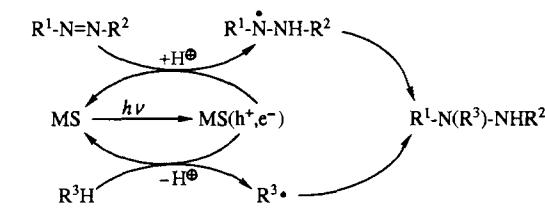


Enolethergruppierung in **1a** haben typische δ -Werte (148.3, 99.2); die Kopplung der Protonen an C5 (Numerierung siehe Schema 1) mit jenen an C1 und C4 folgt eindeutig aus den ^1H - ^1H -COSY-Spektren. Daraus ergibt sich, daß die neue C-N-Bindung regioselektiv an der C1-Position des Substrates R ^3H gebildet wird. Bei der Reaktion von 1-*tert*-Butyl-2-phenyldiazen erfolgt die Addition von 3,4-DHP zudem regioselektiv an das phenylsubstituierte Stickstoffatom; dies ist anhand der chemischen Verschiebung des N-H-Protons ($\delta = 3.17$) erkennbar. In **1a**, **1b** und **1d** tritt dieses Proton im Bereich von 5.35 bis 5.62 in Resonanz.

Für alle aufgeführten Reaktionen kann anstelle von ZnS auch CdS als heterogener Photokatalysator verwendet werden. Da CdS ($\lambda_{bg} \leq 516$ nm) sichtbares Licht in ausreichendem Maß absorbiert, wurde in diesem Fall mit einer Wollramlampe ($\lambda \geq 350$ nm) belichtet. Innerhalb von 48 h werden mit 2 mmol CdS etwa 10 mmol 1,2-Diphenyldiazien umgesetzt^[6].

Die vorgestellte Reaktion lässt sich anhand des vereinfachten Katalysecyclus gemäß Schema 2 erklären.



M=Zn, Cd

Schema 2. Postulierter Photokatalysecyclus.

Das durch Lichtabsorption im Halbleiter gebildete Leitungsbandelektron (e^-) wandert zur Oberfläche und reduziert das Diazen zum Hydrazylradikal $R^1-\dot{N}-NH-R^2$. Damit in Einklang stehen die Befunde, daß protische Lösungsmittel für die Reaktion notwendig sind, die Reduktion von Wasser durch die Gegenwart des Diazens inhibiert wird, und das schwerer reduzierbare 1,2-Di-*p*-tolyldiazen langsamer reagiert als 1,2-Diphenyldiazen. Das gleichzeitig entstandene Valenzbandloch (h^+) oxidiert den Ether über ein intermediäres Radikalkation zum allylstabilisierten Radikal $\cdot R^3$. Rekombination von $R^1-\dot{N}-NH-R^2$ mit $\cdot R^3$ ergibt die Endprodukte 1. Das intermediäre Auftreten des Radikals $\cdot R^3$ folgt auch aus der Bildung der Dehydrodimere R^3-R^3 als Nebenprodukt. Regiosomere Produkte, die durch Allylumlagerung des Dihydropyranylradikals entstehen sollten, konnten bisher nicht nachgewiesen werden.

Der vorgeschlagene Mechanismus wird gestützt durch das Belichten ($\lambda \geq 290$ nm) einer verdünnten Lösung von 1,2-Diphenyldiazen und Benzophenon in 3,4-DHP. Diese Reaktion ergibt ebenfalls regioselektiv das Additionsprodukt **1a** in einer Ausbeute von 30 % laut HPLC. Benzophenon, das in diesem System als Sensibilisator fungiert, abstrahiert im angeregten Triplettzustand ein H-Atom von 3,4-DHP^[7]. Die entstandenen Benzhydryl-Radikale reagieren mit 1,2-Diazenen zu den entsprechenden Hydrazylradikalen^[8], die mit den Dihydropyranylradikalen zu **1a** rekombinieren.

Die Gesamtreaktion entspricht der Addition der allylischen C-H-Bindung eines cyclischen Enolethers an eine Diazengruppe, ein Reaktionstyp, der bisher nur bei elektronenarmen Diazenen wie Azodicarbonsäureester bekannt war^[9]. Damit wurde erstmals gezeigt, daß zwei verschiedene organische Substrate an einer belichteten Halbleiteroberfläche zu einem linearen Additionsprodukt verknüpft werden können.

