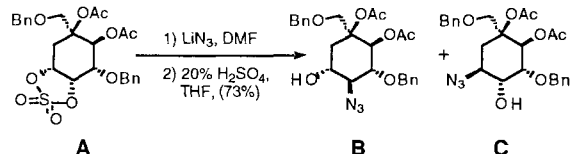


br s, OH), 2.74 (1H, dd, $J = 4.8$, 13.8, 7-H), 3.71, 3.92 (2H, ABq, $J = 9.0$), 3.73 (1H, dd, $J = 2.9$, 10.0, 3-H), 3.74 (1H, m, 1-H verdeckt), 4.20 (1H, m, 2-H), 4.37, 4.45 (2H, ABq, $J = 11.7$, OCH₂Ph), 4.60, 4.66 (2H, ABq, $J = 12.1$, OCH₂Ph), 5.46 (1H, d, $J = 10.0$, 4-H), 7.20–7.40 (10H, m, Ph); für **10**: $\delta = 2.00$ (3H, s, Ac), 2.03 (3H, s, Ac), 2.37 (1H, m, 7'-H), 2.39 (1H, m, 7-H), 2.57 (1H, br s, OH), 3.6–3.7 (1H, m, 1-H), 3.71, 3.99 (2H, ABq, $J = 9.8$, 6-H), 3.8–3.9 (2H, m, 2-H, 3-H), 4.36, 4.50 (2H, ABq, $J = 11.9$, OCH₂Ph), 4.58, 4.69 (2H, ABq, $J = 11.5$, OCH₂Ph), 5.67 (1H, d, $J = 6.7$, 4-H), 7.2–7.4 (10H, m, Ph); für **11**: $\delta = 1.91$ (3H, s, Ac), 1.95 (1H, dd, $J = 3.7$, 15.9, 7'-H), 2.04 (3H, s, Ac), 2.09 (3H, s, Ac), 3.02 (1H, dd, $J = 3.3$, 15.9, 7-H), 3.44, 3.98 (2H, ABq, $J = 8.8$, 6-H), 4.13 (1H, t, $J = 9.8$, 3-H), 4.1–4.2 (1H, m, 1-H), 4.35, 4.44 (2-H, ABq, $J = 11.6$, OCH₂Ph), 4.66, 4.73 (2H, ABq, $J = 11.7$, OCH₂Ph), 5.03 (1H, dd, $J = 4.1$, 9.8, 2-H), 5.29 (1H, d, $J = 9.8$, 4-H), 7.1–7.4 (10H, m, Ph); für **13**: $\delta = 1.73$ (1H, dd, $J = 2.8$, 16.0, 7-H), 1.96 (3H, s, Ac), 2.03 (3H, s, Ac), 2.54 (1H, br s, OH), 2.75 (1H, br s, OH), 3.13 (1H, dd, $J = 5.4$, 16.0, 7'-H), 3.48, 3.97 (2H, ABq, $J = 8.8$, 6-H), 3.62 (1H, dd, $J = 3.2$, 9.2, 2-H), 4.04 (1H, dd, $J = 9.2$, 9.9, 3-H), 4.1–4.2 (1H, m, 1-H), 4.36, 4.47 (2H, ABq, $J = 11.7$, OCH₂Ph), 4.67, 4.77 (2H, ABq, $J = 11.5$, OCH₂Ph), 5.27 (1H, d, $J = 9.9$, 4-H), 7.2–7.45 (10H, m, Ph); für **14**: $\delta = 1.91$ (3H, s, Ac), 2.07 (3H, s, Ac), 2.15 (1H, dd, $J = 3.8$, 17.4, 7-H), 3.43, 4.05 (2H, ABq, $J = 8.7$, 6-H), 3.52 (1H, dd, $J = 1.7$, 17.4, 7'-H), 4.33, 4.47 (2H, ABq, $J = 11.8$, OCH₂Ph), 4.50 (1H, dd, $J = 7.8$, 10.6, 3-H), 4.64, 4.84 (2H, ABq, $J = 11.5$, OCH₂Ph), 4.96 (1H, dd, $J = 5.4$, 7.9, 2-H), 5.17–5.25 (1H, m, 1-H), 5.25 (1H, d, $J = 10.6$, 4-H), 7.2–7.4 (10H, m, Ph); für **15**: $\delta = 1.62$ (1H, dd, $J = 12.3$, 14.7, 7-H), 1.92 (3H, s, Ac), 2.12 (3H, s, Ac), 2.62 (1H, br d, $J = 2.4$, OH), 2.90 (1H, dd, $J = 4.4$, 14.6, 7'-H), 3.46 (1H, ddd, $J = 4.4$, 9.0, 12.3, 1-H), 3.59 (1H, dt, $J = 2.4$, 9.0, 2-H), 3.62, 3.94 (2H, ABq, $J = 9.0$, 6-H), 3.73 (1H, dd, $J = 9.0$, 9.9, 3-H), 4.36, 4.44 (1H, ABq, $J = 11.6$, OCH₂Ph), 4.68, 4.75 (1H, d, $J = 11.5$, OCH₂Ph), 5.21 (1H, d, $J = 9.9$, 4-H), 7.1–7.4 (10H, m, Ph); für **16**: $\delta = 1.93$ (3H, s, Ac), 2.05 (3H, s, Ac), 2.18 (3H, s, Ac), 2.18 (1H, dd, $J = 13.0$, 14.1 Hz, 7-Hax), 2.84 (1H, ddd, $J = 1.5$, 4.3, 14.1 Hz, 7-Heq), 3.44 (1H, ddd, $J = 3.0$, 4.3, 13.0 Hz, 1-H), 3.73 (1H, dd, $J = 3.0$, 10.2 Hz, 3-H), 3.70, 3.98 (2H, ABq, $J = 9.1$ Hz, 6-H), 4.40, 4.47 (2H, ABq, $J = 11.7$ Hz, OCH₂Ph), 4.42, 4.71 (2H, ABq, $J = 11.8$ Hz, OCH₂Ph), 5.40 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, 4-H), 5.75 (1H, m, 2-H), 7.33 (10H, m, Ph).

