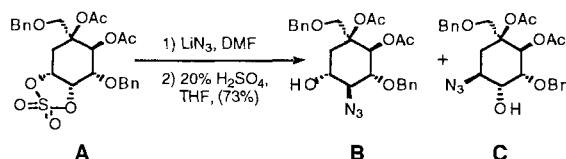


br s, OH), 2.74 (1H, dd,  $J = 4.8, 13.8, 7\text{-H}$ ), 3.71, 3.92 (2H, ABq,  $J = 9.0$ ), 3.73 (1H, dd,  $J = 2.9, 10.0, 3\text{-H}$ ), 3.74 (1H, m, 1-H verdeckt), 4.20 (1H, m, 2-H), 4.37, 4.45 (2H, ABq,  $J = 11.7, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4.60, 4.66 (2H, ABq,  $J = 12.1, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.46 (1H, d,  $J = 10.0, 4\text{-H}$ ), 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,  $J = 9.8, 6\text{-H}$ ), 3.8–3.9 (2H, m, 2-H, 3-H), 4.36, 4.50 (2H, ABq,  $J = 11.9, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4.58, 4.69 (2H, ABq,  $J = 11.5, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.67 (1H, d,  $J = 6.7, 4\text{-H}$ ), 7.2–7.4 (10H, m, Ph); für **11**:  $\delta = 1.91$  (3H, s, Ac), 1.95 (1H, dd,  $J = 3.7, 15.9, 7\text{-H}$ ), 2.04 (3H, s, Ac), 2.09 (3H, s, Ac), 3.02 (1H, dd,  $J = 3.5, 15.9, 7\text{-H}$ ), 3.44, 3.98 (2H, ABq,  $J = 8.8, 6\text{-H}$ ), 4.13 (1H, t,  $J = 9.8, 3\text{-H}$ ), 4.1–4.2 (1H, m, 1-H), 4.35, 4.44 (2H, ABq,  $J = 11.6, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4.66, 4.73 (2H, ABq,  $J = 11.7, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.03 (1H, dd,  $J = 4.1, 9.8, 2\text{-H}$ ), 5.29 (1H, d,  $J = 9.8, 4\text{-H}$ ), 7.1–7.4 (10H, m, Ph); für **13**:  $\delta = 1.73$  (1H, dd,  $J = 2.8, 16.0, 7\text{-H}$ ), 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,  $J = 5.4, 16.0, 7\text{-H}$ ), 3.48, 3.97 (2H, ABq,  $J = 8.8, 6\text{-H}$ ), 3.62 (1H, dd,  $J = 3.2, 9.2, 2\text{-H}$ ), 4.04 (1H, dd,  $J = 9.2, 9.9, 3\text{-H}$ ), 4.1–4.2 (1H, m, 1-H), 4.36, 4.47 (2H, ABq,  $J = 11.7, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4.67, 4.77 (2H, ABq,  $J = 11.5, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.27 (1H, d,  $J = 9.9, 4\text{-H}$ ), 7.2–7.45 (10H, m, Ph); für **14**:  $\delta = 1.91$  (3H, s, Ac), 2.07 (3H, s, Ac), 2.15 (1H, dd,  $J = 3.8, 17.4, 7\text{-H}$ ), 3.43, 4.05 (2H, ABq,  $J = 8.7, 6\text{-H}$ ), 3.52 (1H, dd,  $J = 1.7, 17.4, 7\text{-H}$ ), 4.33, 4.47 (2H, ABq,  $J = 11.8, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4.50 (1H, dd,  $J = 7.8, 10.6, 3\text{-H}$ ), 4.64, 4.84 (2H, ABq,  $J = 11.5, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4.96 (1H, dd,  $J = 5.4, 7.9, 2\text{-H}$ ), 5.17–5.25 (1H, m, 1-H), 5.25 (1H, d,  $J = 10.6, 4\text{-H}$ ), 7.2–7.4 (10H, m, Ph); für **15**:  $\delta = 1.62$  (1H, dd,  $J = 12.3, 14.7, 7\text{-H}$ ), 1.92 (3H, s, Ac), 2.12 (3H, s, Ac), 2.62 (1H, br d,  $J = 2.4, \text{OH}$ ), 2.90 (1H, dd,  $J = 4.4, 14.6, 7\text{-H}$ ), 3.46 (1H, dd,  $J = 4.4, 9.0, 12.3, 1\text{-H}$ ), 3.59 (1H, dt,  $J = 2.4, 9.0, 2\text{-H}$ ), 3.62, 3.94 (2H, ABq,  $J = 9.0, 6\text{-H}$ ), 3.73 (1H, dd,  $J = 9.0, 9.9, 3\text{-H}$ ), 4.36, 4.44 (1H, ABq,  $J = 11.6, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4.68, 4.75 (1H, d,  $J = 11.5, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.21 (1H, d,  $J = 9.9, 4\text{-H}$ ), 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,  $J = 13.0, 14.1 \text{ Hz}, 7\text{-Hax}$ ), 2.84 (1H, ddd,  $J = 1.5, 4.3, 14.1 \text{ Hz}, 7\text{-Heg}$ ), 3.44 (1H, ddd,  $J = 3.0, 4.3, 13.0 \text{ Hz}, 1\text{-H}$ ), 3.73 (1H, dd,  $J = 3.0, 10.2 \text{ Hz}, 3\text{-H}$ ), 3.70, 3.98 (2H, ABq,  $J = 9.1 \text{ Hz}, 6\text{-H}$ ), 4.40, 4.47 (2H, ABq,  $J = 11.7 \text{ Hz}, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4.42, 4.71 (2H, ABq,  $J = 11.8 \text{ Hz}, \text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.40 (1H, d,  $J = 10.2 \text{ Hz}, 4\text{-H}$ ), 5.75 (1H, m, 2-H), 7.33 (10H, m, Ph).

[17] Die Ringöffnung des cyclischen Sulfats **A**, erhalten aus dem Diol **8** mit LiN<sub>3</sub>, ergab hauptsächlich das unerwünschte C-2-Azid **B** (**B**:**C** = 10:1).



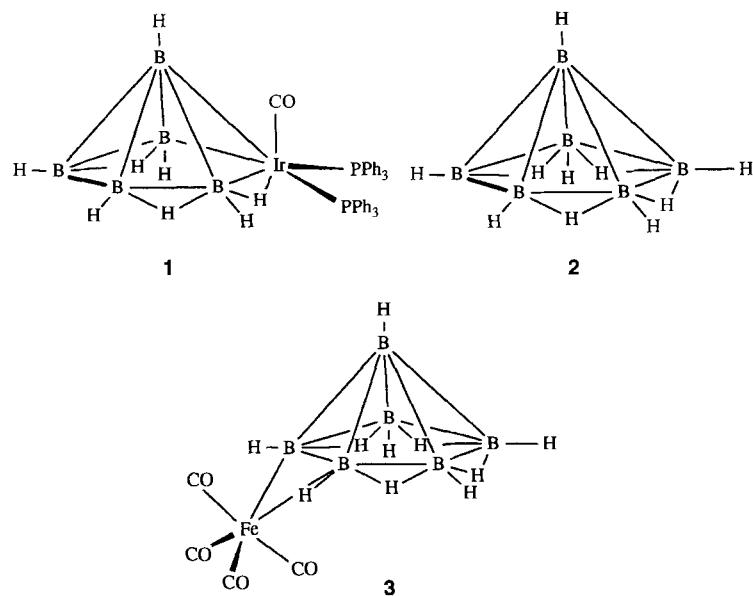
[18] Ausgewählte <sup>13</sup>C-NMR-Daten (62.5 MHz, D<sub>2</sub>O, Dioxan lieferte das Referenzsignal bei  $\delta = 67.4$ ): für **1**:  $\delta = 33.34, 51.57, 66.74, 72.42, 74.30, 74.93, 77.06$ ; für **2**:  $\delta = 34.96, 50.76, 66.58, 73.99, 74.75, 75.12, 75.77$ ; für **3**:  $\delta = 31.05, 50.90, 66.22, 70.11, 71.42, 71.86, 76.22$ ; 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-[B<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{Fe(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]: das erste strukturell charakterisierte closo-Heterodimetallaheptaboran\*\***