Experimentelles

Alle Operationen wurden unter N₂-Schutzgas mit wasserfreien, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. ZnS und CdS wurden gemäß Literatur [10] und [11] hergestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0.5 g (2.74 mmol) 1,2-Diphenyldiazen, 0.5 g (5.13 mmol) ZnS, 3.00 mL (33.2 mmol) 3,4-DHP und 85.0 mL MeOH (bzw. 70.0 mL 1,4-Dioxan/15.0 mL H₂O) werden in einer Pyrextauchschauchlampenapparatur 15 min im Ultraschallbad suspendiert und anschließend mit einer Hg-Hochdrucklampe (Philips HPK 125 W) belichtet bis mit Dünnschichtchromatographie kein Diazen mehr nachweisbar ist (etwa 15 h). ZnS wird abfiltriert, nach Einengen (25 °C) zur Trockene ergibt sich ein gelbes Öl. **1a** und **1d**: nach zweimaliger Kristallisation aus MeOH weiße Feststoffe (Ausbeute 30 bzw. 20 %); **1b** und **1c**: nach säulenchromatographischer Isolierung (Al₂O₃/Petrolether) erhält man **1b** (40 %) als schwach gelbes Öl, das beim Umkristallisieren aus Petrolether einen weißen Feststoff (10 %) ergibt. **1c** wird als farbloses Öl (30 %) isoliert.

Eingegangen am 10. März 1992 [Z 5233]

CAS-Registry-Nummern:

- [1a] 142065-75-4; **1b**, 142040-07-6; **1c**, 142040-03-7; **1d**, 142040-04-8; 3,4-DHP, 110-87-2; 4,5-DHF, 1191-99-7; PhN=NPh, 1173-33-3; *p*-Tolyl-N=N-*p*-Tolyl, 501-60-0; PhN=NtBu, 1775-83-3.

[1] M. A. Fox, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *142*, 71–99.

[2] A. J. Frank, Z. Goren, I. Willner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1029–1030; T. Shiragami, C. Pac, S. Yanagida, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 504–506.

[3] A. M. Draper, M. Ilyas, P. de Mayo, V. Ramamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6222–6230; H. Al-Ekabi, P. de Mayo, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4756–4759.

[4] S. Yanagida, K. Mizumoto, C. Pac, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 647–654; P. de Mayo, G. Wenska, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 941–942.

[5] a) J. Bücheler, N. Zeug, H. Kisch, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 792–793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 777; b) N. Zeug, J. Bücheler, H. Kisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1459–1465; c) S. Yanagida, T. Azuma, Y. Midori, C. Pac, H. Sakurai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 1487–1493.

[6] a) Dem entspricht ein Umsatz von 3.6 Monolagen 1,2-Diphenyldiazien pro Stunde unter der Annahme, daß eine Monolage aus 10^{14} Teilchen cm^{-2} besteht; bei ZnS (siehe Experimentelles) entsprechend 2.2 Monolagen pro Stunde; siehe: L. P. Childs, D. F. Ollis, *J. Catal.* **1980**, *66*, 383–389. Die über N_2 -Adsorption bestimmten spezifischen Oberflächen betragen für CdS und ZnS 120 bzw. $100 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. b) Wir danken Prof. Dr. G. Emig, Universität Erlangen-Nürnberg, für diese Messungen.

[7] Dies wurde auch im System Benzaldehyd/3,4-DHP beobachtet: A. G. Griesbeck, S. Stadtmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1281–1283.

[8] P. S. Engel, W.-X. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1830–1835.

[9] G. O. Schenck, H. Formanek, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 505; R. C. Cookson, I. D. R. Stevens, C. T. Watts, *Chem. Commun.* **1965**, 259–260; G. Ahlgren, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2779–2782.

[10] A. Kurian, C. V. Suryanarayana, *J. Appl. Electrochem.* **1972**, *2*, 223–229.

[11] W. Hetterich, H. Kisch, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 621–627.

