diskutierten gemischtdivalenten Goldverbindungen lagen Au<sup>I</sup> und Au<sup>III</sup> in getrennten Teilchen vor, z. B. in Kation und Anion, so daß die beiden *RFF*-Terme für die einzelnen Bausteine nicht separierbar waren<sup>[11]</sup>. Bei 1 und 2 dagegen kann  $f_L$  in guter Näherung für jeweils beide Typen von Goldatomen als

vergleichbar angenommen werden, zumal 1 und 2 im Kristall sehr locker und ohne diskrete Wechselwirkungen zwischen den Ionen gepackt sind<sup>[8]</sup>. Der starke Anstieg der RFF-Werte der Goldatome in den betrachteten Komplexen beim Übergang zur höheren Oxidationsstufe/Koordinationszahl (C.N.) (Au<sup>I</sup>/C.N. 2; Au<sup>III</sup>/C.N. 4) ist demnach eine direkte Folge der veränderten unmittelbaren Umgebung der Metallatome und damit von  $f_M$ .

Daraus wird deutlich, daß entgegen bisherigen Annahmen<sup>[12]</sup> nicht  $f_L$  der beherrschende RFF-Term ist, sondern daß vor allem  $f_M$  die Intensitäten der Mößbauer-Linien wesentlich mitbestimmt.

Die Schwingungsbewegungen einfacher Organogoldverbindungen sind mehrfach untersucht worden<sup>[12]</sup>. Normalkoordinatenanalysen zeigen, wie sich die Energien und Amplituden der Grundschwingungen durch den Übergang von der eindimensionalen (linearen) in die zweidimensionale (quadratische) Koordination ändern. Diese Änderungen unterscheiden sich besonders in der starken Anisotropie von denen beim Übergang zu einer tetraedrischen oder pseudo-trigonal-bipyramidalen Koordination. Dazu kommt in den Ylid-Komplexen die Komplikation der beträchtlichen Annäherung der benachbarten Goldatome senkrecht zu den C-Au-C-Achsen auf Abstände um oder sogar unter 3.00 Å<sup>[4]</sup>, durch die die effektive Koordinationszahl an jedem Goldatom weiter erhöht wird. Obwohl diese in den Formeln punktiert gezeichneten Wechselwirkungen schwächer sind als die regulären koordinativen Bindungen, reichen sie doch aus, um z. B. die Konformationen von Komplexen und ihre Packung im Kristall mitzuprägen<sup>[4, 5]</sup>. Es ist anzunehmen, daß dieses auf einen relativistischen Effekt zurückgehende Phänomen<sup>[13]</sup> auch das Rückstoßverhalten beeinflußt und in die RFF-Werte ein geht. In 4 entfällt diese Komponente durch die Au-CH<sub>2</sub>-Au-Verknüpfung, so daß es nicht überrascht, daß der Intensitätsquotient für 4/3 kleiner ist (Abb. 3) als für 1 oder 2 (jeweils intern).

Es ist bemerkenswert, daß sich auch an den röntgenographisch erhaltenen Schwingungsellipsoiden der Goldatome in 1<sup>[8]</sup> die stärkere Bewegung der beiden Au<sup>I</sup>-Atome unmittelbar ablesen läßt. Eine quantitative Auswertung ist selbstverständlich nicht möglich.

Insgesamt zeigen die Daten, daß bei 1 und 2 durch die koordinative Einbindung des Goldatoms in ein quadratisches Ligandgerüst mit sekundären Bindungen zu weiteren Goldatomen der RFF-Parameter  $f_M$  stark ansteigt und zu erheblichen Intensitätsverschiebungen in den Mößbauer-Spektren führt. Wegen der speziellen Geometrien von 1 und 2 sind diese Verschiebungen weit größer als analoge Effekte bei anderen Komplexen.

Die Debye-Waller-Faktoren  $f_{Au}$  sind in einer der wenigen Studien zu diesem Thema bevorzugt mit der Molekülmasse korreliert worden, was aber nur bei einem Teil der untersuchten Verbindungen zu befriedigenden Resultaten geführt hat<sup>[1, 12]</sup>. Offenbar wird der bereits diskutierte Beitrag von Koordinationszahl und -geometrie<sup>[12]</sup> noch erheblich unterschätzt.

Eingegangen am 29. Juni 1987 [Z 2318]

- [1] R. V. Parish in G. J. Long (Hrsg.): *Mößbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Plenum, New York 1984, Kap. 17.
- [2] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, F. E. Wagner, D. F. van de Vondel, G. P. van der Kelen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 170.
- [3] R. V. Parish, *Gold Bull.* 15 (1982) 51; M. Melnik, R. V. Parish, *Coord. Chem. Rev.* 70 (1986) 157.
- [4] H. Schmidbaur in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Organogold Compounds*, Springer, Berlin 1980.
- [5] R. J. Puddephatt: *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam 1980.

