

Abb. 4. Experimentell ermittelte Spindichteverteilung des Radikalkations  $1^{\bullet+}$  (oben) und des Radikalanions  $1^{\bullet-}$  (unten). Der Radius der Kreise ist proportional zur Spindichte, nicht ausgefüllte Kreise stellen negative Spindichten dar.

der ESR-Spektren und begleitende Simulationsrechnungen<sup>[22]</sup> wurde eine vorläufige Bestimmung und Zuordnung der Spindichte durchgeführt. In Abbildung 4 sind die auf diese Weise ermittelten Spindichteverteilungen dargestellt. Auffallend ist, daß neben der erwarteten Lokalisation von Spindichte an den endständigen  $\alpha$ -C-Atomen in beiden paramagnetischen Spezies die größten Hyperfeinkopplungskonstanten und höchsten Spindichten an  $\beta$ -C-Atomen lokalisiert sind. Dies ist in Einklang mit der Tatsache, daß es während der oxidativen Polymerisation von Heterocyclen, wie Thiophenen und Pyrrolen, schon bei sehr kurzen Kettenlängen zu Fehlknüpfungen durch  $\alpha$ , $\beta$ - oder Vernetzungen durch  $\beta$ , $\beta$ -Kupplungen kommt, die die konjugierte Kette stören bzw. unterbrechen. Ähnliche Ladungsverteilungen wurden für Pyrrololigomere berechnet<sup>[23]</sup>.

Die genaue Charakterisierung der elektronischen Struktur der verschiedenen Redoxzustände von **1** wird durch deren Stabilität und Löslichkeit ermöglicht. Mit der temperaturabhängigen Bildung der diamagnetischen dimeren Radikalkationen  $(1)_2^{2+}$  in Lösung wurde eine neue Alternative zur Beschreibung des Dotierverhaltens von Polythiophenen und leitenden Polymeren allgemein eröffnet. Hierbei ist als erster Dotierungsschritt die Bildung entsprechender Dimere in Ergänzung zu Polaronen und Bipolaronen denkbar. Dieser Sachverhalt kann leicht zur Erklärung des Phänomens herangezogen werden, daß die ESR-Aktivität von Polaronen in leitenden Polymeren<sup>[21]</sup> und von Radikalkationen in längeren Oligomeren<sup>[5a]</sup> nur bei unerwartet niedrigen Dotierungen oder überhaupt nicht nachgewiesen werden konnten. Trotzdem widersprechen die hier beschriebenen Beobachtungen nicht notwendigerweise dem Auftreten von Polaronen- bzw. Bipolaronenbändern in hochdotierten konjugierten Polymeren. Desweiteren wurden mit den anionischen Redoxzuständen von **1** erstmals Modelle für negativ geladene Defekte in Thiophenkettensystemen vorgestellt. Die n-Dotierung von Polythiophen gelingt sonst nur unter extremen Bedingungen<sup>[24]</sup>.

Eingegangen am 31. August 1992 [Z 5547]

- [1] Z. Xu, D. Fichou, G. Horowitz, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 267, 339–342; C. vanPham, A. Burckhardt, R. Shabana, D. D. Cunningham, H. B. Mark, Jr., H. Zimmer, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, 46, 153–168; F. Martinez, R. Voelkel, D. Naegel, H. Naarmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 167, 227–232; J. Nakayama, T. Konishi, M. Hoshino, *Heterocycles* **1988**, 27, 1731–1754; H. Nakahara, J. Nakayama, M. Hoshino, K. Fukuda, *Thin Solid Films* **1988**, 160, 87–97; D. D. Cunningham, L. Laguren-Davidson, H. B. Mark, Jr., C. vanPham, H. Zimmer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1021–1023; J. Nakayama, T. Konishi, S. Murabayashi, M. Hoshino, *Heterocycles* **1987**, 26, 1793–1796.
- [2] B. Xu, G. Horowitz, D. Fichou, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 592–594.
- [3] D. Fichou, G. Horowitz, B. Xu, F. Garnier, *Synth. Met.* **1990**, 39, 243–260.
- [4] P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 102–107.

