

- [9] Die Strukturformeln geben die nach dem Molecular-Modelling-Programm Alchemy II der Firma Tripos energetisch günstigsten Konformationen wieder.
- [10] F. X. Hassion, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 1756.
- [11] A. Harriman, G. Porter, N. Searle, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **75** (1979) 1515.
- [12] H. Levanon, *Rev. Chem. Intermediates* **8** (1987) 287; J. H. van der Waals, W. G. van Dorp, T. J. Schaafsma in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins Vol. IV*, Academic Press, New York 1979, S. 257.
- [13] E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 1763.
- [14] N. Hirota, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 2538; B. Kirste, *Dissertation*, Freie Universität Berlin 1977; H. van Willigen, B. Kirste, H. Kurreck, M. Plato, *Tetrahedron* **38** (1982) 758.
- [15] P. J. Hore, D. A. Hunter, C. D. McKie, A. J. Hoff, *Chem. Phys. Lett.* **137** (1987) 495; D. Stchlik, C. H. Bock, J. Petersen, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 1612.
- [16] K. Hasharoni, H. Levanon, J. Tang, M. K. Bowman, J. R. Norris, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 6477.

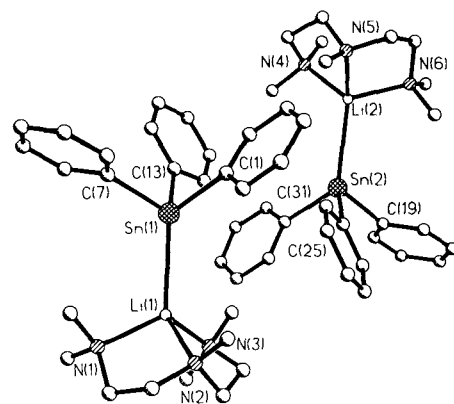


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Gezeigt sind die zwei monomeren Moleküle in der asymmetrischen Einheit (Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Li(1)-Sn(1) 2.861(7), Li(2)-Sn(2) 2.882(7), Sn(1)-C(1) 2.221(4), Sn(1)-C(7) 2.210(4), Sn(1)-C(13) 2.212(3), Sn(2)-C(19) 2.205(4), Sn(2)-C(25) 2.210(4), Sn(2)-C(31) 2.180(4); C-Sn-C 96.1(2) (Mittelwert), Li-Sn-C 120.7(2) (Mittelwert).

## Erster Nachweis einer direkten Sn-Li-Bindung und einer direkten $^{119}\text{,}^{117}\text{Sn}$ - $^7\text{Li}$ -NMR-Kopplung: $[\text{Ph}_3\text{SnLi(PMDETA)}]$ , eine monomere Verbindung im Kristall und in Lösung\*\*

Von David Reed, Dietmar Stalke und Dominic S. Wright\*

Zinn-Metall-Reagentien  $\text{R}_3\text{SnM}$  ( $\text{R}$  = Alkyl oder Aryl;  $\text{M}$  = Li, Na, K, MgX, X = Halogen) sind seit einigen Jahren ein fester Bestandteil der präparativen Organischen Chemie<sup>[1]</sup>. Man stellt sie unmittelbar vor ihrer Verwendung in situ durch Metallierung von  $\text{R}_3\text{SnX}$ ,  $\text{R}_3\text{SnSnR}_3$  oder  $\text{R}_3\text{SnH}$  bei tiefer Temperatur her, wobei Metalle M und metallorganische Verbindungen  $\text{R}'\text{M}$  eingesetzt werden<sup>[2]</sup>. Besonders eignen sich  $\text{R}_3\text{SnM}$ -Verbindungen zum Aufbau von Zinn-Kohlenstoff-Bindungen durch Stannylierung von elektrophilen Substraten wie Ketonen, Epoxiden und Vinylhalogeniden. Viele dieser Reaktionen verlaufen regio- und stereoselektiv<sup>[2]</sup>. Trotz dieser nützlichen Syntheseigenschaften sind nicht einmal die einfachen, vielseitig verwendbaren Trialkyl- und Triarylstannylderivate untersucht worden, weder in Lösung noch im Festkörper; so ist umstritten, ob Lithium an Zinn gebunden ist oder ob ein Solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegt<sup>[2, 3]</sup>. Wir beschreiben hier die Synthese von  $[\text{Ph}_3\text{SnLi(PMDETA)}]$  **1** (PMDETA =  $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ ) durch Metallierung von  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  mit  $n\text{BuLi}$  in Gegenwart von PMDETA und seine Charakterisierung in Lösung und im Festkörper.

