

ren den durch Naßimprägnierung hergestellten hinsichtlich der Katalyseaktivität in jedem Fall unterlegen, und es konnte kein Naphthalin nachgewiesen werden.

Eisenoxidhaltige H-ZSM-5-Zeolithe sind geeignet, Methan mit Selektivitäten von mehr als 85 % zu aromatischen Kohlenwasserstoffen umzusetzen. Die Aktivität basiert auf einer einzigartigen Balance zwischen der Bildung von Eisenclustern auf der Zeolithoberfläche und der Gegenwart einer ausreichenden Menge an Brønstedt-Säure-Zentren. Nicht geträgerte Eisenoxide werden industriell bereits zur Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol unter Bedingungen verwendet, die den hier verwendeten ähneln.^[15] Die XPS-Ergebnisse bestätigen, daß weder metallisches Eisen noch Eisencarbide am Katalysator entstehen, was insofern wichtig ist, als daß XP-spektroskopisch nachgewiesenes Mo₂C bei einer ähnlichen Reaktion von CH₄ an Mo/H-ZSM-5-Katalysatoren die Methanaktivierung bedingen soll.^[9, 10] Marczewski et al. haben gezeigt, daß Methan unter nichtoxidierenden Bedingungen mit einem Zwei-Stufen-Katalysesystem zu aromatischen Verbindungen umgesetzt werden kann.^[16] Methan wurde an einem Mn/Na/SiO₂-Katalysator (10 % Mn, 3.4 % Na) bei 800 °C zu Ethylen umgesetzt. Das gebildete Ethylen reagierte an einem H-ZSM-5-Katalysator bei 600 °C weiter zu Benzol und Toluol. Weitere Untersuchungen hinsichtlich des Mechanismus der Methanaktivierung in Abwesenheit von Sauerstoff und die Ausdehnung auf andere Übergangsmetalloxide wie Cr₂O₃, V₂O₅ und WO₃ werden derzeit durchgeführt.

Experimentelles

Fe/H-ZSM-5-Katalysatoren wurden durch Imprägnieren von kommerziell erhältlichem H-ZSM-5 der PQ-Corp. (CBU 5020 E mit einem Si/Al-Verhältnis von 25:1) mit einer wäßrigen Eisen(III)-Nitrat-Lösung hergestellt. Die erhaltenen Materialien wurden bei 90 °C 14 h getrocknet und 5 h bei 500 °C calciniert. Die Reaktionen wurden in einem Aluminium-Durchflußreaktor (Innendurchmesser 6.4 mm) mit 1.0 g Katalysator durchgeführt. Um Gasphasenreaktionen so weit wie möglich zu vermeiden, wurde der Reaktor beiderseits des Katalysatorbetts mit Quarzstücken beschickt. Ein in einer kleineren Aluminiumröhre befindliches Thermoelement war an der Außenwand des Reaktors angebracht. Die Gase, N₂/CH₄ (10 % N₂, ultra high purity (UHP)), O₂ (UHP), He (UHP) und CO (UHP) wurden von Matheson bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Gasströme wurden mit Mass-Flow-Controllern (MKS, Modell 1159A) geregelt. Der Katalysator wurde unter O₂ (50 mL min⁻¹) auf 500 °C aufgeheizt, 1 h calciniert und dann 30 min mit He (50 mL min⁻¹) gespült. Die Reduktionen wurden bei 500 oder 700 °C mit CO (25 mL min⁻¹) durchgeführt. Die GHSV (gas hour space velocity) betrug 800 h⁻¹. Das eingesetzte Methangas enthielt 10 % N₂, das als innerer Standard für die Bestimmung des Methanumsatzes verwendet wurde. Anhand der Kohlenstoff-Massenbilanz konnte auch die Koksbildung während der Reaktion bestimmt werden. Demnach wurden bei der Methanaktivierung 5–10 % Kohlenstoff zu Koks umgesetzt. Die erhaltenen Reaktionsmischungen wurden on-line-gaschromatographisch (HP 5890 A) unter Verwendung einer Chromosorb-W-AW-Säule mit 5 % Bentone-34 und einer HayeSep-D-Säule analysiert. Alle Untersuchungen wurden bei Normaldruck durchgeführt. Die FT-IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer-2000-FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Preßlinge der Substanzen (10–15 mg cm⁻²) wurden aus den pulverförmigen Katalysatoren hergestellt. Ein Preßling wurde auf einer Quarzhalterung befestigt und in die IR-Zelle eingebracht. Die Zelle enthielt KBr-Fenster und besaß einen beheizbaren Aufsatz, in den der Preßling vorbehandelt werden konnte. Die ESR-Spektren wurden auf einem Bruker-ESP300-Spektrometer (X-Band, ca. 9.5 GHz) aufgenommen. ESR-Spektren der aktiven Katalysatoren wurden mit einer speziell angefertigten Reaktorröhre aus Quarzglas aufgenommen, die einen Seitenarm für ESR-Messungen aufwies. Die XP-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer-5500-Spektrometer (PHI) aufgenommen. In einem Quarzglasreaktorsystem, das für In-situ-Messungen geeignet war, waren die Bedingungen, die auch bei den Katalyseexperimenten angewendet wurden, gut reproduzierbar.