- [5] a) A. Yassar, D. Delabouglise, M. Hmyene, B. Nessak, G. Horowitz, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 490–494; b) D. Delabouglise, M. Hmyene, G. Horowitz, A. Yassar, F. Garnier, *ibid.* **1992**, 4, 107–110; c) W. ten Hoeve, H. Wynberg, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5887–5889; d) E. E. Havinga, I. Rotte, E. W. Meijer, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Synth. Met.* **1991**, 41, 473–478; e) D. M. deLeeuw, *ibid.*, im Druck (Proc. Int. Conf. Synth. Met. Göteborg, 1992).
- [6] P. Bäuerle, F. Pfau, H. Schlupp, F. Würthner, K.-U. Gaudl, M. Balparda Caro, P. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, im Druck.
- [7] P. Bäuerle, K.-U. Gaudl, F. Pfau, S. Henkel, unveröffentlicht. Die Röntgenstrukturanalyse von Sexithiophen **1** und von der entsprechenden Vorstufe 3'-Dodecyl-2,2':5',2"-terthiophen zeigen übereinstimmend einen Torsionswinkel bezüglich der durch die Alkylseitenkette sterisch gehinderten Thiophenringe von 10.8° bzw. 11.0°. Von **1** konnten aufgrund der geringen Größe der untersuchten Kristalle und der damit verbundenen schwachen Reflexe bisher noch nicht alle Bindungswinkel und -längen mit befriedigender Genauigkeit erhalten werden. Auf eine weitere Diskussion der Röntgenstruktur soll deshalb an dieser Stelle verzichtet werden.
- [8] Oxidationen an **1** wurden in Dichlormethan, Reduktionen in Tetrahydrofuran mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0.1 M) als Leitelektrolyt bei einer Konzentration von  $5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> gemessen. Als Arbeitselektrode wurde eine Platinscheibe mit 1 mm Durchmesser, als Gegenelektrode ein Platindraht und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet, die nach jeder Messung gegen Ferrocen geeicht wurde.
- [9] Polythiophen wurde von uns unter identischen Bedingungen vermessen.
- [10] J. Fuhrhop, P. Wasser, D. Riesner, D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7996–8001.
- [11] E. Ough, Z. Gasyna, M. J. Stillman, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2301–2310.
- [12] K. Kimura, T. Yamazaki, S. Katsumata, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 1768–1774.
- [13] W. Geuder, S. Hünig, A. Sächy, *Tetrahedron* **1986**, 42, 1665–1677.
- [14] Nachdem beim Dimer  $(1)_2^{2+}$  die Absorptionsbanden gegenüber  $1^{\bullet+}$  blauverschoben sind, vermuten wir, daß noch eine langwellige Charge-Transfer-Absorption im NIR-Bereich vorhanden ist ( $E < 0.6$  eV), die aber aufgrund von Lösungsmittelabsorptionen in diesem Bereich nicht mehr detektiert werden kann.
- [15] V. Enkelmann, B. S. Morra, C. Kröhnke, G. Wegner, J. Heinze, *Chem. Phys.* **1982**, 66, 303–313.
- [16] M. G. Hill, K. R. Mann, L. L. Miller, J.-F. Penneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2728–2730.
- [17] U. Segelbacher, P. Bäuerle, D. Huttenlocher, A. Grupp, M. Mehring, unveröffentlicht.
- [18] R. Schenk, H. Gregorius, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 492–493.
- [19] R. H. Boyd, W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 2927–2929.
- [20] A. Alberti, L. Favoretto, G. Seconi, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2*, **1990**, 931–935.
- [21] M. Schärli, H. Kiess, G. Harbecke, W. Berlinger, K. W. Blazey, K. A. Müller, *Springer Ser. Solid State Sci.* **1988**, 76, 277–280.
- [22] ENDOR-Messungen waren nicht möglich und auch gezielt deuterierte Substanzen waren nicht vorhanden, so daß mit einem INDO-Programm (M. Plato, E. Tränkle, W. Lubitz, F. Lendzian, K. Möbius, *Chem. Phys.* **1986**, 107, 185–196) die Spindichteverteilungen und Hyperfeinkopplungskonstanten berechnet wurden. Hierbei wurden die angepaßten Hyperfeinwerte mit den theoretisch berechneten verglichen und so eine Zuordnung getroffen. Eine detaillierte Darstellung der ESR-Ergebnisse folgt. (D. Huttenlocher, A. Grupp, P. Bäuerle, M. Mehring, unveröffentlicht.)
- [23] R. J. Waltman, J. Bargon, *Tetrahedron* **1984**, 40, 3963–3970.
- [24] M. Aizawa, S. Watanabe, H. Shinohara, H. Shirakawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 264–265.

