

Abb. 3. Darstellung des unterschiedlichen Koordinationsverhaltens der vier Phosphazenenliganden **a–d** von **5**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **a**: N1–P1 153.7(7), P1–N10 159.7(7), N10–P2 158.8(8), P2–N20 153.9(7), Ba4–N11 304.5(7), Ba3–N10 313.8(7), Ba3–N20 297.9(7), Ba3–N21 307.3(7); N1–P1–N10 120.3(4), P1–N10–P2 134.5(5), N10–P2–N20 120.7(4); **b**: N2–P3 154.4(6), P3–N30 159.7(7), N30–P4 156.6(7), P4–N40 156.9(7), Ba1–N31 304.1(6), Ba4–N30 293.8(7), Ba4–N40 286.8(6); N2–P3–N30 117.8(3), P3–N30–P4 158.6(5), N30–P4–N40 109.4(3); **c**: N3–P5 154.8(7), P5–N50 161.0(7), N50–P6 157.8(7), P6–N60 158.5(6), Ba2–N60 288.7(6), Ba2–N61 315.3(7); N3–P5–N50 122.8(3), P5–N50–P6 128.0(4), N50–P6–N60 121.9(3); **d**: N4–P7 155.3(7), P7–N70 160.4(7), N70–P8 157.1(7), P8–N80 157.6(7), Ba3–N72 291.5(7), Ba1–N70 291.2(7), Ba1–N80 287.4(6); N4–P7–N70 118.1(3), P7–N70–P8 155.0(5), N70–P8–N80 109.7(3).

Die Koordinationslücke an Ba2 wird zusätzlich durch einen kurzen Kontakt zu einer Trimethylsilylgruppe einer anderen tetrameren Einheit ausgeglichen (Ba2–C: 334 pm)^[8].

Besonders überraschend ist die Bildung des Ba₄N₄-Clusters, die weitere neue Ergebnisse erwarten läßt. Die vorgestellten Verbindungen könnten interessante Anwendungen in der „high-tech“-Materialentwicklung finden. Schon jetzt haben die Sol-Gel-Untersuchungen an **3** und **5** vielversprechende Ergebnisse bei der Herstellung von Metalloxid-Vorstufen geliefert. Weißes Gel, bestehend aus Ba(OH)₂ · xH₂O, kann leicht hergestellt werden, indem die homogene Lösung der Bariumderivate in Toluol mit Wasser in Methanol oder Ethanol hydrolysiert wird.

Experimentelles

3: 1.5 g (3.5 mmol) **2** in 20 mL *n*-Hexan wurden zu einer Lösung von 1.0 g (1.7 mmol) **1** in 20 mL *n*-Hexan getropft. Die Reaktionslösung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält eine leicht gelbe Lösung. Nach dem Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde die Verbindung quantitativ und spektroskopisch rein erhalten. Sie kann durch Umkristallisieren in *n*-Hexan bei 0 °C weiter gereinigt werden. Fp = 220 °C; ¹H-NMR (CDCl₃, TMS ext.): δ = 0.1 (s, 36H, -SiMe₃), 2.5 (d, 48H, -NMe₂, J = 10.7 Hz); ³¹P-NMR (CDCl₃, 85proz. H₃PO₄ ext.): δ = 5.2 (s); ²⁹Si-NMR (*n*-Hexan/CDCl₃): δ = 7.1 (s); IR (Nujol): ν[cm⁻¹] = 1284b, 1256s, 1100s, 1063s, 979vs, 857s, 826s, 740s, 719s, 671m, 626m, 503vs; MS(EI): m/z 990 (M⁺, 20%), 564 (M⁺ minus ein Ligand, 100%); korrekte Elementaranalyse für C₂₈H₈₄N₁₄P₄Si₄Ba (990.41).

