

zwischen 2.218(4) und 2.316(3) Å liegen. Abgesehen vom Cu-Mo4-Cu-Winkel (87.66(6)–94.04(6)°) liegen die anderen Cu-Mo-Cu-Winkel zwischen 82.31(5) und 83.80(6)°. Die  $S_M$ -Cu- $S_M$ - und  $S_M$ -Cu- $S_b$ -Winkel betragen 103.69(7)–107.20(13)° bzw. 119.30(13)–136.03(15)°, ( $S_b = S_{14}, S_{15}, S_{16}$ ;  $S_M$  steht für die Schwefelatome von  $MoS_3O^{2-}$  und  $MoS_4^{2-}$ ). Dies steht in Einklang mit den Strukturparametern von  $[Cu_6S_6W_2(SCMe_3)_2(O)_2(PPh_3)_4]^{[7]}$ .

Die beiden Titelverbindungen kristallisieren in einer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe. Die Untersuchung ihrer nichtlinearen optischen Eigenschaften ist daher von Interesse.

### Experimentelles

**1:** Eine Lösung von  $K_2MoS_3O$  (1.145 g, 4 mmol), CuBr (1.147 g, 8 mmol) und  $(nBu)_4NBr$  (1.934 g, 6 mmol) in DMF (9 mL) wurde 12 h gerührt. Anschließend wurde eine  $Li_2S$ -Lösung (0.45 g, 10 mmol) in 1.5 mL Wasser und 3 mL DMF zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 1 min gerührt, dann wurde der dunkle Niederschlag durch Filtration entfernt und 3 mL  $i$ -PrOH zugegeben. Nachdem das violette Filtrat 1 d bei Raumtemperatur stehengelassen wurde, erhielt man 0.90 g dunkle Kristalle von **1**.

**2:** Ein Verfahren, das dem für die Synthese der Komplexverbindung **1** gleicht, wurde eingesetzt, wobei  $(NH_4)_2WS_3O$  (1.329 g, 4 mmol) anstelle von  $K_2MoS_3O$  verwendet wurde. Stehenlassen des roten Filtrats für 3 d bei Raumtemperatur ergab 0.85 g rote Kristalle von **2**. Kristalle von **2** können auch erhalten werden, wenn man Diethylether über die Gasphase 4 d lang in das Filtrat eindiffundieren lässt.

Eingegangen am 22. Mai,  
veränderte Fassung am 23. Juni 1997 [Z 10 309]

