

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^[10] aus dem 1-Oxocyclobutabenzo-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^[11, 12].

Eingegangen am 5. Februar 1991 [Z 4427]

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 Zutropfen von Pentan wurde eine Probe erhalten, die befriedigende Analysenwerte ergab. Das ¹H-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 ¹H-NMR-Daten. Gegenwärtig wird untersucht, auf welcher Seite des Liganden die Cr(CO)₃-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

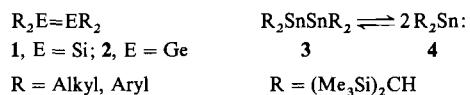
Professor Hans Georg von Schnering
zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Vorliegen von Element-Element-Doppelbindungen ist in Disilenen **1**^[1] und Digermenen **2**^[2-8], 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

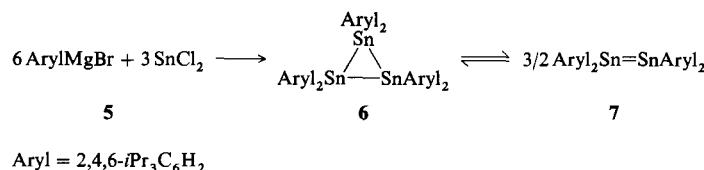
[**] Verbindungen des Germaniums und Zinns, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 5. Mitteilung: M. Weidenbruch, K. Schäfers, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* 381 (1990) 173.

Distannenen zweifelsfrei gesichert. So ist *Lapperts* Distanen **3**^[9], die einzige bisher strukturell charakterisierte Verbindung dieser Art, eher als ein zweifaches Donor-Acceptor-Addukt zweier Stannylene (Stannandyle) **4** anzusehen.

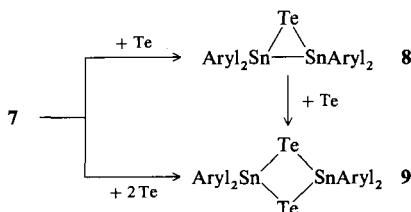


Hierfür sprechen eine Zinn-Zinn-Bindungslänge, die nur unwe sentlich kürzer als die der Zinn-Zinn-Einfachbindung ist^[9, 10], die Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen^[10], die ¹¹⁹Sn-Festkörper-NMR-Daten^[11] und schließlich der reversible Zerfall in zwei Stannylene **4** in Lösung^[12].

Hingegen dürfte das von *Masamune* und *Sita*^[13] dargestellte Distanen **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^[13].



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 Sn₂X-Gerüst^[14]. Die Röntgenstrukturanalyse^[15] (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^[16] bzw. Telluradigermiranen^[17]. Die gleichartige Struktur kann somit als ein Indiz für ähnliche Bindungsverhältnisse in all diesen Dreiringen betrachtet werden.

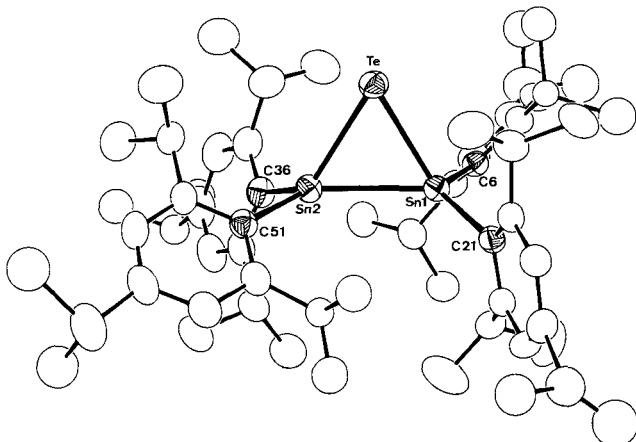


Abb. 1. Struktur von **8** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit, ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Sn1-Sn2 282.7(1), Sn1-Te 280.0(1), Sn2-Te 277.9(1), Sn1-C6 217.7(7), Sn1-C21 219.1(6), Sn2-C36 217.0(6), Sn2-C51 215.9(8); 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}Sn - und ^{125}Te -NMR-Spektroskopie gesichert ist. Fraglich ist, ob dieses schon bekannte Ringsystem^[18] hier durch Tellurinsertion 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 Abdampfen des Toluols im Vakuum erhält man nach zweimaliger Kristallisation aus *n*-Pentan 1.60 g (71 %) gelborange Quader von **8** ($\text{Fp} = 175^{\circ}\text{C}$, wird oberhalb 163°C dunkelrot). ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.27$ (m, 72H), 2.83 (sept. 4H), 3.96 (sehr breit, 8H), 7.15 (s, 8H, $^4J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 21.7\text{Hz}$); ^{13}C -NMR (75.44 MHz, C_6D_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}Sn -NMR (93.23 MHz, C_6D_6 , gegen Me_4Sn): $\delta = -594$, $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 3382\text{Hz}$; ^{125}Te , NMR (78.87 MHz, C_6D_6 , gegen Me_2Te): $\delta = -903$, $^1J(^{125}\text{Te}, ^{119}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}) = 884/806\text{Hz}$. UV/VIS: λ_{max} [nm] (ϵ) = 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 analoge Aufarbeitung 1.80 g (73%) orangefarbene Nadeln von **9** ($\text{Fp} = 229-231^{\circ}\text{C}$). ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.33$ (d, 24H, $J = 6.9\text{Hz}$), 1.40 (d, 48H, $J = 7.0\text{Hz}$), 2.89 (sept, 4H), 4.16 (sept, 8H), 7.15 (s, 8H, $^4J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 25.2\text{Hz}$); ^{13}C -NMR (75.44 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.10, 25.35, 34.49, 37.31, 122.41, 134.67, 150.56, 154.45$; ^{119}Sn -NMR (93.23 MHz, C_6D_6 , gegen Me_4Sn): $\delta = -752$, $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 417\text{Hz}$; ^{125}Te -NMR: (78.87 MHz, C_6D_6 , gegen Me_2Te): $\delta = 171$, $^1J(^{125}\text{Te}, ^{119}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}) = 1975/1894\text{Hz}$. UV/VIS: λ_{max} [nm] (ϵ) = 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. Maloy, K. C. Molloy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989 1621.
 [15] **8**·0.5 *n*-Pentan: Triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 1358.1(2)$, $b = 1555.9(3)$, $c = 1730.3(4)$ pm; $\alpha = 101.40(1)$, $\beta = 91.77(2)$, $\gamma = 144.40(1)$, $V = 3237.8 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.246\text{ g cm}^{-3}$. 9673 unabhängige Reflexe beobachtet ($I > 2\sigma(I)$) 8420, Zahl der Variablen 568, $R = 0.042$, $R_{\text{w}} = 0.044$. – 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, den Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [16] R. P.-K. Tan, G. R. Gillette, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* 11 (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.

$\text{Sr}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$ und $\text{Ba}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$: Isotype Nitridoferrate(II) mit $[(\text{FeN}_{3/2})_2]^{5\ominus}$ -Anionen**

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

Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet

$\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$, das einzige bisher bekannte Nitridoferrat(II) enthält die CO_2 -isostrukturellen Einheiten $[\text{FeN}_2]^{4\ominus}$ ^[1]. Die trigonal-planaren $[\text{CO}_3]^{2\ominus}$ -isostrukturellen Anionen $[\text{FeN}_3]^{2\ominus}$ wurden in den Nitridoferraten(III) $\text{Ba}_3[\text{FeN}_3]$ ^[2] und $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_2[\text{FeN}_3]$ ^[3] gefunden. Mit $\text{Sr}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$ und $\text{Ba}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$ ^[4] gelang uns nun die Darstellung isotypen Nitridoferrate(II) mit den polymeren Anionen $[(\text{FeN}_{3/2})_2]^{5\ominus}$ (Abb. 1), deren Struktur eng verwandt mit der des formal isoelektronischen B_2S_3 ^[5] ist (Abb. 2) und die verzerrt trigonal-planar koordinierte Fe^{II} -Zentren enthalten. Die Fe^{II} -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.