5: 1.0 g (2.8 mmol) **4** in 20 mL *n*-Hexan wurde zu einer Lösung von 1.7 g (2.8 mmol) **1** in 20 mL *n*-Hexan getropft und bei Raumtemperatur 6 h gerührt. Man erhält eine klare, leicht gelbe Lösung. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum blieb das weiße schaumige Produkt (quantitative Reaktion) zurück. Fp = 110 °C; ¹H-NMR (C₆D₆, TMS ext.): δ = 0.4 (s, 36H, -SiMe₃), 2.5–2.7 (m, 96H, -NMe₂); ³¹P-NMR (C₆D₆, 85proz. H₃PO₄ ext.): δ = 9.8 (d), 26.4 (d); IR (Nujol): ν[cm⁻¹] = 1305s, 1244m, 1172s, 1080m, 933m, 969vs, 854s, 817s, 747m, 505vs; MS(EI): m/z 247 (M⁺ minus zwei Liganden; 50%), 355 (Ligand 100%).

Eingegangen am 16. Oktober 1992 [Z 5632]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, M. Witt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 447–448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 477–478; H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, H. G. Schmidt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 847–849; K. V. Katti, H. W. Roesky, M. Rietzel, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4032–4035; K. V. Katti, U. Seseke, M. Witt, H. W. Roesky, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, *30*, 421–423; R. Hasselbring, H. W. Roesky, M.

Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 613–615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 601–603.

- [2] H. W. Roesky, M. Lücke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 480–481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 493.
[3] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood, Chichester, **1980**; K. F. Tesh, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1584–1586.
[4] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.* **1987**, *11*, 663–675; K. G. Caulton, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 969–995.
[5] B. A. Vaarstra, J. C. Huffman, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 121–125.
[6] R. Hasselbring, Dissertation, Universität Göttingen, **1992**.
[7] M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 3–16.
[8] Kristalldaten von **3**: C₂₈H₈₄N₁₄Si₄P₄Ba, M = 990.67, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, a = 1359.3(3), b = 2076.2(3), c = 2271.9(4) pm, β = 98.62(3)°, V = 6.339(2) nm³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.038 Mg m⁻³, F(000) = 2088, λ = 71.073 pm, T = -120 °C, μ(MoKα) = 0.832 mm⁻¹. Die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer von einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen mit den Abmessungen 0.4 × 0.3 × 0.2 mm im Bereich von 8° ≤ 2θ ≤ 45° abgetastet. Von 8447 gesammelten Reflexen sind 8303 unabhängig und 8289 wurden zur Strukturverfeinerung benutzt. Alle Daten wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert. Die R-Werte sind R1 = Σ|F_o - F_c|/ΣF_o = 0.082 (F > 4σF) und wR2 = [Σw(F_o² - F_c²)²/ΣwF_o⁴]^{1/2} = 0.254 (sämtliche Daten) für w⁻¹ = σ²(F_o²) + (g₁ · P)² + g₂ · P mit P = (F_o² + 2F_c²)/3 und g₁ = 0.114, g₂ = 56.843. Der relativ hohe R-Wert erklärt sich durch die Rotationsfehlordnung sowohl der Me₃Si- als auch der Me₂N-Gruppen. Alle Kohlenstoffatome in **3** wurden auf zwei Positionen mit jeweils halbem Besetzungsfaktor verfeinert. Des weiteren befindet sich ein fehlgeordnetes n-Hexanmolekül in der Zelle. - **5**: C₄₄H₁₃₂N₂₈Si₄P₄Ba₄, M = 1963.19, triklin, Raumgruppe P1̄, a = 1630.3(6), b = 1689.8(6), c = 1875.2(7) pm, α = 71.30(2), β = 82.46(2), γ = 79.98(2)°, V = 4.803(3) nm³, Z = 2, ρ_{ber.} = 1.389 Mg m⁻³, F(000) = 2034, λ = 71.073 pm, T = -120 °C, μ(MoKα) = 1.845 mm⁻¹. Die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer von einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen mit den Abmessungen 0.3 × 0.3 × 0.2 mm im Bereich von 8° ≤ 2θ ≤ 45° abgetastet. Von 16839 gesammelten Reflexen sind 12579 unabhängig, und 12568 wurden zur Strukturverfeinerung benutzt. Alle Daten wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert. Die R-Werte sind R1 = 0.044 (F > 4σF) und wR2 = 0.121 (sämtliche Daten); g₁ = 0.059, g₂ = 16.630. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-90) [9] gelöst. Sie wurden nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren an F² mit allen Daten verfeinert (SHELXL-92) [10]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und ihre Lagen nach dem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
[9] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
[10] G. M. Sheldrick, SHELXL-92, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen, **1992**.

Neue Triselenidotantal-Halbsandwichkomplexe**

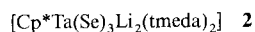
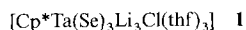
Von Kazuyuki Tatsumi*, Hiroyuki Kawaguchi und Kazuhide Tani

Die Chemie löslicher Übergangsmetallselenide ist sowohl für Materialwissenschaftler als auch für Koordinationschemiker von Interesse^[1]. Selenide der elektronenarmen Übergangsmetalle der Gruppen 4 und 5 sind schwierig herzustellen und damit selten, da diese mit Chalcogeniden oftmals unlösliche Polymere bilden. Kürzlich führten Festkörperreaktionen^[2] und ungewöhnliche Hydrothermalsynthesen^[3] zu einer Reihe von interessanten Seleniden der frühen Übergangsmetalle. Will man mit der herkömmlichen Technik, nämlich in Lösung bei Raumtemperatur arbeiten, sind Löslichkeitsmittelnde Coliganden wie C₃Me₅ (Cp*) nützlich. Bei der Erforschung von Tantal-seleniden mit organischen

* Prof. Dr. K. Tatsumi, H. Kawaguchi, Prof. Dr. K. Tani
Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

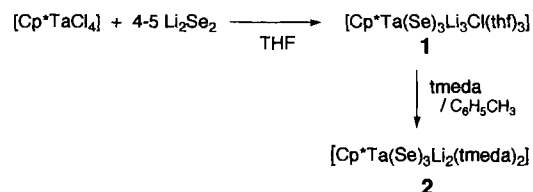
** Diese Arbeit wurde von der Asahi Glass Foundation gefördert.

Liganden, die die Löslichkeit erhöhen, gelang uns die Synthese der neuen Triselenido-Halbsandwichkomplexe **1** und **2**.



tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin

Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_4]$ mit 4–5 Äquivalenten „ Li_2Se_2 “^[4a] in THF unter Argon ergab eine orange Lösung. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der resultierende orange feste Rückstand mit Benzol extrahiert und aus THF/Hexan umkristallisiert. Dabei bilden sich in 43% Ausbeute gelbe Kristalle von **1**^[5a]. Bei der analogen Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_4]$ mit 4–5 Äquivalenten „ $\text{Li}_2\text{Se}^{[4b]}$ “ in THF entsteht eine tiefrote Lösung, aus der Verbindung **1** nicht isoliert werden konnte. Wird die LiCl-Einheit in **1** durch Umsetzen von **1** mit einem Überschuß an tmeda in Toluol entfernt, bilden sich gelbe Kristalle von **2** in 86% Ausbeute^[5b]. Die stark hygroskopischen und mäßig luftempfindlichen Komplexe **1** und **2** wurden spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert. Aufgelöste ^1H -NMR-Signale, die in dem für Cp^* erwarteten Bereich liegen, bestätigen den Diamagnetismus der Komplexe, der in Einklang mit der d^0 -Elektronenkonfiguration der Tantalzentren ist.



Die Molekülstrukturen von **1** und **2** sind in Abbildung 1 bzw. 2 gezeigt^[6]. Das ungewöhnlichste Strukturmerkmal dieser organometallverbindungen mit drei Monoselenid-Anionen ist die gemeinsame $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{Se})_3]^{2-}$ -Einheit. Gut charakterisierte Beispiele löslicher Tantal-selenide sind unbekannt, und das $[\text{TaSe}_4]^{3-}$ -Ion kommt nur in ausgedehnten Festkörperstrukturen vor. Beispiele für Moleküle mit isostrukturellen $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{E})_3]^{2-}$ -Einheiten beschränken sich auf den hexagonal-prismatischen Cluster $[\{\text{Cp}^*\text{TaS}_3\text{Li}_2(\text{thf})_2\}_2] \mathbf{3}^{[7]} (\text{E} = \text{S})$ und auf den Trioxorho-

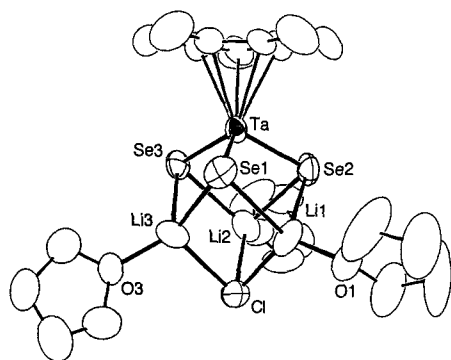


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ta-Se1 2.406(2), Ta-Se2 2.395(2), Ta-Se3 2.407(2), Se1-Li1 2.64(2), Se1-Li3 2.64(5), Se2-Li1 2.54(4), Se2-Li2 2.57(3), Se3-Li2 2.62(3), Se3-Li3 2.59(4), C1-Li1 2.38(3), C1-Li2 2.36(3), C1-Li3 2.39(4).

diumkomplex $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{O})_3] (\text{E} = \text{O})^{[8, 9]}$. Zu den strukturell charakterisierten Metallseleniden der fünften Gruppe gehören $[\text{Cp}_2'\text{V}_2\text{Se}_3]$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$)^[10] und $[\text{Cp}_3\text{Nb}_3(\text{Se})_3(\text{Se}_2)\text{Cl}_2]^{[11]}$.

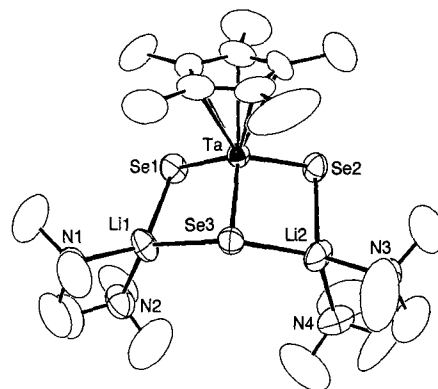


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ta-Se1, 2.389(2); Ta-Se2, 2.384(2); Ta-Se3, 2.441(2); Se1-Li1, 2.60(3); Se2-Li2, 2.55(3); Se3-Li1, 2.56(3); Se3-Li2, 2.54(3); Se1-Li1-Se3, 94.7(8); Se2-Li2-Se3, 97.1(9).

In **1** sind drei Li-Atome über jeweils zwei Selenidoliganden an das $[\text{Cp}^*\text{TaSe}_3]$ -Fragment gebunden. Ein Chloroligand, der die Li-Atome überdacht, vervollständigt das $\text{TaSe}_3\text{Li}_3\text{Cl}$ -Cubangerüst, wobei an jedes Li-Atom noch ein THF-Molekül gebunden ist. Die drei Ta-Se-Bindungen sind fast gleichlang, und auch das Cl-Atom ist von den drei Li-Atomen nahezu gleichweit entfernt. Da alle Abstände im Cubangerüst in einem ziemlich engen Bereich liegen (2.36 Å–2.64 Å), ist diese Einheit nahezu ideal würfelförmig, abgesehen von den etwas zu großen Se-Ta-Se-Winkeln ($103.68(7)^\circ$ – $103.87(7)^\circ$). Im Vergleich dazu hat die analoge Schwefelverbindung $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{S})_3\text{Li}_3\text{Cl}(\text{tmeda})_2(\mu\text{-tmeda})] \mathbf{4}^{[7b]}$ einen offenen Cubankern. Da die Li-Atome in **4** tmeda anstelle von THF koordinieren, sind zwei Kanten des Würfels nicht vorhanden (eine Li-S- und eine Li-Cl-Bindung), wahrscheinlich um die stark bevorzugte tetraedrische Koordination der Li-Atome beizubehalten^[12].

Die zwei Li-Atome verbrücken jeweils zwei Selenidoliganden und binden zusätzlich zwei N-Atome des tmeda-Liganden. Aufgrund der fehlenden LiCl-Einheit ist die Struktur von **2** weniger symmetrisch als die von **1**. Der Se1-Ta-Se2-Winkel vergrößert sich auf $106.26(8)^\circ$ im Vergleich zu den anderen Se-Ta-Se-Winkeln von $103.63(5)^\circ$ und $104.54(6)^\circ$. Die Ta-Se3-Bindung ist um 0.05 Å länger als die Ta-Se1- und Ta-Se2-Bindung.

Einerseits sind die Ta-Se-Bindungen von **1** und **2** mit Mittelwerten von 2.403 bzw. 2.405 Å geringfügig länger als diejenigen in $\text{K}_3[\text{TaSe}_4]$ (2.368 Å)^[12d], aber deutlich kürzer als die Summe der Ionenradien von Ta^{5+} und Se^{2-} -Ionen (2.62 Å)^[13]. Andererseits zeigen die Ramanspektren von **1** und **2** Banden für Ta-Se-Streckschwingungen bei 265 bzw. 263 cm^{-1} , d. h. bei deutlich höheren Wellenzahlen als die der A_1 -Streckschwingung (249 cm^{-1}) von $[\text{TaSe}_4]^{3-}$ ^[14]. Diese Beobachtungen weisen auf einen Ta-Se- π -Bindungsanteil in **1** und **2** hin.

Die Verbindungen **1** und **2** sind in THF gut löslich, in Acetonitril dagegen zersetzen sie sich allmählich unter Bildung roter Niederschläge. Obwohl Kristalle von **1** kaum in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind, lösen sich diejenigen des tmeda-Addukts **2** in Benzol und Toluol. In THF bilden **1** und **2** gelbe Lösungen, die im UV/VIS-Bereich bei 341 nm

absorbieren, die hell gelben THF-Lösungen der Schwefelanaloga **3** und **4** bei 302 bzw. 301 nm. Die energieärmsten Banden werden Charge-Transfer-Übergängen zwischen den Orbitalen der freien Chalcogenid-Elektronenpaare und dem niedrigsten unbesetzten d-Orbital der Tantalzentren zugeschrieben. Hierbei ist der Betrag der Rotverschiebung (0.46 eV), die beim Übergang von der Schwefel- zur Selenverbindung beobachtet wird, mit der Differenz der ersten Ionisierungspotentiale dieser Chalcogenide (0.59 eV) vergleichbar^[15].

Unsere Synthesen der Verbindungen **1** und **2** machen lösliche Tantalselenide bequem zugänglich. Vielleicht können die selengebundenen Lithium-Kationen durch geeignete Heteroatome ersetzt werden, wodurch eine Vielzahl heteronuclearer Selenidcluster herstellbar wäre.