## Neue Polysulfidorhenium-Halbsandwichkomplexe

Von Max Herberhold\*, Guo-Xin Jin und Wolfgang Milius

In den letzten zwei Jahrzehnten konnten viele Oligo- und Polysulfidokomplexe synthetisiert werden<sup>[1,2]</sup>. Dabei hat sich herausgestellt, daß Rheniumkomplexe mit schwefelreicher Koordinationssphäre – ähnlich wie die schon ausführlicher untersuchten Molybdän- und Wolframkomplexe<sup>[3,4]</sup> – strukturell interessante Modelle für Metallsulfid-Ka-

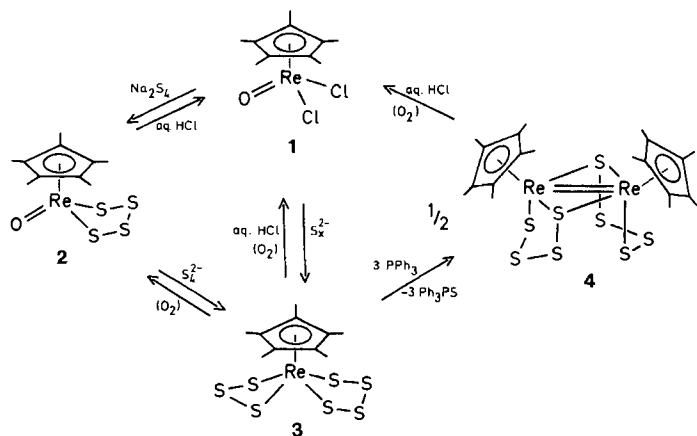
[\*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dr. G.-X. Jin<sup>[+]</sup>, Dr. W. Milius  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 10 12 51, W-8580 Bayreuth

[+] Ständige Adresse:  
Institut für Koordinationschemie  
Universität Nanjing (Volksrepublik China)

talsatoren, beispielsweise bei der Hydrodesulfurierung, sein können<sup>[5]</sup>. So sind im einkernigen Rhenium(v)-Anion  $[\text{ReS}(\text{S}_4)_2]^-$  der Monosulfidoligand die Spitze und die zwei Tetrasulfidochelatligenanden die Grundfläche einer tetragonalen Pyramide<sup>[5, 6]</sup>. Im zweikernigen Rhenium(v)-Anion  $[\text{Re}_2(\text{S}_2)(\text{S}_3)_2(\text{S}_4)_2]^{2-}$  ist ein Tetrasulfidochelatrang an jedes Re-Atom koordiniert; die formale Re-Re-Doppelbindung (2.636 Å) wird von zwei Monosulfido- und zwei Trisulfido-Brücken überspannt<sup>[7]</sup>. Das hochsymmetrische, vierkernige Rhenium(IV)-Anion  $[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{S}_3)_6]^{2-}$  besteht aus einem verzerrten  $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4$ -Würfel, dessen sechs Flächen mit  $\text{S}_3$ -Einheiten überbrückt werden<sup>[6, 8]</sup>. Auch Komplexe des Typs  $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{S}_3)_n(\text{S}_4)_{6-n}]^{4-}$  sind bekannt<sup>[9]</sup>, die sowohl  $\text{S}_3$ - als auch  $\text{S}_4$ -Brücken zwischen den  $\text{Re}^{\text{IV}}$ -Zentren enthalten können.

Die Strukturvielfalt der Komplexe verringert sich, wenn ein Teil der Koordinationssphäre durch den voluminösen  $\text{Cp}^*$ -Liganden ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) blockiert wird. Im folgenden werden die ersten beiden  $\text{Cp}^*\text{Re}$ -Komplexe beschrieben, die ausschließlich Sulfidoliganden in der verbliebenen Koordinationssphäre enthalten<sup>[10]</sup>.

Ausgehend von  $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{O})\text{Cl}_2] \mathbf{1}$ <sup>[11, 12]</sup> lassen sich bei der Reaktion mit  $\text{Na}_2\text{S}_4$  in THF zwei Produkte, **2** und **3**, erhalten. Bei äquimolarem Verhältnis von **1** und  $\text{Na}_2\text{S}_4$  entsteht fast nur der schwarze Oxokomplex **2**, der erstmals aus **1** und  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$  als Schwefelquelle hergestellt worden war<sup>[13]</sup>. Bei zunehmendem Überschuß an  $\text{Na}_2\text{S}_4$  entstehen Gemische von **2** und **3** mit steigendem Anteil an **3**. Nahezu quantitativ bildet sich der grüne Komplex **3**, wenn man eine Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  ( $x \approx 10$ ) in Methanol im Überschuß zugibt. Desulfurierung von **3** mit Triphenylphosphan führt zum schwarzen Zweikernkomplex **4**.