Zugabe von  $n\text{BuLi}$  zu einer gekühlten Lösung von  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  und PMDETA in Toluol (Molverhältnis 1:1:1) führt zur Bildung eines weißen Niederschlages. Dieser löst sich beim Erhitzen auf, und aus der klaren gelben Lösung lassen sich in guten Ausbeuten farblose Kristalle von **1** züchten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind<sup>[4]</sup>. Im Kristall liegt **1** monomer vor (Abb. 1). Innerhalb der asymmetrischen Einheit treten zwei kristallographisch unabhängige Moleküle auf, die sich im wesentlichen nur in der Stereochemie des koordinierten dreizähligen Amin-Liganden unterscheiden. Der Sn-Li-Abstand von 2.871(7) Å (Mittelwert) spricht eindeutig für eine Sn-Li-Bindung. Diese Bin-

dung ist nur geringfügig länger als für eine rein kovalente Bindung zu erwarten gewesen wäre (Summe der Kovalenzradien von Sn und Li ca. 2.74 Å). Die Strukturen einer beträchtlichen Anzahl von Alkali- und Erdalkalimetall-Zinn-Komplexen sind bekannt; in *keinem* dieser Komplexe bestehen Metall-Zinn-Kontakte, es handelt sich vielmehr um Verbindungen mit getrennt vorliegenden Ionen, oder Heterobrückenatome wie O, P oder Cl halten die Metall- und Sn-Zentren zusammen. Am nächsten kommt **1** die einzige andere bisher im Festkörper charakterisierte Triorganozinnlithium-Verbindung,  $[\text{Li(Dioxan)}_4]^+[\text{Sn(Furyl)}_3\text{Li(Furyl)}_3\text{Sn}]^-$ . Deren Anion besteht aus zwei pyramidalen  $\text{Sn(Furyl)}_3^-$ -Ionen, die über ihre drei Furyl-O-Atome an ein zentrales, sechsfach-koordiniertes Li-Zentrum gebunden sind; ein direkter Sn-Li-Kontakt besteht nicht<sup>[5]</sup>. Bei der Trialkoxyzinnverbindung  $[\text{Li}(\mu\text{-2,6-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_3\text{Sn}]$  ist die Annäherung von Li an Sn (Sn-Li 2.784(4) Å) wahrscheinlich ebenfalls auf eine  $\mu^2$ -Verbrückung der drei O-Atome zurückzuführen<sup>[5]</sup>. Jedoch könnte das Ausbleiben einer weiteren intermolekularen Assoziation unter Beteiligung der stark verzerrten pyramidalen Li-Zentren, die einen Mangel an Donorliganden aufweisen, eher auf einen gewissen Grad an intramolekularer Sn-Li-Bindung, als auf die angedeuteten agostischen  $\text{Aryl} \cdots \text{Li}$ -Wechselwirkungen hindeuten<sup>[5]</sup>. Im deutlichen Gegensatz zu den wenigen bisher bekannten Sn-Li-Komplexen treten in **1** keine verbrückenden  $\text{Phenyl} \cdots \text{Li}$ -Wechselwirkungen auf. Tatsächlich neigen sich die Phenylgruppen von der Li-Sn-Bindung weg (mittlerer Li-Sn-C-Winkel: 120.7(2)°), so daß der mittlere C-Sn-C-Winkel (96.1(2)°) deutlich unter dem für eine rein tetraedrische Umgebung am Sn-Zentrum (vgl. ca. 109° in  $\text{Ph}_3\text{SnSnPh}_3$ <sup>[6]</sup>) liegt. Eine ähnliche pyramidale Umgebung wurde für das „nackte“  $\text{Ph}_3\text{Sn}^-$ -Ion in der Festkörperstruktur von  $[\text{K}([18]\text{Krone-6})](\text{SnPh}_3)$  (engster  $\text{K} \cdots \text{Sn}$ -Kontakt > 6 Å; mittlere C-Sn-C-Winkel: 96.9(2)°<sup>[7]</sup>) gefunden. Dies legt nahe, daß in diesem Ion (ob separiert, oder wie in **1** gebunden) die Sn-C-Bindungen starken p-Charakter haben. Dies würde zu einem freien Elektronenpaar mit hauptsächlich s-Charakter am Sn führen. Der Trend zur planaren Umgebung der Zentralatome, der im  $\text{Ph}_3\text{C}^-$ -System beobachtet wurde<sup>[8]</sup>, tritt nicht auf.

