

ruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57755, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [21] Es ist vorhergesagt worden, daß die *fac*-[MO<sub>3</sub>]-Einheit in Polyoxometallaten instabil sei infolge des starken *trans*-Einflusses der M-O<sub>term</sub>-Gruppen. Dies würde nämlich zu schwachen Bindungen und zur Dissoziation führen: W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 132. Jedoch wurde die *fac*-[MO<sub>3</sub>]-Einheit schon in den Polyoxomolybdat-spezies [Mo<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·{(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>}]<sub>2</sub><sup>2-</sup> [22] und K<sub>10</sub>[H<sub>6</sub>As<sub>8</sub><sup>III</sup>Mo<sub>3</sub><sup>VI</sup>O<sub>88</sub>]·12 H<sub>2</sub>O [23] beobachtet.
- [22] L. Ma, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 175.
- [23] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, in Vorbereitung.
- [24] I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals, Vol. II* (Hrsg.: M. O'Keefe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, **1981**, S. 1.
- [25] Aus der letzten Differenz-Fourier-Synthese läßt sich ein Elektronendichtemaximum von ungefähr 0,7 e Å<sup>-3</sup> in einer Entfernung von 0,80 Å von O4 und damit nahe an der berechneten Position von H4 erkennen. Da aber diese Koordinatenpositionen nicht verfeinert werden konnten, wurden in der Diskussion nur die berechneten Wasserstoffatompositionen benutzt.
- [26] R. C. Haushalter, F. W. Lei, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2904.
- [27] G. Cao, R. C. Haushalter, K. G. Strohmaier, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 127.
- [28] M. I. Khan, Q. Chen, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [29] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751.
- [30] H. Reuter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1482.
- [31] M. T. Pope, G. M. Varga, Jr., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 653.
- [32] G. Johansson, *Ark. Kemi* **1963**, *20*, 305.
- [33] G. Johansson, *Ark. Kemi* **1963**, *20*, 321.
- [34] H. Ichida, K. Nagai, Y. Sasaki, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 586.
- [35] H. K. Chae, W. G. Klemperer, D. E. Pérez Loyo, V. W. Day, T. A. Eberspacher, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3187.
- [36] L. C. W. Baker, J. S. Figgis, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3794; M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**.
- [37] E. I. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.* **1977**, *22*, 1.
- [38] A. G. Sykes in *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 1229.
- [39] M. T. Pope, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 181.
- [40] Q. Chen, J. Zubieta, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *114*, 107.
- [41] M. I. Khan, Q. Chen, J. Zubieta, unveröffentlicht.
- [42] Wir danken Herrn Prof. W. G. Klemperer für diesen relevanten Hinweis.

## Hoch Phosphan-koordinierte Lanthanoidkomplexe\*\*

Von Hans H. Karsch\*, Gunter Ferazin, Oliver Steigelmann, Huub Kooijman und Wolfgang Hiller

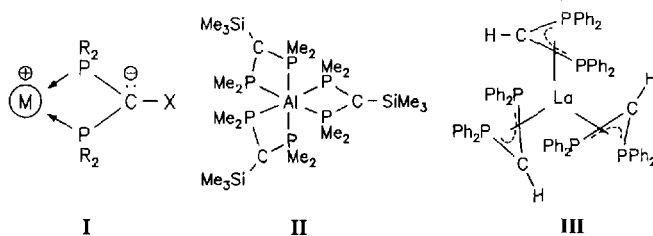
Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

Phosphanliganden sind in der Übergangsmetallchemie nahezu unentbehrlich, und auch hoch Phosphan-koordinierte Komplexe sind bekannt. Diese sind für viele katalytische Prozesse von beträchtlichem Wert. Obwohl auch Lanthanoidkomplexe sehr bemerkenswerte Katalysatoreigenschaften haben, gibt es kaum strukturell charakterisierte Beispiele aus dieser Verbindungsklasse, in denen das Zentralmetall mehrere Phosphanliganden trägt. Nur wenn Heteroelement-Phosphan-Chelatliganden, z. B. [N(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, verwendet werden, lassen sich bis zu vier entsprechende Lanthanoid-Phosphor-Bindungen knüpfen<sup>[1]</sup>. Die Elektrophilie von Lanthanoidzentren ähnelt im allgemeinen der von „harten“ Hauptgruppenmetallzentren wie Al<sup>3+</sup><sup>[2]</sup>. Mit Diphosphinomethaniden als Chelatliganden können Metallzentren unter Ausbildung kovalenter und ionischer Bindungsanteile (I) hoch Phosphan-koordiniert werden, unter anderem auch Al<sup>3+</sup> (II)<sup>[3]</sup>.