**Stichwörter:** Cluster · Kupfer · Molybdän · Schwefel · Wolfram

- [1] a) A. Müller, E. Diemann, R. Josters, H. Bogge, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 934; b) X.-T. Wu, P.-C. Chen, S.-W. Du, N.-Y. Zhu, J.-X. Lu, *J. Clust. Sci.* **1994**, 5, 265.
- [2] a) S. Shi, W. Ji, S.-H. Tang, J. P. Lang, X.-Q. Xin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3615; b) X.-T. Wu, Q.-M. Wang, S. Shi, *Polyhedron* **1997**, 16, 945.
- [3] Q. Huang, X.-T. Wu, Q.-M. Wang, T.-L. Sheng, J.-X. Lu, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 893.
- [4] Q. Huang, X.-T. Wu, T.-L. Sheng, Q.-M. Wang, *Polyhedron* **1996**, 15, 3405.
- [5] Q. Huang, X.-T. Wu, T.-L. Sheng, Q.-M. Wang, *Inorg. Chem.* **1995**, 27, 4931.
- [6] Q. Huang, X.-T. Wu, Q.-M. Wang, T.-L. Sheng, J.-X. Lu, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 985–987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 868.
- [7] S.-W. Du, N.-Y. Zhu, P.-C. Chen, X.-T. Wu, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1098; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1085.
- [8] a) J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1992**, 257, 1677; b) M. K. Chan, J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1993**, 260, 792; c) J. T. Bolin, N. Campobasso, S. W. Muchmore et al. in *Molybdenum Enzymes, Cofactors and Model Systems* (Hrsg.: E. I. Stiefel, D. C. Coughlan, W. E. Newton), American Chemical Society, Washington, DC, **1993**, S. 186–195.
- [9] Die Komplexe **1** und **2** sind löslich in DMF und wenig löslich in  $CH_3CN$ . Elementaranalyse für **1**: gef. C 29.80, H 5.92, N 2.11, Br 0; ber. C 29.93, H 5.73, N 2.18, Br 0. Elementaranalyse für **2**: gef. C 26.50, H 5.23, N 1.94, Br 0; ber. C 26.26, H 5.03, N 1.91, Br 0. IR (KBr-Preßling):  $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = Mo-O, 894.8(vs); Mo-S, 509.1(w), 462.8(s), 453.2(s)$  für **1**; W-O, 914(s); W-S 495.6(m), 453.2(s), 426.2(m) für **2**. UV/Vis (in DMF):  $\lambda [nm] = 268, 325 (sh), 416, 536 (sh)$  für **1**; 278, 330(sh), 440(sh) für **2**.
- [10] Kristallstrukturdaten für **1**:  $[(nBu)_4N]_4[Mo_4Cu_{10}S_{16}O_3] \cdot H_2O$  (**1**),  $M = 2567.97$ , orthorhombisch, Kristalldimensionen:  $0.32 \times 0.32 \times 0.40$  mm; Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $a = 26.6097(5)$ ,  $b = 19.1527(3)$ ,  $c = 21.3711(3)$  Å,  $V = 10891.7(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.566$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(Mo_{K\alpha}) = 0.71073$  Å,  $F(000) = 5216$ . Die Rohdaten wurden bei Raumtemperatur auf einem Siemens SMART-CCD-Flächendiffraktometer gesammelt. 13 184 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  von 15 291 unabhängigen Reflexen wurden zur Lösung der Struktur mit dem Programm SHELXTL verwendet [14]. Die Atome des Anions und der Stickstoffatome des Kations wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet (C-H-Bindung bei 0.96 Å fixiert), den Wasserstoffatomen wurden isotrope Temperaturparameter zugewiesen und bis zum abschließenden Verfeinerungszyklus (kleinste Fehlerquadrate) auf den benachbarten Kohlenstoffatomen „reitend“ verfeinert. Der abschließende Verfeinerungszyklus (volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate) konvergierte mit  $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.0560$  und  $R_w = \{\sum w[(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum w[(F_o^2)^2]\}^{0.5} = 0.1393$ ,  $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0527 \times P)^2 + 49.5023 P]^{-1}$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  [11].
- [11] Kristallstrukturdaten für **2**:  $[(nBu)_4N]_4[W_4Cu_{10}S_{16.5}O_{2.5}] \cdot H_2O$ ,  $M = 2927.64$ , orthorhombisch, Kristalldimension:  $0.20 \times 0.22 \times 0.40$  mm; Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $a = 26.6045(4)$ ,  $b = 19.1580(3)$ ,  $c = 21.3875(3)$  Å,  $V = 10901.0(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.784$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(Mo_{K\alpha}) = 0.71073$  Å,  $F(000) =$

5744. Die Rohdaten wurden bei Raumtemperatur auf einem Siemens SMART-CCD-Flächendiffraktometer gesammelt. 8926 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  von 13 949 unabhängigen Reflexen wurden zur Lösung der Struktur mit dem Programm SHELXTL verwendet [14]. Die Atome des Anions und der Stickstoffatome des Kations wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet (C-H-Bindung bei 0.96 Å fixiert), den Wasserstoffatomen wurden isotrope Temperaturparameter zugewiesen und bis zum abschließenden Verfeinerungszyklus (kleinste Fehlerquadrate) auf den benachbarten Kohlenstoffatomen „reitend“ verfeinert. Der abschließende Verfeinerungszyklus (volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate) konvergierte mit  $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.0821$  und  $R_w = \{\sum w[(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum w[(F_o^2)^2]\}^{0.5} = 0.1536$ ,  $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0330 \times P)^2 + 237.8371 P]^{-1}$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-407 125 (**1**), CSD-407 149 (**2**) angefordert werden.