Schließlich zeigen kryoskopische Messungen des relativen Molekulargewichtes, daß **1** auch in Benzol monomer vorliegt (Zahl der Formeleinheiten:  $0.96 \pm 0.05$ ;  $c = 0.013 \text{ mol L}^{-1}$ ) und der im Kristall beobachtete Sn-Li-Kontakt beibehalten wird. Dies geht auch aus Tieftemperatur-

[\*] Dr. D. S. Wright, Dr. D. Stalke  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

Dr. D. Reed  
Department of Chemistry,  
University of Edinburgh, GB-Edinburgh EH9 3JJ (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Gonville und Caius College, Cambridge (Forschungsstipendium für D. S. W.), und dem Leibniz-Programm der Deutschen Forschungsgemeinschaft (NATO-Stipendium für D. S.) gefördert.

$^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von **1** in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  hervor ( $-90^\circ\text{C}$ ,  $c \approx 0.020 \text{ mol L}^{-1}$ , Standard:  $\text{PhLi}$  in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , extern): Diese zeigen das 1:1-Dublett-Satellitensignal ( $J \approx 412 \text{ Hz}^{[9]}$ ) einer unaufgelösten  $^{119,117}\text{Sn}(I = 1/2)$ - $^7\text{Li}$ -Kopplung (Abb. 2) $^{[10]}$ . Das Integralverhältnis dieser Satel-

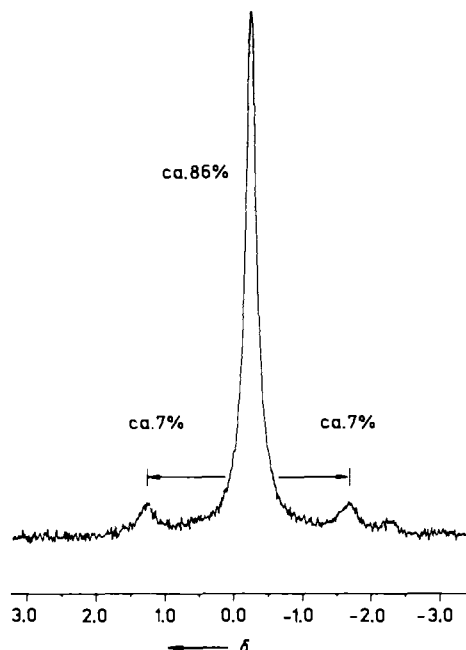


Abb. 2. 139.96 MHz-Tiefemperatur- $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von **1**. Die gemittelte Kopplungskonstante  $J(^{119,117}\text{Sn}-^7\text{Li})$  beträgt 412 Hz. Weitere Erläuterungen siehe Text.

