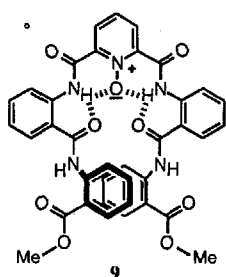


Durch Umwandlung des Pyridindicarbonsäureamids **5a** in das entsprechende Pyridin-*N*-oxid-Derivat **9** läßt sich die Sekundärstruktur gezielt verändern<sup>[15]</sup>. Starke, in einem Sechsring angeordnete intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen im Windungsbereich führen zur Aufweitung der Helix. Die Röntgenstrukturanalyse von **9** (Abb. 2) belegt die Erhaltung des Wasserstoffbrückenbindungssystems trotz der geänderten Bausteine der Helix. Zwei kurze ( $\text{NH}_a \cdots \text{ON}$ , beide 1.83 Å) und zwei lange ( $\text{NH}_a \cdots \text{OC}$ , beide 2.13 Å) Wasserstoffbrückenbindungen erzwingen die helicale Konformation



im Windungsbereich des Systems mit zwei zusätzlichen Wechselwirkungen ( $\text{NH}_b \cdots \text{OC}$ , beide 1.81 Å) im Bereich der terminalen Ringe. Jedoch führt der erhöhte Raumbedarf der Pyridin-*N*-oxideinheit (im Vergleich zur einfachen Pyridineinheit in **5a**) zu einem größeren Abstand der beiden Anthranilamidringe voneinander (Abstand von  $\text{Ph}_b\text{C}2$  zu  $\text{Ph}_b\text{C}2'$  9.24 Å in **9**) und einer größeren Ganghöhe der Helix<sup>[14]</sup>. Die aufgeweitete helicale Struktur von **9** spiegelt sich auch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , Tabelle 1) mit starken Tieffeldverschiebungen der  $\text{NH}_a$ - und  $\text{NH}_b$ -Resonanzen wegen der starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen analog zu **5a** wider. Der reduzierte Ringstromeffekt führt jedoch zu deutlich kleineren Hochfeldverschiebungen der  $\text{Ph}_b\text{H}$ - und  $\text{Ph}_b\text{H}$ -Signale.

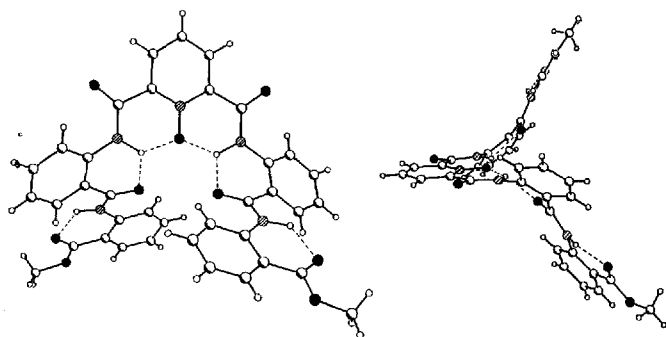


Abb. 2. Struktur von **9** im Kristall; links: Aufsicht, rechts: Seitenansicht.

Eine überraschend einfache Reihe von Bausteinen auf der Basis von Anthranilsäure läßt sich also zum Aufbau helicaler, durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierter Sekundärstrukturen im Festkörper und in Lösung einsetzen. Die geplante Herstellung expandierter und substituierter Versionen dieser molekularen Gerüste (scaffolds) soll die breite Anwendbarkeit dieses Prinzips aufzeigen.

Eingegangen am 24. August 1993 [Z 6312]

- [1] C. Brandon, J. Tooze, *Introduction to Protein Structure*, Garland, New York, 1991.
- [2] Eine Reihe neuer Polypeptid-artiger Strukturen auf Basis vinyloger Aminosäuren wurde kürzlich beschrieben: M. Hagihara, N. J. Anthony, T. J. Stout, J. Clardy, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6568–6570.
- [3] Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen wurden in neuerer Zeit zur Steuerung der Struktur von Oligoharnstoffgerüsten eingesetzt. Vgl. J. S. Nowick, N. A. Powell, E. J. Martinez, E. M. Smith, G. Noronha, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3763–3765. Bisacylguanidinium-Rezeptoren: vgl. R. P. Dixon, S. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 365–367.
- [4] M. Feigl, G. Lugert, J. Manero, M. Bremer, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1109–1116; *ibid.* **1990**, *45*, 258–266.