Für die Komplexe **3** und **4** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt (Abb. 1 bzw. 2)<sup>[12, 5]</sup>. Im einkernigen Komplex **3** ist das  $\text{Re}^{\text{V}}$ -Zentrum tetragonal-pyramidal umgeben; **3** ist, wie **1** und **2**, formal ein 16-Elektronen-Komplex. Die Re-S-Abstände zum  $\text{S}_3^{2-}$ -Chelatliganden (2.301(2), 2.336(3) Å) sind signifikant kürzer als die zum  $\text{S}_4^{2-}$ -Chelatring (2.350(2), 2.395(3) Å), aber länger als diejenigen in **2** (2.244(2) und 2.264(1) Å)<sup>[13]</sup>. Der  $\text{Cp}^*$ -Ring ist unsymmetrisch  $\pi$ -koordiniert (Re-C-Abstände 2.257(9)–2.443(8) Å), wobei dies bei einkernigen  $\text{Cp}^*\text{Re}$ -Komplexen mit unsymmetrischer Dreifußstruktur nichts Ungewöhnliches ist<sup>[11, 14–16]</sup>.

Der zweikernige Rhenium(III)-Komplex **4** enthält zwei  $\text{S}_4^{2-}$ -Chelatliganden, wobei jeweils ein S-Atom des Liganden die Re-Atome überbrückt (Abb. 2). Im Gegensatz zu den Oligosulfidochelatligenanden in **2** und **3**, die formal Zweielektronenliganden sind, wirken die  $\text{S}_4^{2-}$ -Liganden in **4** als Vier-

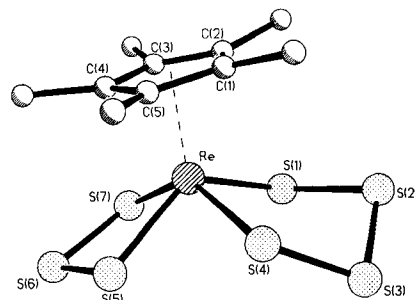


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Re-S(1) 2.350(2), Re-S(4) 2.395(3), Re-S(5) 2.301(2), Re-S(7), 2.336(3), Re-Cp\* (Zentrum) 1.993, Re-C(1) 2.406(7), Re-C(2) 2.443(8), Re-C(3) 2.330(9), Re-C(4) 2.257(9), Re-C(5) 2.276(8), S(1)-S(2) 2.090(4), S(2)-S(3) 2.010(4), S(3)-S(4) 2.083(4), S(5)-S(6) 2.042(4), S(6)-S(7) 2.054(3); S(1)-Re-S(4) 89.6(1), S(5)-Re-S(7) 75.6(1), S(1)-Re-S(7) 82.7(1), S(4)-Re-S(5) 76.5(1).

elektronenliganden. Der Re-Re-Abstand (2.618(1) Å) liegt im Bereich einer Doppelbindung (2.38–2.65 Å)<sup>[17]</sup>; somit ist **4** formal ein 18-Elektronen-Komplex. Die cisoide Anordnung der beiden  $\text{S}_4^{2-}$ -Liganden in **4** bewirkt, daß sich die Schwefelatome S2 und S8 sowie S4 und S6 bis auf einen Abstand von 3.369 bzw. 3.438 Å nähern. Die entsprechende Rhodiumverbindung  $[\text{Cp}_2^*\text{Rh}_2\text{S}_8]^{18}$  ist weniger symmetrisch.