- [12] X.-T. Wu, B. Wang, Y.-F. Zheng, J.-X. Lu, *Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)* **1988**, 71, 47.
- [13] S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 746.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version 5. Siemens Analytical X-Ray Instrumentation Inc., Madison, Wisconsin, USA.

## Kupferpnictogenide als selektive Reagentien: ein neuer Zugang zu funktionalisierten Phosphanen und Arsanen\*\*

Christian Meyer, Hansjörg Grützmacher\* und Hans Pritzkow

Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet

Viele katalytisch wirksame Übergangsmetallkomplexe tragen Phosphanliganden, und die wachsenden Anforderungen an die Reaktivität und Selektivität dieser Katalysatorkomplexe erfordern zunehmend die Synthese spezieller Liganden. Phosphane werden vorwiegend durch Reaktion eines Halogenphosphans  $R_{3-n}P(Hal)_n$  mit einem Carbanionäquivalent  $M^+R^-$  oder durch Umsetzen eines Alkalimetallphosphids  $(R_{3-n}P)^-M_n^+$  ( $M = Li, Na, K$ ) mit einem Carbokationäquivalent  $R^1-Z$  ( $Z =$  Abgangsgruppe) hergestellt.<sup>[1]</sup> Kupferreagentien erwiesen sich als wertvoll für die selektive Knüpfung von C-X Bindungen ( $X = C, Si, Sn, S, Se, Te$ ),<sup>[2]</sup> wie auch wir durch die Synthese von Tris(telluro)carbenium-Ionen in Salzen wie  $[(R^1Te)_3C]^+[CuBr_2]^-$  aus  $[(bpy)CuTeR]$  ( $bpy = 2,2'$ -Bipyridin) und  $CBr_4$  zeigen konnten.<sup>[3]</sup> Wir haben diese Untersuchungen auf die Reaktion von Komplexen von Kupferphosphiden und -arsaniden mit Organohalogenverbindungen R-Hal ausgedehnt, über die unseres Wissens noch nicht berichtet wurde.

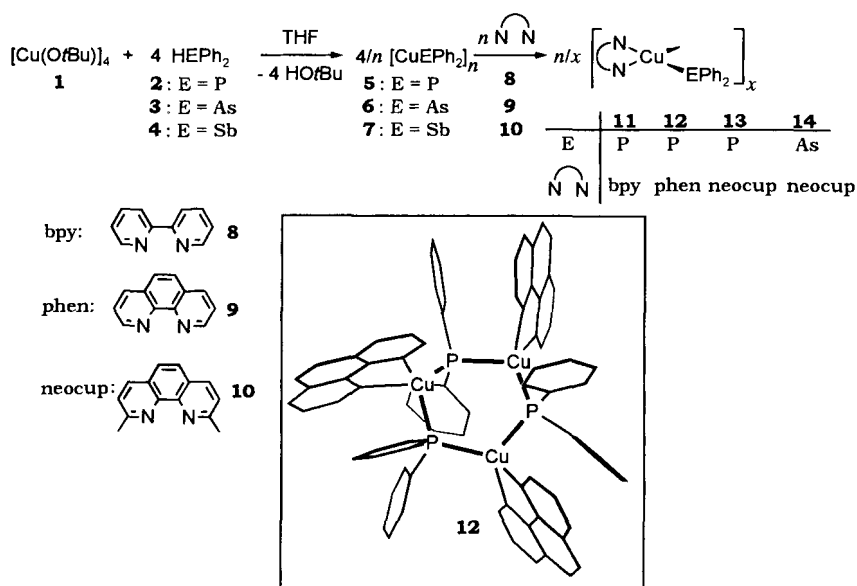
Nach Caulton et al.<sup>[4]</sup> entstehen aus tetramerem Kupfer(I)-tert-butoxid **1** und den Diphenylelementhydriden **2–4** die zum Teil neuen Kupferpnictogenide **5**<sup>[5]</sup>–**7** als unlösliche, rotbraune Koordinationspolymere mit unbekannten Strukturen (Schema 1).

