

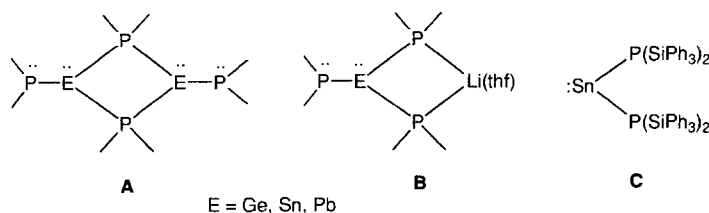
- c) J. D. Kennedy, *Main Group Met. Chem.* **1989**, *12*, 149; d) J. Bould, J. E. Crook, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 185.
- [5] a) A. M. Mebel, D. G. Musaev, N. Koga, K. Morokuma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3239; b) A. M. Mebel, K. Morokuma, 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].

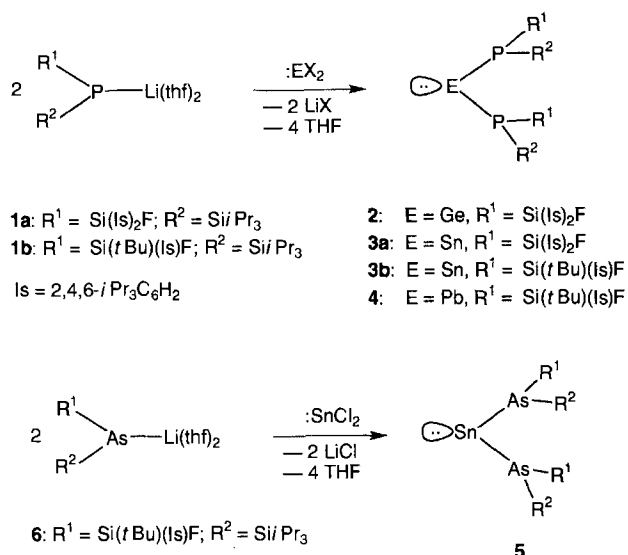


Hier berichten wir über die Synthesen, Kristallstrukturen und elektronischen Strukturen einer vollständigen Reihe von thermisch stabilen, homoleptischen Phosphanyl-substituierten Carben-Analoga des Germaniums, Zinns und Bleis, **2–4**. Außerdem beschreiben wir das erste Diarsanyl-substituierte Stannandiyl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

strukturanalyse bestimmt wurde. Diese Verbindungen wurden im Rahmen unserer Untersuchungen über am P- sowie am As-Atom metallierte (Fluorsilyl)silylphosphane bzw. -arsane synthetisiert, die als Edukte für die Herstellung von thermisch stabilen Si=P- und Si=As-Verbindungen geeignet sind^[12]. Bei der Transmetallierung der mit sperrigen Gruppen substituierten Lithium(floursilyl)silylphosphanide **1a**, **b** haben wir nun festgestellt, daß beide Verbindungen in Toluol bei -78°C mit GeI_2 , SnCl_2 und PbCl_2 reagieren, wobei die Germandiyl-, Stannandiyl- und Plumbandiyl-Verbindungen **2–4** in Form von tiefgrünen Kristallen erhalten werden. Diese Verbindungen sind anders als **1a**, **b** in Toluol bis 90°C stabil und zersetzen sich bei höherer Temperatur ausschließlich unter Abscheidung von Ge-, Sn- bzw. Pb-Metall.



Die Verbindungen wurden durch Multikern-NMR-Spektroskopie und Elementaranalysen charakterisiert. In den ^{31}P -NMR-Spektren von **2**, **3a** und **3b** wurden Singulett-Signale bei $\delta = -62.1$, -102.5 und -121.3 beobachtet. Die Signale von **3a** und **3b** weisen Sn-Satelliten auf ($^1J(^{119}\text{Sn},\text{P}) = 1682$, 1628 Hz), und ihre Lage wird von der Polarität und den Donoreigenschaften des Solvens kaum beeinflusst. Die Beiträge der Kopplungskonstanten sind deutlich größer als die von Verbindungen mit $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{-P}^{\text{III}}$ -Einfachbindungen ($700\text{--}1000$ Hz)^[13] und die der dimeren Carben-Analoga **A** und **B** ($1250\text{--}1360$ Hz)^[8,9]. Die bislang größten Beiträge für $^1J(\text{Sn},\text{P})$ -Kopplungskonstanten wurden für Phosphanylidienstannane ($\text{R}_2\text{Sn}=\text{PR}$) erhalten ($2100\text{--}2200$ Hz)^[14]. Bisher ist offen, inwieweit sich die hohen Werte für **3a**, **b** als Indizien für eine verstärkte Sn-P- π -Wechselwirkung interpretieren lassen. Wegen der geringen Löslichkeit von **3b** konnte nur **3a** ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden: Das Spektrum von **3a** zeigt ein Triplett-Signal bei vergleichsweise tiefem Feld ($\delta = 1551$, $^1J(\text{SnP}) = 1682$ Hz), was untermauert, daß in Lösung monomere Stannandiylmoleküle

ohne Donorstabilisierung vorliegen. Für OR-, SR- oder NR₂-substituierte Stannandiyle sind die ^{119}Sn -NMR-Signale zu deutlich höherem Feld verschoben ($90\text{--}900$ ppm)^[5,8].

Das Plumbandiyl **4** weist im ^{31}P -NMR-Spektrum überraschend zwei breite Singulett-Signale im Verhältnis 1:1 bei $\delta = -88.8$ und -95.6 (298 K) mit ^{207}Pb -Satelliten ($^1J(\text{P},\text{Pb}) = 1995$, 1979 Hz) auf, d. h. es liegen zwei Diastereomere vor, deren Signale bis 90°C nicht koaleszieren; allerdings hängen die chemischen Verschiebungen stark von der Temperatur ab. Die Beiträge der $^1J(\text{P},\text{Pb})$ -Kopplungskonstanten betragen dagegen für dimere Plumbandiyle vom Typ **A** $1260\text{--}1660$ Hz und für solche vom Typ **B** 1770 Hz^[10]. Die beiden Diastereomere werden auch gebildet, wenn Einkristalle von **4**, in denen nur ein Enantiomerenpaar vorliegt (siehe Kristallstrukturanalysen, Abb. 1), in Toluol gelöst werden. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Phosphor-Inversionsbarriere bei **4** höher als die beim Zinn-Analogon **3b** ist.

Ungewöhnlich sind vor allem die Farben der Carben-Analoga; **2**, **3a**, und **4** sind in Lösung (Toluol, Hexan, CH_2Cl_2 , THF) intensiv grün; **3b** ist in Lösung dagegen dunkelgelb-braun; im Festzustand allerdings ebenfalls dunkelgrün. Diese Befunde spiegeln sich erwartungsgemäß in den UV/Vis-Spektren wider (Tabelle 1).

Die Berechnung der elektronischen Übergänge wurde auf dem CIS-Niveau mit der ab-initio-Los-Alamos-Pseudopotential-Methode (LANL1DZ) durchgeführt^[15], die im Programm GAUSSIAN92 implementiert ist^[16]. Die Übergänge für die Stammverbindungen $\text{:E}[\text{P}(\text{SiH}_3)_2]_2$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) stimmen mit den experimentellen S_1 -Werten sehr gut überein (Abweichungen $0.2\text{--}0.4$ eV). Allerdings ergeben die Berechnungen auch, daß die λ_{max} -Werte (S_1) stark vom Diederwinkel abhängen: Bei einer Rotation um die E-P-Bindungen wird der Bereich von $300\text{--}800$ nm überstrichen. Die Resultate für die Übergänge in $\text{:E}[\text{P}(\text{SiH}_3)_2]_2$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ (Tabelle 1)) beziehen sich auf die experimentell bestimmten Konformationen von **2** und **3**.

Der berechnete S_1 -Übergang für $\text{:Sn}[\text{N}(\text{SiH}_3)_2]_2$ ist gegenüber dem für $\text{:Sn}[\text{P}(\text{SiH}_3)_2]_2$ um 245 nm hypsochrom verschoben. Die ungewöhnlichen Farben der Phosphanyl-substituierten Carben-Analoga **2–4** basieren offensichtlich auf einer Destabilisierung des HOMOs. Beim Vergleich mit :SnH_2 scheint aber auch der Ladungsentzug am Sn-Atom durch die Liganden eine Rolle zu spielen (Tabelle 2). In der Tat absorbieren beispiels-

Tabelle 2. Orbitalenergien [eV], Netto-Atomladung $Q(\text{Sn})$ [e] nach Mulliken und S_1 -Anregungsenergie [eV] einiger Stannandiyle.

	:SnH_2	$\text{:Sn}[\text{N}(\text{SiH}_3)_2]_2$	$\text{:Sn}[\text{P}(\text{SiH}_3)_2]_2$
LUMO	-0.39	0.27	-0.45
HOMO	-8.52	-8.93	-7.51
$Q(\text{Sn})$	0.507	1.269	0.683
S_1	2.50	4.13	2.27

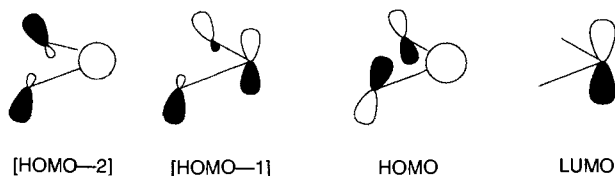
weise alle bisher bekannten Stannandiyle bei deutlich kleineren Wellenlängen und sind daher gelb oder rot (λ_{max} : $380\text{--}495$ nm)^[5].

Tabelle 1. UV/Vis-spektroskopische Daten (λ_{max} (Hexan) [nm]) von **2–5** sowie berechnete Übergänge [nm] für :GeH_2 , :GeR_2 [a], :SnH_2 und :SnR_2 [b]. $\text{R} = \text{P}(\text{SiH}_3)_2$.

	2	3a	3b	4	5	:GeH_2	:GeR_2	:SnH_2	:SnR_2	Zuordnung
S_1	626	644	579	645	641	502	526	495	545	HOMO \rightarrow LUMO
S_2	396	433	438	465	459	241	296	245	319	[HOMO-1] \rightarrow LUMO
S_3	—	384	—	346	—	198	277	207	285	[HOMO-2] \rightarrow LUMO

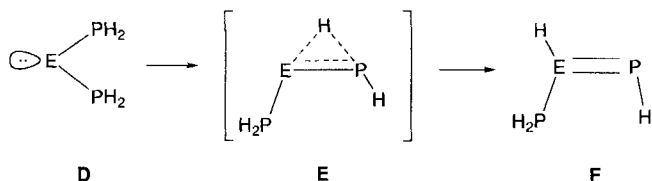
[a] Konformation mit den experimentell ermittelten Si-P-Ge-P-Diederwinkeln von **2**. [b] Konformation mit den experimentell ermittelten Si-P-Sn-P-Diederwinkeln von **3a**.

Die drei freien Elektronenpaare in $\text{:E}(\text{SiH}_3)_2$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) besetzen drei Molekülorbitale, die sich aus den Valenzorbitalen 4s, 4p (Ge), 5s, 5p (Sn) und 3s, 3p (P) zusammensetzen (Schema 1).



Schema 1. Ausgewählte Grenzorbitale von $\text{:E}(\text{SiH}_3)_2$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$).

Wir haben außerdem die Reaktionsprofile der Isomerisierung von $\text{:E}(\text{PH}_2)_2$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) **D** über den Übergangszustand **E** zum Tautomer **F** mit einer E=P-Bindung berechnet (MP2/DZ + POL//RHF/DZ + ZPE)^[15, 16] und dabei festgestellt, daß die carbenartige Form **D** gegenüber **F** in der Reihe Si, Ge, Sn, Pb zunehmend bevorzugt wird (Schema 2, Tabelle 3).



Schema 2. Berechneter Reaktionspfad der Isomerisierung von **D** zu **F** über den Übergangszustand **E**. $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$.

Tabelle 3. Relative Enthalpien $\Delta H(0)$ [kcal mol⁻¹] für die Isomerisierung **D** → **E** → **F** (Schema 2), berechnet mit der ab-initio-Pseudopotentialmethode (LANL1DZ) MP2/DZ + POL//RHF/DZ + ZPE [15, 16]. **E** (TS): Übergangszustand.

E	D	E (TS)	F
Si	0.0	29.2	-18.2
Ge	0.0	40.4	-2.1
Sn	0.0	54.6	14.8
Pb	0.0	70.6	32.4

Bindungsverhältnisse wie in den Diphosphanylverbindungen **2**–**4** liegen auch im Diarsanylstannandiyl **5** vor, das aus dem Lithiumarsanid **6** und SnCl_2 in 74% Ausbeute hergestellt wurde. Die grünen Kristalle von **6** liefern wie **3b** gelb-braune Lösungen, da das Signal vom S_1 -Übergang eine relativ hohe Dispersionsaufweist.

Daß auch im Kristall monomere Carben-homologe Moleküle mit V-förmigen P-E-P- ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) oder As-Sn-As-Gerüsten vorliegen, wurde durch Kristallstrukturanalysen^[17] von **2**–**5** abgesichert (Abb. 1). Allerdings ist eine Diskussion der Strukturen von **2** und **3a** wegen Fehlordenungen nicht sinnvoll, so daß wir hier nur auf die Kristallstrukturen von **3b**, **4** und **5** eingehen. Die Verbindungen sind isotyp, wobei die Enantiomerenpaare dieselbe Konfiguration aufweisen. Sie besitzen trotz der extrem sperrigen Phosphanyl- und Arsanylsubstituenten relativ kleine Winkel am Zinn- (**3b**: 98.78(4)°, **5**: 94.64(4)°, gemittelte Werte) bzw. Bleiatom (**4**: 97.84(4)°), was auch auf die „Hybridisierungsunwilligkeit“ dieser schweren Hauptgruppenelemente zurückzuführen ist^[3]. Gleich große Winkel weisen

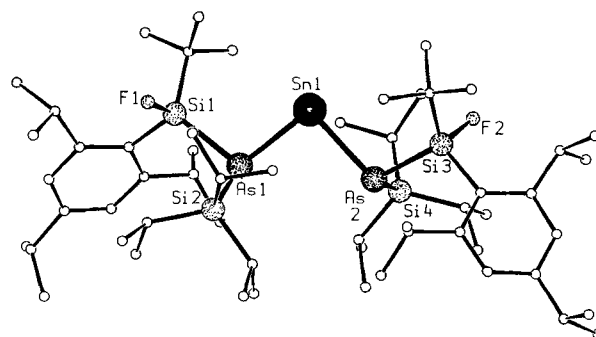


Abb. 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall. Die Verbindungen **3b** und **4** sind isotyp zu **5**. Die jeweils zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle unterscheiden sich nur geringfügig. Ausgewählte gemittelte Abstände [Å] und Winkel [°]: **5**: Sn-As 2.652(1), As-Si(F) 2.380(2), As-Si(iPr) 2.388(2), Si-F 1.647(2); As-Sn-As 94.64(4), Sn-As-Si(F) 105.64(5), Sn-As-Si(iPr) 105.62(5). **3b**: Sn-P 2.567(1), P-Si(F) 2.270(2), P-Si(iPr) 2.286(2), Si-F 1.615(2); P-Sn-P 98.78(4), Sn-P-Si(F) 107.05(5), Sn-P-Si(iPr) 108.45(5). **4**: Pb-P 2.654(4), P-Si(F) 2.263(5), P-Si(iPr) 2.278(5), Si-F 1.613(8); P-Pb-P 97.84(4), Pb-P-Si(F) 106.76(5), Pb-P-Si(iPr) 107.89(5).

die Amino-Analoga auf^[4]. Die P- und As-Atome sind pyramidal koordiniert (gemittelte Summen der Bindungswinkel: **3b**: 320.9, **4**: 320.5 und **5**: 315.2°) und die gemittelten Sn-P- (2.567(1) Å), Pb-P- (2.654(4) Å) und Sn-As-Abstände (2.652(1) Å) sind deutlich kürzer als die von dimeren^[10] und hypervalenten^[18] Stannandiolen bzw. Plumbandiolen. Die Sn-P- und Pb-P-Abstände sind in Sn^{IV} - P^{III} - bzw. Pb^{IV} - P^{III} -Verbindungen wegen der höheren Partialladungen der Zentren kürzer (2.51 bzw. 2.61 Å)^[19].

Experimentelles

2: Eine Suspension von 0.60 g (1.83 mmol) GeI_2 in 50 mL Toluol wird bei -78°C mit 2.91 g (3.66 mmol) **1a** versetzt. Die Mischung wird in 12 h auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine intensiv grüne Lösung entsteht. Nach dem Absaugen von LiCl wird das Filtrat auf ca. 10 mL eingedunstet und zur Kristallisation bei 10°C stehengelassen. Ausbeute: 1.1 g (0.8 mmol, 44%) grüne, würfelförmige Kristalle. Schmp. 110°C (Zersetzung).

Analog wurden **3**–**5** hergestellt: **3a**: 0.54 g (2.87 mmol) SnCl_2 und 4.55 g (5.75 mmol) **1a** ergeben 3.01 g (2.15 mmol, 75%) dunkelgrüne Kristalle. Schmp. 131°C (Zersetzung). – **3b**: 0.31 g (1.61 mmol) SnCl_2 und 2.08 g (3.22 mmol) **1b** liefern nach Kristallisation aus Hexan 1.50 g (1.35 mmol, 84%) grüne Würfel. Schmp. 158°C (Zersetzung). – **4**: 0.44 g (1.58 mmol) PbCl_2 und 2.04 g (3.16 mmol) **1b** liefern nach Kristallisation aus Hexan 1.10 g (0.92 mmol) grüne Würfel. Schmp. 153°C (Zersetzung). – **5**: 0.19 g (1.02 mmol) SnCl_2 und 1.40 g (2.04 mmol) **6** ergeben nach Kristallisation aus Hexan bei -20°C 0.90 g (0.75 mmol, 74%) grüne Würfel. Schmp. 136°C (Zersetzung).

Eingegangen am 9. März 1995 [Z 7777]

Stichworte: Arsenverbindungen · Carben-Analoga · Phosphorverbindungen · Subvalente Verbindungen

- [1] Übersichtsartikel: A. H. Cowley, *Polyhedron* **1984**, 3, 389; P. Jutzi, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, 15, 149; M. Drieß, *ibid.* **1993**, 27, 141.
- [2] Highlights mit Elementen der 4. Hauptgruppe: P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 164; M. J. Fink, D. B. Puranik, *Organometallics* **1987**, 6, 1809; M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691; siehe auch Lit. [3–5].
- [3] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 272.
- [4] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261; P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268; P. Jutzi, A. Becker, H. G. Stämmler, B. Neumann, *Organometallics* **1991**, 10, 1647; W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1485; siehe auch Lit. [7].
- [5] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 895; C. D. Schaeffer, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7160; M. Veith, *Angew.*

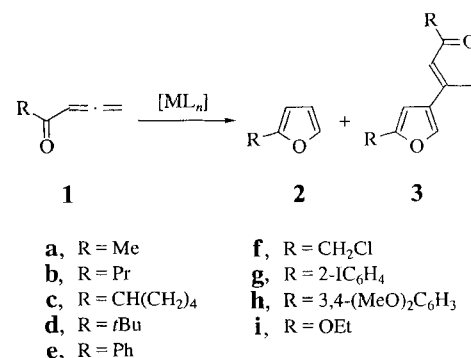
Übergangsmetallkatalysierte Dimerisierung von Allenylketonen**

A. Stephen K. Hashmi*

Furane treten in vielen Naturstoffen, wichtigen Pharmazeutika sowie Aroma- und Duftstoffen auf^[1] und erfreuen sich auch als Synthesebausteine großer Beliebtheit^[2]. Dieses Interesse ist der Grund für die vielen Anstrengungen zur Entwicklung neuer Synthesemethoden für Furane^[1–3].

Ein Meilenstein auf dem Gebiet der Übergangsmetallkatalysierten Furansynthesen ist Marshalls^[4] Entdeckung, daß die leicht zugänglichen Allenylketone **1**^[5] durch Rh^I- oder Ag^I-Katalysatoren selektiv zu Furanen isomerisiert werden können. Ähnliche Umlagerungen waren einige Jahre zuvor bei Blitzvakuumthermolysen von Allenylketonen durch Jullien et al.^[6] sowie Huntsman et al.^[7] beobachtet worden.

Nun haben wir festgestellt, daß aus den terminalen Allenylketonen **1** neben den erwarteten Isomerisierungsprodukten **2** die Dimere **3** entstehen, wobei das Produktverhältnis **2**:**3** durch den



verwendeten Katalysator nachhaltig beeinflusst wird. Trosts Palladacyclopentadien-tetracarbonsäuretrakis(2,2,2-trifluorethylester) („Tetrakis(2,2,2-trifluorethoxycarbonyl)palladacyclopentadien“, TCPC^{TFE})^[8] gab ausgehend von **1a** dabei den höchsten Anteil an **3a** (Tabelle 1). Mit AgNO₃, [Rh₂(OAc)₄]

Tabelle 1. Reaktionen von **1a** mit einigen Übergangsmetall-Katalysatoren (1 mmol **1a** in [D₆]Aceton bei Raumtemperatur).

Katalysator (Menge [Mol-%])	2a : 3a [a]	Ausbeute an 3a [%] [b]
CuCl (1.0)	1.0:Spuren [c, d]	–
AgNO ₃ (1.0)	1.0:0 [c, d]	–
[Rh ₂ (OAc) ₄] (1.0)	1.0:0 [d]	–
[Ru(Cl) ₂ (CO) ₃] ₂ (0.5)	1.0:0 [c]	–
Pd(OAc) ₂ (0.5)	1.0:2.4	71
TCPC ^{TFE} (0.1)	1.0:8.8	86
TCPC ^{TFE} (0.05) [e]	1.0:9.0	76
TCPC ^{TFE} /PPh ₃ (0.1)	– [f]	–

[a] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. [b] **2a** kann wegen des niedrigen Siedepunktes nicht vom Solvens abgetrennt werden. [c] Es bildeten sich kleine Mengen an Nebenprodukten. [d] Langsame Reaktionen. [e] 20 mmol-Ansatz in nicht-deutertem Aceton. [f] Keine Reaktion bei Raumtemperatur, Polymerisation des Esters bei 50 °C.

[*] Dr. A. S. K. Hashmi

Institut für Organische Chemie der Freien Universität
 Takustraße 3, D-14195 Berlin
 Telefax: Int. + 30/838-5163
 E-mail: hashmi@chemie.fu-berlin.de

[**] Der Autor dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Justus-von-Liebig-Stipendium und Prof. Dr. J. Mulzer für dessen großzügige Unterstützung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Einige der Edelmetallsalze wurden von der Degussa AG gespendet.

