

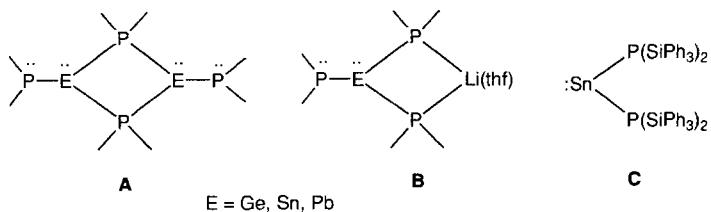
- c) J. D. Kennedy, *Main Group Met. Chem.* **1989**, *12*, 149; d) J. Bould, J. E. Crook, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 185.
- [5] a) A. M. Mebel, D. G. Musaev, N. Koga, K. Morokuma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3239; b) A. M. Mebel, K. Morokuma,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



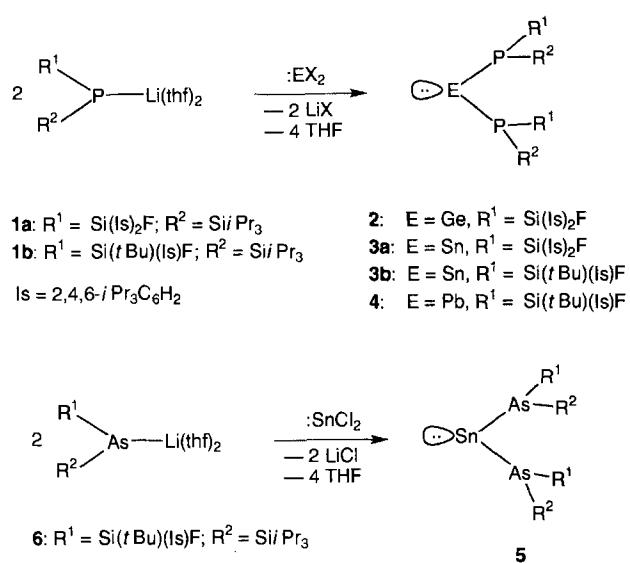
Hier berichten wir über die Synthesen, Kristallstrukturen und elektronischen Strukturen einer vollständigen Reihe von thermisch stabilen, homoleptischen Phosphanyl-substituierten Carben-Analoga des Germaniums, Zinns und Bleis, **2**–**4**. Außerdem beschreiben wir das erste Diarsanyl-substituierte Stannandiyl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

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<sup>[12]</sup>. Bei der Transmetallierung der mit sperrigen Gruppen substituierten Lithium(fluorsilyl)silylphosphanide **1a**, **b** haben wir nun festgestellt, daß beide Verbindungen in Toluol bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit GeI<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub> und PbCl<sub>2</sub> reagieren, wobei die Germaniyl-, Stannandiyl- und Plumbandiyl-Verbindungen **2–4** in Form von tiefgrünen Kristallen erhalten werden. Diese Verbindungen sind anders als **1a**, **b** in Toluol bis  $90^{\circ}\text{C}$  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 <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **2**, **3a** und **3b** wurden Singulettssignale bei  $\delta = -62.1$ ,  $-102.5$  und  $-121.3$  beobachtet. Die Signale von **3a** und **3b** weisen Sn-Satelliten auf ( ${}^1J(\text{Sn}, \text{P}) = 1682$ ,  $1628$  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 Sn<sup>IV</sup>-P<sup>III</sup>-Einfachbindungen (700–1000 Hz)<sup>[13]</sup> und die der dimeren Carben-Analoga A und B (1250–1360 Hz)<sup>[8, 9]</sup>. Die bislang größten Beiträge für  ${}^1J(\text{Sn}, \text{P})$ -Kopplungskonstanten wurden für Phosphanylidestannane ( $\text{R}_2\text{Sn}=\text{PR}$ ) erhalten (2100–2200 Hz)<sup>[14]</sup>. Bisher ist offen, inwieweit sich die hohen Werte für **3a**, **b** als Indizien für eine verstärkte Sn-P- $\pi$ -Wechselwirkung interpretieren lassen. Wegen der geringen Löslichkeit von **3b** konnte nur **3a** <sup>119</sup>Sn-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden: Das Spektrum von **3a** zeigt ein Tripletsignal 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 NR<sub>2</sub>-substituierte Stannandiyle sind die <sup>119</sup>Sn-NMR-Signale zu deutlich höherem Feld verschoben (90–900 ppm)<sup>[5, 8]</sup>.

