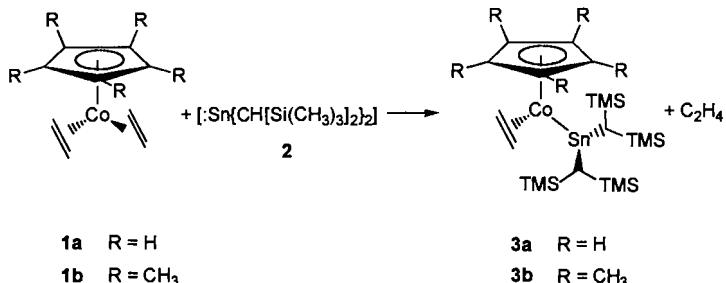


- [16] J. A. Pople, R. D. Adamson, P. M. W. Gill, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6348, zit. Lit.
- [17] Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden mit Kutzelnigg's IGLO-Methode (Individual Gauge for Localized Orbitals) unter Benutzung des DZ-Basisatzes berechnet (konstruiert aus Huzinag's 7s3p-Basisatz für Kohlenstoff (4111/21) und 3s-Basisatz für Wasserstoff (21): a) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193; b) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910; c) W. Kutzelnigg, U. Fleisher, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Progr.* **1990**, *23*, 165.
- [18] A. Julg, P. François, *Theoret. Chim. Acta* **1967**, *8*, 249. $A = 1 - (225/n) \sum [1 - (r_i/r)^2]$, wobei n für die Zahl der C-C-Bindungsängen, r_i eine bestimmte C-C-Bindungsänge und r für die mittlere C-C-Bindungsänge steht.
- [19] U. Fleischer, W. Kutzelnigg, P. Lazzaretti, V. Mühlkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5298–5306; b) H. Jiao, P. von R. Schleyer, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *Angew. Chem.*, eingereicht zur Publikation.
- [20] a) P. R. Taylor, E. Bylaska, J. H. Weare, R. Kawai, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *235*, 558; b) J. M. L. Martin, P. R. Taylor, *ibid.* **1995**, *240*, 521; c) G. E. Scuseria, *Science* **1996**, *271*, 942; d) D. Bakowies, M. Bühl, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10113.
- [21] D. Bakowies, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3704.
- [22] a) W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3082; b) W. T. Borden, S. D. Young, D. C. Frost, N. P. Westwood, W. L. Jorgensen, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 737, zit. Lit.

$E = S, Se, Te$) aus Vorläuferkomplexen entsprechender Zusammensetzung.

Nach der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ ($\text{R} = \text{H}^{[6]}$ **1a**, $\text{R} = \text{Me}^{[7]}$ **1b**) mit $\text{Sn}^{\text{II}}\text{R}'_2$ ($\text{R}' = \text{CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$) **2**^[8] können braune bzw. schwarze Kristalle von **3a** bzw. **3b** in bis zu 60% Ausbeute isoliert werden (Schema 1).



Schema 1. $\text{TMS} = \text{SiMe}_3$.

Zur Reaktivität der nicht überbrückten Co-Sn-Bindung in $[(\eta^5\text{-Cp})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Co-Sn}\{\text{CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2]$ – die ersten Organometallkomplexe mit direkter Co-Sn-Chalkogen-Bindung (Chalkogen = Se, Te)**