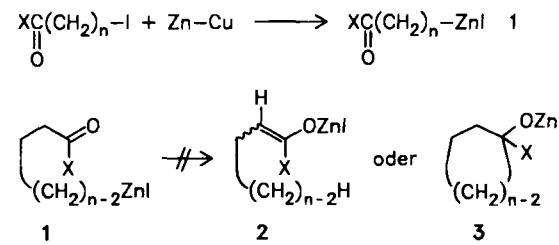
- [6] N. N. Greenwood, T. C. Gibb: *Mößbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London 1971, S. 9ff.
- [7] A. J. Rein, R. H. Herber, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 1021; dort frühere Arbeiten.
- [8] H. Schmidbaur, C. Hartmann, G. Reber, G. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 11.
- [9] J. D. Basil, H. H. Murray, J. P. Fackler, J. Tocher, A. M. Mazany, B. Trzcińska-Bancroft, H. Knachel, D. Dudis, T. J. Delord, D. O. Marler, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6908.
- [10] P. Jandik, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 94 (1982) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 73; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1.
- [11] H. Schmidbaur, C. Hartmann, J. Riede, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* 5 (1986) 1652.
- [12] T. P. A. Viegars, J. M. Trooster, P. Bouts, T. P. Rit, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 2074.
- [13] P. Pykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 276.

## Synthese von $\beta$ -, $\gamma$ -, $\delta$ -, $\varepsilon$ - und $\zeta$ -Zinkketonen und deren Übergangsmetallkatalysierte Reaktion mit Kohlenstoff-Elektrophilen\*\*

Von Yoshinao Tamara\*, Hirofumi Ochiai\*,  
Tatsuya Nakamura und Zen-ichi Yoshida\*

Das Verhalten von Verbindungen, die sowohl ein nucleophiles als auch ein elektrophiles Zentrum enthalten, interessiert schon lange nicht nur um des Verständnisses willen, sondern auch aus praktischen Gründen. Metallsubstituierte Carbonylverbindungen sind dafür ein typisches Beispiel<sup>[1]</sup>. In den letzten Jahren konnte von Kuwajima et al.<sup>[2]</sup> und unserer Gruppe<sup>[3]</sup> gezeigt werden, daß  $\beta$ - und  $\gamma$ -Metallocester ( $M = Ti, Zn$ ) Kohlenstoff-Nucleophile sind, mit denen an der  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Position des Esters eine neue C-C-Bindung geschaffen werden kann<sup>[4]</sup>. Alle bisher beschriebenen  $\beta$ -Metallocetone jedoch sind entweder zu instabil (aus Alkali- und Erdalkalimetallocetonen entstehen Cyclopropanolate analog 3 ( $n = 2$ ))<sup>[5]</sup> oder zu wenig reaktiv<sup>[6]</sup> ( $M = Sn^{[2d, 7]}, Hg^{[8]}, Mn^{[9]}$ ) gegenüber Kohlenstoff-Elektrophilen<sup>[10]</sup>.  $\beta$ -Metallocetone mit  $M = Pd^{[11]}, Ni^{[12]}, Cu^{[13]}, Ag^{[13]}$  wurden als Zwischenstufen bei Carbonylierungen und oxidativen Dimerisierungen vorgeschlagen.

Wir berichten nun über  $\beta$ -Zinkketone und deren höhere Homologe (1;  $X = \text{Alkyl, Aryl}; n = 2-6$ ), die ziemlich stabil sind und weder durch intramolekulare Protonenübertragung Zinkenolate 2 noch durch nucleophilen Angriff auf die Carbonylgruppe Zinkcycloalkanolate 3<sup>[14]</sup> bilden. Sie



reagieren jedoch in Gegenwart eines Übergangsmetallkomplexes mit einer Reihe von Kohlenstoff-Elektrophilen. Dabei aktiviert der Katalysator entweder das Elektrophil [Gl. (a)-(d)] oder 1 oder auch beide Reaktanten [Gl. (e)]. Mit Tri-n-butylchlorstannan reagieren die Zinkketone 1 direkt [Gl. (f)]<sup>[14]</sup>.

[\*] Dr. Y. Tamara, Prof. Dr. Z. Yoshida, Dr. H. Ochiai, T. Nakamura  
Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University  
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur Japans gefördert (Nr. 60119002, 61125002, 61470094).