Kinetik der Hydrid-Übertragungen von CH-, SiH-, GeH- und SnH-Gruppen auf Carbenium-Ionen**

Von *Herbert Mayr** und *Nils Basso*

Professor George A. Olah zum 65. Geburtstag gewidmet

Hydride der Elemente der vierten Hauptgruppe spielen als Wasserstoff-Überträger sowohl bei radikalischen als auch bei ionischen Reduktionen eine wichtige Rolle^[1-4]. Während homolytische Spaltungen dieser Element-Wasserstoff-Bindungen eingehend studiert worden sind^[5], ermöglichen

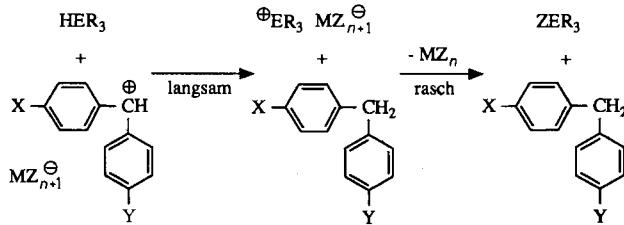
[*] Prof. Dr. H. Mayr⁺¹, Dipl.-Ing. N. Basso
Institut für Chemie der Medizinischen Universität
Ratzeburger Allee 160, W-2400 Lübeck

[+] Neue Anschrift:
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, W-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

die bisher bekannten kinetischen Daten über ionische Hydrid-Transfer-Reaktionen^[6-8] keinen direkten Vergleich der Reaktivität dieser Bindungen gegenüber Hydrid-Acceptoren. Wir berichten nun über die Kinetik der Reaktionen von Triphenylmethan und trisubstituierten Germanen und Stannanen mit Diarylcarbenium-Ionen und vergleichen diese Daten mit den jüngst veröffentlichten Geschwindigkeitskonstanten der Hydrid-Abstraktion aus Silanen^[6]. Wegen der großen Reaktivitätsunterschiede konnten allerdings nicht alle Messungen mit demselben Hydrid-Acceptor durchgeführt werden, so daß wir Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehungen zum quantitativen Vergleich dieser Reduktionsmittel nutzten.

Die kürzlich beschriebene photometrische Methode zur Bestimmung der Kinetik der Reaktionen von Diarylcarbenium-Ionen mit Silanen^[6d] wurde auch bei den Umsetzungen mit den hier untersuchten Elementhydriden der allgemeinen Formel HER_3 angewendet. Da die Art des Gegenions (Trifluormethansulfonat OTf^- oder TiCl_5^-) die Reaktionsgeschwindigkeit des bis-*para*-Methoxy-substituierten Benzhydryl-Kations ($(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}^+$) gegenüber Tributylgerman und Triphenylstannan nicht beeinflußte, schließen wir, daß unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen, wie bei Silanen, das Gegenion im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt keine Rolle spielt (Schema 1).



Schema 1.

Wie bei den Reaktionen der Diarylcarbenium-Ionen mit Alkenen^[9] findet man für freie und gepaarte Carbenium-Ionen die gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten, so daß ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung resultiert [Gl. (a)]. $[\text{Aryl}_2\text{CH}^+]$ ist dabei die Summe der Konzentrationen freier und gepaarter Ionen.

$$\frac{d[\text{Aryl}_2\text{CH}^+]}{dt} = -k_2[\text{Aryl}_2\text{CH}^+][\text{HER}_3] \quad (\text{a})$$

Trägt man die in Tabelle 1 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten gegen die Geschwindigkeitskonstanten der bereits verwendeten Referenzreaktion $\text{Aryl}_2\text{CH}^+ + 2\text{-Methyl-1-penten}$ ^[9] auf, so ergeben sich annähernd parallele Geraden (Abb. 1), woraus hervorgeht, daß die relative Reaktivität dieser Elementhydride annähernd unabhängig von der Elektrophilie der Hydrid-Abstraktoren ist (konstante Selektivität nach Ritchie)^[9c, 10]. Kreuzungen dieser Geraden werden allerdings beobachtet, wenn ein sehr weiter Reaktivitätsbereich betrachtet wird: So reagiert das Bis(*para*-dimethylaminophenyl)carbenium-Ion ($p\text{-Me}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}^+$, dessen Elektrophilie um fünf bis zehn Zehnerpotenzen geringer ist als die der anderen hier untersuchten Ionen, 11.5mal langsamer mit HGeBu_3 als mit HSnPh_3 , während HGeBu_3 mit den in Abbildung 1 gezeigten Carbenium-Ionen drei- bis achtmal schneller reagiert als HSnPh_3 .