[17] Die Ringöffnung des cyclischen Sulfats **A**, erhalten aus dem Diol **8** mit LiN₃, ergab hauptsächlich das unerwünschte C-2-Azid **B** (B:C=10:1).



[18] Ausgewählte ¹³C-NMR-Daten (62.5 MHz, D₂O, Dioxan lieferte das Referenzsignal bei $\delta = 67.4$): für **1**: $\delta = 33.34$, 51.57, 66.74, 72.42, 74.30, 74.93, 77.06; für **2**: $\delta = 34.96$, 50.76, 66.58, 73.99, 74.75, 75.12, 75.77; für **3**: $\delta = 31.05$, 50.90, 66.22, 70.11, 71.42, 71.86, 76.22; für **4**: $\delta = 31.63$, 48.38, 66.40, 67.40 (überlappt von Dioxansignal), 70.48, 71.62, 74.20.

[19] E. J. Corey, R. A. E. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2677.

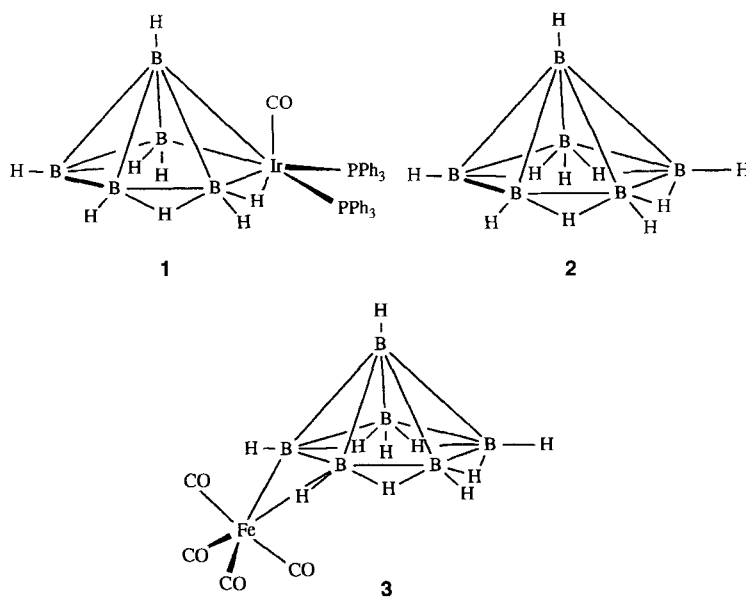
[20] T. K. M. Shing, V. W.-F. Tai, E. K. W. Tam, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2312.