litensignale zum  $^{118}\text{Sn}(I = 0)$ - $^7\text{Li}$ -Hauptsignal ( $\delta = -0.24$ ) stimmt mit dem natürlichen Häufigkeitsverhältnis von  $^{119,117}\text{Sn}$  zu  $^{118}\text{Sn}$  (ca. 14:86) überein. Unseres Wissens ist dies die erste Beobachtung einer solchen direkten Kopplung. Eine sehr schwache  $^{119,117}\text{Sn}$ - $^7\text{Li}$ -Fernkopplung ( $J = 6.2 \text{ Hz}$ ) wurde im Tieftemperatur- $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von in 6-Position substituiertem 3-Trimethylzinnbicyclo-[3.2.1]octa-2,6-dienyllithium in THF beobachtet $^{[11]}$ .

### Experimentelles

**1:** Zu einer gekühlten Lösung (ca.  $-10^\circ\text{C}$ ) von  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  (0.91 g, 2.6 mmol) und PMDETA (0.55 mL, 2.6 mmol) in Toluol wurde unter Stickstoff  $n\text{BuLi}$  (2.6 mmol in Hexan) gegeben. Nach Erwärmung der Reaktionsmischung auf  $20^\circ\text{C}$  folgte eine exotherme Reaktion, wobei eine gelbe Lösung und ein weißer Niederschlag entstand, der sich beim Erhitzen auf  $70^\circ\text{C}$  auflöste. Beim langsamen Abkühlen der gelben Lösung (12 h) fielen luftempfindliche, farblose Kristalle von **1** aus; nicht optimierte Ausbeute: 52 %. Fp =  $145^\circ\text{C}$ , Zers.  $230-235^\circ\text{C}$  (schwarzes Öl):  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.12$  (m, 5 H; Phenyl-H), 7.30 (m, 10 H; Phenyl-H), 1.86 (s, 3 H;  $\text{NCH}_3$ ), 1.76 (s, 12 H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.50 (m, 8 H; 2  $(\text{CH}_2)_2$ ). Korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 17. Juni 1991 [Z 4722]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 130445-35-7; PMDETA, 3030-47-5;  $\text{Ph}_3\text{SnH}$ , 892-20-6.

- [1] M. Fieser: *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 15, Wiley-Interscience, New York 1990, sowie frühere Bände.
- [2] a) M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm: *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London 1987; b) I. Omae: *Organotin Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1989; c) Y. Yamamoto (Hrsg.): *Organotin Compounds in Organic Synthesis*; *Tetrahedron* 45 (1989) 909–1230; d) P. G. Harrison: *Chemistry of Tin*, Chapman and Hall, New York 1989.
- [3] M. Veith, C. Ruloff, V. Huch, F. Töllner, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1381.
- [4] Röntgenstrukturanalyse:  $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{LiN}_3\text{Sn}$ ,  $M_r = 530.2$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 12.327(2)$ ,  $b = 17.571(4)$ ,  $c = 12.676(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta =$