Jonathan Bould, Nigam P. Rath und Lawrence Barton\*

*nido*-Metallahexaborane, bei denen eine BH-Gruppe von *nido*-B<sub>6</sub>H<sub>10</sub> durch ein Metallkomplexfragment ersetzt ist, sind zweckmäßige Edukte für Umsetzungen von Hexaboranen, da sie leichter zu handhaben sind als B<sub>6</sub>H<sub>10</sub> selbst<sup>[1]</sup>. Zwei Metallahexaborane lassen sich leicht in hoher Ausbeute herstellen: *nido*-[B<sub>5</sub>H<sub>6</sub>{Os(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sup>[2]</sup> und *nido*-[B<sub>5</sub>H<sub>8</sub>{Ir(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sup>[1]</sup><sup>[2, 3]</sup>. Während Umsetzungen mit Osmahexaboran bekannt sind<sup>[4]</sup>, ist außer neueren Berechnungen<sup>[5]</sup> und unseren ersten Untersuchungen zur Synthese von [B<sub>5</sub>H<sub>6</sub>{Ir(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}-( $\mu$ -H){PtCl(PMe<sub>2</sub>Ph)}]<sup>[6]</sup> nichts über die Reaktivität des Iridahexaborans veröffentlicht worden; dieser Cluster wurde 1979 erstmals synthetisiert<sup>[3]</sup>. Im Gegensatz dazu sind zum Beispiel Metalladecaborane eingehend untersucht worden; sie zeigen große Ähnlichkeiten mit den Stamm-Decarboranen<sup>[7]</sup>.



Der B<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-Cluster **2** enthält eine basale B-B-Bindung mit stark basischem Charakter<sup>[8]</sup>. Diese Eigenschaft wurde zur Synthese mehrerer Verbindungen mit Eisen<sup>[9a–d]</sup>, Iridium<sup>[9b]</sup>, Rhodium<sup>[9b]</sup> und Platin<sup>[9e]</sup> genutzt; bei der Bildung der entsprechenden Cluster gibt diese Bindung zwei Elektronen an das Metall ab. Im Falle von Eisen führt die Reaktion von B<sub>6</sub>H<sub>10</sub> mit [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>] zu [B<sub>6</sub>H<sub>10</sub>{ $\mu$ -Fe(CO)<sub>4</sub>}]<sup>3</sup>. 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 B<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)<sup>[3, 10]</sup>, 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 Che-  
mikalienspende (IrCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O) von der Johnson Matthey Company gefördert.

1 wurde mit  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  im Molverhältnis 1:1 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  24 h gerührt. Dabei entstand ein Gemisch, das bei der anschließenden Dünnschichtchromatographie die Titelverbindung 5 in einer Ausbeute von ca. 1% lieferte. NMR-<sup>[11]</sup> und IR-spektroskopische Untersuchungen<sup>[12]</sup> deuteten auf einen *closo*-Iridpentaboran-Cluster mit eingebautem Eisenatom hin, was durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde<sup>[13]</sup>. 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-bipyramidalen Metallaheptaboran (zwei weitere,  $[\text{B}_6\text{H}_6\text{Cp}^*\text{Ni}]^{2-}$ <sup>[14]</sup> und  $[\text{B}_5\text{H}_7(\text{Cp}^*\text{Co})_2]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ )<sup>[15]</sup>, wurden anhand NMR-spektroskopischer Befunde postuliert) als auch das erste Iridaferraboran. Die gleichzeitige Anwesenheit von Metallen aus der ersten und dritten Reihe der Übergangselemente in einem Metallaboran ist ebenfalls selten.