[21] B. M. Kim, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 655; Y. Gao, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7538.

closo-[B₅H₄(PPh₃)₃]{Fe(CO)₃}[Ir(CO)₂(PPh₃)₂]: das erste strukturell charakterisierte *closo*-Heterodimetallaheptaboran**

Jonathan Bould, Nigam P. Rath und Lawrence Barton*

nido-Metallahexaborane, bei denen eine BH-Gruppe von *nido*-B₆H₁₀ durch ein Metallkomplexfragment ersetzt ist, sind zweckmäßige Edukte für Umsetzungen von Hexaboranen, da sie leichter zu handhaben sind als B₆H₁₀ selbst^[1]. Zwei Metallahexaborane lassen sich leicht in hoher Ausbeute herstellen: *nido*-[B₅H₆{Os(CO)(PPh₃)₂}]^[2] und *nido*-[B₅H₆{Ir(CO)(PPh₃)₂}]^[2,3]. Während Umsetzungen mit Osmahexaboran bekannt sind^[4], ist außer neueren Berechnungen^[5] und unseren ersten Untersuchungen zur Synthese von [B₅H₆{Ir(CO)(PPh₃)₂}-(μ -H){PtCl(PMe₂Ph)}]^[6] nichts über die Reaktivität des Iridahexaborans veröffentlicht worden; dieser Cluster wurde 1979 erstmals synthetisiert^[3]. Im Gegensatz dazu sind zum Beispiel Metalladecaborane eingehend untersucht worden; sie zeigen große Ähnlichkeiten mit den Stamm-Decarboranen^[7].



Der B₆H₁₀-Cluster **2** enthält eine basale B-B-Bindung mit stark basischem Charakter^[8]. Diese Eigenschaft wurde zur Synthese mehrerer Verbindungen mit Eisen^[9a–d], Iridium^[9b], Rhodium^[9b] und Platin^[9e] genutzt; bei der Bildung der entsprechenden Cluster gibt diese Bindung zwei Elektronen an das Metall ab. Im Falle von Eisen führt die Reaktion von B₆H₁₀ mit [Fe₂(CO)₉] zu [B₆H₁₀{ μ -Fe(CO)₄}]**3**. Es war daher von Interesse, ob das Iridahexaboran-Analogon **1**, das einer Röntgenstrukturanalyse zufolge eine ähnliche basale B-B-Bindung aufweist (B-B-Abstand 1.65 Å vs. 1.63 Å in B₆H₁₀)^[3,10], eine analoge Reaktion eingehen würde.

[*] Prof. L. Barton, Dr. J. Bould, Dr. N. P. Rath
Department of Chemistry
University of Missouri-St. Louis
St. Louis, MO 63121 (USA)
Telefax: Int. + 314/516-5342
E-mail: c4626@slvaxa.umsl.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, dem Missouri Research Board und der University of Missouri/St. Louis sowie durch eine Chemikalienspende (IrCl₃ · 3 H₂O) von der Johnson Matthey Company gefördert.

1 wurde mit $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ im Molverhältnis 1:1 in CH_2Cl_2 24 h gerührt. Dabei entstand ein Gemisch, das bei der anschließenden Dünnschichtchromatographie die Titelverbindung **5** in einer Ausbeute von ca. 1% lieferte. NMR-^[11] und IR-spektroskopische Untersuchungen^[12] deuteten auf einen *closo*-Iridapentaboran-Cluster mit eingebautem Eisenatom hin, was durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde^[13]. Im Kristall liegt ein *closo*-Dimetallaheptaboran mit einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit in axialer Position und einer $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ -Einheit in äquatorialer Position vor (Abb. 1). **5** ist sowohl das erste strukturell charakterisierte pentagonal-bipyramidale Metallaheptaboran (zwei weitere, $[\text{B}_6\text{H}_6\text{Cp}^*\text{Ni}]^{2-}$ ^[14] und $[\text{B}_5\text{H}_7(\text{Cp}^*\text{Co})_2]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$)^[15], wurden anhand NMR-spektroskopischer Befunde postuliert) als auch das erste Irida-ferraboran. Die gleichzeitige Anwesenheit von Metallen aus der ersten und dritten Reihe der Übergangselemente in einem Metallaboran ist ebenfalls selten.