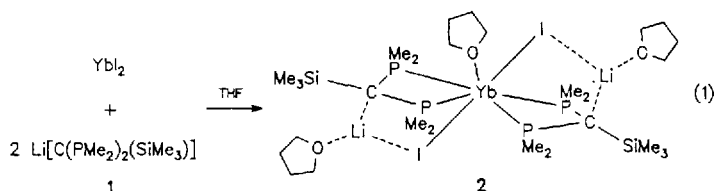
[\*] Prof. Dr. H. H. Karsch, Dr. G. Ferazin, Dr. O. Steigelmann, Dr. H. Kooijman, Prof. Dr. W. Hiller  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
Telefax: Int. + 89/3209-3125

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

In der Tat konnte mit **III** auch ein entsprechender Diphosphinomethanid-Lanthanoidkomplex synthetisiert werden<sup>[4]</sup>, doch unterscheiden sich die Koordinationsweisen in **II** (σ) und **III** (π) drastisch. Dieser Unterschied ist unter anderem



auf den exocyclischen Carbanionsubstituenten zurückzuführen (Me<sub>3</sub>Si in **II**, H in **III**), der in **II** die Nucleophilie des Carbanions deutlich verringert. Es ist uns nun gelungen, hoch Phosphan-koordinierte Lanthanoidkomplexe herzustellen, wobei der Ligand wie in **II** gebunden ist. Das Methanid **1** fungiert dabei als Quelle für die Diphosphinomethanid-Liganden. Bei der Synthese dieser Komplexe kann allerdings nicht von den Metallhalogeniden ausgegangen werden, da sich lediglich Gemische mit hohem Lithiumhalogenid-Gehalt bilden. Offensichtlich findet Addition und nur teilweise Substitution statt. Ersteres kann durch die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von **2** (violette Kristalle aus Pentan) belegt werden [Gl. (1)].



In **2** (Abb. 1) ist eine YbI<sub>2</sub>·THF-Einheit in das Molekülgerüst von **1**·THF, das als Dimer [(THF)Li{C(PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> vorliegt<sup>[5]</sup>, so eingeschoben, daß alle Li-P-Bindungen gelöst und durch vier Yb-P-Bindungen ersetzt werden, wodurch das Yb<sup>2+</sup>-Ion Siebenfachkoordination erlangt und Li-I-Bindungen geknüpft werden<sup>[6]</sup>.

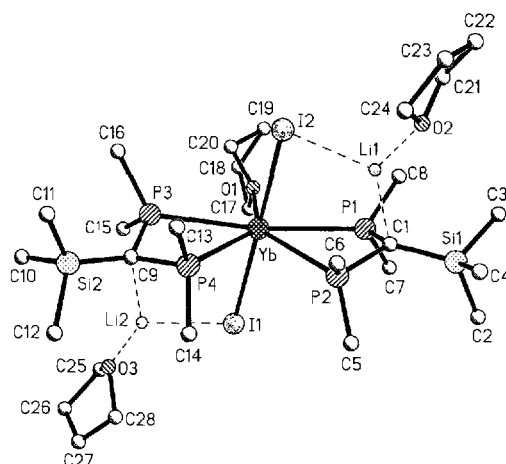
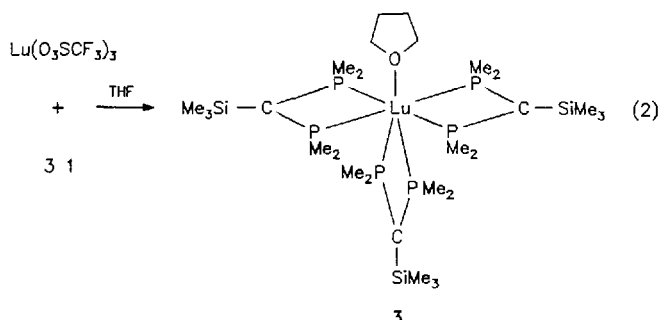


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Yb-I1 3.131(5), Yb-I2 3.114(3), Yb-P1 3.08(1), Yb-P2 2.99(2), Yb-P3 3.03(2), Yb-P4 2.96(1), Yb-O1 2.44(4), Li1-I2 2.67(7), Li1-C1 2.22(8), Li1-O1 1.93(8), Li2-I2 2.87(10), Li2-C9 2.20(10), Li2-O3 1.72(10); I1-Yb-I2 176.5(2), P1-C1-P2 103(2), Yb-P2-C1 98(1), P1-Yb-P2 55.7(3), Yb-P1-C1 96(1), P3-C9-P4 101(2), P3-Yb-C4 54.9(4), Yb-P4-C9 98(1), Yb-P3-C9 100(2).

Um vollständige Substitution zu erreichen, müssen also Lanthanoidverbindungen eingesetzt werden, die eine bessere Abgangsgruppe als Halogenid enthalten. Bewährt hat sich nun die Verwendung von Lanthanoidtriflaten<sup>[7]</sup>. Nach Gleichung (2) wird **3** in Form gelber Kristalle<sup>[8]</sup> aus Pentan erhalten.



Auch in **3** (Abb. 2) ist das Lanthanoidzentrum siebenfach koordiniert: ein THF- und drei planare Diphosphinomethanid-Chelatliganden umgeben das Lutetium-Ion verzerrt pentagonal-bipyramidal. Damit wird dieses von sechs Phosphaneinheiten koordiniert. Auch die Chelatvierringe sind planar. Der THF-Ligand ist im Vakuum entfernbar, der resultierende gelbe Feststoff war jedoch nicht kristallin.