Eingegangen am 5. November 1992 [Z 5666]

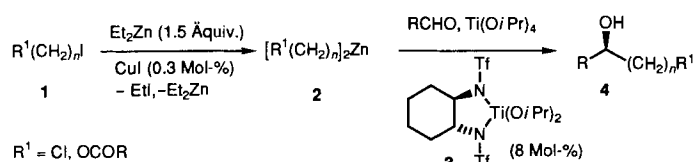
- [1] a) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277; b) *Superconductivity in Ternary Compounds I* (Hrsg.: O. Fischer, M. B. Maple), Springer, Berlin, **1982**; c) M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 223; d) S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 840; e) T. Saito, N. Yamamoto, T. Nagase, T. Tsuboi, K. Kobayashi, T. Yamagata, H. Imoto, K. Unoura, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 764.
- [2] a) C.-N. Chau, R. W. M. Wardle, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2740; b) D. Kang, J. A. Ibers, *ibid.* **1988**, *27*, 549; c) S. Schreiner, L. E. Aleandri, D. Kang, J. A. Ibers, *ibid.* **1989**, *28*, 393; d) M. Latroche, J. A. Ibers, *ibid.* **1990**, *29*, 1503; e) Y.-j. Lu, J. A. Ibers, *ibid.* **1991**, *30*, 3317; f) A. C. Sutorik, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7754.
- [3] a) J.-H. Liao, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7400; b) *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 431.
- [4] a) „Li₂Se₂“ wird in einer stöchiometrischen Reaktion von Lithiummetall mit elementarem Selen in flüssigem Ammoniak hergestellt. Der flüssige Ammoniak wird mit einem wasser- und sauerstofffreien Argonstrom ausgetrieben unter Bildung eines rötlich braunen Pulvers. Vor seiner Verwendung wird dieses Pulver einige Male mit THF gewaschen, wodurch ein fleischfarbenes Pulver entsteht. Das Se/Li-Verhältnis der roten THF-Waschlösungen liegt vermutlich höher als in „Li₂Se₂“, und das erhaltene fleischfarbene Pulver enthält wahrscheinlich Li₂Se. b) „Li₂Se“ wird als weißes Pulver aus einem 1:1/16 Li/Se₈-Reaktionsgemisch in flüssigem Ammoniak hergestellt.
- [5] Alle Umsetzungen werden unter Argonatmosphäre in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Komplexe **1** und **2** ergaben zufriedenstellende Elementaranalysen. a) [Cp*Ta(Se)₃LiCl(thf)₃] **1**: gelbe Kristalle; ¹H-NMR (270 MHz, [D₈] THF, 30 °C): δ = 2.40 (s, Cp*); UV/VIS (THF): λ_{max} (ε) = 341 nm (19000); Raman (Kristall): ν̃₂₆₅ cm⁻¹ (s, Ta = Se). b) [Cp*Ta(Se)₃Li₂(tmeda)₂] **2**: gelbe Kristalle; ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆, 30 °C): δ = 2.51 (s, 15H, Cp*), 2.34 (s, 24H, (CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 2.15 (s, 8H, (CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂); UV/VIS (Benzol): λ_{max} (ε) = 341 nm (21000); Raman (Kristalle): ν̃₂₆₃ cm⁻¹ (s, Ta = Se).
- [6] Ein Einkristall von **1** oder **2** wurde in eine dünnwandige Glaskapillare gesetzt und diese unter Argon abgeschmolzen. Der Datensatz wurde bei Raumtemperatur auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer mit der ω-2θ-Aufnahmetechnik aufgenommen. Korrekturen der Lorentz- und Polarisationsseffekte sowie empirische Absorptionskorrekturen der Datenintensitäten wurden angewandt. Die Struktur wurde mit einem TEXSAN-Programmpaket gelöst und verfeinert. a) Kristalldaten von **1**, monoklin, P2₁/n (Nr. 14), a = 8.681(2), b = 16.600(9), c = 21.817(5) Å, β = 90.29(2)°, V = 3144(2) Å³, Z = 4, ρ_{ver} = 1.744 g cm⁻³, 2θ_{max}(MoKα) = 50.1°. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit den Vollmatrix- und Kleinst-Fehlerquadrate-Methoden für 2961 beobachtete Reflexe mit I > 3.0σ(I) (298 Variablen, GOF = 2.03) bis zu einem R-Wert von 0.051 und zu einem R_w-Wert von 0.056 verfeinert. b) Kristalldaten von **2**, orthorhombisch, Pna2₁ (Nr. 33), a = 23.484(5), b = 9.949(2), c = 13.676(2) Å, V = 3195(2) Å³, Z = 4, ρ_{ver} = 1.661 g cm⁻³, 2θ_{max}(MoKα) = 50.8°. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode gelöst und mit den Vollmatrix- und Kleinst-Fehlerquadrate-Methoden bis zu einem R-Wert von 0.034 und zu einem R_w-Wert von 0.043 für 2407 beobachtete Reflexe mit I > 3.0σ(I) (288 Variable, GOF = 1.83) verfeinert. Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56887, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) K. Tatsumi, Y. Inoue, A. Nakamura, R. E. Cramer, W. VanDoorne, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 782; b) K. Tatsumi, Y. Inoue, H.