Das Plumbandiyl **4** weist im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum überraschend zwei breite Singulettssignale im Verhältnis 1:1 bei  $\delta = -88.8$  und  $-95.6$  (298 K) mit <sup>207</sup>Pb-Satelliten ( ${}^1J(\text{P}, \text{Pb}) = 1995$ ,  $1979$  Hz) auf, d. h. es liegen zwei Diastereomere vor, deren Signale bis  $90^{\circ}\text{C}$  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 1260–1660 Hz und für solche vom Typ B 1770 Hz<sup>[10]</sup>. 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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 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<sup>[15]</sup>, die im Programm GAUSSIAN92 implementiert ist<sup>[16]</sup>. Die Übergänge für die Stammverbindungen :E[P(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (E = Ge, Sn) stimmen mit den experimentellen S<sub>1</sub>-Werten sehr gut überein (Abweichungen 0.2–0.4 eV). Allerdings ergeben die Berechnungen auch, daß die  $\lambda_{\max}$ -Werte (S<sub>1</sub>) stark vom Diederwinkel abhängen: Bei einer Rotation um die E-P-Bindungen wird der Bereich von 300–800 nm überstrichen. Die Resultate für die Übergänge in :E[P(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (E = Ge, Sn (Tabelle 1)) beziehen sich auf die experimentell bestimmten Konformationen von **2** und **3**.

Der berechnete S<sub>1</sub>-Übergang für :Sn[N(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ist gegenüber dem für :Sn[P(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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(Sn) [e] nach Mulliken und S<sub>1</sub>-Anregungsenergie [eV] einiger Stannandiyle.

	:SnH <sub>2</sub>	:Sn[N(SiH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	:Sn[P(SiH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
LUMO	−0.39	0.27	−0.45
HOMO	−8.52	−8.93	−7.51
Q(Sn)	0.507	1.269	0.683
S <sub>1</sub>	2.50	4.13	2.27

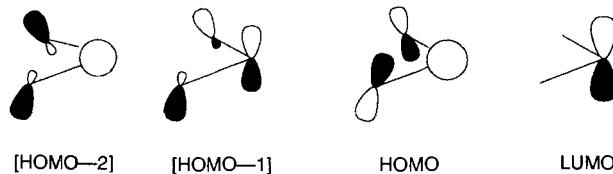
weise alle bisher bekannten Stannandiyle bei deutlich kleineren Wellenlängen und sind daher gelb oder rot ( $\lambda_{\max}$ : 380–495 nm)<sup>[5]</sup>.

Tabelle 1. UV/Vis-spektroskopische Daten ( $\lambda_{\max}$  (Hexan) [nm]) von **2–5** sowie berechnete Übergänge [nm] für :GeH<sub>2</sub>, :GeR<sub>2</sub> [a], :SnH<sub>2</sub> und :SnR<sub>2</sub> [b]. R = P(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

2	3a	3b	4	5	:GeH <sub>2</sub>	:GeR <sub>2</sub>	:SnH <sub>2</sub>	:SnR <sub>2</sub>	Zuordnung
S <sub>1</sub>	626	644	579	645	641	502	526	495	HOMO → LUMO
S <sub>2</sub>	396	433	438	465	459	241	296	245	[HOMO-1] → LUMO
S <sub>3</sub>	—	384	—	346	—	198	277	207	[HOMO-2] → LUMO

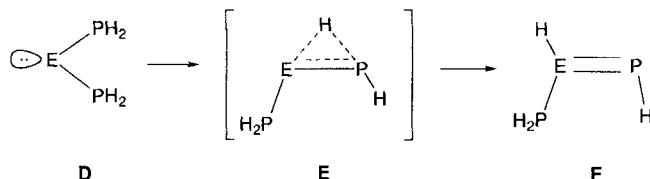
[a] Konformation mit den experimentell ermittelten Si-P-Ge-P-Diederwinkeln von **2**. [b] Konformation mit den experimentell ermittelten Si-P-Sn-P-Diederwinkeln von **3a**.

Die drei freien Elektronenpaare in :E[P(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (E = Ge, 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 :E[P(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (E = Ge, Sn).

Wir haben außerdem die Reaktionsprofile der Isomerisierung von :E(PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (E = Si, Ge, Sn, Pb) **D** über den Übergangszustand **E** zum Tautomer **F** mit einer E=P-Bindung berechnet (MP2/DZ + POL//RHF/DZ + ZPE)<sup>[15, 16]</sup> 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**. E = Si, Ge, Sn, Pb.

Tabelle 3. Relative Enthalpien  $\Delta H(0)$  [kcal mol<sup>-1</sup>] 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 Diphenylphosphorylverbindungen **2–4** liegen auch im Diarsanylstannandiyl **5** vor, das aus dem Lithiumarsanid **6** und SnCl<sub>2</sub> in 74% Ausbeute hergestellt wurde. Die grünen Kristalle von **6** liefern wie **3b** gelb-braune Lösungen, da das Signal vom S<sub>1</sub>-Übergang eine relativ hohe Dispersion aufweist.

Daß auch im Kristall monomere Carben-homologe Moleküle mit V-förmigen P-E-P- (E = Ge, Sn, Pb) oder As-Sn-As-Gerüsten vorliegen, wurde durch Kristallstrukturanalysen<sup>[17]</sup> von **2–5** abgesichert (Abb. 1). Allerdings ist eine Diskussion der Strukturen von **2** und **3a** wegen Fehlordnungen 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 Phosphoryl- und Arsanylsubstituenten relativ kleine Winkel am Zinn- (**3b**: 98.78(4), **5**: 94.64(4) $^\circ$ , gemittelte Werte) bzw. Bleiatom (**4**: 97.84(4) $^\circ$ ), was auch auf die „Hybridisierungsunwilligkeit“ dieser schweren Hauptgruppenelemente zurückzuführen ist<sup>[3]</sup>. Gleich große Winkel weisen

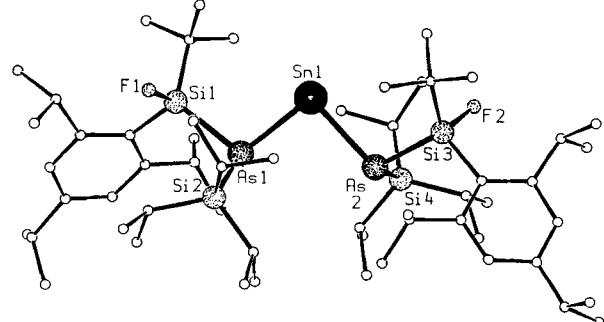


Abb. 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall. Die Verbindungen **3b** und **4** sind isotyp zu **5**. Die jeweils zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle unterscheiden sich nur geringfügig. Ausgewählte gemittelte Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: **5**: Sn-As 2.652(1), As-Si(F) 2.380(2), As-Si(iPr) 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), Pb-Pb-P 97.84(4), Pb-P-Si(F) 106.76(5), Pb-P-Si(iPr) 107.89(5).

die Amino-Analoga auf<sup>[4]</sup>. Die P- und As-Atome sind pyramidal koordiniert (gemittelte Summen der Bindungswinkel: **3b**: 320.9, **4**: 320.5 und **5**: 315.2 $^\circ$ ) 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<sup>[10]</sup> und hypervalenten<sup>[18]</sup> Stannandiylen bzw. Plumbandiylen. Die Sn-P- und Pb-P-Abstände sind in Sn<sup>IV</sup>-P<sup>III</sup>- bzw. Pb<sup>IV</sup>-P<sup>III</sup>-Verbindungen wegen der höheren Partialladungen der Zentren kürzer (2.51 bzw. 2.61 Å)<sup>[19]</sup>.

#### Experimentelles

2: Eine Suspension von 0.60 g (1.83 mmol) Gel<sub>1</sub> 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 eingeengt 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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. Stamm, B. Neumann, *Organometallics* **1991**, *10*, 1647; W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behrm, 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.*

- 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. Grützmacher, H. Pritzkow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, *10*, 23; U. Lay, H. Pritzkow, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 260; N. Tokiho, M. Saito, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2065; M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnerring, 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. Gool, 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. Courret, J. Escudié, J. Satgé, A. Raharinirina, J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8280.