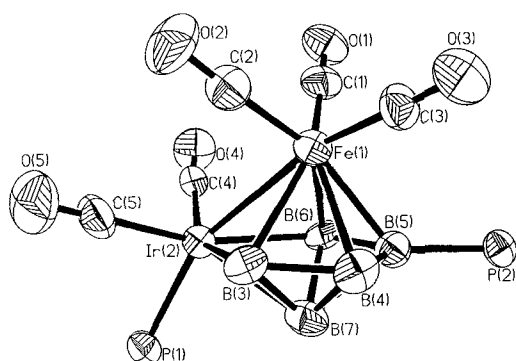
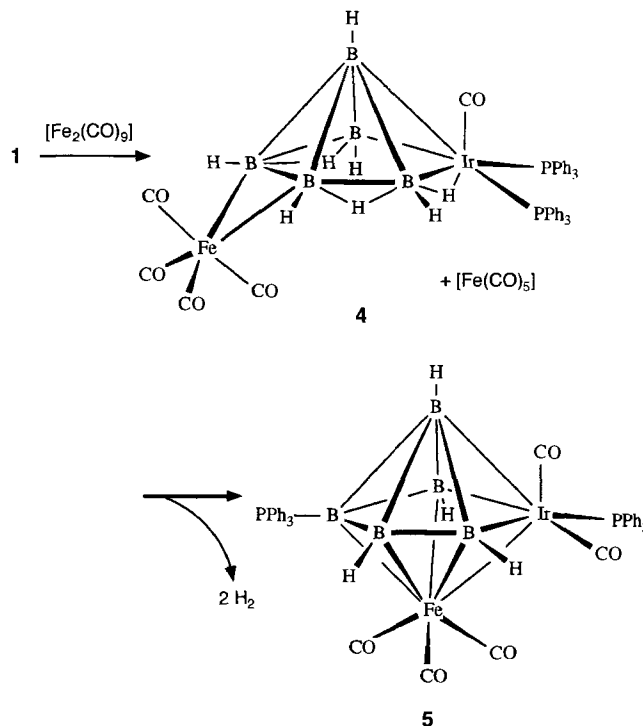


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Phenylringe wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wie die $^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ -NMR-Spektroskopie zeigt, befindet sich an jedem Boratom außer B(5) ein terminales Wasserstoffatom. Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe(1)-Ir(2) 2.706(2), Fe(1)-B(3) 2.234(13), -B(4) 2.218(13), -B(5) 2.124(12), -B(6) 2.238(11), -C(1) 1.792(12), -C(2) 1.769(12), -C(3) 1.752(12); Ir(2)-B(3) 2.169(14), -B(6) 2.155(12), -B(7) 2.29(2), -P(1) 2.332(3), -C(4) 1.927(12), -C(5) 1.919(12), B-B von 1.57(2) bis 1.85(2), C-Fe(1)-C von 95.5(5) bis 99.8(5), C(1/2)-Fe(1)-Ir(2) 95.3(3)/88.1(4), C(5)-Ir(2)-C(4) 104.5(5), P(1)-Ir(2)-C(4/5) 92.2(3)/92.4(4).

Der Fe-Ir-Abstand in **5** ist mit 2.706(2) Å etwas länger als die Summe der kovalenten Radien und liegt in der Mitte des Bereichs von Ir-Fe-Abständen in Eisen-Iridium-Metallclustern und verbrückten zweikernigen Komplexen, die in diesen Verbindungen als Hinweis auf eine bindende Wechselwirkung angesehen wurden^[16]. Die Fe-B-Abstände von 2.12–2.23 Å, die ähnlich lang wie die Ir-B_{äq.}-Abstände von 2.16 und 2.17 Å oder länger als diese sind, spiegeln vielleicht die η^5 -Koordination des Eisenatoms gegenüber der η^4 -Koordination des Iridiumzentrums wider. Entsprechend ist auch der Ir-B_{axial}-Abstand von 2.29 Å um etwa 0.1 Å länger als die Ir-B_{äq.}-Abstände, und die B_{axial}-B_{äq.}-Abstände (1.77–1.82 Å) sind länger als die Abstände im äquatorialen Gürtel (1.57–1.69 Å). Im $[\text{B}_5\text{H}_4(\text{PPh}_3)]\text{-}[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ -Teil des Moleküls ist die Gesamtstruktur eines *nido*- $[\text{B}_5\text{H}_8\{\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\}]$ -Clusters großteils bewahrt, wobei die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit die offene Fläche der IrB₅-Cluster-Einheit effektiv überkappt.