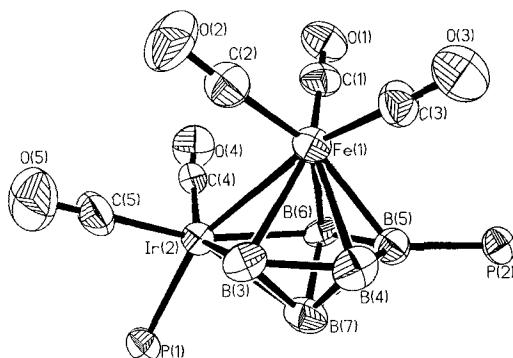
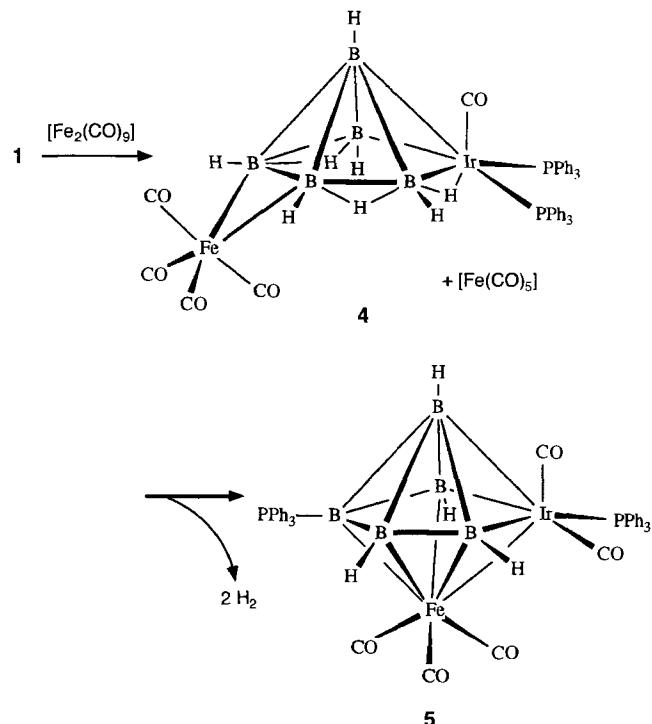


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall. Phenylringe wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wie die  $^1\text{H}$ - $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zeigt, befindet sich an jedem Boratom außer B(5) ein terminales Wasserstoffatom. Ausgewählte interatomare Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: 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)  $\text{\AA}$  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<sup>[16]</sup>. Die Fe-B-Abstände von 2.12–2.23  $\text{\AA}$ , die ähnlich lang wie die Ir-B<sub>äq.</sub>-Abstände von 2.16 und 2.17  $\text{\AA}$  oder länger als diese sind, spiegeln vielleicht die  $\eta^5$ -Koordination des Eisenzentrums gegenüber der  $\eta^4$ -Koordination des Iridiumzentrums wider. Entsprechend ist auch der Ir-B<sub>axial</sub>-Abstand von 2.29  $\text{\AA}$  um etwa 0.1  $\text{\AA}$  länger als die Ir-B<sub>äq.</sub>-Abstände, und die B<sub>axial</sub>-B<sub>äq.</sub>-Abstände (1.77–1.82  $\text{\AA}$ ) sind länger als die Abstände im äquatorialen Gürtel (1.57–1.69  $\text{\AA}$ ). Im  $[\text{B}_5\text{H}_4(\text{PPh}_3)\cdot\{\text{Ir}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\}]$ -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 IrB<sub>5</sub>-Cluster-Einheit effektiv überkappt.

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

kurzem beschriebene *closo*- $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}]$ <sup>[19]</sup>. 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  $\text{PPh}_3$ -Einheit wandert zum Borankäfig, wobei Wasserstoff abgegeben wird (Schema 1). Das Produkt 5 ist das erste strukturell charakterisierte Metallaheptaboran sowie eines von sehr wenigen Heterodimetallaborane 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde 24 h unter Stickstoff gerührt. Wie  $^{11}\text{B}$ -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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{B}_5\text{FeIrO}_3\text{P}_2$ : 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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;