In Gegenwart der Stickstoffheterocyclen **bpy** **8**, Phenanthrolin **9** (**phen**) und Neocuproin **10** (**neocup**) werden tieffarbene

[\*] Prof. Dr. H. Grützmacher, Dipl.-Chem. C. Meyer  
Laboratorium für Anorganische Chemie  
ETH-Zentrum  
Universitätsstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. +1/632.1090  
E-mail: gruetz@inorg.chem.ethz.ch

Dr. H. Pritzkow  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg

[\*\*] Wir danken Prof. K. Caulton und Prof. S. R. Gilbertson für anregende Diskussionen und den Gutachtern für kritische Anmerkungen.



Schema 1.

Komplexe wie **11**, **12**, **13** und **14** erhalten, die in aromatischen Kohlenwasserstoffen relativ gut löslich sind. In Kupferphosphiden kann eine  $\text{R}_2\text{P}$ -Gruppe sowohl  $\mu_2$ -(3-Zentren-4-Elektronen-Bindung) wie auch  $\mu_3$ -verbrückend (4-Zentren-4-Elektronen-Bindung) zwischen den Kupferzentren gebunden werden,<sup>[6a-e]</sup> was anhand der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale unterschieden werden kann (signifikante Verschiebungen zu niedrigeren Resonanzfrequenzen für  $\mu_3$ -PR<sub>2</sub>-Einheiten:  $\delta < -50$  vs. 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). In Lösungen von **12** und **13** ( $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -25$ ) liegen demnach Spezies mit ausschließlich  $\mu_2$ -verbrückenden  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Gruppen vor (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Kupferpnictogenid-Komplexe **11–14**.

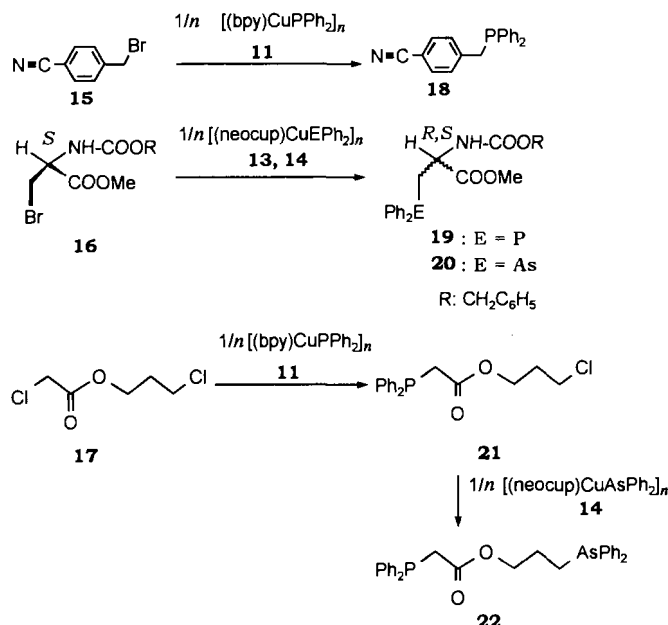
Verb.	Schmp. [°C]	$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR})$ (121.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\lambda_{\text{max}}/\epsilon$ [nm]/[L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
<b>11</b>	83–90	–15.3; –84.0	646.9/661
<b>12</b>	92 (Zers.)	–24.0	651.7/3520
<b>13</b>	135 (Zers.)	–25.2	556.1/3192
<b>14</b>	127 (Zers.)	–	572.2/23980

Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß **12** im Festkörper einen sechsgliedrigen  $\text{Cu}_3\text{P}_3$ -Ring in einer Twist-Konformation mit alternierend unterschiedlich langen Cu-P-Abständen (2.24 Å und 2.30 Å) bildet (Schema 1). Die Cu-Cu Abstände

(3.9–4.1 Å) schließen Metall–Metall-Wechselwirkungen aus.<sup>[7]</sup> Die Strukturen der Spezies in Lösungen des Bipyridin-Komplexes **11** sind komplizierter, da neben einem Resonanzsignal bei  $\delta = -15$  zusätzlich ein Resonanzsignal bei  $\delta = -84$  für eine  $\mu_3$ -verbrückende  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Einheit beobachtet wird.