Bei Vernachlässigung dieser geringen Steigungsdifferenzen läßt sich eine Reaktivitätsskala der Hydrid-Donoren angeben, wobei der Einfachheit halber deren Reaktivitäten gegenüber dem mono-*para*-Methoxy-substituierten Benzhydryl-Kation AnPhCH^+ ($\text{An} = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$) gewählt werden (Tabelle 2). Den k_2 -Wert für HSnBu_3 errechnen wir aus

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen *p,p'*-substituierter Benzhydryl-Kationen ($p\text{-XC}_6\text{H}_4(p\text{-YC}_6\text{H}_4)\text{CH}^+$ (Gegenion MZ_{n+1}^-) mit Elementhydriden HER_3 in CH_2Cl_2 bei -70°C .

HER_3	X	Y	MZ_{n+1}^-	k_2 [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$]	ΔH^\ddagger [kJ mol $^{-1}$]	ΔS^\ddagger [J mol $^{-1}\text{K}^{-1}$]	Lit.
HCP <i>h</i> ₃	Cl	Cl	GaCl_4^-	6.57×10^{-3}	37.9	-97	
HSiPh ₃	OMe	OMe	OTf^-	6.52×10^{-2}			[6d]
	OMe	Me	TiCl_5^-	2.22			[6d]
	OMe	H	TiCl_5^-	8.27	22.2	-115	[6d]
	OPh	H	TiCl_5^-	4.52×10^1			[6d]
	Me	Me	TiCl_5^-	3.47×10^2			[6d]
HSnBu ₃	OMe	OMe	TiCl_5^-	4.30			[6d]
	OMe	OPh	TiCl_5^-	2.15×10^1			[6d]
	OMe	Me	TiCl_5^-	1.22×10^2			[6d]
	OMe	H	TiCl_5^-	3.85×10^2			[6d]
HGePh ₃	OMe	OMe	$\text{TiCl}_5^-/\text{OTf}^-$	1.59			
	OMe	H	TiCl_5^-	1.14×10^2			
	OPh	H	TiCl_5^-	5.86×10^2			
	Me	Me	TiCl_5^-	2.96×10^3			
HGenBu ₃	NMe ₂	NMe ₂	OTf^-	8.8×10^{-6}	51.2	-86	
	OMe	OMe	$\text{TiCl}_5^-/\text{OTf}^-$	3.19×10^2			
	OMe	OPh	TiCl_5^-	2.11×10^3			
	OMe	Me	TiCl_5^-	4.57×10^3			
	OMe	H	TiCl_5^-	2.8×10^4			
HSnPh ₃	NMe ₂	NMe ₂	OTf^-	1.01×10^{-4}	38.2	-130	
	OMe	OMe	$\text{OTf}^-/\text{TiCl}_5^-$	1.13×10^2			
	OMe	OPh	TiCl_5^-	2.65×10^2			
	OMe	Me	TiCl_5^-	1.78×10^3			
	OMe	H	TiCl_5^-	4.98×10^3			
HSnBu ₃	NMe ₂	NMe ₂	OTf^-	4.22×10^{-2}	37.2	-85	

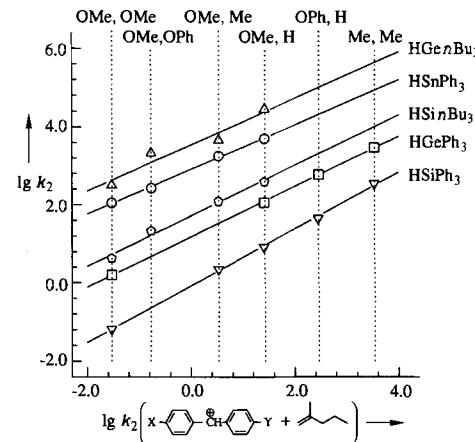


Abb. 1. Korrelation der Reaktivitäten (CH_2Cl_2 , -70°C) substituierter Diarylcarbenium-Ionen ($p\text{-XC}_6\text{H}_4(p\text{-YC}_6\text{H}_4)\text{CH}^+$ (*para*-Substituenten X und Y am oberen Rand) gegenüber einigen Hydrid-Donoren HER_3 und 2-Methyl-1-penten (Referenz-Reaktion [9c]).