- [5] Eine neuere Diskussion der Rolle intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen bei einer Reihe einfacher Diamide findet sich in: G. P. Dado, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4228–4245.
- [6] Mit einer ähnlichen Methode wurden auch cyclische Anthranilamid-Oligomere hergestellt: a) A. Hoorfar, W. D. Ollis, J. F. Stoddart, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 4211–4214; b) M. Feigl, G. Lugert, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 1089–1092.
- [7] Helicale Strukturen, die durch Metall-Templateffekte stabilisiert werden: E. C. Constable, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1490; U. Koert, M. M. Harding, J. M. Lehn, *Nature* **1990**, *346*, 339; C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1154; E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1675; D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. J. Scott, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 430.
- [8] Helicale Moleküle, die durch kovalente Wechselwirkungen stabilisiert werden, finden sich z.B. in: K. Deshayes, R. D. Broene, I. Chao, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6787, zit. Lit.; R. Fritsch, E. Hartmann, D. Andert, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 849; D. Gange, P. Magnus, L. Bass, E. V. Arnold, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2134.
- [9] Die einen Fünfring bildenden intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen des einfachen 2,6-Pyridindicarbonsäureamids sollten wegen der reduzierten Basizität des Pyridins schwach sein<sup>[10]</sup>. Dennoch sollte die in **5a** gezeigte Konformation bevorzugt sein, da die alternativen (nahezu planaren) Konformationen mit 180° Rotation um eine oder beide Pyridin-CO-Bindungen wegen der elektrostatischen Abstoßung zwischen Pyridinstickstoff- und Carbonylsauerstoffatom destabilisiert sein sollten.
- [10] G. R. Newkome, F. Fronczek, D. K. Kohli, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 2114; E. Weber, G. R. Newkome, F. Fronczek, S. Franken, *J. Inclusion Phenom.* **1988**, *6*, 1.
- [11] Beispielsweise: F. Garcia-Tellado, S. Goswami, S. K. Chang, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7393; S. Harkema, R. J. Gaymans, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 3609.
- [12] Wiederholte Versuche, die Helixbildung in Lösung durch Zugabe chiraler Shift-Reagenzien nachzuweisen, blieben selbst bei tiefer Temperatur, vermutlich wegen des raschen Austauschs zwischen rechts- und linkshändiger Helixform, erfolglos.
- [13] H. Kessler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 509–520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 512–523.
- [14] 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.
- [15] U. Rychlewski, M. Gdaniec, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 3555–3558; B. Brzezinski, G. Zundel, R. Krämer, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 395–400.

## Ein Stannandiyl mit Zinn-Kohlenstoff-Mehrfachbindung\*\*

Hansjörg Grützmacher\*, Werner Deck, Hans Pritzkow und Michael Sander

Professor Wolfgang Sundermeyer zum 65. Geburtstag gewidmet

Nach einem Modell von Trinquier und Malrieu können die Strukturen der Verbindungen  $\text{R}_2\text{X}=\text{YR}_2$  mit dem Singulett-Triplett-Anregungsenergien  $\Delta E_{(\text{S} \rightarrow \text{T})}$  von Diylen  $\text{R}_2\text{X}$ : korreliert werden ( $\text{X}, \text{Y} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )<sup>[1]</sup>. Wenn die Beziehung  $\Sigma \Delta E_{(\text{S} \rightarrow \text{T})} < \frac{1}{2} E_{\sigma + \pi}$  erfüllt ist ( $E_{\sigma + \pi}$  = Gesamtbindungsenergie), werden „klassische“ planare Molekülstrukturen wie in Ethylen gebildet ( $\Sigma \Delta E_{(\text{S} \rightarrow \text{T})} \approx -20 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\frac{1}{2} E_{\sigma + \pi} = 86.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Gilt dagegen  $\Sigma \Delta E_{(\text{S} \rightarrow \text{T})} > \frac{1}{2} E_{\sigma + \pi}$ , werden „nichtklassische“ Doppelbindungssysteme mit zueinander be-

[\*] Prof. Dr. H. Grützmacher, Dr. W. Deck  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg  
Telefax: Int. +761/203-5987

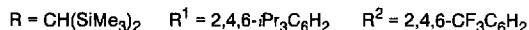
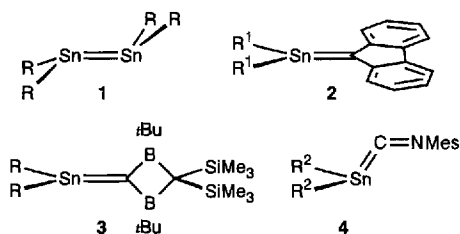
Dr. H. Pritzkow, Dipl.-Chem. M. Sander  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

züglich der X=Y-Bindung *trans*-verkippten Molekülfragmenten vorhergesagt<sup>[2]</sup>. Das bekannteste Beispiel ist das von Lapert et al. untersuchte Distannen **1**, in dem die Molekülfragmenten R<sub>2</sub>Sn um 41° gegeneinander geneigt sind<sup>[3]</sup> ( $\Sigma\Delta E_{(\sigma \rightarrow \pi)} \approx 45$ ,  $\frac{1}{2}E_{\sigma + \pi} < 35$  kcal mol<sup>-1</sup>, Werte für H<sub>2</sub>Sn=SnH<sub>2</sub> berechnet<sup>[11]</sup>).