Eingegangen am 17. März 1997 [Z 10254]

Stichwörter: Arene · Eisen · Heterogene Katalyse · Methanaktivierung · Zeolithe

[1] J. H. Lunsford, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 970.

[2] J. H. Lunsford, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, *75*, 103.

- [3] S. C. Tsang, J. B. Claridge, M. L. H. Green, *Catal. Today* **1995**, *23*, 3.
 [4] M. Faraldos, M. Banares, J. A. Anderson, H. Hu, I. E. Wachs, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* **1996**, *160*, 214; O. V. Krylov, *Catal. Today* **1993**, *18*, 209; N. D. Parkyn, C. I. Warburton, J. D. Wilson, *ibid.* **1993**, *18*, 385.
 [5] L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu, *Catal. Lett.* **1993**, *21*, 25.
 [6] Y. Xu, S. Liu, L. Wang, M. Xie, X. Guo, *Catal. Lett.* **1995**, *30*, 135.
 [7] F. Solymosi, A. Erdohelyi, A. Szöke, *Catal. Lett.* **1995**, *32*, 43.
 [8] F. Solymosi, A. Szöke, J. Cserényi, *Catal. Lett.* **1996**, *39*, 157.
 [9] D. Wang, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *Top. Catal.* **1996**, *3*, 289.
 [10] F. Solymosi, J. Cserényi, A. Szöke, T. Bánsági, A. Oszkó, *J. Catal.* **1997**, *165*, 150.
 [11] F. E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition metal Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **1992**.
 [12] D. Goldfarb, M. Bernardo, K. G. Strohmaier, D. E. W. Vaughan, H. Thoma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6344; B. D. McNicol, G. T. Pott, *J. Catal.* **1972**, *25*, 223; E. G. Derouane, M. Mestdagh, L. Vielvoye, *J. Catal.* **1974**, *33*, 169; P. Ratnasami, R. Kumar, *Catal. Today* **1991**, *9*, 328.
 [13] *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Hrsg.: D. Briggs, M. P. Seah), Wiley, New York, **1983**; C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenburg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer, Eden Prairie, MN, **1979**.
 [14] Temperaturabhängigen ESR-Spektren zufolge stammen die Signale mit $g = 2.06$ und 4.3 von unterschiedlichen Eisenspezies. Weiterhin verhalten sich beide ESR-Signale bei Verwendung unterschiedlicher Mikrowellenleistungen anders, und das Signal mit $g = 2.06$ kann bei -196 °C leichter gesättigt werden als das mit $g = 4.3$. Das Verhalten des zuerst genannten Signals muß von kooperativen magnetischen Phänomenen bedingt werden, etwa ferro-antiferromagnetische und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.
 [15] E. H. Lee, *Catal. Rev.* **1973**, *8*, 285.
 [16] M. Marczewski, H. Marczewska, K. Mazowiecka, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1995**, *54*, 81.

Carbenkomplex-modifizierte Glycole – Synthese und Reaktivität**

Karl Heinz Dötz,* Richard Ehlenz und Daphne Paetsch*

Elektrophile Carbenkomplexe des Fischer-Typs haben sich als vielseitige Reagentien in der stereoselektiven Synthese erwiesen. Sie werden zu metall- und ligandzentrierten Cycloadditionen^[1] wie der [3+2+1]-Carbenanellierung mit Alkinen^[1a, b] und der Cyclopropanierung^[1c, d] eingesetzt, dienen als Vorstufen für photochemisch erzeugte Ketenäquivalente^[1e] und lassen sich zu metallorganischen Enolatanaloga deprotonieren, die für Aldol- und Michael-Additionen interessant sind.^[1f, g] In der Zuckerchemie wurde das Synthesepotential metallorganischer Verbindungen bisher lediglich vereinzelt genutzt. Zur Umpolung des anomeren Zentrums werden fast ausnahmslos die Hauptgruppenmetalle Lithium und Zinn eingesetzt.

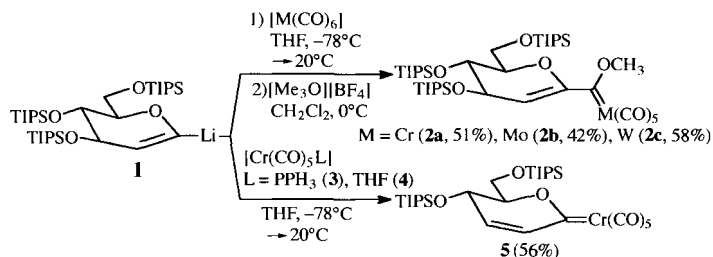
Glycosylkomplexe sind zwar auch von den Übergangsmetallen Mangan,^[2a, b] Eisen^[2c] und Cobalt^[2d] bekannt, Syntheseanwendungen fanden aber bisher nur die Manganverbindungen, die – meist unter Hochdruckbedingungen – gelegentlich bei der Herstellung von C-Glycosiden^[3] eingesetzt wurden. Wir versuchen, das anomere Zentrum in eine ausgeprägt elektrophile Metall-Carben-Struktur einzubauen,^[4] die die Addition von Nucleophilen begünstigt und somit für einen neuen Zugang zu C- und

* Prof. Dr. K. H. Dötz, Dr. R. Ehlenz, Dipl.-Chem. D. Paetsch
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
 Telefax: Int. + 228/73-5813
 E-mail: doetz@snchemie1.chemie.uni-bonn.de

** Metallorganisch modifizierte Zucker, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom „Graduiertenkolleg Spektroskopie isolierter und kondensierter Moleküle“ gefördert. – 6. Mitteilung: K. H. Dötz, W.-C. Haase, M. Klumpe, M. Nieger, *Chem. Commun.* **1997**, 1217–1218.

Heteroatom-Glycosiden interessant ist. Kürzlich berichteten wir über die Synthese offenkettiger, C-1-Carbenkomplex-funktionalisierter Zucker, die über eine Kombination von Zucker-elektrophil und Carbonylmetallatnucleophil zugänglich sind.^[5] In der Folge gelang uns auch über eine metallunterstützte Cycloisomerisierung von Zuckeralkinolen der Zugang zu Spiroketal-Glycosid-Carbenkomplexen und monocyclischen Analoga.^[6]

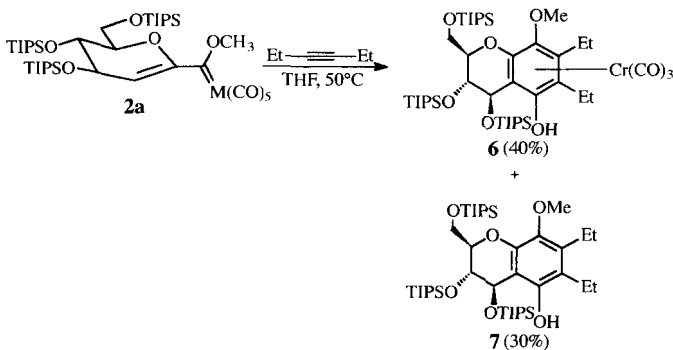
Hier beschreiben wir die Synthese und erste Folgereaktionen zweier neuer Carbenkomplex-modifizierter Kohlenhydrate, die sich vom Lithioglucal **1**^[7] ableiten. Dessen Reaktion mit Hexacarbonylkomplexen von Metallen der 6. Nebengruppe führt gemäß der klassischen Fischer-Route unter Addition an einen Carbonylliganden zur Bildung der Pentacarbonylacetylmetallate, die nachfolgend zu den Glucalcarbenkomplexen **2a–c** alkyliert werden (Schema 1). Der Verlauf der Reaktion des Glu-



Schema 1. Synthese der Komplexe **2a–c** und **5**. TIPS = Triisopropylsilyl.

calnucleophils mit dem Carbonylkomplex ist von dessen Substitutionsmuster abhängig. In Gegenwart guter Donor- und Abgangsliganden wie PPh_3 oder THF in den Pentacarbonylchromkomplexen **3**^[8] und **4**^[9] entsteht der α,β -ungesättigte Glycosyldenkomplex **5**. Dessen Bildung erklären wir uns mit einer Additions/Eliminierungssequenz, bei der das Lithioglucal **1** zunächst an das Metallzentrum unter Abspaltung des Phosphan- oder THF-Liganden und Bildung eines Alkyl-Chromat-Intermediats^[10, 11] addiert wird, das nachfolgend in einer der Ferrier-Umlagerung^[12] analogen Eliminierung der Silyloxygruppe den Vinylcarbenkomplex **5** liefert.

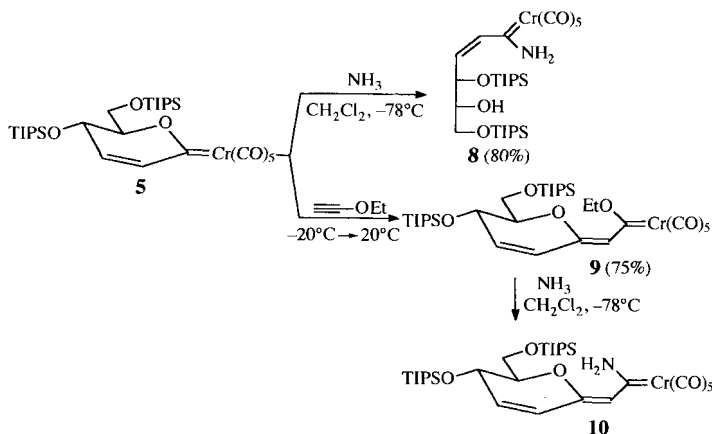
Das Synthesepotential dieser neuen Carbenkomplexe ist durch die ausgeprägte Elektrophilie des metallkoordinierten Carbenkohlenstoffatoms – ersichtlich aus den ^{13}C -NMR-Verschiebungen ($\delta = 338.0$ (**2a**), 328.3 (**2b**), 310.9 (**2c**) und 325.7 (**5**)) – sowie die Vinylcarbenstruktur gekennzeichnet. Der Glucalcarbenkomplex **2a** reagiert mit 3-Hexin in einer Benzanellierung zu den Zuckerderivaten **6** und **7** (Schema 2). Das Hydrochinonderivat **6** fällt nach chromatographischer Aufarbeitung in Form eines einzigen Diastereomers an. Daraus kann jedoch



Schema 2. Benzanellierung von **2a**.

noch keine diastereoselektive Carbenanellierung abgeleitet werden, da in ähnlicher Menge auch das nichtkoordinierende Hydrochinonderivat **7** isoliert wird; derzeit läßt sich noch nicht ausschließen, daß **7** aus dem anderen Diastereomer durch De-complexierung unter dem Einfluß der raumerfüllenden TIPS-Schutzgruppen gebildet wird.

Die Elektrophilie des Glycosyldenkohlenstoffatoms läßt sich an der Ammonolyse von **5** erkennen, die unter Ringöffnung zum α,β -ungesättigten Aminocarbenkomplex **8** führt. Dieser ist in der 5-Position selektiv deblockiert, und seine Elektrophilie ist gegenüber der des cyclischen Oxycarbenvorläufers deutlich vermindert (^{13}C -NMR: $\delta = 268.9$). Eine bei Vinylcarbenkomplexen üblicherweise als Konkurrenzreaktion auftretende Michael-Addition wird offenbar durch die benachbarte, raumerfüllende Silylschutzgruppe verhindert. Die Addition von Nucleophilen kann zur C_2 -Homologisierung der Glycosylden-Struktur genutzt werden. So liefert die Reaktion mit Ethoxyethin^[13, 14] unter Insertion des Alkins stereoselektiv das (*Z*)-Isomer **9**^[15] (Schema 3), dessen Carbenligand als vinyloger Michael-Acceptor drei Alternativen für die Addition von Nucleophilen bietet. Ein recht hartes Nucleophil wie Ammoniak addiert regioselektiv an das Carbenkohlenstoffatom unter Bildung von **10**.



Schema 3. Ammonolyse und C_2 -Homologisierung von **5**.

Mit den hier beschriebenen Glycosyldenkomplexen läßt sich das anomere Zentrum in Kohlenhydraten mit den Methoden der Carbenkomplex-Chemie modifizieren. Dieser Ansatz verspricht nicht nur einen neuen Zugang zu nichtnatürlichen Zuckerkonanaloga, sondern auch unkonventionelle Syntheserouten zu C- und Heteroatom-Glycosiden.

Experimentelles

Allgemeines: Alle Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und entgast. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die säulenchromatographisch gereinigten Produkte.

2a: Zur Herstellung des Lithioglucals **1** werden zu 0.94 g (1.04 mmol) 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-*O*-(triisopropylsilyl)-2-desoxy-1-tri-*n*-butylstannyl-D-arabino-hex-1-enitol **11** in 15 mL THF bei -78°C 0.78 mL (1.25 mmol) *n*BuLi (1.6 M Lösung in Hexan) tropfenweise zugegeben. Nach 1 h werden 0.28 g (1.25 mmol) Hexacarbonylchrom hinzugefügt, und man läßt die Suspension während 4 h langsam erwärmen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand in 50 mL Dichlormethan aufgenommen. Man gibt bei 0°C 0.18 g (1.25 mmol) $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ zu und rührt 1 h. Ausbeute 0.45 g (51%). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 338.0$ (C=Cr), 225.2 (*trans*-CO), 216.5 (*cis*-CO), 156.1 (C-1), 97.0 (C-2), 81.8 (C-3), 69.1 (C-4), 66.8 (C-5), 66.4 (OCH_3), 61.2 (C-6), 18.2–18.0 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 12.5–12.0 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$). Entsprechend sind auch **2b** (42%) und **2c** (58%) zugänglich.

5: Zu 0.92 g (1.02 mmol) **11** in 5 mL THF gibt man tropfenweise bei -78°C 0.7 mL (1.12 mmol) *n*BuLi und rührt 1 h bei dieser Temperatur. Die Lösung wird zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 0.51 g (1.12 mmol) **3** gegeben oder alternativ

mit 18.6 mL (1.12 mmol) **4** (0.06 M in THF) versetzt. Es wird 14 h gerührt, wobei sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Ausbeute 0.36 g (56 %) mit **3**; 0.26 g (40 %) mit **4**. ^{13}C -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 325.7 (C-1), 225.7 (*trans*-CO), 216.5 (*cis*-CO), 136.0 (C-2), 125.5 (C-3), 86.3 (C-4), 62.1 (C-5), 61.7 (C-6), 18.3–18.1 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 12.7–12.0 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$). HR-MS: ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{CrO}_8\text{Si}_2$: 632.2293; gef.: 632.2284.

6: 0.32 g (0.32 mmol) **2a** und 0.5 mL (4.0 mmol) 3-Hexin werden in 4 mL THF gelöst und durch drei „Pump-freeze-and-thaw“-Cyclen entgast. Anschließend wird 6 h auf 50 °C erwärmt. Nach säulenchromatographischer Reinigung werden 0.14 g (40 %) **6** und 0.09 g (30 %) **7** isoliert. ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 234.4 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$), 134.1, 132.7, 118.6, 112.0, 90.14, 86.9 (C-5–C-10), 83.4, 67.7, 65.6, 64.8, 62.2 (C-1–C-4, OCH_3), 21.8 (ArCH_2CH_3), 19.6 (ArCH_2CH_3), 18.3–17.7 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 16.0 (ArCH_2CH_3), 14.8 (ArCH_2CH_3), 13.0–11.8 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$).

8: In eine Lösung von 0.29 g (0.46 mmol) **5** in 20 mL Dichlormethan wird bei –78 °C innerhalb von 10 s Ammoniak einkondensiert und die Lösung bei dieser Temperatur 1 min gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man 0.24 g (80 %) **8**. ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 276.6 (C=Cr), 223.0 (*trans*-CO), 217.4 (*cis*-CO), 141.0 (C-2), 126.5 (C-3), 73.8, 70.5 (C-4, C-5), 65.7 (C-6, 18.1–17.8 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 12.5, 11.8 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$). HR-MS: ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{CrNO}_3\text{Si}_2$ ($M^+ - 5 \text{ CO}$): 509.2825; gef.: 509.2819.

9: Zu einer Lösung von 0.31 g (0.49 mmol) **5** in 20 mL Petrolether (40/60) werden bei –20 °C 0.59 mmol Ethoxyethin in 1 mL Petrolether (40/60) tropfenweise zugegeben, und es wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Ausbeute 0.26 g (75 %). ^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6): δ = 322.9 (C=Cr), 224.6 (*trans*-CO), 217.8 (*cis*-CO), 148.6 (C-1), 143.5, 125.0, 121.4 (Alken-C), 81.6 (C-4), 76.2 (OCH_2CH_3), 63.23 (C-5), 61.8 (C-6), 18.2–18.0 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 14.9 (OCH_2CH_3), 12.8, 12.3 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$). HR-MS: ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{CrO}_4\text{Si}_2$ ($M^+ - 5 \text{ CO}$): 562.2933; gef.: 562.2949. Die Ammonolyse von **9** wird wie die von **5** durchgeführt.

Eingegangen am 24. März 1997 [Z. 10273]

Stichwörter: Carbenkomplexe · Glycale · Kohlenhydrate

- [1] Übersichten: a) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587; b) W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, **1991**, S. 1065; c) H.-U. Reissig in *Organometallics in Organic Synthesis 2* (Hrsg.: H. Werner, G. Erker), Springer, Berlin, **1989**, S. 311; d) D. F. Harvey, D. M. Sigano, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 271; e) L. S. Hegeudus in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 549; f) W. D. Wulff in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 469; g) A. de Meijere, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 61.
- [2] a) P. DeShong, G. A. Slough, V. Elango, G. L. Trainor, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7788; b) P. DeShong, G. A. Slough, V. Elango, *Carbohydr. Res.* **1987**, *171*, 342; c) G. L. Trainor, B. E. Smart, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2447; d) A. Rosenthal, H. J. Koch, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 871.
- [3] Übersichten: a) M. H. D. Postema, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 8545; b) *C-Glycoside Synthesis*, CRC, Boca Raton (FL), **1995**.
- [4] Die Modifizierung der Schutzgruppenperipherie von Zuckergerüsten zu Carbenliganden ist bekannt: a) T. Pill, K. Polborn, U. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 11; b) R. Aumann, *ibid.* **1992**, *125*, 2773; **1994**, *127*, 725; c) H. Fischer, J. Schlegel, G. Roth, *ibid.* **1995**, *128*, 373.
- [5] K. H. Dötz, W. Straub, R. Ehlenz, K. Peseke, R. Meisel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2023; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1856.
- [6] a) K. H. Dötz, O. Neuß, M. Nieger, *Synlett* **1996**, 995; b) K. H. Dötz, R. Ehlenz, O. Neuß, M. Teckenbrock, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 5143.
- [7] R. W. Friesen, C. F. Sturino, A. K. Daljeet, A. Kolaczewska, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2572.
- [8] T. A. Magee, C. N. Methews, T. S. Wang, J. H. Wotiz, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3200.
- [9] W. Strohmeier, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 730.
- [10] I. Lee, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4389.
- [11] H. Stadtmüller, P. Knochel, *Organometallics* **1995**, *14*, 3136.
- [12] R. J. Ferrier, R. J. Prascadi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 570.
- [13] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 174.
- [14] C. P. Casey, S. W. Polichnowsky, A. J. Shusterman, C. R. Jonas, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7282.
- [15] Die (Z)-Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung wurde durch NOE-NMR-Experimente am Ammonolyseprodukt **10** nachgewiesen (NOE-Effekt zwischen H-2 und exocyclischem =CH).

Stabilisierung der (π -Indenyl)-Blei-Bindung: der erste strukturell eindeutig charakterisierte Bis(η^5 -indenyl)komplex eines Nach-Übergangselements, $[\text{Pb}\{1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\}_2]^{**}$

Jason S. Overby, Timothy P. Hanusa* und Paul D. Boyle

Bis(π -indenyl)metallkomplexe werden oft als Analoga der Metallocene betrachtet, jedoch ist über sie, besonders über die Komplexe der Hauptgruppenelemente, wenig bekannt.^[1] Bei den Nach-Übergangsmetallen beispielsweise tritt der Indenyl-ligand fast immer σ -gebunden auf (z. B. $\text{M}(\sigma\text{-C}_9\text{H}_7)_3$, $\text{M} = \text{B}$, Tl , und $\text{M}(\sigma\text{-C}_9\text{H}_7)_n\text{X}_{4-n}$, $\text{M} = \text{Ge}$, Sn , Pb).^[2–7] Zwei Indenyl-metallkomplexe mit einem zweiwertigen Metall der Gruppe 14, $[\text{Ge}\{(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\}_2]$ und $[\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_5)\{(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\}]$, sind bekannt.^[8] Doch nur letzterer wurde kristallographisch charakterisiert, wobei sich zeigte, daß ein π -gebundener Ligand vorliegt. Wir berichten nun über die Synthese des ersten Blei(II)-indenylkomplexes, bei der die Empfindlichkeit derartiger Komplexe bezüglich der sterischen und Elektronendonoreigenschaften der Indenylgruppe deutlich wurde. Es handelt sich bei diesem Komplex zugleich um die erste kristallographisch charakterisierte Bis(π -indenyl)verbindung eines Nach-Übergangsmetalls.

Nicht alle Indenylliganden sind mit dem redoxempfindlichen Pb^{II} -Zentrum in gleicher Weise kompatibel. So führt die Reaktion von Kaliumindenid $\text{K}(\text{C}_9\text{H}_7)$ mit PbI_2 in THF nach einigen Minuten zum Ausfallen von elementarem Blei. Der sterisch anspruchsvollere 1,3-Diisopropylindenyl(Ind^{2i})-Ligand dagegen wurde erfolgreich zur Herstellung von Derivaten der schweren Erdalkalimetalle verwendet,^[1] und bei der raschen Aufarbeitung (< 5 min) des Reaktionsgemischs aus $\text{K}(\text{Ind}^{2i})$ und PbI_2 in THF oder 1,2-Dimethoxyethan (DME) wurde ein orangeroter Feststoff erhalten, für den die Formel $[\text{Pb}(\text{Ind}^{2i})_2]$ angenommen wurde (^1H -NMR-Singulett bei $\delta = 5.54$ mit $^2J_{\text{Pb,H}} = 38.4$ Hz).^[9] Jedoch tritt selbst im festen Zustand nach einigen Minuten bei Raumtemperatur erhebliche Zersetzung zu Blei und dem dimeren Liganden (Ind^{2i})₂ auf.

Im Gegensatz dazu kann bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten $\text{K}(\text{Ind}^{2\text{Si}})$ ($\text{Ind}^{2\text{Si}} = 1,3\text{-Bis(trimethylsilyl)indenyl}$) mit PbI_2 in DME ein tieferer Bis(indenyl)komplex isoliert werden. Eine rasche Aufarbeitung ist auch hier erforderlich, da bei mehr als 30 min Rühren des Reaktionsgemischs bei Raumtemperatur Zersetzungsprodukte (der dimere Ligand und elementares Blei) auftreten. Feste Proben von $[\text{Pb}(\text{Ind}^{2\text{Si}})_2]$ sind dagegen bei Raumtemperatur recht stabil; sie zersetzen sich erst im Verlauf mehrerer Monate. Beim Erhitzen des Komplexes im Hochvakuum auf 160 °C tritt sofortige Zersetzung ein. Auch an Luft oder Feuchtigkeit zersetzt er sich, und zwar innerhalb einer Minute. Er ist sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln, einschließlich Alkanen, sehr gut löslich.

$[\text{Pb}(\text{Ind}^{2\text{Si}})_2]$ wurde ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie IR-spektroskopisch charakterisiert (siehe Experimentelles). Das ^1H -NMR-Signal des Fünfring-Protons ist beträchtlich zu niedrigerem Feld verschoben ($\delta = 6.28$), was mit einem stark delokalisierten

[*] Prof. T. P. Hanusa, J. S. Overby

Department of Chemistry, Vanderbilt University
Nashville, TN 37235 (USA)
Telefax: Int. + 615/322-4936
E-mail: hanusat@ctrvax.vanderbilt.edu

Dr. P. D. Boyle

Department of Chemistry, North Carolina State University
Raleigh, NC 27695-8204 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.