Tabelle 2. Vergleich der Geschwindigkeiten von Hydrid-Abstraktionen mit Geschwindigkeiten von H^+ -Abstraktionen aus HER_3 und den entsprechenden Bindungsdissoziationsenergien (BDE).

	R	HCR ₃	HSiR ₃	HGeR ₃	HSnR ₃
$k_2(\text{AnPhCH}^+)$ [a]	<i>nBu</i>		3.9×10^2	2.8×10^4	(2×10^6) [b]
	Ph	(2×10^{-7}) [b]	8.3	1.1×10^2	5.0×10^3
	$k_{\text{Bu}}/k_{\text{Ph}}$	<1 [c]	4.7×10^1	2.5×10^2	$\approx 4.2 \times 10^2$
$k_2(\text{tBuO}^+)$ [d]	<i>nBu</i>	2.7×10^5	5.7×10^6 [e]	8.0×10^7	2.2×10^8
	Ph	2.6×10^6	1.1×10^7	8.9×10^7	4.0×10^8
	$k_{\text{Bu}}/k_{\text{Ph}}$	0.1	0.5	0.9	0.5
BDE	<i>nBu</i>	390 [f]	377 [g]	346 [h]	308 [i]
$[\text{kJ mol}^{-1}]$	Ph	339 [j]	≈ 356 [k]	336 [h]	

[a] Diese Arbeit; Meßtemperatur 203 K. [b] Extrapoliert, siehe Text. [c] Schätzung aus den unterschiedlichen Stabilisierungen von Carbenium-Ionen durch Phenyl- und Alkylsubstituenten. [d] Meßtemperatur 300 K; Lit. [11a]. [e] Et₃SiH. [f] Me₃CH, Lit. [11b]. [g] Et₃SiH, Lit. [11c]. [h] Lit. [11d]. [i] Lit. [11c]. [j] Lit. [11e]. [k] K. B. Clark, D. Griller, National Research Council of Canada, persönliche Mitteilung.

den relativen Reaktivitäten von HSnBu_3 und HSnPh_3 gegenüber $(p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}^+$. Die entsprechende Geschwindigkeitskonstante für HCPH_3 ergibt sich aus der relativen Reaktivität von HCPH_3 (Tabelle 1) und HSiPh_3 gegenüber $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}^+$. Letztere läßt sich aus der Korrelation von $\log k_2(\text{HSiPh}_3)$ gegen pK_{R^+} der jeweiligen Hydrid-Abstraktoren auf den Wert $\log k_2 = 5.39$ [$\text{HSiPh}_3 + (p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}^+$ bei -70°C] extrapolieren^[6d].

Tabelle 2 zeigt, daß die Erniedrigung der Bindungsdissoziationsenergie einer Homolyse in der Reihe C–H \gtrsim Si–H $>$ Ge–H $>$ Sn–H sowohl mit einer Beschleunigung der Hydrid- als auch der Wasserstoff-Radikal-Abstraktion verbunden ist. Während bei den radikalischen Reaktionen die triphenylsubstituierten jeweils etwas reaktiver sind als die trialkylsubstituierten Verbindungen, steigt bei den ionischen Reaktionen der Quotient $k_2(\text{HEBu}_3)/k_2(\text{HEPh}_3)$ mit der Größe des Zentralatoms von <1 bei HCR_3 bis auf ca. 400 (HSnR_3) an. Dies ist mit der abnehmenden Fähigkeit der Phenylgruppe zur π -Elektronenkonjugation bei steigender Größe des kationischen Zentrums zu erklären. Der deutlich stärkere Einfluß des Zentralatoms auf die Geschwindigkeit der ionischen Reaktion (im Vergleich zu den Radikal-Reaktionen) dürfte sowohl auf das von R_3C^+ nach R_3Sn^+ abnehmende Ionisationspotential als auch auf einen Produkt-ähnlicheren Übergangszustand der ionischen Reaktionen zurückzuführen sein.