Wir haben die Reaktivität der Kupferphosphid-Komplexe **11–13** (E = P) und des Arsenid-Komplexes **14** gegenüber einer Reihe von Organohalogenverbindungen untersucht, die weitere funktionelle Gruppen enthalten. Von diesen Reaktionen sind einige repräsentative Beispiele in Schema 2 aufgeführt.

Das bemerkenswerte Ergebnis dieser Studie ist die Selektivität und die Abstufung der Reaktivität, in Abhängigkeit vom stickstoffhaltigen Liganden NN, mit der diese Umsetzungen ablaufen. Nur aktivierte Chlor- oder Bromzentren in allylischer oder benzyllischer Position, sowie in  $\alpha$ -Stellung zu einer Estergruppe werden glatt durch die  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Gruppe des Bipyridin-Komplexes **11** ersetzt. Die Nitrilgruppe in **15** oder die Estergruppe in **17** wird nicht angegriffen, so daß die Phosphane **18** bzw. **21** in guten Ausbeuten hergestellt werden können (Tabelle 2).



Schema 2.

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten der Phosphane **18**, **19**, **21** und der Arsane **20**, **22**.

Verb.	Sdp. [°C]	$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR})$ (121.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta(^1\text{H}\text{-NMR}) \text{ R}_2\text{E-CH}_2$ (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta(^{13}\text{C}\text{-NMR}) \text{ R}_2\text{E-CH}$ (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )
<b>18</b>	119	–8.7	3.16 (s)	$\delta$ (36.4 (d, $^1J(\text{PC}) = 36.4$ Hz)
<b>19</b>	68 (Schmp.)	–23.4	2.65 (dd, 1H, $^2J(\text{HCH}) = 14.1$ Hz, P- $\text{CH}_2$ ) 2.41 (dd, 1H, $^2J(\text{HCH}) = 14.1$ Hz, P- $\text{CH}_2$ )	$^3J(\text{HCCH}) = 5.4$ Hz, 31.8 (d, $^1J(\text{PC}) = 16.6$ Hz)
<b>20</b>	Öl	–	2.48 (dd, 1H, $^2J(\text{HCH}) = 12.9$ Hz, As- $\text{CH}_2$ ) 2.50 (dd, 1H, $^2J(\text{HCH}) = 12.9$ Hz, As- $\text{CH}_2$ )	$^3J(\text{HCCH}) = 5.9$ Hz, 32.1 (s)
<b>21</b>	Öl	–16.5	2.98 (s)	35.1 (d, $^1J(\text{PC}) = 22.8$ Hz)
<b>22</b>	Öl	–16.7	1.83–1.78 (m, As- $\text{CH}_2$ ), 3.03 (s, P- $\text{CH}_2$ )	25.6 (s, As- $\text{CH}_2$ ); 35.0 (d, $^1J(\text{PC}) = 22.5$ Hz P- $\text{CH}_2$ )

Entsprechende Reaktionen mit Lithiumposphid als Reagens führen zu unübersichtlichen Substanzgemischen.<sup>[5c]</sup> Nicht aktivierte Alkylhalogenide reagieren mit dem reaktiveren Phenanthrolin-Komplex **12** zu Alkylphosphanen. Am reaktivsten sind die Neocuproin-Komplexe **13** und **14**. Neben allen zuvor erwähnten Substraten reagieren sie auch mit dem von Serin abgeleiteten, geschützten bromierten Aminosäurederivat **16** (das nicht mit **11** oder **12** reagiert). Auf diesem Weg sind chirale Phosphane *R,S*-**19**<sup>[8]</sup> und Arsane *R,S*-**20** direkt zugänglich, wenn auch nicht enantiomerenrein. Ausgehend von *S*-**16** tritt im Verlauf der Reaktion Epimerisierung ein. In der Reaktionslösung wird neben den Produkten **19** oder **20** etwas Phosphan **2** bzw. Arsan **3** nachgewiesen.

Um die Selektivität der neuen Reagentien zu demonstrieren, haben wir die selektive, sequentielle Synthese eines gemischten ( $\omega$ -Phosphanyl)arsans **22** aus 2-Chloressigsäure(3-chlorpropyl)ester **17** durchgeführt. Im ersten Reaktionschritt reagiert die aktivierte benzylische C-Cl-Funktion mit dem weniger reaktiven Kupferphosphid **11** ausschließlich zu Phosphan **21**. Im zweiten Schritt reagiert dann glatt das reaktivere Neocuproin-Kupfer(I)-arsanid **14** unter Substitution der weniger reaktiven C-Cl-Funktion zu **22**, das in guten Ausbeuten entsteht. Sicherlich wird man für die Synthese einfacher Phosphane weiterhin herkömmliche Methoden einsetzen. Jedoch ermöglicht die hier erstmalig beschriebene Verwendung von Kupferpnictogeniden CuER<sub>2</sub>, deren Reaktivität sich durch Wahl eines geeigneten Coliganden fein abstimmen läßt, die relativ einfache Synthese von Phosphanen und insbesondere Arsanen,<sup>[9]</sup> die weitere funktionelle Gruppen (CN, COOR, CONR<sub>2</sub>) tragen. Diese Reaktionen sind daher eine nützliche Erweiterung des bestehenden Methodenarsenals. Das Anwendungspotential läßt sich mit Sicherheit durch Optimierung der Reaktionsbedingungen und Variation der stickstoffhaltigen Liganden NN noch steigern, so daß die Darstellung weiterer hochfunktionalisierter und auch chiraler Liganden ER<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> (E = P, As, Sb) möglich sein sollte.

### Experimentelles

**5, 6 und 7:** Eine Lösung von **2, 3** bzw. **4** (11 mmol, 1.1 Äquivalente) in 10 mL THF wird innerhalb von 30 min langsam zu einer kräftig gerührten Lösung von Kupfer(I)-tert-butoxid **1** (10 mmol) in 40 mL THF getropft. Bei der Zugabe scheiden sich die Kupferdiphenylpnictogenide **5, 6** bzw. **7** als tieffarbige Niederschläge ab, die abfiltriert, mehrmals mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und schließlich im Hochvakuum (HV) getrocknet werden. Die Ausbeuten liegen zwischen 79–98%.

**11–14:** Kupferphosphanid **5** oder Kupferarsanid **6** ( $1.2 \times 10^{-3}$  mol, 1 Äquivalent) werden in 50 mL THF suspendiert. Unter starkem Rühren tropft man langsam eine Lösung der Liganden **8–10** ( $1.3 \times 10^{-3}$  mol, 1.1 Äquivalente) in 20 mL THF zu. Die erhaltene Lösung wird einmal über Kieselgur filtriert und auf wenige Milliliter eingengt. Bei –20 °C fallen die tieffarbenen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, mikrokristallinen Komplexe **11–14** aus (Ausbeute: 53–70%).

**18–22:** Frisch hergestellte Lösungen von **11–14** in THF werden mit einem Äquivalent der Organohalogenverbindungen **15–17**, gelöst in THF, umgesetzt. Nach vollständiger Reaktion ist die Lösung tief rot, und es hat sich ein hellgelber Niederschlag gebildet. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt. Der Rückstand wird in Et<sub>2</sub>O suspendiert und mit gesättigter KCN/H<sub>2</sub>O-Lösung solange versetzt, bis zwei farblose klare Phasen entstanden sind. Danach wird die etherische Phase zunächst mit H<sub>2</sub>O und dann mit 2N/HCl/H<sub>2</sub>O gewaschen und schließlich über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Beim Einengen der organischen Phase fallen die Phosphane (Arsane) **18–22** meist als farblose Öle an. Das phosphanierte Aminosäurederivat **19** kann aus EtOH umkristallisiert werden. Alle Verbindungen ergaben befriedigende Elementaranalysen.