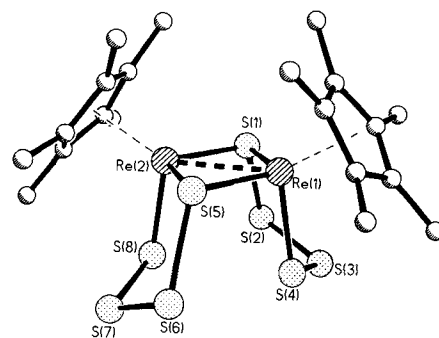
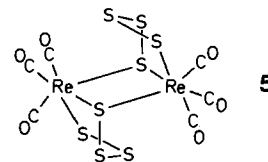


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Re(1)-S(1) 2.283(3), Re(1)-S(4) 2.294(3), Re(1)-S(5) 2.290(2); Re(2)-S(1) 2.291(2), Re(2)-S(5) 2.266(3), Re(2)-S(8) 2.287(3); Re(1)-Re(2) 2.618(1); Re(1)-Cp\* (Zentrum) 1.961, Re(2)-Cp\* (Zentrum) 1.958, S(1)-S(2) 2.315(4), S(2)-S(3) 2.022(5), S(3)-S(4) 2.080(4), S(5)-S(6) 2.302(4), S(6)-S(7) 2.027(4), S(7)-S(8) 2.082(4); S(1)-Re(1)-S(5) 109.7(1), S(1)-Re(2)-S(5) 110.3(1), Re(1)-S(1)-Re(2) 69.9(1), Re(1)-S(5)-Re(2) 70.2(1).

Überraschenderweise bestehen deutliche Strukturunterschiede zwischen **4** und dem formal analogen 18-Elektronen-Komplex  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}_4)_2]^{2-}$  **5**, der bei der Einwirkung von Schwefel auf  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  entsteht<sup>[19]</sup>. Sowohl der annä-



hernd  $\text{C}_2$ -symmetrische Komplex **4** als auch der  $\text{C}_i$ -symmetrische **5** haben ein planares  $\text{Re}_2\text{S}_2$ -Zentrum, aber nur in **4** liegt eine bindende Re-Re-Wechselwirkung vor ( $\text{Re}=\text{Re}$  2.618(1) Å in **4**,  $\text{Re} \cdots \text{Re}$  4.07 Å in **5**). Dementsprechend hat nur **5** spitze Winkel an den Rheniumatomen (73.7(3)°).

Die gleichzeitige Koordination eines  $\text{S}_3^{2-}$ - und eines  $\text{S}_4^{2-}$ -Chelatliganden in **3** ist bemerkenswert; Hinweise auf die Bildung von  $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{S}_4)_2]$  wurden bisher nicht gefunden.

Komplexe mit  $S_7^{2-}$ -Chelatliganden wie  $[(PMe_3)_3M(S_7)]$  ( $M = Ru, Os$ )<sup>[20]</sup> und  $[(S_7)_2Bi(\mu-S_6)Bi(S_7)_2]^{4-}$ <sup>[21]</sup> sind bekannt, aber selten. Die Selen-Analoga der Komplexe **2**, **4**<sup>[22]</sup> und **5**<sup>[23]</sup> wurden ebenfalls röntgenographisch untersucht; sie sind isostrukturell.

### Experimentelles

**3:** Eine grüne Lösung von **1** (0.18 g, 0.44 mmol) [11, 12] in 80 mL THF wurde mit 2 mL einer Lösung von  $(NH_4)_2S_x$  ( $x \approx 10$ ) in MeOH [24] versetzt und 4 h gerührt. Nach Abziehen des Solvens wurde der grüne Rückstand an Silicagel (Merck, Kieselgel 60) chromatographiert. Mit Toluol/Pentan (2:1) wurde  $S_{80}$  mit  $CH_2Cl_2$  **3** eluiert. Umkristallisieren aus  $CHCl_3$ /Hexan bei  $-25^\circ C$  ergab dunkelgrüne Kristalle von **3** (0.23 g, 95.8%,  $F_p = 194^\circ C$ ). IR (CsI):  $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 499 (\mu - S_3)$ ;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.90$  (s,  $C_5Me_5$ );  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 11.3$  ( $C_5Me_5$ ), 104.4 ( $C_5Me_5$ ); EI-MS (70 eV):  $m/z = 546$  ( $M^+$ , 4%), 514 ( $M^+ - S$ , 3%), 482 ( $M^+ - 2S$ , 70%), 450 ( $M^+ - 3S$ , 14%), 418 ( $M^+ - 4S$ , 100%).