Eingegangen am 5. März 1992 [Z 5227]

- [1] Allgemeine Übersichten: a) *Reduction* (Hrsg.: R. L. Augustine), Dekker, New York, 1968; b) M. Hudlicky, *Reductions in Organic Chemistry*, Horwood, Chichester, 1984; c) A. Hajós, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1952–, Band IV/1d, 1981, S. 1–486; d) F. G. A. Stone, *Hydrogen Compounds of the Group IV Elements*, Prentice Hall, New York, 1962.
- [2] Silane: a) D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, 1969, 38, 812; b) F. A. Carey, *Intra-Sci. Chem. Rep.* 1973, 7, 55; c) D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, N. M. Loim, *Synthesis* 1974, 633; d) Y. Nagai, *Org. Prep. Proced. Int.* 1980, 12, 13; e) E. Keinan, *Pure Appl. Chem.* 1989, 61, 1737; f) E. W. Colvin, *Silicon Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, 1988; g) S. Pawlenko, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1952–, Band XIII/5, 1980, S. 350–360.
- [3] Germane: a) D. Quane, R. S. Bottei, *Chem. Rev.* 1963, 63, 403; b) G. Bähr, H.-O. Kalinowski, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1952–, Band XIII/6, 1978, S. 61–67.
- [4] Stannane: a) R. K. Ingham, S. D. Rosenberg, H. Gilman, *Chem. Rev.* 1960, 60, 459; b) H. G. Kuivila, *Synthesis* 1970, 499; c) W. P. Neumann, *ibid.* 1987, 665; d) M. Pereye, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworth, London, 1987; e) I. Omae, *Organotin Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1989; f) *Chemistry of Tin* (Hrsg.: P. G. Harrison), Blackie & Son, Glasgow, 1989; g) G. Bähr, S. Pawlenko, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Auf. 1952–, Band XIII/6, 1978, S. 451–470.
- [5] a) J. M. Kanabus-Kaminska, J. A. Hawari, D. Griller, C. Chatgilialoglu, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 5267; b) M. Lesage, J. A. Martinho Simoes, D. Griller, *J. Org. Chem.* 1990, 55, 5413; c) P. Arya, C. Samson, M. Lesage, D. Griller, *ibid.* 1990, 55, 6248; d) M. Ballestri, C. Chatgilialoglu, K. B. Clark, D. Griller, B. Giese, B. Kopping, *ibid.* 1991, 56, 678; e) U. Müller, E. Popowski, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 1990, 271, 703; f) J. Luszyk, B. Maillard, D. A. Lindsay, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 3578; g) J. Luszyk, B. Maillard, S. Deycard, D. A. Lindsay, K. U. Ingold, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 3509; h) K. U. Ingold, J. Luszyk, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 343; i) C. Chatgilialoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *ibid.* 1981, 103, 7739; j) J. O. Metzger, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1952–, Band E/XIXa, Teil 1, 1989, S. 91; C. Chatgilialoglu, *Acc. Chem. Res.* 1992, 25, 188.
- [6] Silane: a) J. Chojnowski, W. Fortuniak, W. Stanczyk, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 7776; b) J. Chojnowski, L. Wilczek, W. Fortuniak, *Organomet. Chem.* 1977, 135, 13; c) F. A. Carey, C.-L. Wang Hsu, *ibid.* 1969, 19, 29; d) H. Mayr, N. Basso, G. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 3060.
- [7] Stannane: a) J. Luszyk, E. Luszyk, B. Maillard, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 2923; b) J.-P. Quintard, M. Pereye, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 5, 1950; c) A. J. Leusink, H. A. Budding, W. Drenth, *J. Organomet. Chem.* 1968, 13, 163; d) A. J. Leusink, H. A. Budding, W. Drenth, *ibid.* 1967, 9, 295; e) G. L. Grady, J. R. Saucier, W. J. Foley III, D. J. O'Hern, W. J. Weidmann, *ibid.* 1972, 35, 307; f) D. D. Tanner, H. K. Singh, *J. Org. Chem.* 1986, 51, 5182.