[14] H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Courret, 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,  $\bar{P}1$ ,  $a = 11.565(6)$ ,  $b = 21.304(11)$ ,  $c = 26.443(13)$  Å,  $\alpha = 85.46(3)$ ,  $\beta = 82.52(2)$ ,  $\gamma = 81.55(2)$ ,  $V = 6378$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ . Vierkreisdiffraktometer ( $Mo_K\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan,  $T = 208$  K),  $2\theta_{\max} = 46^\circ$ , 17704 gemessene Reflexe, 14049 beobachtet ( $I > 2 \sigma(I)$ ), Verfeinerung gegen  $F^2$  (alle Daten) [20], 1239 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome in berechneten Lagen verfeinert,  $R1 = 0.034$ ,  $wR2 = 0.095$ . – 4: triklin,  $\bar{P}1$ ,  $a = 11.593(7)$ ,  $b = 21.313(16)$ ,  $c = 26.479(15)$  Å,  $\alpha = 85.81(5)$ ,  $\beta = 82.59(5)$ ,  $\gamma = 81.54(6)$ ,  $V = 6407$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ , Vierkreisdiffraktometer ( $Mo_K\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan,  $T = 218$  K),  $2\theta_{\max} = 45^\circ$ , 16749 gemessene Reflexe, 11155 beobachtet ( $I > 2 \sigma(I)$ ), Verfeinerung gegen  $F^2$  (alle Daten) [20], 1229 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome in berechneten Lagen verfeinert,  $R1 = 0.077$ ,  $wR2 = 0.254$ . – 5: triklin,  $\bar{P}1$ ,  $a = 11.558(6)$ ,  $b = 21.389(11)$ ,  $c = 26.639(13)$  Å,  $\alpha = 86.15(3)$ ,  $\beta = 82.59(4)$ ,  $\gamma = 81.65(4)$ ,  $V = 6453$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ , Vierkreisdiffraktometer ( $Mo_K\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan,  $T = 203$  K),  $2\theta_{\max} = 47.5^\circ$ , 19174 gemessene Reflexe, 15568 beobachtet ( $I > 2 \sigma(I)$ ), Verfeinerung gegen  $F^2$  (alle Daten) [20], 1238 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome werden anisotrop, die H-Atome in berechneten Lagen verfeinert,  $R1 = 0.031$ ,  $wR2 = 0.069$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-401771 (5), 401772 (3b) und 401773 (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 Schnerring, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 863.

[20] G. M. Sheldrick, SHELLXL-93, Universität Göttingen, **1993**.

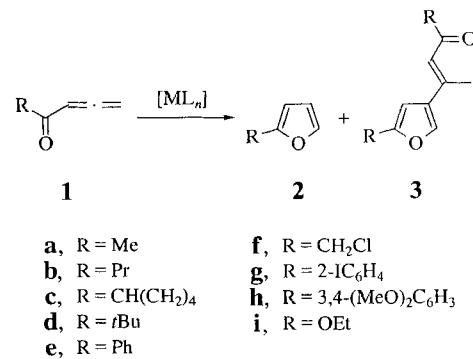
## Übergangsmetallkatalysierte Dimerisierung von Allenylketonen\*\*

A. Stephen K. Hashmi\*

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

Ein Meilenstein auf dem Gebiet der übergangsmetallkatalysierten Furansynthesen ist Marshalls<sup>[4]</sup> Entdeckung, daß die leicht zugänglichen Allenylketone **1**<sup>[5]</sup> durch Rh<sup>I</sup>- oder Ag<sup>I</sup>-Katalysatoren selektiv zu Furanen isomerisiert werden können. Ähnliche Umlagerungen waren einige Jahre zuvor bei Blitzvakuumthermolysen von Allenylketonen durch Jullien et al.<sup>[6]</sup> sowie Huntsman et al.<sup>[7]</sup> 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 Palladacyclopentadientetracarbonsäuretetraakis(2,2,2-trifluoroethyl-ester) („Tetrakis(2,2,2-trifluorethoxycarbonyl)palladacyclopentadien“, TCPC<sup>TFE</sup>)<sup>[8]</sup> gab ausgehend von **1a** dabei den höchsten Anteil an **3a** (Tabelle 1). Mit AgNO<sub>3</sub>, [Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>]

Tabelle 1. Reaktionen von **1a** mit einigen Übergangsmetall-Katalysatoren (**1 M 1a** in  $[D_6]$ Aceton bei Raumtemperatur).

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

[a] <sup>1</sup>H-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-deuteriertem Aceton. [f] Keine Reaktion bei Raumtemperatur, Polymerisation des Esters bei 50 °C.

[\*] Dr. A. S. K. Hashmi  
 Institut für Organische Chemie  
 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 Edelmetallaltsätze wurden von der Degussa AG gespendet.