Jörg J. Schneider,* Jörg Hagen, Dieter Bläser, Roland Boese und Carl Krüger

Professor Günter Schmid zum 60. Geburtstag gewidmet

Nicht überbrückte Metall-Metall-Bindungen bieten ideale Voraussetzungen für die Knüpfung neuartiger Metall-Element-Bindungen über Insertions- oder Additionsreaktionen. Insbesondere Metall-Metall-Bindungen in Heterodimetallkomplexen sind vielversprechend, da diese durch geeignete Kombination der Metalle stark polarisiert werden können und hiermit eine hohe Reaktivität einhergeht.^[11] Auf diesem Gebiet gilt unser Interesse Hetero-Zweikern-Organometallkomplexen mit reaktiver M-M'-Bindung (M = Übergangsmetall; M' = Metall aus der Gruppe 12, 13 oder 14), insbesondere solchen mit nicht überbrückter M-Sn-Bindung. Diese können entweder durch Insertion oder Addition niedermolekulare Komplexe mit direkten Sn-Chalkogen-M-Bindungen bilden. Ziel ist es, solche Verbindungen als Vorläuferkomplexe für die Abscheidung von ternären magnetisch dotierten Gruppe 14/16-Halbleitermaterialien zu verwenden, die ein vielversprechendes Potential für magneto-optische Anwendungen bieten.^[22] Bisher kennt man Beispiele für die Abscheidung von binären Metallchalcogenid-Filmen (wie M'/E^[3], M/E^[4] und M''/E^[5] mit M = Fe, Mn; M' = Metall aus der Gruppe 12, 13 oder 14; M'' = Eu, Sm, Yb;

Gemäß IR- und NMR-Spektren beträgt das Co-Sn-Verhältnis 1:1, und der Ethenligand ist π -gebunden. Die Signale der Ethenprotonen von **3a** und **3b** treten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als extrem breite Signale auf, ein Hinweis auf eine mögliche Temperaturabhängigkeit der Spektren wegen gehinderter Olefinrotation. Überraschenderweise hat allerdings weder eine Erniedrigung noch eine Erhöhung der Meßtemperatur auf -80 bzw. auf $+80^\circ\text{C}$ eine signifikante Änderung der bei Raumtemperatur vorliegenden Signalform zur Folge. Von einer ähnlichen Verbreiterung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale eines π -komplexierter Ethenmoleküls wurde für $[(\eta^5\text{-Cp})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Co-Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{o-NMe}_2)_2]$ berichtet.^[9]

Die Kristallstrukturanalyse^[10] von **3a** (Abb. 1) ergab einen sehr kurzen Co-Sn-Abstand (2.396(1) Å), der deutlich kleiner ist als die Summe der Kovalenzradien von Co und Sn (2.55 Å) und auch signifikant kleiner als der in $[(\eta^5\text{-Cp})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Co-Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{o-NMe}_2)_2]$ (2.44 Å),^[9] dem (abgesehen von **3a,b**) einzigen bekannten Co-Stannylen-Komplex. Die Co-Sn-Bindung ist zudem deutlich kürzer als andere M-Sn-Bindungen in ähnlichen Komplexen des Stannylens **2**,^[11] was auf mögliche π -Rückbindungsanteile ($\text{Co}(3d) \rightarrow \text{Sn}(5p)$ bzw. $\text{Sn}(5d)$) in **3a** hindeutet.^[12]

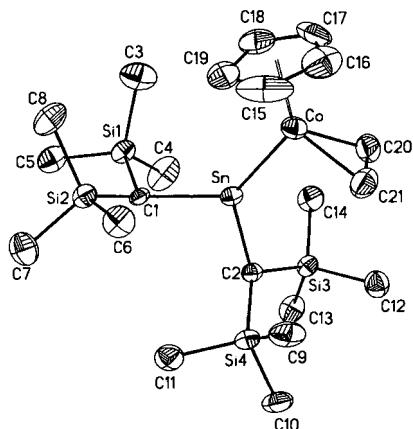


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen (Å) und -winkel [°]: D1-Co 1.707, Co-Sn 2.396(1), D2-Co 1.891, Sn-C1 2.206(5), Sn-C2 2.202(7), C1-Si1 1.863(6), Si2-C1 1.876(5), Si3-C2 1.871(5), Si4-C2 1.882(6); C1-Sn-C2 97.4(2), Sn-C1-Si1 112.3(3), Sn-C1-Si2 117.2(2), Sn-C2-Si3 117.1(3), Sn-C2-Si4 110.7(2), Sn-Co-D1 129.0, Sn-Co-D2 98.2; D1 und D2 = Mittelpunkt des Cyclopentadienylrings bzw. der C-C-Bindung in Ethen.

[*] Priv.-Doz. Dr. J. J. Schneider, Dipl.-Chem. J. Hagen, Dipl.-Ing. D. Bläser,

Prof. Dr. R. Boese

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen

Telefax: Int. + 201/183-2402

E-mail: joerg.schneider@uni-essen.de

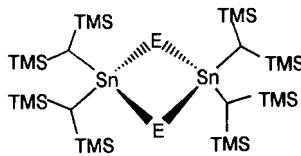
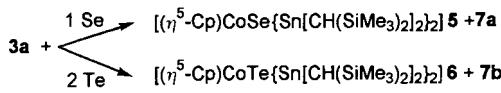
Prof. Dr. C. Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim

[**] J. J. S. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Heisenberg-Stipendium; SCHN-375/3-1) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung. Dr. D. Stöckigt und Mitarbeitern (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung) danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

Eine Reaktion – analog zu der in Schema 1 – zwischen $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ und $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Sn}^{\text{II}}]$ (Cp = Cyclopentadienyl) unter Bildung eines entsprechenden Stannylenkomplexes tritt nicht ein. Stattdessen bildet sich unter Abspaltung von Ethenliganden und Cp-Übertragung vom Stannocen auf ein CpCo-Fragment Cobaltocen $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Co}]$. Die Verbindung **3a** weist zwei potentielle Reaktivitätsstellen für Folgereaktionen auf. Sowohl der Ethenligand als auch der $\text{Sn}^{\text{II}}\text{R}'_2$ -Rest ($\text{R}' = \text{CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$) werden unter milden Bedingungen verdrängt. So wird aus **3a** unter massenspektrometrischen Bedingungen (EI, 70 eV, ab 70 °C) Ethen abgespalten, wobei die Molekülionen von Cobaltocen und vom zweikernigen Komplex **4**^[13] auftreten. Erhitzt man festes **3a** auf 100 °C, so läßt sich lediglich Cobaltocen isolieren. Sowohl Ethen als auch Stannylen werden bei der Umsetzung von **3a** mit 2-Butin (im Überschuß) abgespalten, wobei unter Cyclotrimerisierung des Alkins Hexamethylbenzol, $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_6)]$ und Spuren an Cobaltocen gebildet werden. Die gleiche Reaktion liefert für **3b** als Hauptprodukt einen noch nicht identifizierten Co/Sn-Komplex.

Die Verbindung **3a** geht an der Co-Sn-Bindung Additionen ein, da diese Bindung wegen fehlender Überbrückung für einen Angriff exponiert und das Sn-Atom zudem trigonal koordiniert und somit koordinativ ungesättigt ist. Schon bei 20 °C reagiert **3a** mit elementarem Se oder Te unter Verlust des Ethenliganden und unter Insertion der Chalkogene in die Co-Sn-Bindung (Schema 2). Eine zusätzliche Aktivierung^[14] des Chalkogens ist



E = Se **7a**, Te **7b**

Schema 2.

nicht notwendig, was für die hohe Reaktivität der Co-Sn-Bindung in diesen Additionen spricht. Es bilden sich die ternären Cluster **5** und **6** mit direkter Sn-Se-Co- bzw. Sn-Te-Co-Bindung, die Prototypen für Komplexverbindungen dieses Typs sind. Als Nebenprodukte entstehen gemäß Schema 2 die binären Sn-Chalkogen-Verbindungen **7a** (E = Se) und **7b** (E = Te).^[15]

Charakteristisches Merkmal der isostrukturellen Komplexe **5** und **6** ist die schmetterlingsförmige Anordnung des $(\text{Sn}_2\mu_3\text{-E-Co})$ -Rumpfes (E = Se, Te) (Abb. 2).^[10] Die beiden Sn-Atome befinden sich an den „Flügel spitzen“, die Chalkogenatome verbrücken beide Sn-Atome und das Co-Atom, so daß alle Schwer-

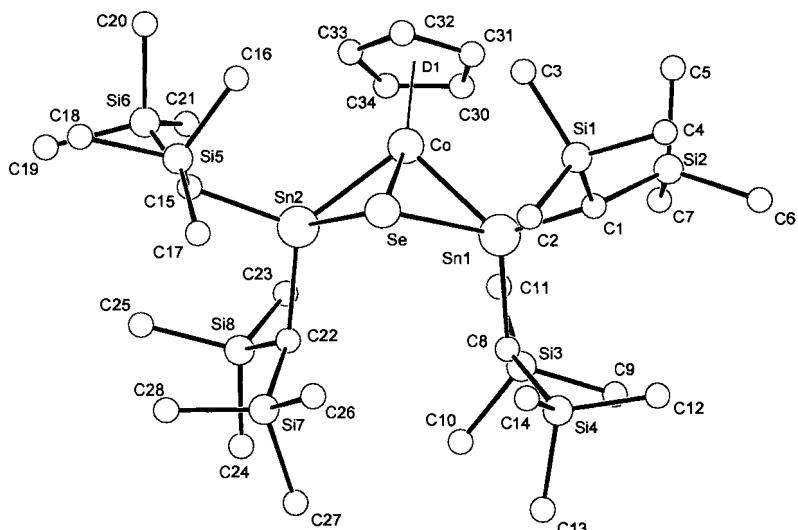


Abb. 2. Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Sn1-Co 2.473(1), Sn2-Co 2.487(1), Sn1-Se 2.628(1), Sn2-Se 2.636(1), Se-Co 2.473(1), Co-D1 1.685, Sn1-Sn2 3.75, Co-Sn1-C1 122.2(2), Co-Sn2-C15 121.8(2), Sn2-Sn2-C22 112.7(2), Co-Sn1-C8 118.0(1), Co-Sn2-C22 129.9(2), Se-Sn1-C8 111.6(2), Sn2-Se-Sn1 90.9(1), Sn2-Co-Sn1 98.3(1), Sn2-Se-Co 58.2(1), Sn1-Se-Co 57.9(1), Co-Sn1-Se 57.9(1), Co-Sn2-Se 57.6(1), Sn1-Co-D1 130.6, Sn2-Co-D1 129.3. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] für **6** (ohne Abbildung): Sn1-Co 2.4937(14), Sn2-Co 2.5140(13), Sn1-Te 2.8164(9), Sn2-Te 2.8284(9), Te-Co 2.6471(13), Co-D1 1.686, Sn1-Sn2 3.84; Co-Sn1-C1 123.2(2) Co-Sn2-C15 122.8(3), Te-Sn2-C22 113.1(3), Co-Sn1-C8 127.2(3), Co-Sn2-C22 130.2(3), Te-Sn1-Co 110.8(3), Sn2-Te-Sn1 85.87(2), Sn2-Co-Sn1 100.32(4), Sn2-Te-Co 59.05(3), Sn1-Te-Co 54.21(3), Co-Sn1-Te 59.43(3), Co-Sn2-Te 59.05(3), Sn1-Co-D1 129.3, Sn2-Co-D1 128.1.

atome miteinander verknüpft sind. Die Abwinkelung der beiden Dreiecksflächen entlang der Co-E-Achse ist für **5** (E = Se) stärker als für **6** (E = Te) und auf den größeren Sn1-E-Sn2-Winkel am Se-Atom zurückzuführen. Die C-Sn-C-Winkel der beiden an die Sn-Atome gebundenen $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Gruppen in **5** und **6** weichen nur unwesentlich vom Tetraederwinkel ab. Dies beruht auf ihrer isoklinen Anordnung, durch die eine sterische Überfrachtung an den Sn-Atomen weitestgehend vermieden wird, so daß eine nahezu ideale Tetraedergometrie resultiert. Die μ_3 -Chalkogenatome fungieren als 4e-Donoren, so daß die Co-Atome jeweils eine Konfiguration mit 18 Valenzelektronen erreichen.

Gemäß ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **5** und **6** in Lösung sind sowohl die Methinprotonen (jeweils zwei Signale) als auch die Protonen der Trimethylsilylgruppen (jeweils vier Signale) nicht äquivalent; dies ist auf die starre Einbindung der Sn-Atome in das M/M'-Polyeder-Gerüst zurückzuführen. Darüber hinaus bewirkt die Änderung der Hybridisierung ($\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$) an den Sn-Atomen beim Übergang von $\text{Sn}^{\text{II}}\text{R}'_2$ ($\text{R}' = \text{CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$) **2** zu **5** oder **6** auch ein „Verhaken“ der $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Gruppen, da die Organosilylgruppen enger zusammenrücken, so daß deren Rotationsfreiheit zusätzlich eingeschränkt wird.

Experimentelles

3a (**3b**): 2.8 mmol **1a** (**1b**) werden in 30 mL Ether gelöst und mit 1.23 mmol festem **2** versetzt; nach kurzer Zeit findet unter Freisetzung von Ethen ein Farbumschlag von Braun nach Rotviolett statt. Man läßt noch 12 h bei 20 °C röhren (**3a**) bzw. unter Rückfluß kochen (**3b**). Kristallisation aus Pentan bei –30 °C ergibt 1.0 g (1.7 mmol) kristallines **3a** (0.9 g, 1.4 mmol, kristallines **3b**).

3a: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3068 (C_2H_4 , Cp), 2949, 2896 ($\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 2844 (C_2H_4), 1487 (C_2H_4), 1423, 1248 ($\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 1182 (C_2H_4), 1111 (Cp), 1011 (Cp), 843, 667 ($\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$); MS(70 eV, Zersetzung ab 70 °C): m/z : 28 [C_2H_4], 189 [Cp_2Co], ab 140 °C: m/z : 1124 (korrig. Isotopenmuster für $\text{C}_{38}\text{H}_{86}\text{Si}_8\text{Sn}_2\text{Co}_2$, $[\text{Cp}_2\text{Co}_2\text{Sn}_2(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$); ^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27 °C): δ = 0.24 (s, 36 H, SiMe_3), 1.37 (s, $^1\text{J}(\text{Sn}, \text{H}) = 41 \text{ Hz}$, 2 H, CH), 2.75 (br. s, $\nu_{1/2} = 170 \text{ Hz}$, 4 H, C_2H_4), 4.57 (s, 5 H, Cp); ^{13}C -NMR (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27 °C): δ = 3.97 (SiMe_3), 4.99 ($^{29}\text{J}(\text{Si}, \text{C})$ 20 Hz, CH), 23.51 (C_2H_4), 80.63 (Cp).

3b: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3050 (C_2H_4), 2947, 2901 ($\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, Me_5C_5), 2854, 1483, 1168 (C_2H_4), 1456, 1379 (Me_5C_5), 1246, 1168, 1012, 842, 773 ($\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$);

MS(70 eV): Zersetzung; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27 °C): $\delta = 0.27$ (s, 36 H, SiMe_3), 0.05 (s, 2 H, CH), 1.68 (s, 15 H, Me_2C_5), 2.46 (br. d, $v_{1/2} = 20$ Hz, 2 H, C_2H_4), 2.06 (br. d, $v_{1/2} = 20$ Hz, 2 H, C_2H_4); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27 °C): $\delta = 4.67$ (SiMe_3), 1.43 (CH), 11.07 (Me_2C_5), 29.85 (C_2H_4), 90.1 (Me_2C_5).

5 (6): Eine aus jeweils 2.8 mmol **1a** und 1.23 mmol festem **2** hergestellte Lösung von **3a** in Toluol wird nach 12 h Röhren bei 40 °C mit 1 Äquiv. Se-Metall (2 Äquiv. Te-Metall) versetzt und 2 d bei 20 °C gerührt. Wiederholte Kristallisation des festen Rückstandes aus Ether bei –30 °C ergibt 0.15 g (0.14 mmol) **7a** bzw. 0.2 g (0.18 mmol) **7b**, und aus Ether/CH₃CN (5/1) werden anschließend 1.1 g (1 mmol) **5** sowie 1.21 g (1.1 mmol) **6** erhalten (ebenfalls bei –30 °C).

5: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27 °C): $\delta = 0.32, 0.38, 0.42, 0.44$ (jeweils s, 18 H, SiMe_3), 0.94 (s, $^1\text{J}(\text{Sn},\text{H}) = 74$ Hz, 2 H, CH), –0.06 (s, $^1\text{J}(\text{Sn},\text{H}) = 60$ Hz, 2 H, CH), 4.78 (s, 5 H, Cp); $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27 °C): $\delta = 4.78, 4.96, 5.25, 5.61$ (alle SiMe_3), 13.8, 17.5 (beide CH), 75.9 (Cp); MS (70 eV): Zersetzung.

6: MS (70 eV, 150 °C): $m/z: 942$ (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$], 783 (4) [942 – $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$], 624 (28) [783 – $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$], 189 (100) [Cp_2Co]; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27 °C): $\delta = 0.42$ (br. s, 36 H, SiMe_3), 0.38, 0.34 (jeweils s, 36 H, jeweils SiMe_3), 0.03 (s, $^1\text{J}(\text{Sn},\text{H}) = 58$ Hz, 2 H, CH), 1.07 (s, $^1\text{J}(\text{Sn},\text{H}) = 74$ Hz, 2 H, CH), 4.79 (s, 5 H, Cp); $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27 °C): $\delta = 4.96, 5.12, 5.33, 5.73$ (jeweils s, 18 H, SiMe_3), 17.25 (s, $^1\text{J}^{29}\text{Si,C} = 40$ Hz, 2 H, CH), 18.75 (s, $^1\text{J}^{29}\text{Si,C} = 40$ Hz, 2 H, CH), 75.70 (s, Cp). Alle Verbindungen lieferten korrekte C,H-Elementaranalysen.

Eingegangen am 11. Oktober 1996 [Z 9646]

Stichworte:

Cluster · Cobalt · Metall-Metall-Bindungen · Zinn

- [1] a) D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41; b) S. Friedrich, H. Memmeler, L. H. Gade, W.-S. Li, M. McPartlin, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 676; c) S. Friedrich, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *ibid.* **1996**, *108*, 1440 bzw. **1996**, *35*, 1338; d) *Organometallics* **1995**, *14*, 5344; e) D. Selent, R. Beckhaus, R. Pickardt, *ibid.* **1993**, *12*, 2857; f) L. H. Gade, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2089.
- [2] a) A. M. Glass, *Science* **1987**, *235*, 1003; b) E. Oh, A. K. Ramdas, J. K. Furdyne, *J. Lumin.* **1992**, *52*, 183; H. Ehrenreich, *Science* **1987**, *235*, 1029; c) M. Illegems, R. Dingle, L. W. Rupp, Jr., *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 3059; d) S. von Molnar in *Diluted Magnetic Semiconductors* (Hrsg.: R. L. Agarwal, J. K. Furdyne, S. von Molnar), **1987**, 39.
- [3] a) P. Boudjouk, D. J. Seidler, D. Grier, G. J. McCarthy, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1189; b) J. Arnold, J. M. Walker, K. M. Yu, P. J. Bonasia, A. L. Seligson, E. D. Bourret, *J. Cryst. Growth* **1992**, *124*, 647; c) J. Arnold, P. J. Bonasia (Univ. of California, Berkley), US-A 5157136, **1992**; d) A. L. Seligson, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8214; e) U. Siemeling, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 67.
- [4] a) M. L. Steigerwald, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1989**, *131*, 37; b) K. M. McGregor, G. B. Deacon, R. S. Dickson, G. D. Fallon, R. S. Rowe, B. O. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1293; c) M. L. Steigerwald, T. Siegrist, E. M. Gyorgy, B. Hessen, Y.-U. Kwon, S. M. Tanzler, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3389.
- [5] a) D. R. Carey, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1791; b) A. R. Strelzicki, P. A. Timinski, B. A. Hebel, P. A. Bianconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3159; c) M. Breuer, Khasnis, M. Buretea, M. Berardini, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2743; d) M. Berardini, T. Emge, J. G. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6941; e) D. V. Khasnis, M. Brewer, J. S. Lee, T. J. Emge, J. G. Brennan, *ibid.* **1994**, *116*, 7129.
- [6] K. Jonas, E. Duffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 716; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1005.
- [7] R. G. Beevor, S. A. Frith, J. L. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, C 25.
- [8] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- [9] K. Angermund, K. Jonas, C. Krüger, J. L. Latten, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 17.
- [10] Kristallstrukturanalysen: **3a:** $\text{C}_{21}\text{H}_{4_2}\text{CoSi}_4\text{Sn}$, $M = 595.64 \text{ g mol}^{-1}$, $T = 190$ K, Kristalldimensionen: $0.34 \times 0.27 \times 0.13 \text{ mm}^3$, $R3m/V$ -Nicolet-Vierkreisdiffraktometer (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator), triklin, Zelldimensionen (aus 40 Reflexen, 2θ -Bereich $20\text{--}25^\circ$): $a = 9.061(2)$, $b = 11.056(3)$, $c = 16.132(4)$ Å, $\alpha = 75.70(3)$, $\beta = 85.86(3)$, $\gamma = 67.67(3)^\circ$, $V = 1447.1(3)$ Å 3 ; Raumgruppe $\bar{P}1$ (Nr.2), $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.359 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 1.685 \text{ mm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur mit psi-Scan-Daten, max/min Transmission 1.00/0.761, R_{merg} vor/nach Korrektur 0.0538/0.0360, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, 5143 gemessene, 3770 unabhängige, 3236 beobachtete Intensitäten [$I > 2\sigma(I)$] ($R_{\text{merg}} = 0.0858$). Strukturlösung mit SHELXS und Verfeinerung nach F^2 (SHELXTL-Plus Ver. 5.03/Iris), 249 Parameter, Wasserstoffatome reitend mit einem gemeinsamen isotropen Versetzungs faktor; $R1 = 0.0425$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR2 = 0.0919$, $w^{-1} = \sigma^2(F^2) + 0.0033P$, wobei $P = [(\max F^2_0) + 2F^2_c]/3$ ist. **5:** $\text{C}_{33}\text{H}_{8_1}\text{CoSeSi}_8\text{Sn}_2$, $M = 1079.0 \text{ g mol}^{-1}$, Kristalldimensionen: $0.12 \times 0.41 \times 0.36 \text{ mm}^3$, $a = 9.3161(2)$, $b = 15.216(4)$, $c = 36.680(9)$ Å, $V = 5200.5(14)$ Å 3 , $T = 173$ K, $\rho_{\text{ber.}} = 1.38 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.166 \text{ mm}^{-1}$, $Z = 4$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr.19), Siemens-SMART-CCD-System, $\lambda = 0.71069$ Å, 19195 gemessene Reflexe ($\pm h, k, l$), $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max.