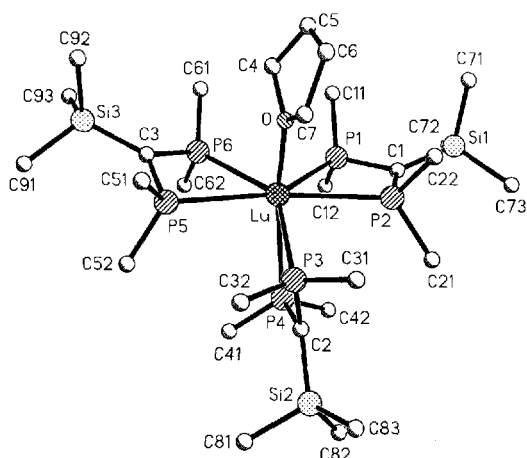
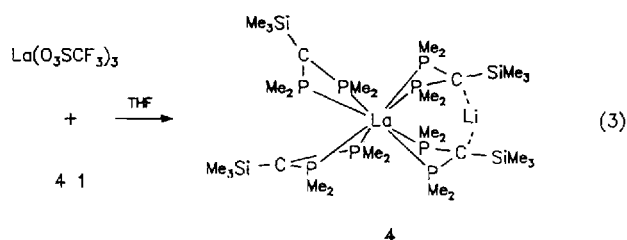


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Lu-P 2.814(2)–2.922(2), Lu-O 2.271(5); P1-C1-P2 106.1(3), C1-P1-Lu 99.4(2), C1-P2-Lu 96.8(2), P1-Lu-P2 57.7(1), P3-C2-P4 107.5(3), C2-P4-Lu 96.3(2), P3-Lu-P4 59.8(1), Lu-P3-C2 95.0(2), P5-C3-P6 104.3(3), C3-P6-Lu 97.3(2), P5-Lu-P6 57.7(1), Lu-P5-C3 95.9(2).

Lutetium als kleinstes Lanthanoid ist in **3** offensichtlich koordinativ abgesättigt. Schon beim Übergang zum wenig größeren Erbium<sup>[9]</sup>, aber auch zu Yttrium<sup>[9]</sup> und Lanthan, ändert sich die Koordinationsweise drastisch. Exemplarisch sei der Lanthan-Komplex **4** vorgestellt, der sich nach Gleichung (3) in Form oranger Kristalle<sup>[10]</sup> erhalten läßt.



Nicht weniger als vier Diphosphinomethanid-Chelatliganden (unabhängig von der Stöchiometrie) werden so um das Lanthan-Ion angeordnet, daß die acht P-Atome jeweils einen nahezu quadratisch-planaren und einen tetraedrischen P<sub>4</sub>-Ligandatonsatz bilden (Abb. 3). Das resultierende ver-

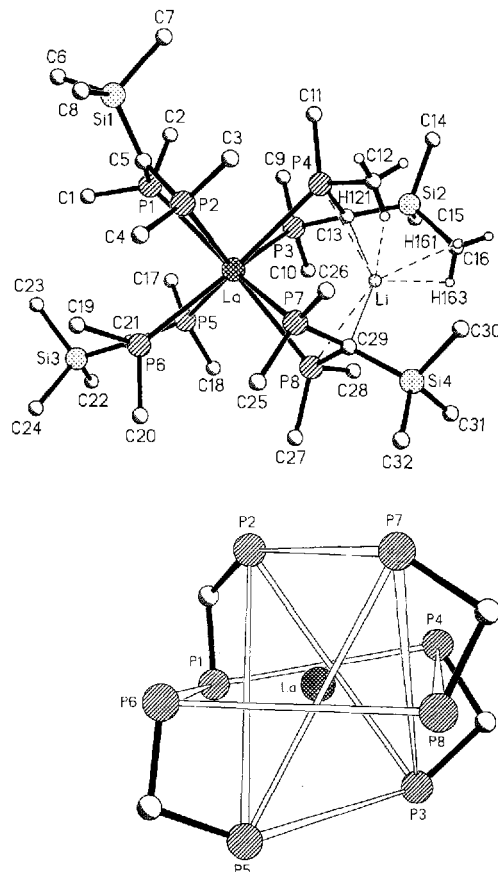
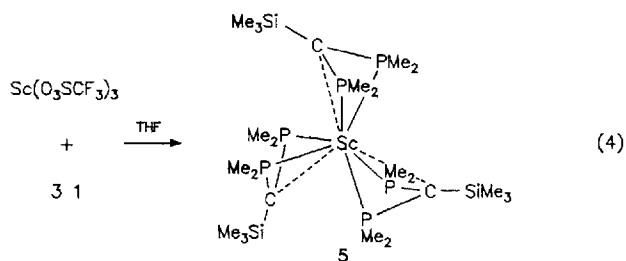