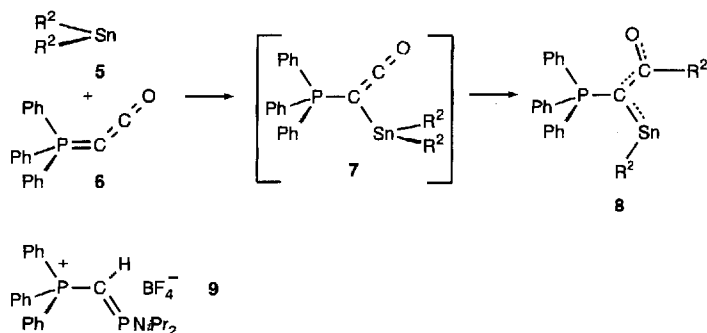
Interessant sind nun Untersuchungen von Grenzfällen wie Verbindungen mit einer Zinn-Kohlenstoff-Mehrfachbindung, die je nach Substituenten dem einen oder anderen Doppelbindungs-Typ angehören könnten, da die Zinn-Kohlenstoff-Bindung in Stannaethenen R<sub>2</sub>Sn=CR<sub>2</sub> schwach ist (ca.  $E_{\sigma + \pi} < 70$  kcal mol<sup>-1</sup>). Diese Verbindungen kommen daher auch als Carbenfragmente übertragende Reagentien in Betracht.

Über das intermediäre Auftreten von Stannaethenen wurde diskutiert<sup>[4]</sup>, jedoch konnten nur wenige Verbindungen wie **2** und **3**, von denen letzteres strukturell charakterisiert wurde<sup>[4e]</sup>, isoliert werden. Die trotz starker Verdrillung der Molekülfragmente kurze Zinn-Kohlenstoff-Bindung in **3** wurde im wesentlichen elektrostatischen Wechselwirkungen zugeschrieben. Kürzlich beschrieben wir das Stannaketenimin **4** mit einer stark gewinkelten Sn-C-N-Anordnung als ein schwach gebundenes Addukt aus einem Isonitril und einem Stannandiyl<sup>[5]</sup>. Beide Fragmente haben Singulett-Grundzustände, so daß die Beziehung  $\Sigma\Delta E_{(\sigma \rightarrow \pi)} > \frac{1}{2}E_{\sigma + \pi}$  erfüllt ist.



Wir haben nun die Reaktion des Stannandiyls **5**<sup>[6]</sup> mit dem Keten-Yliden **6**<sup>[7]</sup> untersucht und berichten hier über eine neuartige Reaktion, die zu einem Produkt führt, in dem eine Zinn-Kohlenstoff-Mehrfachbindung diskutiert werden kann.

Bei der Reaktion des Stannandiyls **5** mit dem Cumulen **6** in Toluol entsteht zunächst das Addukt **7**, in dem das ylidische  $\alpha$ -Kohlenstoffatom in **6** an das niedrigkoordinierte Zinnatom in **5** koordiniert wird (vgl.<sup>[4b]</sup>). Daneben kann jedoch NMR-spektroskopisch ein weiteres Produkt **8** nachgewiesen werden, das nach ca. 6 h Reaktionszeit bei 25 °C neben Hydrolyseprodukten das Hauptprodukt ist<sup>[8]</sup>. Im Gegensatz zu **7** [ $\delta(^{119}\text{Sn}) = 121$ ] zeichnet sich **8** durch ein stark tieffeldverschobenes <sup>119</sup>Sn-Reso-



nanzsignal bei  $\delta = 932$  aus, das ca. 250 ppm zu tieferem Feld als das des Stannandiyls **5** verschoben ist. Im Felddesorptions(FD)-Massenspektrum wird der Molekülpeak für *m/z* (**5** + **6**) mit korrekter Isotopenverteilung beobachtet. Kristallisationsversuche waren schwierig, da bereits geringe Mengen von Verunreinigungen, die durch Hydrolyse mit dem der Glaswand anhaftenden Wasser entstehen<sup>[9]</sup>, die Bildung geeigneter Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse verhinderten. Erst nachdem die verwendeten Glasgefäße mit Hexamethyldisilazan, HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, passiviert wurden<sup>[10]</sup>, gelang die Züchtung von brauchbaren Kristallen. Die Aufnahme des Datensatzes zur Bestimmung der Molekülstruktur von **8** wurde bei einer Temperatur von 173 K durchgeführt, um die Fehlordnung der *para*-ständigen CF<sub>3</sub>-Gruppen einzugrenzen<sup>[11]</sup>. Die Molekülstruktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle von **8** ist in Abbildung 1 gezeigt und bestätigt die vermutete Molekülstruktur. Die Verbindung **8** mit einem zweifachkoordiniertem Zinnatom ist durch eine neuartige Ligandenkuppelungsreaktion an einem Zinnatom mit der Koordinationszahl drei entstanden, bei der ein Arylsubstituent R<sup>2</sup> auf die aktivierte CO-Gruppe des Ketens **7** übertragen wurde.

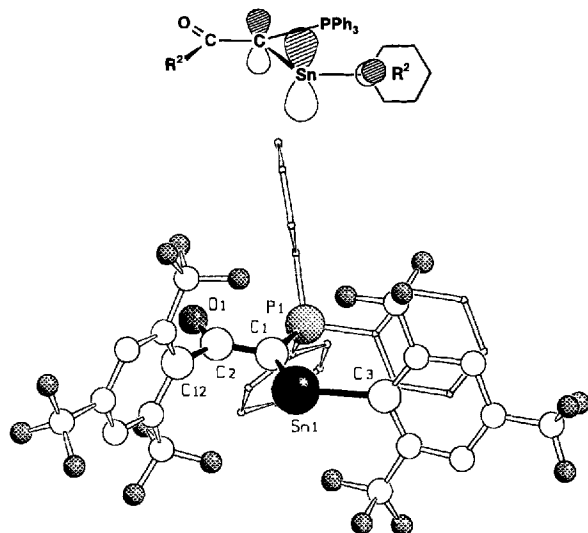
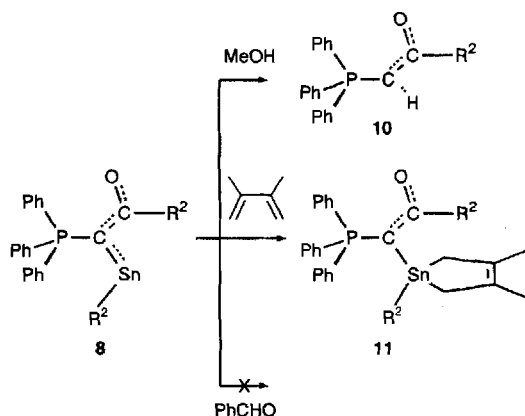


Abb. 1. Molekülstruktur eines der unabhängigen Moleküle in **8** (SCHAKAL-Darstellung). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Sn1-C1 2.12(2), Sn1-C3 2.25(2), P1-C1 1.76(2), C1-C2 1.41(2), C2-O1 1.29(2), C2-C12 1.54(2), P1-*ipso*-C(Ph) 1.796–1.835(9), R<sup>2</sup> an Sn1 (C3-C8) 1.37–1.42(3), R<sup>2</sup> an C2 (C12-C17) 1.38–1.45(2); C1-Sn1-C3 108.4(5), P1-C1-Sn1 135.2(8), P1-C1-C2 110.7(11), C2-C1-Sn1 113.3(10), O1-C2-C1 125.3(14), O1-C2-C12 111.5(13), C12-C2-C1 123.1(14).

Das Zinnzentrum in **8** ist an zwei Kohlenstoffatome mit sp<sup>2</sup>-Valenzelektronenkonfiguration gebunden, die jeweils Teil eines konjugierten Mehrfachbindungssystems sind. Die Atome C3, Sn1, C1, C2 und P1 liegen nahezu in einer Ebene (max. Abweichungen: C3 0.010, Sn1 0.007, C1 -0.068, C2 0.033, P1 -0.010 Å), so daß die p-Orbitalfunktionen an Sn1 und C1 maximal überlappen können. Dagegen ist der Arylring mit C3 als Ringglied nahezu senkrecht (96.5°) zu dieser Ebene angeordnet. Der Sn1-C3-Abstand [2.25(2) Å] ist etwas kürzer als der entsprechende im Stannandiyl **5** [2.278(5) Å] und liegt in dem Bereich, den wir für R<sub>2</sub>Sn<sup>IV</sup>-Verbindungen [R<sup>2</sup> = 2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>] ermittelten<sup>[12]</sup>. Dagegen ist die Sn1-C1-Bindung nur 2.12(2) Å lang. Für die ungestörte Sn=C-Bindung in H<sub>2</sub>Sn=CH<sub>2</sub> wurde eine Länge von 1.982 Å errechnet [experimentell ermittelt in **3**:

2.025(4) Å], so daß der in **8** gefundene Wert zwischen dem einer Einfachbindung (ca. 2.23 Å) und dem einer Doppelbindung liegt. Mit **8** läßt sich das isostere Phosphonio-substituierte Methylenphosphan **9** vergleichen, dessen P-C-Doppelbindungscharakter erwiesen ist<sup>[13]</sup>. Wie in **9** wird auch in **8** eine gegenüber Phosphor-Yliden verlängerte P1-C1-Bindung beobachtet [**9**: 1.788(14); **8**: 1.76(2); Ylide: 1.65–1.70 Å<sup>[14]</sup>]. Die P1-C1-Bindung in **8** ist jedoch nur unwesentlich länger als die entsprechenden Abstände in stabilisierten Yliden wie **10** (1.73–1.76 Å)<sup>[15]</sup> und daher in diesem Fall kein geeigneter Indikator für das Vorliegen einer Sn=C-Bindung in **8**. Allerdings wird das <sup>31</sup>P-NMR-Signal von **8** (22.3 ppm) in einem für Triphenylphosphonium-Salze typischen Resonanzbereich beobachtet und ist deutlich tieffeldverschoben im Vergleich zum Signal von **10** (δ = 13.9). Der C1-C2-Abstand [1.41(2) Å] und Abstände innerhalb der Arylringe [1.35–1.41 Å] entsprechen den Erwartungen. Die C2-O1-Bindungslänge der Carbonylgruppe [1.29(2) Å] ist erwartungsgemäß deutlich länger als der C=O-Abstand in H<sub>2</sub>C=O [1.209 Å] und auch etwas länger als der in stabilisierten Yliden (1.23–1.25 Å<sup>[15]</sup>). Die Frequenz ν(C=O) in **8** (1525 cm<sup>-1</sup>) ist um 30 cm<sup>-1</sup> zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben als in **10** [ν(C=O) = 1555 cm<sup>-1</sup>]<sup>[16]</sup>. Diese Beobachtung stimmt zwar mit der Formulierung eines Sn=C–C=O-Bindungssystems überein, kann aber auch zwanglos durch den σ-Donor-Effekt des elektropositiven Zinnatoms erklärt werden.



In seiner Reaktivität gleicht die Verbindung **8** dem Stannandiyl **5**: Bei der Umsetzung mit MeOH werden die Zinn-Kohlenstoff-Bindungen gespalten und neben Sn(OMe)<sub>2</sub> und R<sup>2</sup>H wird das Ylid **10** nahezu quantitativ erhalten<sup>[16]</sup>. Die Reaktion mit 2,3-Dimethylbutadien (DMB) verläuft unter [1 + 4]-Cycloaddition zu **11**; eine [2 + 4]-Cycloaddition findet nicht statt (vgl.<sup>[15]</sup>). Mit Aldehyden reagiert **8** auch bei erhöhter Temperatur nicht. Unsere Annahme einer Zinn-Kohlenstoff-Mehrfachbindung im planaren Molekülgerüst von **8** (P1, C1, C2, Sn1, C12) stützt sich also im wesentlichen auf die signifikant verkürzte Sn1-C1-Bindung. Eine Verkürzung von ca. 0.1 Å wurde kürzlich von Meller et al. für eine Sn=N-Bindung im Stannanimin [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>Sn=N(2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) **12** mit trigonal-planarer Koordination am Zinnatom ermittelt<sup>[17]</sup>. Zusammen mit den Beobachtungen an **3** und **12**, deutet sich damit an, daß planare klassische Mehrfachbindungssysteme auch zwischen den Hauptgruppenmetallen der hohen Perioden und Nichtmetallelementen der zweiten Periode zugänglich sind. Darüber hinaus wurde eine interessante Ligandenkupplungsreaktion an einem niedrigkoordinierten Zinnatom beobachtet, die das Synthesepotential von Organozinnverbindungen erweitert.

## Experimentelles

**8**: 2.25 g (3.3 mmol) **5** und 1 g (3.3 mmol) **6** werden in einer mit HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> passivierten Apparatur aus zwei 100 mL-Glaskolben mit Hähnen, die über eine Glasfritte (GIII) miteinander verbunden sind, vorgelegt. Anschließend werden 20 mL Toluol aufkondensiert und die Lösung bei 25 °C ca. 24 h gerührt. Im Vakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und auf den gelben öligen Rückstand 20 mL *n*-Hexan kondensiert. Nachdem unter Rühren zunächst eine homogene Lösung entstanden ist, fällt nach kurzer Zeit **8** als feinkristalliner gelber Niederschlag aus. Bei 0 °C kristallisiert aus der Mutterlauge weiteres Produkt. Ausb. 70–85%; Schmp. 99–103 °C.

**10**: 1 g (1 mmol) **8** in 5 mL Toluol werden mit einigen Tropfen MeOH versetzt. Die Reaktionslösung entfärbt sich sofort und ein feinkristalliner farbloser Niederschlag entsteht. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit wenig Toluol erneut aufgenommen. Von unlöslichen Bestandteilen wird abfiltriert und das Filtrat langsam eingengt. Das zunächst anfallende Öl kristallisiert im Verlauf einiger Stunden zu beigefarbenen Kristallen. Ausb. 85–92%; Schmp. 148–150 °C.

Eingegangen am 27. August,  
veränderte Fassung am 18. Oktober 1993 [Z 6321]

- [1] a) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303; b) G. Trinquier, J.-P. Malrieu in *The chemistry of functional groups, Suppl. A: The Chemistry of double-bonded functional groups, Vol. 2, Part 1* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1–52.
- [2] H. Grützmacher, *GIT Fachz. Lab.* **1993**, *37*, 203.
- [3] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387.
- [4] a) D. Seyferth, J. L. Lefferts, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6237; b) M. Veith, V. Huch, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 263; c) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Organometallics* **1991**, *10*, 938; d) N. Wiberg, K. S. Vasisht, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 93; e) H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, A. Berndt, *ibid.* **1987**, *99*, 559 bzw. **1987**, *26*, 547.
- [5] H. Grützmacher, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 437.
- [6] H. Grützmacher, H. Pritzkow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, *10*, 23.
- [7] H. J. Bestmann, D. Sandmeier, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 274.
- [8] **8**: [R<sup>2</sup> = 2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200.132 MHz): δ = 6.83–6.88 [m, 9H, arom. CH, PPh<sub>3</sub>]; 7.38 [s, 2H, arom. CH, R<sup>2</sup>-CO]; 7.58–7.69 [m, 6H, arom. CH, PPh<sub>3</sub>]; 7.87 [s, 2H, arom. CH, R<sup>2</sup>-Sn]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 188.313 MHz): δ = –57.3 [s, 6F, *o*-CF<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>-CO, Satelliten: *J*(<sup>119</sup>Sn, <sup>19</sup>F) = 71 Hz]; –60.3 [s, 6F, *o*-CF<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>-Sn, Satelliten: *J*(<sup>119</sup>Sn, <sup>19</sup>F) = 176 Hz]; –63.3 [s, 3F, *p*-CF<sub>3</sub>]; –63.5 [s, 3F, *p*-CF<sub>3</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 81.015 MHz): δ = 22.3 [s, Satelliten: *J*(<sup>119</sup>Sn, <sup>31</sup>P) = 179 Hz]. – <sup>119</sup>Sn-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 74.544 MHz): δ = 932 [s, ν(<sup>1</sup>/<sub>2</sub>) ≈ 1200 Hz]. – IR (Nujol): ν(C=O) = 1525 cm<sup>-1</sup>. – FD-MS (3 kV): 982 [M<sup>+</sup>(<sup>118</sup>Sn), 100%].
- [9] W. P. Neumann, H. Sakurai, G. Billeb, H. Brauer, J. Köcher, S. Viebahn, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1028.
- [10] HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, silanisiert Glasgefäße wirkungsvoller als Me<sub>3</sub>SiCl. Wir danken Prof. Dr. M. J. Hamden-Smith, University of New Mexico, für diesen wertvollen Hinweis.
- [11] a) Kristallstrukturanalyse von **8**: C<sub>38</sub>H<sub>25</sub>F<sub>9</sub>OPNS, *M<sub>r</sub>* = 989.3, triklin, Raumgruppe *P*<sup>1</sup> (Nr. 2), *a* = 9.466(4), *b* = 18.935(5), *c* = 24.401(8) Å, α = 110.00(3), β = 91.73(3), γ = 92.55(3)°, *V* = 4101(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *ρ<sub>calc</sub>* = 1.602 g cm<sup>-3</sup>, Absorptionskoeffizient 0.777 mm<sup>-1</sup>, Enraf-Nonius-Turbo-CAD4-Diffraktometer (MoK<sub>α</sub>, λ = 0.71073 Å, Graphit-Monochromator, *T* = 173 K), ω-2θ-Scan, 2θ-Bereich 4.58 bis 46.94° (–9 ≤ *h* ≤ 0, –21 ≤ *k* ≤ 19, –24 ≤ *l* ≤ 24). Es wurden 9961 Reflexe gemessen, davon 9276 unabhängige, von denen 9253 zur Strukturlösung [12b] mit Direkten Methoden und zur Strukturverfeinerung [12c] verwendet wurden. Nach der Kleinste-Fehlerquadrat-Methode an *F*<sup>2</sup> wurde die Struktur anhand von 963 unabhängigen Parametern bis zu einem *R<sub>i</sub>*-Wert [*I* > 2σ(*I*)] von 0.0783 verfeinert. Restelektronendichte +0.90 und –2.53 e Å<sup>-3</sup>. Die graphische Darstellung der Struktur erfolgte mit dem Programm SCHAKAL-92 [12d]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57 785 angefordert werden. Die Bindungslängen des zweiten Moleküls in der Elementarzelle von **8** unterscheiden sich nur wenig von den diskutierten: Sn2-C39 2.14(2), Sn2-C41 2.27(2), P2-C39 1.76(2), C39-C40 1.39(2) (entsprechen Sn1-C1, Sn1-C3, P1-C1 und C1-C2 in Abb. 1). Zusätzlich wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **8** mit einem anderen Kristall bei Raumtemperatur durchgeführt. Die ermittelten Abstände und Winkel stimmen mit den hier beschriebenen überein; b) PC-Version des Programms SHELX-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sec. A* **1990**, *46*, 467; c) Programm SHELXL-93: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**; d) SCHAKAL 92 – A Computer Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models: E. Keller, Universität Freiburg, **1992**.

- [12] Beispielsweise:  $R_2^2Sn(CH_2Ph)Mes$ : Sn-C 2.23 und 2.25 Å;  $R_2^2Sn(SPh)_2$ : Sn-C 2.23 und 2.22 Å;  $R_2^2Sn(OOCCF_3)_2$ : Sn-C 2.18 Å (H. Grützmacher, H. Pritzkow, unveröffentlicht).
- [13] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1980**, *101*, 768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 740.
- [14] H. Schmidbaur, J. Jeong, A. Schier, W. Graf, D. L. Wilkinson, G. Müller, G. Krüger, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 341, zit. Lit.
- [15] U. Linger, H. Burzlaff, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1715, zit. Lit.
- [16] 10: Schmp. 148–150 °C. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 200.132 MHz):  $\delta$  = 3.91 [d,  $^2J(^1P, ^1H)$  = 22 Hz, 1 H, PCH]; 7.45–7.57 [m, 9 H, arom. CH,  $PPh_3$ ]; 7.69–7.79 [m, 6 H, arom. CH,  $PPh_3$ ]; 8.08 [s, 2 H, arom. CH,  $R^2-CO$ ]. –  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ , 188.313 MHz):  $\delta$  = –58.1 [s, 6 F,  $o-CF_3$ ]; –63.4 [s, 3 F,  $p-CF_3$ ]. –  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ , 81.015 MHz):  $\delta$  = 13.9. –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 50.323 MHz):  $\delta$  = 57.8 [d,  $^1J(^{31}P, ^1C)$  = 106.6 Hz,  $C_{yld}$ ]. – IR (Nujol):  $\nu(C=O)$  = 1555  $cm^{-1}$ . – EI-MS (70 kV): 584 ( $M^+$ , 85%), 583 ( $(M-1)^+$ , 100%).
- [17] a) G. Ossig, A. Meller, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 497; b) G. Ossig, A. Meller, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2247.

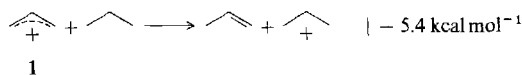
## Erzeugung des Allyl-Kations in supersaurer Tieftemperatur-Matrix \*\*

Peter Buzek, Paul von R. Schleyer\*, Hrvoj Vančik, Zlatko Mihalic und Jürgen Gauss

Viele substituierte Allyl-Kationen konnten als stabile Spezies in supersauren Medien untersucht werden<sup>[1]</sup>, das Stamm-Kation  $C_3H_5^+$  **1** jedoch noch nicht. In den Anfangstagen der Chemie in Supersäuren wurden experimentell bestimmte  $^1H$ -NMR-Verschiebungen von **1** diskutiert<sup>[2]</sup>, doch konnten diese nie reproduziert werden. Zahlreiche weitere Versuche, ein  $^1H$ - oder  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von **1** aufzunehmen, schlugen fehl<sup>[3]</sup>. Offenbar polymerisierten in diesen Fällen die Vorläufer des Allyl-Kations.

Die direkte Beobachtung von **1** in kondensierter Phase ist eine Herausforderung, da das Allyl-Kation **1** um 5.4  $kcal\ mol^{-1}$ <sup>[4]</sup> weniger stabil ist als das 2-Propyl-Kation,  $2-C_3H_7^+$ , das kleinste in Supersäuren beständige Carbokation (Schema 1)<sup>[4]</sup>.

Nach ersten Hinweisen auf die Bildung von Allyl-Kation-Zwischenstufen in Zeolithen<sup>[6]</sup> wurde erst kürzlich von der direkten Festkörper-CP-MAS-NMR-spektroskopischen Beobachtung



Schema 1.

[\*] Prof. P. von R. Schleyer, Dr. P. Buzek

Institut für Organische Chemie I  
der Universität Erlangen-Nürnberg  
D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/859132

Dr. H. Vančik, Dr. Z. Mihalic  
Laboratory of Organic Chemistry and Biochemistry  
University of Zagreb  
Strossmayerov trg. 14, QKR-41000 Zagreb (Kroatien)

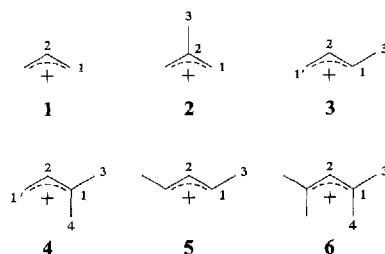
Dr. J. Gauss  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe

[\*\*] Diese Arbeit wurde in Erlangen vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Convex Computer Corporation unterstützt, in Zagreb vom Research Council of Croatia (Projekt: 1-07-226) und in Karlsruhe vom Fonds der Chemischen Industrie. Wir danken Prof. H.-U. Siehl, Martin Fuss und Bernhard Müller für ihre Versuche, das Allyl-Kation NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Bernd Reindl führte die Geometrieoptimierungen einiger der Allyl-Kationen in Tabelle 1 aus. J. G. dankt Prof. Ahlrichs für seine Unterstützung.

