

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 $^2J_{\text{Pb,H}} = 38.4 \text{ Hz}$).^[9] Jedoch tritt selbst im festen Zustand nach einigen Minuten bei Raumtemperatur erhebliche Zersetzung zu Blei und dem dimeren Liganden $(\text{Ind}^{2i})_2$ 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.

sierten π -Elektronensystem in Einklang ist. Die Signallage ähnelt den bereits früher bei Ge^{II} -Komplexen dieses Liganden ($\delta = 6.42, 6.32$)^[8] und bei verwandten Komplexen von Ca^{II} , Sr^{II} und Ba^{II} ^[9] beobachteten. Ferner ist das ^{13}C -NMR-Spektrum dieses Komplexes nahezu identisch mit denen der Ge^{II} -Komplexe – ein weiterer Hinweis auf π -gebundene Indenylliganden. Ein Peak für das Molekül tritt im Massenspektrum (EI- oder FAB-Technik) nicht auf. Doch konnten Fragmente, die dem Verlust von Methylgruppen und Blei entsprechen, identifiziert werden.

Im Kristall liegen zwei unabhängige, enantiomere $[\text{Pb}(\text{Ind}^{25})_2]$ -Moleküle in der Elementarzelle vor; eines davon ist in Abbildung 1 wiedergegeben.^[10] Die Fünfringe beider Indenylliganden sind η^5 an das Metallzentrum gebunden, wobei

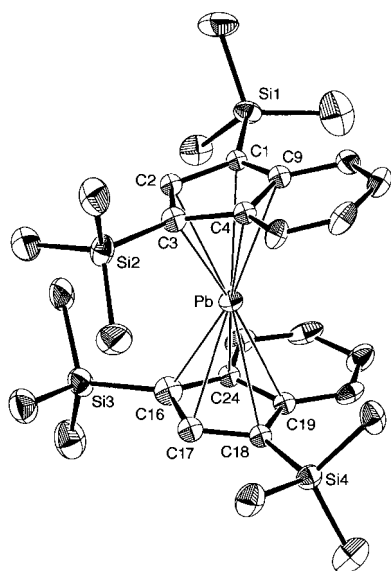


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von $[\text{Pb}\{1,3-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\}_2]$ im Kristall (nur Nichtwasserstoffatome gezeigt). Ausgewählte Abstände [Å]: Pb-C1 2.793(11), Pb-C2 2.653(11), Pb-C3 2.669(12), Pb-C4 2.828(11), Pb-C9 2.910(12), Pb-C16 2.720(14), Pb-C17 2.736(13), Pb-C18 2.798(11), Pb-C19 2.813(11), Pb-C24 2.772(11).

die mittleren Pb-C-Abstände in beiden Komplexen 2.77(4) Å betragen. Die Aussagekraft dieses Wertes wird durch die breite Streuung der Einzelabstände [2.693(11)–2.873(12), 2.653(11)–2.910(12) Å] reduziert. Ähnlich breit gestreute Metall-Kohlenstoff-Abstände wurden in Plumbocenen gefunden (z. B. 2.69–2.90 Å in $[\text{Pb}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$,^[11] 2.680–2.871 Å in $[\text{Pb}\{\text{C}_5(\text{PhCH}_2)_5\}_2]$,^[12] 2.73–3.03 Å in $[\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ^[13]) – ein Hinweis darauf, daß etwas asymmetrische Anordnungen η^5 -gebundener Ringe an Bleizentren typisch sind.

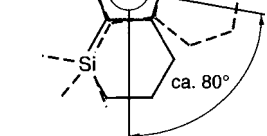


Abb. 2. Gauche-ekliptische Ausrichtung der Indenylliganden in $[\text{Pb}\{1,3-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\}_2]$; zwei der C-SiMe₃-Bindungen eines Indenylliganden weisen entlang den Kanten des Sechsrings des anderen Liganden.

Interessant sind die Winkel Ringmitte-Pb-Ringmitte von 173.3 und 172.9°, die eine nur geringe Abweichung von der Linearität anzeigen. Die beiden Indenylliganden sind um 83.3 bzw. 78.7° gegeneinander verdreht (Abb. 2), so daß die kürzesten Methyl-Methyl-Abstände zwischen ihnen über 3.9 Å betragen. Diese Ligandenausrichtung

dient möglicherweise einer Minimierung ungünstiger nicht-bindender Wechselwirkungen zwischen den Indenylsubstituenten. Es gibt kaum Hinweise auf eine stereochemische Aktivität des metallzentrierten Valenzelektronenpaars.

Die hier beschriebenen Einschränkungen bezüglich der Synthese und Isolierung von Pb^{II} -bis(indenyl)komplexen beschränken die Zahl erfolgreich herstellbarer Komplexe erheblich. Wenn man weitere Komplexe dieser Art synthetisieren will, muß man sich über die erforderliche elektronische und sterische Natur der Substituenten am Indenylliganden genauestens im klaren sein. Wir werden nach weiteren derartigen Liganden suchen, die bei Blei und anderen Metallen der Gruppe 14 verwendet werden können.

Experimentelles

Blei(II)-iodid (0.24 g, 0.52 mmol) wurde in 50 mL DME gelöst. Die orangefarbene Lösung wurde auf einmal mit $\text{K}(\text{Ind}^{25})[\text{14}]$ (0.50 g, 0.83 mmol) versetzt. Hierbei wurde sie sofort orangefarben. Nach 15 min Rühren wurde das Gemisch zur Trockene eingedunstet und der Rückstand mit 50 mL Hexan extrahiert. Zum Entfernen von ausgefallenem KI wurde der Extrakt über eine Glasfritte mittlerer Porosität filtriert. Das Filtrat wurde eingedunstet, wobei dunkelorange-rotes $[\text{Pb}(\text{Ind}^{25})_2]$ in 63% Ausbeute (0.14 g, 0.19 mmol) erhalten wurde. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 0.33$ (br. s, 36 H, Si(CH₃)₃), 6.28 (s, 2 H, Fünfring-H, $^2J(\text{Pb}, \text{H}) = 13.0$ Hz), 7.01–6.98 (m, 4 H, Sechsring-H), 7.49–7.46 (m, 4 H, Sechsring-H); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 1.3$ (Si(CH₃)₃), 114.2 (CSiMe₃), 122.3 (Brückenkopf-C), 123.0 (Fünfring-CH), 130.3 (Sechsring-CH), 138.8 (Sechsring-CH); wichtige IR-Banden (KBr): $\tilde{\nu} = 3064$ (m), 2955 (s), 2895 (m), 1447 (m), 1407 (w), 1253 (vs), 1023 (m), 974 (w), 901 (vs), 838 (vs), 757 (s), 689 (m), 449 (m) cm^{-1} ; MS (CI): m/z 561 ($M^+ - 11 \text{ Me}$), 518 ($M^+ - \text{Pb}$).

Eingegangen am 23. April 1997 [Z10378]

Stichwörter: Blei · Indenylkomplexe · Sandwichkomplexe · Strukturaufklärung

- [1] J. S. Overby, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1996**, *15*, 2205–2212.
- [2] A. D. McMaster, S. R. Stobart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2109–2112.
- [3] J. L. Atwood, A. D. McMaster, R. D. Rogers, S. R. Stobart, *Organometallics* **1984**, *3*, 1500–1504.
- [4] B. M. Milchailov, T. K. Baryshnikova, V. S. Bogdanovic, *Zh. Obshch. Khim.* **1973**, *43*, 1949–1955.
- [5] N. Kumar, B. L. Kalostra, R. K. Multani, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 3019–3021.
- [6] N. Kumar, B. L. Kalostra, R. K. Multani, *Curr. Sci.* **1973**, *42*, 58–59.
- [7] A. K. Sharma, B. Bhushan, N. K. Kaushik, *Acta Chim. Hung.* **1983**, *113*, 29–33 [*Chem. Abstr.* **1983**, *99*, 212561].
- [8] A. H. Cowley, M. A. Mardones, S. Avendano, E. Roman, J. M. Manriquez, C. Carrano, *Polyhedron* **1993**, *12*, 125–127.
- [9] J. S. Overby, T. P. Hanusa, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{PbSi}_4$, $M = 726.24$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.444(2)$, $b = 17.275(3)$, $c = 18.634(6)$ Å, $\alpha = 103.480(16)$, $\beta = 105.53(2)$, $\gamma = 91.094(16)^\circ$, $V = 3438.4(14)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.403 \text{ g cm}^{-3}$, Kristallabmessungen $0.28 \times 0.20 \times 0.03 \text{ mm}^3$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Messung bei -125°C , $F(000) = 1443.47$, 11970 gemessene unabhängige Reflexe ($0^\circ < 2\theta < 50^\circ$), 7518 beobachtet mit $I > 2.5\sigma(I)$, keine Korrektur für Zersetzung, Absorptionskorrektur mit DIFABS (min./max. Transmission: 0.436/1.000), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 51.0 \text{ cm}^{-1}$, Strukturlösung mit SIR92- und Fourier-Techniken. Anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome (Ausnahme Atome der Fünfringe), H-Atome auf berechnete Positionen gesetzt und als auf dem zugehörigen Kohlenstoffatom „reitend“ einbezogen, sekundäre Absorptionskorrektur zu einem späten Zeitpunkt der Verfeinerung, max. Restelektronendichte 2.6 e Å^{-3} in 1.08 Å Entfernung von der Pb-Position, $R = 0.054$, $R_w = 0.059$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100348“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [11] J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 925–927.
- [12] H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, C. Kolax, J. Loebel, M. D. Rausch, J. J. Zuckerman, M. J. Heeg, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2656–2667.
- [13] M. A. Beswick, C. Lopez-Casideo, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, A. Steiner, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1997**, 109–110.
- [14] T. E. Ready, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *519*, 21–28.