}} = 0.83$ Å $^{-1}$, 19195 unabhängige und 12680 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], 406 verfeinerte Parameter; Schweratommethode, H-Atom-Positionen berechnet und nicht verfeinert, $R = 0.0629$, $R_s^2 = 0.1051$ [$w = 1/(\sigma^2(F^2_0) + (0.0395P)^2 + 10.1396P)$, wobei $P = (F^2_0 + 2F^2_c)/3$], max. Restelektronendichte 1.573 e Å $^{-3}$. **6:** $\text{C}_{33}\text{H}_{8_1}\text{CoSi}_8\text{Sn}_2\text{Te}$, $M = 1127.64 \text{ g mol}^{-1}$, $T = 295$ K, Kristalldimensionen: $0.37 \times 0.24 \times 0.19 \text{ mm}^3$, Siemens-SMART-CCD-Flächenzähler auf Dreiachsplattform (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator) orthorhombisch, Zelldimensionen aus den Positionen von 7479 Reflexen: $a = 9.3582(5)$, $b = 15.4363(9)$, $c = 36.924(2)$ Å, $V = 5333.9(5)$ Å 3 ; Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr.19), $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.399 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 1.972 \text{ mm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur mit redundanten Daten, max./min. Transmission 0.740/0.523, R_{merg} vor/nach Korrektur 0.0531/0.0373, $\theta_{\text{max.}} = 25.8^\circ$, Detektorabstand 5.891 cm, Hemisphärenscan in w mit 0.3° , Schrittwerte und drei Datensätze von 606, 435 und 230 Frames mit $\Phi = 0$, 88 und 180°, wobei nominell mehr als 97% der Daten erfaßt wurden, 22934 gemessene, 9058 unabhängige, 8307 beobachtete Intensitäten [$I > 2\sigma(I)$] ($R_{\text{merg}} = 0.0361$); Strukturlösung mit SHELXS und Verfeinerung nach F^2 (SHELXTL-Plus Ver. 5.03/Iris), 421 Parameter, Wasserstoffatome reitend mit einem 1.2/1.5fachen (für Methylgruppen) isotropen Versetzungs faktor des zugehörigen Kohlenstoffatoms; $R1 = 0.0488$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR2 = 0.1114$, GOOF(F^2) = 1.047, $w^{-1} = \sigma^2(F^2) + (0.0531P)^2 + 18.47P$, wobei $P = [(\max F^2_0) + 2F^2_c]/3$ ist, absoluter Strukturparameter = 0.01(3). Die anisotropen Versetzungs faktoren an einigen Methylgruppen, besonders an C25, deuten auf Fehlordnungsanteile hin, die jedoch nicht aufgelöst werden konnten. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-100065, -406237 und -406281 angefordert werden.
- [11] a) C. J. Cardin, D. J. Cardin, G. A. Lawless, J. M. Power, M. B. Power, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 325, 203; b) C. J. Cardin, D. J. Cardin, H. E. Parge, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 609; c) C. J. Cardin, D. J. Cardin, J. M. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 505; d) S. M. Hawkins, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1592.
- [12] Ein Ni-Sn-Abstand in $[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni} - \text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$, der mit 2.387(1) Å dem in **3a** ähnelt, wird interessanterweise als Ni = Sn-Bindung gedeutet: C. Pluta, K. R. Pörschke, R. Mynott, P. Betz, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1321.
- [13] Der zu **4** analoge Ni-/Sn-Komplex wurde kürzlich von uns hergestellt: J. J. Schneider, J. Hagen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] R. A. Zingaro, B. H. Stevens, K. Irgolic, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 320.
- [15] J. J. Schneider, J. Hagen, O. Heinemann, J. Bruckmann, C. Krüger, *Thin Film Solids* **1997**, im Druck.

Asymmetrische Dihydroxylierung mit Polyethylenglycolmonomethylether-gebundenen Liganden**

Carsten Bolm* und Arne Gerlach

Die osmiumkatalysierte asymmetrische Dihydroxylierung (AD) nach Sharpless ist eine effiziente Methode zur Oxidation nichtfunktionalisierter Olefine.^[1] Nach ihrer Entdeckung im Jahr 1988^[2] wurden die Alkaloidliganden so weit optimiert, daß nun für nahezu alle Olefinklassen hochenantioselektive Katalysatorsysteme zur Verfügung stehen.^[3] Obwohl die Rückgewinnung der Liganden in der Regel kein Problem ist, gab es immer wieder Bestrebungen, sie durch Polymeranbindung zu heterogenisieren, um sie nach beendeter Reaktion durch einfache Filtration vom Produktgemisch abtrennen zu können.^[4] Verglichen

[*] Prof. Dr. C. Bolm, Dipl.-Chem. A. Gerlach
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888-391
E-mail: Carsten.Bolm@RWTH-Aachen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom BMBF gefördert. Wir danken unseren Verbundpartnern für hilfreiche Diskussionen.