(CP-MAS = Cross Polarization Magic Angle Spinning) von **1**, adsorbiert an H-ZSM-5-Zeolith, von Biaglow, Gorte und White (BGW) berichtet<sup>[7]</sup>. Sie verwendeten als Vorläufer für **1** in 1-Position  $^{13}C$ -angereicherten Allylalkohl und eine niedrige Oberflächenbelegung, um Polymerisation zu verhindern. Nach Erwärmen erhielten sie u.a. ein Signal bei  $\delta$  = 218; dieses wurde C1 und C3 von **1** zugeordnet, daneben wurden auch andere Möglichkeiten diskutiert. Diese chemische Verschiebung stimmt jedoch nicht mit dem Wert von  $\delta$  = 245.7 überein, der von Schindler anhand von Berechnungen auf Basis-III-Niveau vorhergesagt wurde<sup>[8]</sup>. Hinzu kommt, daß  $\delta$  = 218 auch nach einer groben Abschätzung ( $\delta$  = 236), die auf einer Extrapolation der experimentellen  $^{13}C$ -NMR-Daten für die Methylenkohlenstoffatome im 1,1-Dimethyl- ( $\delta$  = 274.3) und im 1-Methylallyl-Kation ( $\delta$  = 255.1) basiert, zu niedrig ist<sup>[1]</sup>.

Die vorliegende Arbeit verfolgt mehrere Ziele. Zuerst wollen wir die BGW-Daten im Licht neuer theoretischer Ergebnisse, die durch die kürzlich entwickelte GIAO-MP2-Methode<sup>[9]</sup> zur Berechnung chemischer Verschiebungen auf korreliertem Niveau möglich geworden ist, untersuchen. Diese Berechnungen, die erheblich genauer sind als ältere, auf der SCF-Methode basierende Untersuchungen (IGLO<sup>[8]</sup> oder GIAO-SCF<sup>[10]</sup>), geben berechtigten Anlaß, den BGW-Vorschlag, daß es sich bei der Zeolith-Spezies um das freie Allyl-Kation handelt, in Zweifel zu ziehen. Anschließend werden wir von unserer eigenen direkten IR-spektroskopischen Beobachtung des Allyl-Kations **1** in supersaurer Tieftemperatur-Matrix berichten.

Schindlers IGLO- $^{13}C$ -NMR-Verschiebungen für Alkyl-substituierte Allyl-Kationen<sup>[8]</sup> weichen signifikant von den verfügbaren experimentellen Werten ab. (Die IGLO-Daten in Tabelle 1 wurden durch die Verwendung von MP2/6-31G\*-Geometrien verbessert, doch unterscheiden sich diese kaum von Schindlers Daten). Ähnliche Abweichungen der  $^{13}C$ -NMR-chemischen Verschiebungen, die bei der Berechnung von ungesättigten organischen Verbindungen auf SCF-Niveau (IGLO oder GIAO) auftreten, können mit GIAO-MP2 korrigiert werden. Mit dieser Methode ist es zum ersten Mal möglich, bei der Berechnung magnetischer Eigenschaften die Elektronenkorrelation mit zu berücksichtigen. Kürzlich wendeten wir diese Methode beim Benzenium- und Phenonium-Ion an und zeigten damit, daß die Berechnung der NMR-Parameter ungesättigter Carbokationen entscheidend verbessert werden kann<sup>[11]</sup>. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für den Satz der vier Methyl-substituierten Allyl-Kationen (Schema 2, Tabelle 1) ist auf ähnliche Weise verbessert. Die  $^{13}C$ -NMR-chemischen Verschiebungen auf IGLO-SCF- und GIAO-SCF-Niveaus weichen im Mittel um  $\Delta\delta$  = 9.2 voneinander ab, der größte Fehler beträgt immerhin  $\Delta\delta$  = 24. GIAO-MP2 liefert weitaus bessere Werte. Mit dem tzp/dz-Basissatz (tzp = triple zeta plus polarization, dz = double zeta) ist die mittlere Abweichung auf nur  $\Delta\delta$  = 2.7 und der größte Fehler auf  $\Delta\delta$  = 6 gesunken.



Schema 2. Strukturen der Allyl-Kationen aus Tabelle 1 mit Numerierung der C-Atome.