Abb. 3. Oben: Struktur von **4** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: La-P1 3.105(2), La-P2 3.068(2), La-P3 3.051(2), La-P4 3.145(2), La-P5 3.039(2), La-P6 3.121(2), La-P7 3.046(2), La-P8 3.234(2), Li1-C13 2.243(9), Li1-P4 2.879(8), Li1-C29 2.208(8), Li1-P8 2.814(7), Li1-Si2 2.946(8), Li1-C16 2.541(9), Li1-H121 2.419(8), Li1-H161 2.339(9), Li1-H163 2.386(9), Si2-C16 1.889(6); La-P3-C13 90.1(1), P3-C13-P4 102.6(2), C14-P4-La 87.2(1), P3-La-P4 53.75(3), P4-C13-Si2 123.3(2), P3-C13-Si2 125.7(2), La-P8-C29 90.6(1), P7-C29-P8 100.9(2), La-P7-C29 96.8(1), P7-La-P8 52.14(3), P7-C29-Si4 120.8(2), P8-C29-Si4 126.9(2), La-P5-C21 98.5(1), P5-C21-P6 107.1(2), La-P6-C21 95.6(1), P5-La-P6 54.41(5), La-P1-C5 97.8(1), P1-C5-P2 107.5(2), La-P2-C5 99.5(1), P1-La-P2 54.62(5), La-P3-C13-P4 30.3(1), La-P7-C29-P8 27.01(1), La-P5-C21-P6 13.0(1), La-P1-C5-P2 4.55(1). Unten: La(P<sub>2</sub>C)<sub>4</sub>-Gerüst von **4** im Kristall.

zerrte Dodekaeder ist die sterisch günstigste Lösung: Die vier Chelatliganden besetzen mit ihren Schwerpunkten die Ecken eines Tetraeders so, daß zweimal je vier Phosphor-Atome mit dem Lanthan jeweils zwei zueinander orthogonale Ebenen bilden. Es resultiert ein Komplex mit „at“-Charakter, d. h. eine überschüssige Anionenladung ist zu kompensieren. Dies wird intramolekular durch die Einlagerung eines Li<sup>+</sup>-Ions zwischen die Carbanion-Atome zweier deutlich abgewinkelter Diphosphinomethanid-Liganden erreicht. Das Li<sup>+</sup>-Ion bildet zusätzlich Kontakte zu zwei Ligand-P-Atomen und zu einer PCH<sub>3</sub>- und einer SiCH<sub>3</sub>-Gruppe (Li...H...C) aus, so daß es einerseits koordinativ abgesättigt ist, andererseits insbesondere durch die SiCH<sub>3</sub>-Gruppe als „Korbdeckel“ so gut abgesichert ist, daß es weder zusätzlich THF koordiniert, noch sich z. B. mit Kronen-ether aus seinem „Korb“ entfernen läßt. Vom Größten

zum Kleinsten: Wird statt Lanthan ( $r(\text{La}^{3+})$ : 1.03 Å) das leichtere Homologe Scandium ( $r(\text{Sc}^{3+})$ : 0.75 Å) eingesetzt, so ändert sich die Koordinationszahl abermals. Nach Gleichung (4) wird **5** in Form gelber Nadeln<sup>[11]</sup> erhalten.



Entgegen der Anordnung in **3**, aber wie in **III**, trägt das Scandiumzentrum kein zusätzliches Lösungsmittelmolekül als Ligand und ebenso wie in **III** sind die MPPC-Vierringe nicht planar: Die Ebenen  $\text{CP}_2$  und  $\text{ScP}_2$  bilden einen Winkel von  $121^\circ$ , liegen also zwischen denen bei **II** und **3** ( $180^\circ$ ) sowie bei **III** ( $80^\circ$ ) (Abb. 4). Infolge der trigonalen Symme-

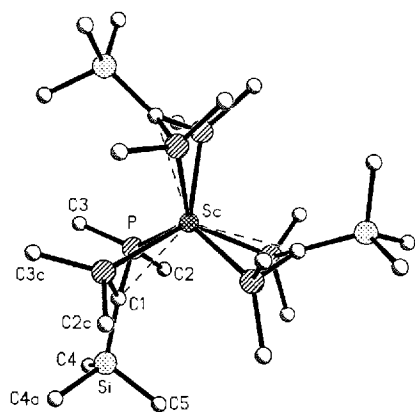


Abb. 4. Struktur von **5** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel  $^\circ$ : Sc-P 2.617(1), Sc-C1 2.908(2), Sc-P-C1 80.8(2), P-C1-P 105.4(3), P-C-P 94.13(3), P-C1-Si 126.5(1).