- Kawaguchi, M. Kohsaka, A. Nakamura, R. E. Cramer, W. VanDoorne, G. J. Taogoshi, P. N. Richmann, *Organometallics* **1993**, *12*, im Druck.
- [8] a) W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 383; c) J. Okuda, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1254.
- [9] A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, *Organometallics* **1984**, *3*, 1313.
- [10] A. L. Rheingold, C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 1878.
- [11] D. Fenske, P. G. Maué, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 531.
- [12] K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47.
- [13] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751.
- [14] a) A. Müller, K. H. Schmidt, K. H. Tytko, J. Bouwma, F. Jellinek, *Spectrochim. Acta Part A* **1972**, *28*, 381; b) A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 934.
- [15] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, National Bureau of Standards, Washington, **1949**.

Enantioselektive katalytische Addition funktionalisierter Dialkylzinkverbindungen an β-stannylierte Aldehyde; eine einfache Methode zur Herstellung nichtracemischer β- und γ-funktionalisierter sekundärer Alkohole**

Von Walter Brieden, Roswitha Ostwald und Paul Knochel*

Vor kurzem haben wir eine neue generelle Methode zur Herstellung von Dialkylzinkverbindungen des Typs **2** aus den entsprechenden Alkyljodiden **1** entwickelt^[1]. Diese funktionalisierten zinkorganischen Reagentien sind außerordentlich nützlich für die katalytische asymmetrische Addition an Aldehyde in Gegenwart des chiralen Katalysators **3**^[1, 2]. Die Methode ermöglicht den Zugang zu polyfunktionalen sekundären Alkoholen **4** in beiden enantiomeren Formen mit einer hohen Enantioselektivität^[2m]. Als wir jedoch



versuchten, die Reaktion an funktionalisierten Aldehyden durchzuführen, z.B. an einem in γ-Stellung Sauerstoff-substituierten Aldehyd, fanden wir, daß man stöchiometrische Mengen des Katalysators **3** benötigt^[1]. In diesen Fällen wurden auch nur dann gute Ausbeuten erzielt, wenn *unfunktionalisierte* Diorganozinkverbindungen eingesetzt wurden. Wir berichten nun, daß dieses Problem nicht auftritt, wenn β-stannylierte Aldehyde wie **5a, b**^[3] oder **6**^[4] verwendet werden, und daß mit diesen Aldehyden polyfunktionalisierte Alkohole, die in einem zweiten Schritt in polysauerstoffhaltige Moleküle überführt werden können, gut zugänglich sind.

Die Aldehyde **5** und **6** reagieren unter milden Bedingungen (–35 bis –25 °C, 16 h für **5a, b** und –60 bis –50 °C, 2 h für **6**) mit den Diorganozinkverbindungen **2** und liefern in guten bis sehr guten Ausbeuten (67–89 %) und Enantioselektivität

[*] Prof. Dr. P. Knochel, Dr. W. Brieden, R. Ostwald
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 260), dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Petroleum Research Fund, der von der American Chemical Society verwaltet wird, gefördert. Dr. U. Klar und Dr. D. Ventur (Schering AG) danken wir für Chemikalienspenden.