Verbindung **5** ist nach den Skelett-Elektronenpaar-Zählregeln^[17] ein 16-Elektronen-*closo*-Polyeder mit sieben Ecken, wobei die $[\text{Fe}(\text{CO})_3]^{2+}$ -Spitze eine formale *nido*- $[\text{B}_5\text{H}_4(\text{PPh}_3)]\text{-}[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^{2-}$ -Einheit überkappt. Zwar ist die Analogie zwischen BH und $\text{Fe}(\text{CO})_3$ gut dokumentiert^[18], doch gibt es unseres Wissens nur ein weiteres Metallaboran, bei dem eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit in einem *closo*-Boran η^5 -gebunden ist, das vor

kurzem beschriebene *closo*- $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}]$ ^[19]. Obwohl die Ausbeute gering ist und die Reaktion notwendigerweise komplex sein muß, wird die Bildung des Produkts möglicherweise durch Addition einer $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit an das Iridaboran eingeleitet; bei einer anschließenden Umordnung der Liganden wandert dann eine Carbonylgruppe zum Iridiumzentrum (Schema 1), und die PPh_3 -Einheit wandert zum Borankäfig, wobei Wasserstoff abgegeben wird (Schema 1). Das Produkt **5** ist das erste strukturell charakterisierte Metallaheptaboran sowie eines von sehr wenigen Heterodimetallaboranen auf der Basis einer mittelgroßen Boranstruktur.



Schema 1.

Experimentelles

Eine Lösung von $[\text{B}_5\text{H}_8\{\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\}]$ (200 mg, 0.25 mmol) und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ (90 mg, 0.25 mmol) in CH_2Cl_2 wurde 24 h unter Stickstoff gerührt. Wie ^1H -NMR-Spektren der Lösung zeigten, wurde das Metallaboran-Edukt unter Bildung neuer boranhaltiger Produkte vollständig verbraucht, und die Titelverbindung war im Reaktionsgemisch enthalten. Die Lösung wurde konzentriert und durch Dünnschichtchromatographie auf Silicagel mit CH_2Cl_2 als Eluent gereinigt. Mehrere Banden wurden beobachtet, aber nur eine war für die Isolierung mit dieser Technik hinreichend stabil und wurde als die Titelverbindung **5** charakterisiert (1.8 mg, 0.8% Ausbeute, Elementaranalyse für $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{B}_5\text{FeIrO}_5\text{P}_2$: gef. (ber.): C 50.35% (50.73), H 3.36 (3.53)). Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall wurde durch Diffusion von Pentan in eine Lösung der Verbindung in CH_2Cl_2 erhalten.

Eingegangen am 27. Dezember 1994,
veränderte Fassung am 25. März 1995 [Z 7585]

Stichworte: Borverbindungen · Eisenverbindungen · Iridiumverbindungen · Metallaborane

- [1] J. D. Kennedy, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, 32, 519.
- [2] J. Bould, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 11, 249.
- [3] N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, W. S. McDonald, D. Reed, J. Staves, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 117.
- [4] a) J. Bould, J. E. Crook, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 951; b) J. D. Kennedy, *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, 34, 211;

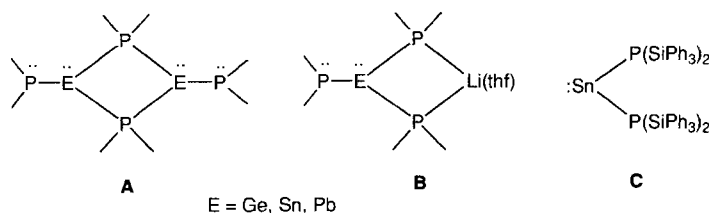
- c) J. D. Kennedy, *Main Group Met. Chem.* **1989**, *12*, 149; d) J. Bould, J. E. Crook, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 185.
- [5] a) A. M. Mebel, D. G. Musaev, N. Koga, K. Morokuma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3239; b) A. M. Mebel, K. Morokuma, D. G. Musaev, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3932.
- [6] J. Bould, L. Barton, *Abstr., Fourth Boron-USA Workshop*, Syracuse, NY, Juli **1994**, 45.
- [7] a) K. B. Gilbert, S. K. Boocock, S. G. Shore, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Part 6 (Hrsg.: G. Wilkinson, E. W. Abel, F. G. A. Stone), Pergamon, Oxford, **1982**, Kap. 41, S. 879–945; b) L. Barton, D. K. Srivastava, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, II, (Hrsg.: G. Wilkinson, E. W. Abel, F. G. A. Stone), Pergamon, Oxford, **1995**, im Druck; c) J. D. Kennedy, *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, *36*, 211.
- [8] a) J. J. Solomon, R. F. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1443; b) H. D. Johnson, V. T. Brice, G. L. Brubaker, S. G. Shore, *ibid.* **1972**, *94*, 6711.
- [9] a) A. Davison, D. D. Traficante, S. S. Wreford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1155; b) A. Davison, D. D. Traficante, S. S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2802; c) L. Barton, D. K. Srivastava, *Organometallics* **1991**, *10*, 2982; d) D. K. Srivastava, N. P. Rath, L. Barton, J. D. Ragaini, O. Hollander, R. Godfroid, S. G. Shore, *ibid.* **1993**, *12*, 2017; e) J. P. Brennan, R. Schaeffer, A. Davison, S. S. Wreford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 354.
- [10] L. Barton, T. Onak, S. G. Shore, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Boron Compounds 20 (New supplement Series Vol. 54)*, Springer, Berlin, **1979**, S. 52–79.
- [11] ^{11}B - (160.5 MHz), ^1H - (500.1 MHz) und ^{31}P -NMR-Daten (122 MHz) (CDCl_3 , 25°C , relative Intensitäten in Klammern): $\delta(^{11}\text{B}) = +46.7(1)$, $+46.3(1)$, ca. $+12(1)$, $+10.7(1)$, $-3.1(1)$; $\delta(^1\text{H}) = +7.0\text{--}7.5$ (Phenyl), $+5.12(2)$, $+3.16(1)$, $+3.09(1)$ (Resonanzsignale waren zu breit, um Protonen-kopplung zu beobachten; $\delta(^{31}\text{P}) = +20.7$ (1, s), ca. $+20$ (1, vbr).
- [12] IR-Daten (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2500$ (vBH) (vbr), 2043 (vCO) (sh), 2001 (s), 1953 (m).
- [13] Kristallographische Daten für $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{FeIrO}_3\text{P}_2$ **5**: Kristallabmessungen $0.20 \times 0.50 \times 0.30$ mm, ($298(2)$ K): $a = 10.675(5)$, $b = 10.736(3)$, $c = 19.221(7)$ Å, $\alpha = 88.90(2)$, $\beta = 78.26(4)$, $\gamma = 71.69(3)^\circ$, $V = 2045.2(13)$ Å 3 , $Z = 2$, Kristallsystem triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.576$ g cm $^{-3}$, $\mu = 3.762$ mm $^{-1}$, $T_{\text{max}} = 0.7604$, $T_{\text{min}} = 0.3470$. Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELXTL 5.0 (Siemens Analytical X-ray Division Madison, WI, **1994**). Von 11458 gemessenen Reflexen ($3.0^\circ < 2\theta < 55.0^\circ$) wurden bei der Verfeinerung 9424 unabhängige Reflexe verwendet. Verfeinerung durch Minimierung von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$ mit voller Matrix. $R(F) = 0.0733$ für $F > 2\sigma_F$, $wR(F^2) = 0.1525$, $s = 1.042$, Zahl der Parameter = 491. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [14] D. M. Vinitskii, V. L. Lagun, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, K. N. Marushkin, I. Janousek, K. Base, B. Stibr, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1984**, *29*, 984.
- [15] T. L. Venable, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 887.
- [16] J. T. Mague, *Organometallics* **1990**, *10*, 513, zit. Lit. Bekannte Ir-Fe-Abstände in Clustern und zweikernigen Komplexen aus zwölf veröffentlichten Untersuchungen liegen im Bereich von 2.960 Å in $[\text{FeIr}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_2]$ (D. A. Roberts, G. R. Steinmetz, M. J. Breen, P. M. Shulman, E. D. Morrison, M. R. Dutler, C. W. DeBrosse, R. R. Whittle, G. L. Geoffroy, *Organometallics* **1983**, *2*, 846) bis 2.55 Å in $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C}(\text{Me})=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Me}))\{\mu\text{-SFe}(\text{CO})_4\}\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (J. Chen, L. M. Daniels, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2544).
- [17] a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1; b) R. E. Williams, *ibid.* **1976**, *18*, 67; c) R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446; d) D. M. P. Mingos, *ibid.* **1984**, *17*, 311.
- [18] a) T. P. Fehlner in *Boron Chemistry 4, Plenary Lectures at the 4th International Meeting on Boron Chemistry Salt Lake City, 1979* (Hrsg.: R. W. Parry, G. J. Kodama), Pergamon, Oxford, **1980**, S. 95–107; b) C. E. Housecroft, T. P. Fehlner, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 57.
- [19] S. S. Lee, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Organometallics* **1991**, *10*, 670.

Diphosphanyl- und Diarsanyl-substituierte Carben-Homologe: German-, Stannan-, und Plumbandiyle mit bemerkenswerten elektronischen Strukturen**

Matthias Drieß*, Rudolf Janoschek*, Hans Pritzkow, Stefan Rell und Uwe Winkler

Professor Egon Uhlig zum 65. Geburtstag gewidmet

Verbindungen mit Mehrfachbindungen (π -Elektronensystemen)^[1] und subvalente Verbindungen (Carben-Analoga)^[2] der schweren Hauptgruppenelemente (Periode > 3) unterscheiden sich in ihren elektronischen Strukturen grundlegend von denen der Elemente der zweiten Periode^[3]. Dies ist beispielsweise durch die Carben-Homologen eindrucksvoll belegt, die im Unterschied zu Methandiyl einen Singulett-Grundzustand (S_0) aufweisen. Die Synthese von thermisch stabilen Verbindungen des Typs $:\text{EX}_2$ mit η^1 -gebundenen Liganden X (Germandiyl^[4], Stannandiyl^[5] und Plumbandiyl^[6]) ermöglichte umfangreiche präparative und theoretische Untersuchungen^[7], bei denen der Einfluß der elektronischen Struktur (Singulett/Triplett (S/T)-Abstand) auf die Reaktivität (Dimerisierungs- und Cycloadditionsverhalten) im Vordergrund standen. Diese Untersuchungen ergaben, daß die Carben-Homologe bevorzugt als Monomere ohne Oligomerisierungstendenz vorliegen, wenn sie einen relativ großen S/T-Abstand aufweisen und die Liganden X besonders raumerfüllend sind und/oder über Donorzentren verfügen. Als Liganden X wurden bisher Alkyl-, Aryl-, OR-, SR- und NR $_2$ -Gruppen verwendet, und die Strukturen von einigen dieser farbigen, diamagnetischen Carben-Homologen wurden aufgeklärt^[8]. Ein Phosphanyl-substituiertes monomeres Carben-Analogon war bislang nicht bekannt. Selbst mit den sperrigen $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ -^[9] und PtBu_2 -Gruppen^[10] werden phosphorverbrückte Dimere **A** oder at-Komplexe **B** gebildet. Das Stannandiyl **C**, über das kürzlich berichtet wurde, konnte lediglich ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch sowie kryoskopisch charakterisiert werden^[11].



Hier berichten wir über die Synthesen, Kristallstrukturen und elektronischen Strukturen einer vollständigen Reihe von thermisch stabilen, homoleptischen Phosphanyl-substituierten Carben-Analoga des Germaniums, Zinns und Bleis, **2–4**. Außerdem beschreiben wir das erste Diarsanyl-substituierte Stannandiyl **5**, dessen Struktur ebenfalls durch eine Kristall-

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Drieß, Dr. H. Pritzkow, S. Rell, Dr. U. Winkler
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-4197
Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)
Telefax: Int. + 316/38-2130

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken der Messer Griesheim GmbH für Chemikalienspenden.