trie in **5** sind die P-Atome trigonal-prismatisch angeordnet. Die planar umgebenen carbanionischen C-Atome nähern sich dem Scandiumzentrum an, ohne eine Bindung auszubilden ( $\text{Sc} \cdots \text{C}$ : 2.908 Å). Als Zwischenform aus einer  $\sigma$ -Chelatkoordination wie in **3** und einer  $\pi$ -Koordination wie in **III** erscheint die Koordination der Diphosphinomethanid-Liganden in **5** wie eine Momentaufnahme der Umwandlung beider Koordinationsweisen ineinander. Auf einer solchen Umwandlung basieren der leichte Haptizitätswechsel und Umlagerungen z.B. in Silicium-<sup>[12]</sup> und Zirkoniumverbindungen mit Diphosphinomethaniden<sup>[13]</sup>; hier wurden sie zum ersten Mal auch strukturell vor Augen geführt. Als Ursache für die Abwinkelung der Chelatvierringe beim Scandium kommen zusätzliche d-Orbital-Kontakte  $\text{Sc} \cdots \text{C}$  in Betracht. Die geringere Nucleophilie des  $\text{Me}_3\text{Si}$ -geschützten Carbanions verglichen zu der in **III** sowie die sterische Hinderung am kleinen  $\text{Sc}^{3+}$ -Ion verhindern eine bessere Annäherung der Carbanionen an das Koordinationszentrum. Mit vier, sechs und besonders acht koordinierten Phosphaneinheiten zeigen die hier vorgestellten Lanthanoidkomplexe, daß sich die geringe Neigung der Lanthanoide zu einer Phos-

phankoordination durch geeignete Liganden, nämlich Phosphinomethanide, sogar in eine ausgeprägte Affinität umkehren läßt.

### Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter gereinigtem und getrocknetem Stickstoff mit konventioneller Vakuum-Arbeitstechnik durchgeführt. Die Glasgeräte wurden vor Gebrauch ausgeheizt, mehrfach evakuiert und mit Schutzgas gespült. NMR-Spektren in  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ; Standards:  $^1\text{H}$ : TMS;  $^{31}\text{P}$ :  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**2:** Zu 50 mL  $\text{YbI}_2$  (36.7 mmol in THF, 1.84 mmol) gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  (0.84 g, 3.92 mmol) **1**. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und kondensiert nach 12 h Rühren das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der zurückbleibende Feststoff wird zweimal mit 40 mL Pentan extrahiert. Beim Abkondensieren des Pentans im Vakuum bilden sich violette Kristalle (1.31 g, Ausbeute: 97.2%). Korrekte C,H,I-Analyse.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.4 MHz):  $\delta = -24.27(\text{s})$ ,  $-24.20(\text{d})$ , ( $^1J(^{31}\text{P}, ^{171}\text{Yb}) = 497.3 \text{ Hz}$ );  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz):  $\delta = 1.38(\text{s}, 24\text{H}; \text{PMe}_2)$ ,  $0.32(\text{s}, 18\text{H}; \text{SiMe}_3)$ ,  $3.28(\text{s}, \text{br}, 12\text{H}; \text{THF})$ ,  $1.33(\text{s}, \text{br}, 12\text{H}; \text{THF})$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.8 MHz):  $\delta = 20.21(\text{„t“}, N(\text{Abstand der äußeren Signale}) = 21.3 \text{ Hz}, \text{PMe}_2)$ ,  $7.54(\text{s}, \text{SiMe}_3)$ ,  $25.19(\text{s}, \text{THF})$ ,  $68.23(\text{s}, \text{THF})$ .

**3:**  $\text{Lu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$  (0.65 g, 1.05 mmol) und **1** (0.75 g, 3.50 mmol) werden zusammengegeben, und bei  $-78^\circ\text{C}$  werden 40 mL THF aufkondensiert. Man läßt das Gemisch auf Raumtemperatur kommen und rührt 12 h; nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum getrocknet und dreimal mit je 30 mL Pentan extrahiert. Beim Abkondensieren des Lösungsmittels von den vereinigten Filtraten im Vakuum fällt **3** als gelber, kristalliner Feststoff an (0.49 g, Ausbeute: 60.3%). Korrekte C,H-Analyse.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.4 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -26.60(\text{br})$ , ( $-110^\circ\text{C}$ ): zwei AB-Systeme (2:1):  $\delta\text{P}_{\text{A1}} = -25.41$ ,  $\delta\text{P}_{\text{B1}} = -31.72$ ,  $J_{\text{AB1}} = 245.2 \text{ Hz}$ ,  $\delta\text{P}_{\text{A2}} = -27.78$ ,  $\delta\text{P}_{\text{B2}} = -30.13$ ,  $J_{\text{AB2}} = 240.0 \text{ Hz}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz):  $\delta = 1.35(\text{s}, \text{br}, 36\text{H}; \text{PMe}_2)$ ,  $0.37(\text{s}, 27\text{H}; \text{SiMe}_3)$ ,  $3.62(\text{s}, \text{br}, 4\text{H}; \text{THF})$ ,  $1.45(\text{s}, \text{br}, 4\text{H}; \text{THF})$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.8 MHz):  $\delta = 22.29(\text{„t“}, N = 25.3 \text{ Hz}, \text{PMe}_2)$ ,  $6.43(\text{s}, \text{SiMe}_3)$ ,  $68.48(\text{s}, \text{THF})$ ,  $25.66(\text{s}, \text{THF})$ .

**4:** Auf  $\text{La}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$  (0.78 g, 1.33 mmol) und **1** (0.96 g, 4.48 mmol) kondensiert man bei  $-78^\circ\text{C}$  40 mL THF. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur rührt man 3 d. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, der Rückstand im Vakuum getrocknet und dreimal mit 30 mL Pentan extrahiert. Beim Abkondensieren des Lösungsmittels aus den vereinigten Pentanextrakten fällt das Produkt als orangefarbener, kristalliner Feststoff an (0.71 g, Ausbeute: 65.0%). Korrekte C,H-Analyse.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.4 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -29.0(\text{s}, \text{br})$ ,  $-30.8(\text{s}, \text{br})$ , ( $-100^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -22$  bis  $-48(\text{m})$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz):  $\delta = 1.31(\text{s}, \text{br}, 48\text{H}; \text{PMe}_2)$ ,  $0.32(\text{s}, 36\text{H}; \text{SiMe}_3)$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.8 MHz):  $\delta = 22.95(\text{„t“}, N = 25.9 \text{ Hz}, \text{PMe}_2)$ ,  $7.10(\text{s}, \text{SiMe}_3)$ .

**5:** Auf  $\text{Sc}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$  (0.85 g, 1.73 mmol) und **1** (1.17 g, 5.46 mmol) werden bei  $-78^\circ\text{C}$  40 mL aufkondensiert; man läßt auf Raumtemperatur kommen und kondensiert das Lösungsmittel nach 3 h Rühren wieder ab. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet und dreimal mit je 30 mL Pentan extrahiert. Beim Abkondensieren des Pentans aus den vereinigten Extrakten bilden sich orangefarbene, nadelförmige Kristalle (0.91 g, Ausbeute: 79.3%). Korrekte C,H-Analyse.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.4 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -11$  bis  $-23(\text{br})$ , ( $-100^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -12.82(\text{s})$ , ( $+70^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -17$  bis  $-23$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz):  $\delta = 1.25(\text{s}, \text{br}, 36\text{H}; \text{PMe}_2)$ ,  $0.33(\text{s}, 27\text{H}; \text{SiMe}_3)$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.8 MHz):  $\delta = 20.36(\text{„t“}, N = 30.2 \text{ Hz}, \text{PMe}_2)$ ,  $6.11(\text{s}, \text{SiMe}_3)$ .

Eingegangen am 20. Juli 1993 [Z 6220]

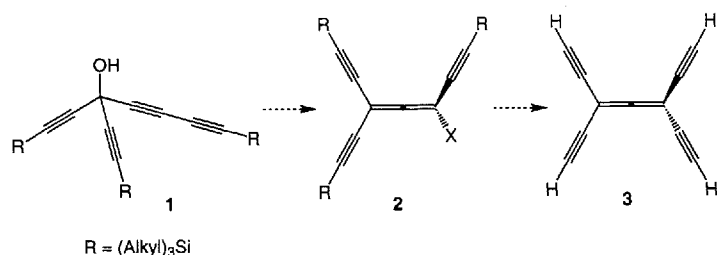
- [1] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *Organometallics* **1991**, *10*, 2026–2036.
- [2] H. Schumann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 475–493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 474–493.
- [3] H. H. Karsch, A. Appelt, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **1987**, *6*, 316–323.
- [4] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 832–834; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 823–824.
- [5] H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 47–59.
- [6] Kristallographische Daten [14] von **2** bei 293 K ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$ ):  $P2_1/n$ ,  $a = 23.497(2)$ ,  $b = 24.864(5)$ ,  $c = 24.470(3) \text{ Å}$ ,  $\beta = 95.33(1)^\circ$ ,  $V = 14234(4) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.500 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 34.6 \text{ cm}^{-1}$ , 6928 Reflexe mit  $I > 2.5 \sigma(I)$ , 352 Parameter,  $R = 0.084$ .
- [7] a) R. D. Howells, J. D. McCown, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 69–92; b) H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, C5–C8.
- [8] Kristallographische Daten [14] von **3** bei 293 K ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$ ):  $P2_1/n$ ,  $a = 10.089(1)$ ,  $b = 12.026(2)$ ,  $c = 36.693(4) \text{ Å}$ ,  $\beta = 94.55(1)^\circ$ ,  $V = 4438(2) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.30 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 25.4 \text{ cm}^{-1}$ , 5649 Reflexe mit  $F > 4 \sigma(F)$ , 352 Parameter,  $R = 0.033$ .

- [9] Es werden zu **4** analoge Komplexe erhalten, die Kristalle sind jedoch fehlgeordnet.
- [10] Kristallographische Daten [14] von **4** bei 293 K ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ):  $P\bar{1}$ ,  $a = 17.972(2)$ ,  $b = 18.099(3)$ ,  $c = 19.241(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 70.71(1)^\circ$ ,  $\beta = 78.09(1)^\circ$ ,  $\gamma = 69.76(1)^\circ$ ,  $V = 5512(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.196 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 11.1 \text{ cm}^{-1}$ , 14705 Reflexe mit  $I > 2.5 \sigma(I)$ , 1011 Parameter,  $R = 0.0291$ .
- [11] Kristallographische Daten [14] von **5** bei 293 K ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ): Raumgruppe  $P6_3/m$ ,  $a = 13.146(2)$ ,  $c = 14.965(2)$ ,  $V = 2239.7(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.989 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 4.7 \text{ cm}^{-1}$ , 908 Reflexe mit  $F > 4 \sigma(F)$ , 60 Parameter,  $R = 0.058$ .
- [12] H. H. Karsch, R. Richter, A. Schier, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [13] a) H. H. Karsch, G. Grauvogl, B. Deubelly, G. Müller, *Organometallics* **1992**, *11*, 4238–4245; b) H. H. Karsch, G. Grauvogl, M. Kaweck, P. Bissinger, *Organometallics*, **1993**, *12*, 2757–2766.
- [14] a) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56536, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden; b) Verwendete Programme: SHELXS-86, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473; SHELXL-93, G. M. Sheldrick, *J. Appl. Crystallogr.*, eingereicht.

## Ein Tricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]deca-1,3,6,8-tetraen: Bildung eines bemerkenswert stabilen *para*-Chinodimethans in einer neuartigen Umlagerungsreaktion\*\*

Von Jan-Dirk van Loon, Paul Seiler und François Diederich\*

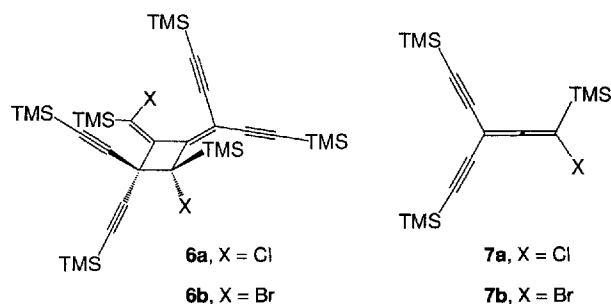
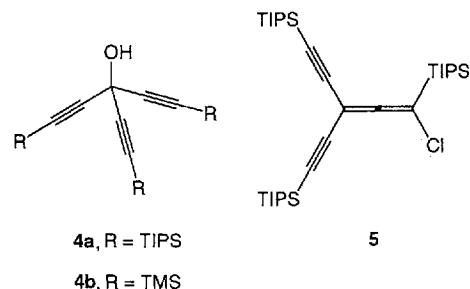
Im Rahmen unserer Arbeiten zur Entwicklung neuer Kohlenstoffnetzwerke<sup>[1]</sup> begannen wir kürzlich, uns mit der Synthese peralkylierter Cumulene zu befassen<sup>[2]</sup>. So war geplant, das Tetraethynyllallen **3**, ein möglicher Vorläufer für ein dreidimensionales Kohlenstoffnetzwerk<sup>[1]</sup>, durch Umwandlung des Alkohols **1** zum Halogen-substituierten Allen **2**, gefolgt von einer Palladium-katalysierten Kupplung mit einem silylgeschützten Acetylen und vollständiger Abspaltung der endständigen Schutzgruppen, darzustellen (Schema 1).



Schema 1. Eine potentielle Syntheseroute zum Tetraethynyllallen **3**.

Als Modellreaktion für den ersten Schritt untersuchten wir die Umwandlung der Trialkynylcarbinole **4a,b**, welche leicht durch Umsetzung der entsprechenden Dialkynylketone mit monogeschützten Lithiumacetylen in Hexan bei 20 °C erhältlich sind<sup>[3]</sup>. So lieferte die Reaktion von Triisopropylsilyl(TIPS)-geschütztem **4a** mit  $\text{SOCl}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  innerhalb

20 min bei  $-78^\circ\text{C}$  das Dialkynylchlorallen **5** in 86 % Ausbeute (Tabelle 1). In einer ähnlichen Untersuchung von Trimethylsilyl(TMS)-geschütztem **4b** wurde jedoch das entsprechende Chlorallen **7a** nicht erhalten, da dieses schnell in 76 % Ausbeute zu **6a** dimerisierte. In ähnlicher Weise lieferte



die Reaktion von **4b** mit HBr in Hexan bei 20 °C (5 h) in Gegenwart eines Äquivalents  $\text{CuBr}^{[4]}$  das bromierte Dimer **6b** in 70 % Ausbeute. Die unterschiedliche Reaktivität von **4a** und **4b** läßt sich mit der Sperrigkeit der TIPS-Gruppen erklären, die die Dimerisierung des Chlorallens **5** verhindern. Zur Strukturaufklärung der Dimere wurde eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse an Kristallen von **6b** durchgeführt (Abb. 1)<sup>[5]</sup>. Alle Bindungslängen und -winkel zeigen die erwartete Größe mit Ausnahme der sehr langen C(1)-C(2)-Bindung von  $1.626(5) \text{ \AA}$  im Cyclobutanring<sup>[6]</sup>. In dem

Tabelle 1. Ausbeuten und ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **5**, **6b**, **9**, **13** und **14**. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden bei 500 bzw. 125.6 MHz aufgenommen [a].