**4:** Etwa 30 mL einer Lösung von **3** in  $CHCl_3$  oder  $CH_2Cl_2$  (0.15 g, 0.27 mmol) und  $PPh_3$  (0.29 g, 1.10 mmol) wurden 10 h gerührt. Bei der Chromatographie an Silicagel wurde  $Ph_3PS$  mit  $CH_2Cl_2$ , danach **4** mit  $CH_2Cl_2$ /THF (5:1) ausgewaschen. **4** wurde langsam aus  $CH_2Cl_2$  kristallisiert (schwarze Prismen, 0.03 g, 24.5%,  $F_p = 225^\circ C$ ).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.02$  (s,  $C_5Me_5$ );  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 11.5$  ( $C_5Me_5$ ), 100.6 ( $C_5Me_5$ ); EI-MS (70 eV):  $m/z = 836$  ( $M^+ - 2S$ , 7%), 804 ( $M^+ - 3S$ , 9%), 772 ( $M^+ - 4S$ , 100%), 740 ( $M^+ - 5S$ , 30%), 708 ( $M^+ - 6S$ , 28%).

Eingegangen am 8. September 1992 [Z 5561]

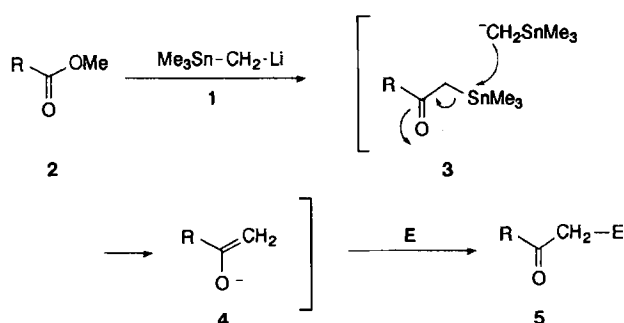
flexe: 3574, davon beobachtet ( $F \geq 3\sigma(F)$ ): 2767; empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan), min./max. Transmissionsfaktoren: 0.2698/0.7718 ( $\mu_{Mo} = 84.06 cm^{-1}$ ); Strukturlösung mit Direkten Methoden (System SHELXTL PLUS); Anzahl der verfeinerten Parameter: 164;  $R = 0.043$ ;  $wR = 0.028$  ( $w^{-1} = \sigma^2(F)$ ); max./min. Restelektronendichte: 1.76/−1.25  $e\text{\AA}^{-3}$ ; **4:** Monoklin;  $P2_1/n$ ,  $a = 8.946(2)$ ,  $b = 14.230(3)$ ,  $c = 20.874(4)$  Å,  $\beta = 90.23(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ , schwarzer, prismatischer Kristall der Dimension  $0.15 \times 0.15 \times 0.20 mm^3$ . Meßbereich:  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ; vermessene Oktanten:  $hkl$  und  $hk\bar{l}$ ;  $T = 295 K$ ; gemessene Reflexe: 6384; unabhängige Reflexe: 4675, davon beobachtet 4675 ( $F \geq 0\sigma(F)$ ); Absorptionskorrektur mit DIFABS (N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158) ( $\mu_{Mo} = 108.3 cm^{-1}$ ); Strukturlösung mit Direkten Methoden (System SHELXTL PLUS); Anzahl der verfeinerten Parameter: 271;  $R = 0.054$ ;  $wR = 0.034$  ( $w^{-1} = \sigma^2(F)$ ); max./min. Restelektronendichte: 1.90/−1.62  $e\text{\AA}^{-3}$ . – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56683, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## (Trimethylstannyl)methylolithium zum Aufbau einer Methylenbrücke zwischen zwei Acylgruppen in der Naturstoffsynthese\*\*

Von Tadashi Sato\* und Shigeki Ariura

Vor wenigen Jahren hatten wir berichtet, daß Verbindungen mit Kohlenstoff-Lithium- und Kohlenstoff-Zinn-Bindungen, z.B.  $Me_3SnCH_2Li$  **1**, in zwei Stufen mit Elektrophilen reagieren können: erstens als explizite Carbanionen aufgrund der Kohlenstoff-Lithium-Bindung, zweitens als latente Carbanionen aufgrund der Kohlenstoff-Zinn-Bindung<sup>[1]</sup>. Folglich entspricht das Molekül **1** dem Methylen-Dianion  $CH_2^{2-}$ . Über einige Reaktionen von **1** mit Elektrophilen haben wir bereits berichtet<sup>[2]</sup>.

Eine für diese Verbindung typische Reaktionsweise zeigt sich in der Umsetzung mit Estern **2**<sup>[3]</sup>. Übliche metallorganische Verbindungen reagieren mit Estern gewöhnlich zu tertiären Alkoholen, da die zunächst entstehenden Ketone dem Reagens gegenüber reaktiver sind als die als Edukte eingesetzten Ester. Das mit **1** gebildete Primärprodukt, das  $\alpha$ -Stannylketon **3**, jedoch nimmt eine Sonderstellung ein: Der Angriff eines weiteren Moleküls **1** erfolgt bevorzugt am elektropositiven Zinnatom statt an der Carbonylgruppe. Dieser Angriff führt, unterstützt durch den elektronenziehenden Effekt der Carbonylgruppe, zu einer heterolytischen Spaltung der Zinn-Kohlenstoff-Bindung und somit zur Bildung des Enolats **4**. Wird das entstandene Enolat mit einem geeigneten Elektrophil abgefangen, resultiert als Gesamtreaktion



Schema 1. Kupplung von Estern und Elektrophilen E mit **1**.

[\*] Prof. Dr. T. Sato, S. Ariura  
Department of Applied Chemistry, Waseda University  
Ookubo 3, Shinjuku-ku, Tokyo 169 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministry of Education, Science and Culture (Japan) gefördert.

- [1] Übersichten: a) M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 742; b) A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 89; c) J. W. Kolis, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 105, 195.
- [2] J. Wachter, *J. Coord. Chem.* **1987**, 15, 219; *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1613.
- [3] A. Müller, *Polyhedron* **1986**, 5, 323; M. A. Harmer, T. A. Halbert, W.-H. Pan, C. L. Coyle, S. A. Cohen, E. I. Stiefel, *ibid.* **1986**, 5, 341; D. Coucouvanis, A. Hadjikyriacou, M. Draganjac, M. G. Kanatzidis, O. Ilerperuma, *ibid.* **1986**, 5, 349.
- [4] M. Herberhold, G.-X. Jin, A. Müller, M. Penk, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 25.
- [5] F. A. Cotton, P. A. Kibala, M. Matusz, *Polyhedron* **1988**, 7, 83.
- [6] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 554, 61.
- [7] A. Müller, E. Krickemeyer, V. Wittneben, H. Bögge, M. Lemke, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1512.
- [8] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 272.
- [9] A. Müller, unveröffentlicht, zitiert nach [1 b].
- [10]  $[Cp^*ReS_3]$  ist unbekannt, die Existenz von  $[Cp^*Re_2S_4]$  nicht eindeutig geklärt.
- [11] W. A. Herrmann, U. Küsthardt, M. Flöel, J. Kulpe, E. Herdtweck, E. Voss, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 314, 151.
- [12] W. A. Herrmann, M. Flöel, J. Kulpe, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 355, 297.
- [13] J. Kulpe, E. Herdtweck, G. Weichselbaumer, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 348, 369.
- [14] W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt, J. Okuda, *Polyhedron* **1987**, 6, 1165.
- [15] M. Herberhold, B. Schmidkonz, M. L. Ziegler, O. Serhadle, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 739.
- [16] W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, R. A. Paciello, R. A. Fischer, E. Herdtweck, J. Okuda, D. W. Marz, *Organometallics* **1990**, 9, 489.
- [17] W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, 55.
- [18] H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, B. Nuber, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 708.
- [19] T. S. A. Hor, B. Wagner, W. Beck, *Organometallics* **1990**, 9, 2183.
- [20] J. Gotzje, A. L. Rheingold, H. Werner, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 814.
- [21] A. Müller, M. Zimmermann, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 273.
- [22] M. Herberhold, G.-X. Jin, W. Milius, unveröffentlicht.
- [23] S. C. O'Neal, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1980.
- [24] M. Herberhold, G.-X. Jin, W. Krennitz, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 500.
- [25] Daten zur Kristallstrukturanalyse von  $C_{10}H_{15}S_7Re$  **3** und  $C_{20}H_{30}S_8Re_2$  **4**: Diffraktometer: Siemens P4 ( $MoK\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å, Graphit-Monochromator). – **3:** Monoklin;  $P2_1/n$ ,  $a = 7.177(2)$ ,  $b = 14.238(3)$ ,  $c = 15.878(3)$  Å,  $\beta = 95.35(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ , dunkelrotes Plättchen der Dimension  $0.20 \times 0.20 \times 0.015 mm^3$ . Meßbereich:  $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ ; vermessene Oktanten:  $hkl$  und  $hk\bar{l}$ ;  $T = 295 K$ ; gemessene Reflexe: 4935; unabhängige Re-