- Chem.* **1975**, 87, 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 263; M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* **1982**, 104, 1; T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 639; H. Grützmaier, H. Pritzkow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, 10, 23; U. Lay, H. Pritzkow, H. Grützmaier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 260; N. Tokitho, M. Saito, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2065; M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1846.
- [6] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268; S. Brooker, J.-K. Buijink, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, 10, 25.
- [7] G. Olbrich, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 73, 110; P. Bleckmann, H. Maly, R. Minkwitz, G. Olbrich, W. P. Neumann, B. Watta, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4655; G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2130, zit. Lit.
- [8] H. Braunschweig, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierrssens, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1156, zit. Lit.
- [9] S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. J. Rauscher, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 160.
- [10] A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *Polyhedron* **1988**, 7, 1909; A. M. Arif, A. H. Cowley, R. A. Jones, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1446; W.-W. du Mont, K. J. Kroth, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 792; W.-W. du Mont, M. Grenz, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1045.
- [11] M. A. Matchett, M. Y. Chang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1109.
- [12] M. Drieß, U. Winkler, W. Imhof, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1031, zit. Lit.; M. Drieß, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, im Druck; M. Drieß, S. Rell, H. Pritzkow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 253.
- [13] M. Dräger, B. Mathiasch, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1079; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1029; C. Couret, J. Escudé, J. Satgé, A. Raharinarina, J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8280.
- [14] H. Ranaivonjatovo, J. Escudé, C. Couret, J. Satgé, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1047.
- [15] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270, 284, 299.
- [16] GAUSSIAN 92, Revision C.4: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1992**. Die Standard-DZ-Valenzbasis wurde an den Atomen Ge und Sn mit einem diffusen sp-Satz (0.03, 0.02) erweitert.
- [17] **3b**: triklin, *P*₁, *a* = 11.565(6), *b* = 21.304(11), *c* = 26.443(13) Å, α = 85.46(3), β = 82.52(2), γ = 81.55(2)°, *V* = 6378 Å³, *Z* = 4, Vierkreisdiffraktometer (MoK_α-Strahlung, ω-Scan, *T* = 208 K), 2θ_{max} = 46°, 17704 gemessene Reflexe, 14049 beobachtet (*I* > 2σ(*I*)), Verfeinerung gegen *F*² (alle Daten) [20], 1239 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome in berechneten Lagen verfeinert, *R*₁ = 0.034, *wR*₂ = 0.095. – **4**: triklin, *P*₁, *a* = 11.593(7), *b* = 21.313(16), *c* = 26.479(15) Å, α = 85.81(5), β = 82.59(5), γ = 81.54(6)°, *V* = 6407 Å³, *Z* = 4, Vierkreisdiffraktometer (MoK_α-Strahlung, ω-Scan, *T* = 218 K), 2θ_{max} = 45°, 16749 gemessene Reflexe, 11155 beobachtet (*I* > 2σ(*I*)), Verfeinerung gegen *F*² (alle Daten) [20], 1229 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome in berechneten Lagen verfeinert, *R*₁ = 0.077, *wR*₂ = 0.254. – **5**: triklin, *P*₁, *a* = 11.558(6), *b* = 21.389(11), *c* = 26.639(13) Å, α = 86.15(3), β = 82.59(4), γ = 81.65(4)°, *V* = 6453 Å³, *Z* = 4, Vierkreisdiffraktometer (MoK_α-Strahlung, ω-Scan, *T* = 203 K), 2θ_{max} = 47.5°, 19174 gemessene Reflexe, 15568 beobachtet (*I* > 2σ(*I*)), Verfeinerung gegen *F*² (alle Daten) [20], 1238 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome werden anisotrop, die H-Atome in berechneten Lagen verfeinert, *R*₁ = 0.031, *wR*₂ = 0.069. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-401 771 (**5**), 401 772 (**3b**) und 401 773 (**4**) angefordert werden.
- [18] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 402; *Organometallics* **1986**, 5, 1664; A. L. Balch, D. E. Oram, *ibid.* **1986**, 5, 2159.
- [19] D. Weber, C. Mujica, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 863.
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**.