<b>5</b> : Ausb. 86 %; gelbes Öl. IR (rein): $\tilde{\nu} = 2156 \text{ (C}\equiv\text{C)}$ , $1917 \text{ cm}^{-1} \text{ (C=C=C)}$ ; $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 216.9 \text{ (s, =C=)}$ , $97.9$ , $96.1 \text{ (2 \times s, C}\equiv\text{C)}$ , $96.8 \text{ (s, C=CCl)}$ , $80.7 \text{ (s, C=C=CCl)}$ , $18.5$ , $18.3 \text{ (2 \times q, CH}_3\text{)}$ , $11.5$ , $11.3 \text{ (2 \times d, CH)}$ .
<b>6b</b> : Ausb. 70 %. Schmp. $125\text{--}126^\circ\text{C}$ . IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2166 \text{ cm}^{-1} \text{ (C}\equiv\text{C)}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ): $\delta = 0.65$ , $0.57$ , $0.19$ , $0.18$ , $0.15$ , $0.13 \text{ (6 \times s, je 9H)}$ ; $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ): $\delta = 157.1$ , $147.4 \text{ (2 \times s, C=C-C=C)}$ , $130.4 \text{ (Br-C=C)}$ , $108.7 \text{ (s, (C}\equiv\text{C)}_2\text{C=C)}$ , $105.8$ , $104.4$ , $104.3$ , $103.5 \text{ (4 \times s, Si-C}\equiv\text{C)}$ , $103.2$ , $102.2 \text{ (2 \times s, (C}\equiv\text{C)}_2\text{C=C)}$ , $92.9$ , $91.8 \text{ (2 \times s, (C}\equiv\text{C)}_2\text{CC}_2\text{)}$ , $62.5 \text{ (s, Br(TMS)CC}_2\text{)}$ , $50.5 \text{ (s, (C}\equiv\text{C)}_2\text{CC}_2\text{)}$ , $0.67$ , $0.38$ , $0.14$ , $-0.19$ , $-0.55$ , $-0.57 \text{ (6 \times q, CH}_3\text{)}$ .
<b>9</b> : $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ): $\delta = 0.60$ , $0.24$ , $0.17 \text{ (3 \times s, je 18H)}$ ; $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 153.2 \text{ (s, C}\equiv\text{C-C=C)}$ , $107.6 \text{ (s, C}\equiv\text{C-C=C)}$ , $105.2$ , $105.2 \text{ (2 \times s, Si-C}\equiv\text{C)}$ , $102.7$ , $101.6 \text{ (2 \times s, Si-C}\equiv\text{C)}$ , $63.9 \text{ (s, CBr)}$ , $0.72$ , $0.40$ , $-0.59 \text{ (3 \times q, CH}_3\text{)}$ .
<b>13</b> : Schmp. $219\text{--}220^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ): $\delta = 0.50$ , $0.30$ , $0.29 \text{ (3 \times s, je 18H)}$ ; $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 159.3 \text{ (s, C}\equiv\text{C-C=C)}$ , $155.0 \text{ (s, Si-C}\equiv\text{C)}$ , $152.3 \text{ (Si-C=C)}$ , $104.6 \text{ (s, Si-C}\equiv\text{C)}$ , $100.6 \text{ (s, C=C-C=C)}$ , $99.2 \text{ (s, Si-C}\equiv\text{C)}$ , $62.2 \text{ (s, CBr)}$ , $0.78$ , $-0.08$ , $-1.36 \text{ (3 \times q, CH}_3\text{)}$ ; UV/VIS (Hexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] = 399 \text{ sh}$ ( $\epsilon = 21400$ ), $386 \text{ (27 500)}$ , $373 \text{ sh}$ ( $22400$ ), $324 \text{ (6200)}$ , $264 \text{ (20 500)}$ , $231 \text{ (32 900)}$ .
<b>14</b> : $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ): $\delta = 0.39$ , $0.26$ , $0.22 \text{ (3 \times s, je 18H)}$ ; $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 158.4 \text{ (s, C}\equiv\text{C-C=C)}$ , $155.5 \text{ (s, Si-C}\equiv\text{C)}$ , $152.3 \text{ (Si-C=C)}$ , $104.3 \text{ (s, Si-C}\equiv\text{C)}$ , $100.2 \text{ (s, C=C-C=C)}$ , $99.1 \text{ (s, Si-C}\equiv\text{C)}$ , $61.0 \text{ (s, CBr)}$ , $0.53$ , $-0.07$ , $-1.58 \text{ (3 \times q, CH}_3\text{)}$ .

[a] Alle neuen Verbindungen mit Ausnahme der nicht isolierten Substanzen **9** und **14** wurden komplett ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-, IR- sowie UV-Spektroskopie, hochauflösende Massenspektrometrie und Elementaranalyse) charakterisiert.

\* Prof. Dr. F. Diederich, Dr. J.-D. van Loon, P. Seiler  
Laboratorium für Organische Chemie  
ETH-Zentrum  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. +1/261-3524

\*\* Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. J.-D. v. L. dankt der Dutch National Science Foundation (NWO) für ein Postdoktorandenstipendium.