- [8] Kohlenwasserstoffe: a) N. Deno, G. Saines, M. Spangler, *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 3295; b) M. M. Kreevoy, I.-S. H. Lee, *ibid.* 1984, 106, 2550; c) D. Ostovic, I.-S. H. Lee, R. M. G. Roberts, M. M. Kreevoy, *J. Org. Chem.* 1985, 50, 4206; d) M. M. Kreevoy, D. Ostovic, I.-S. H. Lee, D. A. Binder, G. W. King, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 524; e) M. M. Kreevoy, A. T. Kotchevar, *ibid.* 1990, 112, 3579; f) A. Ohno, T. Shio, H. Yamamoto, S. Oka, *ibid.* 1981, 103, 2045; g) A. van Laar, H. J. van Ramesdonk, J. W. Verhoeven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1983, 102, 157; h) T. T. Romoff, N. S. Sampson, P. van Eikeren, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 4454; i) J. W. Bunting, M. A. Luscher, *Can. J. Chem.* 1988, 66, 2524; j) J. W. Bunting, M. M. Conn, *ibid.* 1990, 68, 537; k) M. Ishikawa, S. Fukuzumi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1353; l) S. J. Hannon, T. G. Traylor, *J. Org. Chem.* 1981, 46, 3645; m) T. G. Traylor, G. S. Koerner, *ibid.* 1981, 46, 3651.
- [9] a) H. Mayr, R. Schneider, C. Schade, J. Bartl, R. Bederke, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4446; b) H. Mayr, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1371; c) H. Mayr, R. Schneider, U. Grabis, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4460.
- [10] a) C. D. Ritchie, *Acc. Chem. Res.* 1972, 5, 348; b) C. D. Ritchie, *Can. J. Chem.* 1986, 64, 2239.
- [11] a) C. Chatgilialoglu, K. U. Ingold, J. Luszyk, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *Organometallics* 1983, 2, 1332; b) D. F. McMilen, D. M. Golden, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1982, 33, 493; c) D. Griller, D. D. M. Wayner, *Pure Appl. Chem.* 1989, 61, 717; d) K. B. Clark, D. Griller, *Organometallics* 1991, 10, 746; e) F. G. Bordwell, J.-P. Cheng, G.-Z. Ji, A. V. Satish, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 9790.

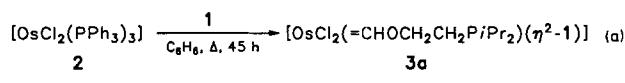
Carbenosmium-Komplexe durch Zweifachmetallierung von Alkoxyalkyl- und Aminoalkylphosphananen**

Von Helmut Werner*, Birgit Weber, Oliver Nürnberg und Justin Wolf

Professor Ekkehard Winterfeldt zum 60. Geburtstag gewidmet

Für die Erzeugung Metall-gebundener Carbene sind seit der ersten Synthese eines Carbenkomplexes durch Fischer und Maasböll^[1] sehr unterschiedliche Ausgangssubstanzen als Carbenquellen eingesetzt worden^[2]. In der sehr umfangreichen Literatur findet sich jedoch bis jetzt kein Beispiel, welches belegt, daß eine Verbindung der allgemeinen Formel $[\text{L}_n\text{M}=\text{CHX}]$ (X beispielsweise OR, NR₂) aus einer entsprechenden Vorstufe CH₃X und einem Metallkomplex entsteht. Wir fanden^[3], daß mit Osmium als Zentralmetall eine solche Umwandlung sehr effizient erfolgt, wenn die zu metallierende OCH₃- oder NCH₃-Gruppe Teil eines Alkoxyalkyl- oder eines Aminoalkylphosphans ist.

Kürzlich berichteten wir^[4], daß [RuCl₂(PPh₃)₃] mit dem Alkoxyalkylphosphoran **1** unter Ligandenaustausch zu dem oktaedrischen Komplex [RuCl₂(η²-**1**)₂] reagiert. Setzt man in ähnlicher Weise den Osmium-Komplex **2**^[5] mit **1** um (Benzol, 80 °C, 45 h), so isoliert man in geringer Menge einen gelben Feststoff, der analytisch der Formel **3a** entspricht [Gl. (a)]. Wegen der unbefriedigenden Ausbeute (16%) an



[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. B. Weber, Dipl.-Chem. O. Nürnberg, Dr. J. Wolf
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert.