

Wir haben gezeigt, daß der Ketonkomplex **2** und der Alkoholkomplex **3**, die auf direktem Wege nicht erhältlich sind, aus **1** in sehr hohen Ausbeuten nahezu diastereoselektiv dargestellt werden können. Gegenüber den beiden bisher bekannten Ringöffnungsreaktionen von vierringanellierten Cyclopentadienyl- und Arenkomplexen bietet die von **3** ausgehende Reaktion erhebliche Vorteile. Die um mehr als 160°C niedrigere Reaktionstemperatur bei deutlich kürzerer Reaktionszeit und hoher Ausbeute sowie die Zugänglichkeit unterschiedlicher Edukte<sup>[10]</sup> aus dem 1-Oxocyclobutaben- zol-Komplex **2** und die Verwendbarkeit käuflicher Dienophile machen die Reaktion nicht nur mechanistisch, sondern auch unter präparativ interessant. Die Racematspaltung des chiralen **2** sollte die Bildung enantiomerenreiner *ortho*-Chinodimethan-Komplexe ermöglichen, welche für enantioselektive Synthesen polycyclischer Naturstoffklassen Bedeutung haben<sup>[11, 12]</sup>.

Eingegangen am 5. Februar 1991 [Z4427]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 122114-03-8; **2**, 122114-02-7; **3**, 134110-48-8; **4**, 134110-49-9; **6**, 134110-50-2; Dimethylfumarat, 624-49-7.

- [1] H. Butenschön, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1057.
- [2] E. P. Kündig, G. Bernardinelli, J. Leresche, P. Romanens, *Angew. Chem.* 102 (1990) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 407.
- [3] a) H. G. Wey, H. Butenschön, *J. Organomet. Chem.* 350 (1988) C8; b) H. G. Wey, P. Betz, H. Butenschön, *Chem. Ber.* 124 (1991) 465.
- [4] L. Horner, P. V. Subramaniam, K. Eiben, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 714 (1968) 91, zit. Lit.
- [5] W. R. Jackson, T. R. B. Mitchell, *J. Chem. Soc. B* 1969, 1228.
- [6] W. Choy, H. Yang, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 5796.
- [7] Durch mehrmaliges Lösen in THF und anschließendes Fällen durch Zusatz von Pentan wurde eine Probe erhalten, die befriedigende Analysenwerte ergab. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt Signale sehr geringer Intensität, die auf ein Diastereomer von **6** hindeuten. Die relative Konfiguration im Liganden von **6** ergibt sich aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten. Gegenwärtig wird untersucht, auf welcher Seite des Liganden die Cr(CO)<sub>3</sub>-Einheit koordiniert ist.
- [8] M. Yalpani, R. Benn, R. Goddard, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) 49.
- [9] J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* 87 (1987) 307.
- [10] Grignard-Additionen an **2** verlaufen ebenfalls in sehr guter Ausbeute und mit hoher Diastereoselektivität; H. G. Wey, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum 1990; M. Brands, H. Butenschön, unveröffentlicht.
- [11] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 1.
- [12] W. Oppolzer, *Synthesis* 1978, 793.

## Ein Telluradistanniran und ein 1,3-Ditelluradistannetan durch schrittweise Telluraddition an ein Distannen\*\*

Von Annemarie Schäfer, Manfred Weidenbruch\*, Wolfgang Saak, Siegfried Pohl\* und Heinrich Marsmann

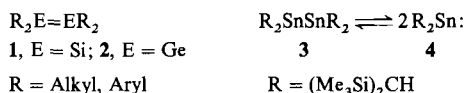
Professor Hans Georg von Schnering  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Vorliegen von Element-Element-Doppelbindungen ist in Disilenen **1**<sup>[1]</sup> und Digermenen **2**<sup>[2-8]</sup>, nicht jedoch in

[\*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, Prof. Dr. S. Pohl, Dr. A. Schäfer, Dipl.-Chem. W. Saak  
Fachbereich Chemie der Universität  
Carl-von-Ossietzky-Straße 9-11, W-2900 Oldenburg  
Prof. Dr. H. Marsmann  
Fachbereich Chemie der Universität (GH), Paderborn

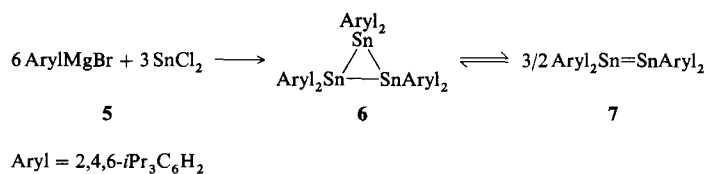
[\*\*] Verbindungen des Germaniums und Zinns, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 5. Mitteilung: M. Weidenbruch, K. Schäfers, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* 381 (1990) 173.

Distannen zweifelsfrei gesichert. So ist *Lapperts* Distannen **3**<sup>[9]</sup>, die einzige bisher strukturell charakterisierte Verbindung dieser Art, eher als ein zweifaches Donor-Acceptor-Addukt zweier Stannylene (Stannandiyle) **4** anzusehen.

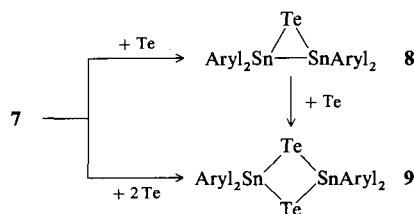


Hierfür sprechen eine Zinn-Zinn-Bindungslänge, die nur unwesentlich kürzer als die der Zinn-Zinn-Einfachbindung ist<sup>[9, 10]</sup>, die Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen<sup>[10]</sup>, die <sup>119</sup>Sn-Festkörper-NMR-Daten<sup>[11]</sup> und schließlich der reversible Zerfall in zwei Stannylene **4** in Lösung<sup>[12]</sup>.

Hingegen dürfte das von *Masamune* und *Sita*<sup>[13]</sup> dargestellte Distannen **7** nach den spektroskopischen Befunden tatsächlich eine Zinn-Zinn-Mehrfachbindung aufweisen. Zugänglich ist **7** durch Photolyse oder Thermolyse des Cyclotristannans **6**, mit dem es über einen weiten Temperaturbereich in thermischem Gleichgewicht steht. Einer weitergehenden Charakterisierung von **7** stand bisher die aufwendige Synthese von **6** entgegen, bei der ausgehend von Zinntetrabromid die Gesamtausbeute nur 12% beträgt<sup>[13]</sup>.



Mit der Einwirkung der Arylgrignard-Verbindung **5** auf Zinn(II)-chlorid haben wir nun eine Synthesemethode gefunden, mit der sich **6** und damit auch **7** außerordentlich einfach und in hohen Ausbeuten herstellen lassen, womit nun auch die Untersuchung des chemischen Verhaltens von **7** möglich ist. So führt die Umsetzung von **7** mit Tellur in einer [2 + 1]-Cycloaddition glatt zum Telluradistanniran **8**, der ersten



Verbindung mit Sn<sub>2</sub>X-Gerüst<sup>[14]</sup>. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[15]</sup> (Abb. 1) der lichtbeständigen und bis zum Schmelzpunkt stabilen Kristalle von **8** zeigt, daß in **8** ein nahezu gleichseitiges Dreieck aus einem Tellur- und zwei Zinnatomen vorliegt, in dem die Zinn-Zinn- und Zinn-Tellur-Bindungslängen verglichen mit üblichen Abständen etwas gedehnt sind. Besonders interessant ist die Umgebung der Zinnatome, die durch beide *ipso*-Kohlenstoffatome der Arylgruppen und das jeweils andere Zinnatom als nächste Nachbarn gebildet wird. Mit Winkelsummen von 355° und 357° an Sn1 bzw. Sn2 ist diese fast planar und in bemerkenswerter Übereinstimmung mit der Umgebung der Silicium- und Germaniumatome in den kürzlich hergestellten Telluradisiliranen<sup>[16]</sup> bzw. Telluradigermananen<sup>[17]</sup>. Die gleichartige Struktur kann somit als ein Indiz für ähnliche Bindungsverhältnisse in all diesen Dreiringen betrachtet werden.

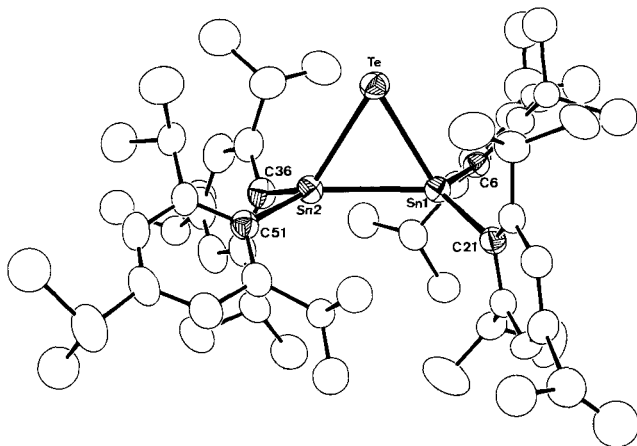


Abb. 1. Struktur von **8** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit, ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Sn1–Sn2 282.7(1), Sn1–Te 280.0(1), Sn2–Te 277.9(1), Sn1–C6 217.7(7), Sn1–C21 219.1(6), Sn2–C36 217.0(6), Sn2–C51 215.9(8); Sn1–Te–Sn2 60.9(1), Te–Sn2–Sn1 59.9(1), Sn2–Sn1–Te 59.2(1); Torsionswinkel (Mittel der Winkel zwischen den gegenüberliegenden Ebenen aus C21–Sn1–Sn2/C51–Sn2–Sn1 und aus C6–Sn1–Sn2/C36–Sn2–Sn1) 13.5°.

Die weitere Einwirkung von Tellur auf **8** führt ebenso wie die Umsetzung von **7** mit Tellur im Überschuß ausschließlich zum 1,3-Ditelluradistannetan **9**, dessen Konstitution unter anderem durch  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektroskopie gesichert ist. Fraglich ist, ob dieses schon bekannte Ringsystem<sup>[18]</sup> hier durch Tellurininsertion in die durch die Substituenten abgeschirmte Zinn-Zinn-Bindung entsteht, oder ob zunächst durch Tellureinschub in die vergleichsweise gut zugängliche Zinn-Tellur-Bindung ein 1,2-Ditelluradistannetan gebildet wird, das sich dann in das Konstitutionsisomer **9** umlagert.

Die leichteren Chalcogene Schwefel und Selen reagieren mit **7** analog zu den entsprechenden Drei- und Vierringen, die allerdings unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis der Ausgangsverbindungen stets nebeneinander entstehen und schwierig zu trennen sind. Über ihre Isolierung werden wir später berichten.

### Experimentelles

**8:** 2.00 g (1.27 mmol) **6** werden mit 0.25 g (1.96 mmol) Tellur in 40 mL Toluol solange unter Rückfluß erhitzt, bis die tiefrote Farbe von **7** verschwunden ist (ca. 2 h). Nach dem Abtrennen vom nicht umgesetzten Tellur und Abdestillieren des Toluols im Vakuum erhält man nach zweimaliger Kristallisation aus *n*-Pentan 1.60 g (71%) gelborange Quader von **8** (Fp = 175°C, wird oberhalb 163°C dunkelrot).  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.27 (m, 72 H), 2.83 (sept, 4 H), 3.96 (sehr breit, 8 H), 7.15 (s, 8 H,  $^4J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$  = 21.7 Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.44 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 14.21; 22.66, 24.10, 24.39, 24.66, 25.96, 34.46; 40.05 (breit), 122.95, 150.47, 155.29 (breit);  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (93.23 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , gegen  $\text{Me}_4\text{Sn}$ ):  $\delta$  = –594,  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$  = 3382 Hz;  $^{125}\text{Te}$ -NMR (78.87 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , gegen  $\text{Me}_2\text{Te}$ ):  $\delta$  = –903,  $^1J(^{125}\text{Te}, ^{119}\text{Sn}/^{117}\text{Sn})$  = 884/806 Hz. UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 378 (3060). Korrekte C, H, Te-Analyse.

**9:** a) 2.00 g (1.27 mmol) **6** und 0.50 g (3.92 mmol) Tellur ergeben nach 15 h in 40 mL siedendem Toluol und analoger Aufarbeitung 1.80 g (73%) orangefarbene Nadeln von **9** (Fp = 229–231°C).  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.33 (d, 24 H,  $^3J$  = 6.9 Hz), 1.40 (d, 48 H,  $^3J$  = 7.0 Hz), 2.89 (sept, 4 H), 4.16 (sept, 8 H), 7.15 (s, 8 H,  $^4J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$  = 25.2 Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.44 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 24.10, 25.35, 34.49, 37.31, 122.41, 134.67, 150.56, 154.45;  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (93.23 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , gegen  $\text{Me}_4\text{Sn}$ ):  $\delta$  = –752,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$  = 417 Hz;  $^{125}\text{Te}$ -NMR (78.87 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , gegen  $\text{Me}_2\text{Te}$ ):  $\delta$  = 171,  $^1J(^{125}\text{Te}, ^{119}\text{Sn}/^{117}\text{Sn})$  = 1975/1894 Hz. UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 460 (320). Korrekte C, H, Te-Analyse.

b) Ebenso entsteht aus 0.50 g (0.42 mmol) **8** und 70 mg (0.55 mmol) Tellur nach 15 h in siedendem Toluol quantitativ **9** (NMR-Analyse).

Eingegangen am 17. Dezember 1990 [Z4330]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

**6**, 98526-67-1; **7**, 98526-68-2; **8**, 133777-55-6; **8**·0.5 *n*-Pentan 133777-57-8; **9**, 133777-56-7.

- [1] Übersicht: R. West, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 26 (1987) 1201.
- [2] S. Masamune, Y. Hanzawa, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6137.
- [3] J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4191.
- [4] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 480.
- [5] S. A. Batcheller, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 3383.
- [6] W. Ando, T. Tsumuraya, *Organometallics* 7 (1988) 1882; T. Tsumuraya, S. Sato, W. Ando, *ibid.* 9 (1990) 2061.
- [7] T. Tsumuraya, S. Sato, W. Ando, *Organometallics* 7 (1988) 2015.
- [8] S. Masamune, S. A. Batcheller, J. Park, W. S. Davies, O. Yamashita, Y. Ohta, Y. Kabe, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1988.
- [9] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 261.
- [10] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 2387.
- [11] K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7236.
- [12] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2228; T. Fjeldberg, A. Haaland, M. F. Lappert, B. E. R. Schilling, R. Seip, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1407.
- [13] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6390 und Supplementary Material hierzu.
- [14] P. Brown, M. F. Malon, K. C. Molloy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989 1621.
- [15] **8**·0.5 *n*-Pentan: Triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a$  = 1358.1(2),  $b$  = 1555.9(3),  $c$  = 1730.3(4) pm;  $\alpha$  = 101.40(1),  $\beta$  = 91.77(2),  $\gamma$  = 144.40(1)°,  $V$  = 3237.8 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z$  = 2,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.246 g cm<sup>–3</sup>, 9673 unabhängige Reflexe beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ) 8420, Zahl der Variablen 568,  $R$  = 0.042,  $R_w$  = 0.044. – Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55174, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] R. P.-K. Tan, G. R. Gillette, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* 10 (1991) 546.
- [17] T. Tsumuraya, Y. Kabe, W. Ando, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990 1159.
- [18] H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt, R. Zimmer, *Angew. Chem.* 89 (1977) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 547; H. Puff, G. Bertram, B. Ebeling, M. Franken, R. Gattermayer, R. Hundt, W. Schuh, R. Zimmer *J. Organomet. Chem.* 379 (1989) 235.

## Sr<sub>2</sub>Li[Fe<sub>2</sub>N<sub>3</sub>] und Ba<sub>2</sub>Li[Fe<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]: Isotype Nitridoferrate(II) mit $[(\text{FeN}_{3/2})_2]^{5-}$ -Anionen\*\*

Von Peter Höhn, Sabine Haag, Wolfgang Milius und Rüdiger Kniep\*

Professor Hans Georg von Schnering  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Li<sub>4</sub>[FeN<sub>2</sub>], das einzige bisher bekannte Nitridoferrat(II) enthält die CO<sub>2</sub>-isostrukturellen Einheiten [FeN<sub>2</sub>]<sup>4–</sup><sup>[1]</sup>. Die trigonal-planaren [CO<sub>3</sub>]<sup>2–</sup>-isostrukturellen Anionen [FeN<sub>3</sub>]<sup>6–</sup> wurden in den Nitridoferraten(III) Ba<sub>3</sub>[FeN<sub>3</sub>]<sup>[2]</sup> und (Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[FeN<sub>3</sub>]<sup>[3]</sup> gefunden. Mit Sr<sub>2</sub>Li[Fe<sub>2</sub>N<sub>3</sub>] und Ba<sub>2</sub>Li[Fe<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sup>[4]</sup> gelang uns nun die Darstellung isotypen Nitridoferrate(II) mit den polymeren Anionen  $[(\text{FeN}_{3/2})_2]^{5-}$  (Abb. 1), deren Struktur eng verwandt mit der des formal isoelektronischen B<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>[5]</sup> ist (Abb. 2) und die verzerrt trigonal-planar koordinierte Fe<sup>II</sup>-Zentren enthalten. Die Fe<sup>II</sup>-N

[\*] Prof. Dr. R. Kniep[\*], Dipl.-Ing. P. Höhn, Dipl.-Ing. (FH) S. Haag, Dr. W. Milius  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

[†] Ständige Adresse:  
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule  
Hochschulstraße 10, W-6100 Darmstadt

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und der Vereinigung von Freunden der TH Darmstadt gefördert.