$101.71(3)^\circ$ ,  $V = 2688.4(13) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver}} = 1.310 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 1096$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $T = 153 \text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.968 \text{ mm}^{-1}$ . Datensammlung: Siemens-Stoe AED, ölüberzogener, Schock-gekühlter Kristall:  $0.8 \times 0.8 \times 0.2 \text{ mm}^3$ ,  $\omega$ -2 $\theta$ -Abtastung ( $8-50^\circ$ ). 5888 gesammelte Reflexe, 5550 symmetrieunabhängig, 5548 zur Strukturverfeinerung verwendet (Daten-Parameter-Verhältnis = 9.6:1). Strukturlösung: Direkte Methoden (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* 46 (1990) 467), Verfeinerung mit Vollmatrix-Kleinste-Quadrate-Verfahren bis zu  $R$  und  $R_w$ -Werten von 0.023 bzw. 0.031. Alle H-Atome wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden und mit einem „Riding“-Modell verfeinert. Die Verfeinerung des anderen Enantiomorphs ergab einen weitaus höheren  $R$ -Wert und höhere Standardabweichungen, so daß wir davon ausgehen, daß das gezeigte Enantiomorph das korrekte ist. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [5] G. D. Smith, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 618.
- [6] V. H. Preut, H.-J. Haupt, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 396 (1973) 81.
- [7] T. Birchall, J. A. Ventrone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 977.
- [8] a) J. J. Brooks, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 273; b) H. Köster, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 168 (1979) 273; c) R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, P. P. Power, *ibid.* 341 (1988) 1; d) M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2174; e) [K(PMDETA)-(THF)]( $\text{CPh}_3$ ): D. Hoffmann, P. von R. Schleyer, D. Stalke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] a) Im verwandten Si-System  $\text{PhMe}_2\text{SiLi}$  beträgt in etherischen Lösungsmitteln und bei tiefen Temperaturen  $^1J(\text{Si}, \text{Li})$  51 Hz: U. Edlund, T. Lejon, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6408; b) U. Edlund, T. Lejon, P. Pyykkö, T. K. Venkatachalam, E. Buncel, *ibid.* 109 (1987) 5982.
- [10] Bei  $25^\circ\text{C}$  gab die gleiche Lösung nur ein Singulett bei  $\delta = 0.38$ , und es konnte keine  $^{119,117}\text{Sn}$ - $^7\text{Li}$ -Kopplung aufgelöst werden. Die Temperaturabhängigkeit dieses Systems wird zur Zeit untersucht.
- [11] N. Hertkorn, F. H. Köhler, *Z. Naturforsch. B* 45 (1990) 848.

## Fischer-Carbenkomplexe erleichtern die intramolekulare Pauson-Khand-Reaktion\*\*

Von Francisco Camps, Josep M. Moretó\*, Susagna Ricart und Josep M. Viñas

Die  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ -vermittelte Carbonylierungs-Cycloaddition von Acetylenen und Olefinen – die Pauson-Khand-Reaktion – ist eine der einfachsten Methoden zur Darstellung von Cyclopentenonderivaten $^{[1]}$ . Sie wurde erfolgreich bei vielen Naturstoffsynthesen angewendet $^{[2]}$ , und kürzlich ist über die erste effiziente enantioselektive Synthese einer Hirsuten-Vorstufe berichtet worden $^{[3]}$ . Allerdings gibt es noch einige Nachteile, die den Anwendungsbereich der Pauson-Khand-Reaktion einschränken, z. B. die oft niedrigen Ausbeuten, die auf die zur weiteren Aktivierung des intermediären  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Alkinkomplexes nötigen hohen Temperaturen zurückzuführen sind. Dies kann außerdem die Verwendung thermisch labiler Ausgangsverbindungen ausschließen. Um diese Probleme zu überwinden, wurden Modifikationen entwickelt, wie die Anwendung von Silicagel $^{[4]}$ , Stickoxiden $^{[5]}$ , Beschallung $^{[6]}$  oder UV-Bestrahlung $^{[7]}$ . Bessere Ausbeuten wurden auch bei intramolekularen Reaktionen erzielt $^{[2-5, 7, 8]}$ . Als ein Beispiel für die potentielle praktische Bedeutung dieser Reaktion wurde kürzlich eine katalytische Synthese von Jasmon publiziert $^{[9]}$ .

Bei Untersuchungen über die Anwendung von Fischer-Carbenkomplexen in der organischen Synthese konnten wir

\* Dr. J. M. Moretó, Prof. Dr. F. Camps, Dr. S. Ricart, Dr. J. M. Viñas  
Departament de Química Orgànica Biològica  
Consell Superior d'Investigacions Científiques  
Centre d'Investigació i Desenvolupament  
J. Girona, 18–26, E-08034 Barcelona (Spanien)

\*\* Diese Arbeit wurde von der Spanischen allgemeinen Direktion für wissenschaftliche und technische Forschung (DGICYT) (Projekt-Nr. PB87-0201-C-03-03) gefördert. J. M. V. dankt dem Spanischen Erziehungs- und Wissenschaftsministerium für ein Postdoc-Stipendium.