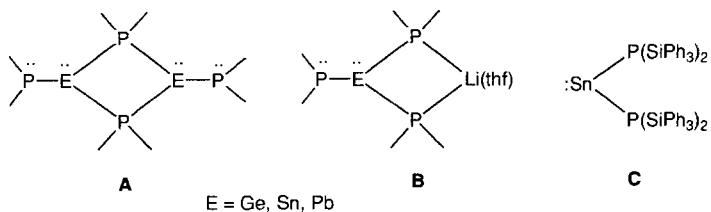
- c) J. D. Kennedy, *Main Group Met. Chem.* **1989**, *12*, 149; d) J. Bould, J. E. Crook, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 185.
- [5] a) A. M. Mebel, D. G. Musaev, N. Koga, K. Morokuma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3239; b) A. M. Mebel, K. Morokuma, 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]  $^{11}\text{B}$ - (160.5 MHz),  $^1\text{H}$ - (500.1 MHz) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten (122 MHz) ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C, relative Intensitäten in Klammern):  $\delta(^{11}\text{B}) = +46.7(1)$ ,  $+46.3(1)$ , ca.  $+12(1)$ ,  $+10.7(1)$ ,  $-3.1(1)$ ;  $\delta(^1\text{H}) = +7.0$ –7.5 (Phenyl),  $+5.12(2)$ ,  $+3.16(1)$ ,  $+3.09(1)$  (Resonanzsignale waren zu breit, um Protonenkopplung zu beobachten);  $\delta(^{31}\text{P}) = +20.7$  (1, s), ca.  $+20$  (1, vbr).
- [12] IR-Daten (KBr-Preßling):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2500$  v(BH) (vbr), 2043 v(CO) (sh), 2001 (s), 1953 (m).
- [13] Kristallographische Daten für  $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{FeIrO}_5\text{P}_2$  **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,  $\alpha = 88.90(2)$ ,  $\beta = 78.26(4)$ ,  $\gamma = 71.69(3)$ °,  $V = 2045.2(13)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ , Kristallsystem triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.576$  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 11 458 gemessenen Reflexen ( $3.0^\circ < 2\theta < 55.0^\circ$ ) wurden bei der Verfeinerung 9424 unabhängige Reflexe verwendet. Verfeinerung durch Minimierung von  $\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$  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. Sointsev, N. T. Kuznetsov, K. N. Marushkin, J. Janousek, K. Basc, 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  $[\text{FeIr}(\mu\text{-PPh}_3)(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_2]$  (D. A. Roberts, G. R. Steinmetz, M. J. Breen, P. M. Shulman, E. D. Morrison, M. R. Dutter, 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 ( $\pi$ -Elektronensystemen)<sup>[1]</sup> und subvalente Verbindungen (Carben-Analoga)<sup>[2]</sup> der schweren Hauptgruppenelemente (Periode  $>3$ ) unterscheiden sich in ihren elektronischen Strukturen grundlegend von denen der Elemente der zweiten Periode<sup>[3]</sup>. Dies ist beispielsweise durch die Carben-Homologen eindrucksvoll belegt, die im Unterschied zu Methandiylen einen Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ) aufweisen. Die Synthese von thermisch stabilen Verbindungen des Typs :EX<sub>2</sub> mit  $\eta^1$ -gebundenen Liganden X (Germanidiyle<sup>[4]</sup>, Stannandiyle<sup>[5]</sup> und Plumbandiyle<sup>[6]</sup>) ermöglichte umfangreiche präparative und theoretische Untersuchungen<sup>[7]</sup>, 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<sub>2</sub>-Gruppen verwendet, und die Strukturen von einigen dieser farbigen, diamagnetischen Carben-Homologen wurden aufgeklärt<sup>[8]</sup>. Ein Phosphanyl-substituiertes monomeres Carben-Analogon war bislang nicht bekannt. Selbst mit den sperrigen P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[9]</sup> und PtBu<sub>2</sub>-Gruppen<sup>[10]</sup> werden phosphorverbrückte Dimere **A** oder at-Komplexe **B** gebildet. Das Stannandiyl **C**, über das kürzlich berichtet wurde, konnte lediglich  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch sowie kryoskopisch charakterisiert werden<sup>[11]</sup>.



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.