Eingegangen am 15. April,  
veränderte Fassung am 24. Juni 1997 [Z 10353]

**Stichwörter:** Aminosäuren · As-Liganden · Kupfer · P-Liganden

- [1] a) D. G. Gilheany, C. M. Mitchell in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, Chichester, 1990, S. 152; b) *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: W. A. Herrmann, G. Brauer, H. H. Karsch), Thieme, Stuttgart, 1996.

- [2] Siehe die Beiträge in *Organocopper Reagents, The Practical Approach in Chemistry Series* (Hrsg.: R. J. K. Taylor), Oxford, University Press, Oxford, 1994.  
[3] D. Ohlmann, C. M. Marchand, H. Grützner, G. S. Chen, D. Framer, R. Glaser, A. Currao, R. Nesper, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 300.  
[4] T. H. Lemmen, G. V. Goeden, J. C. Huffman, R. L. Geerts, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3680.  
[5] Siehe die Pionierarbeiten: a) K. Issleib, H.-O. Fröhlich, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 375; b) K. Issleib, E. Wenschuh, *Z. Naturforsch. B* **1964**, *19*, 199; c) Die Synthese von Carboxyphosphanen aus NaPPh<sub>2</sub> und KPPPh<sub>2</sub> und X-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOR wurde beschrieben: K. Issleib, G. Thomas, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 803, zit. Lit.  
[6] a) A. Eichhöfer, D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 257; *Angew. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 242; b) F. Gol, P. C. Knüppel, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *ibid.* **1988**, *100*, 1008 bzw. **1988**, *27*, 956; c) D. J. Brauer, G. Hessler, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2370; d) A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 208; e) S. F. Martin, J. F. Fishbaugh, J. M. Power, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7226.  
[7] **12:** Monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*, *V* = 7188 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *a* = 13.469(5), *b* = 25.082(10), *c* = 21.304(9) Å,  $\beta$  = 92.89(3)°,  $2\theta_{\max}$  = 48°, 11 369 Reflexe, 763 Parameter. Lösung mit direkten Methoden (SHELX-86), Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) gegen *F*<sub>o</sub><sup>2</sup> (SHELXL-93), *R*<sub>1</sub> [*F*<sub>o</sub> > 4σ(*F*<sub>o</sub>)] = 0.086, *R*<sub>w</sub> = 0.193. Die Verbindung kristallisiert mit fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen aus, wodurch die Strukturbestimmung sehr beeinträchtigt wird. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100508 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 CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).  
[8] Phosphanylaminosäuren und -peptide für kombinatorisches Ligandendesign: a) S. R. Gilbertson, X. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6475; b) S. R. Gilbertson, X. Wang, G. S. Hoge, C. A. Klug, J. Schaefer, *Organometallics* **1996**, *15*, 4678; c) S. R. Gilbertson, R. V. Pawlick, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 902, zit. Lit.  
[9] Erste Ergebnisse zeigen, daß auch Stibane mit Kupferstibanid-Komplexen hergestellt werden können.

### Ungewöhnliche Regioselektivität bei der reduktiven Kupplung von Alkinen und Allenen über Hydrozirconierung und Zinca-Claisen-Umlagerung

Keisuke Suzuki,\* Takahiro Imai, Shigeo Yamanoi, Masao Chino und Takashi Matsumoto

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Allylmetallierung von Vinylmetallverbindungen eröffnet eine neue Möglichkeit zur C-C-Verknüpfung.<sup>[1, 2]</sup> Der genaue Mechanismus dieser Reaktion harret noch der Aufklärung, doch der von Knochel, Normant und anderen<sup>[1d–h, 3a, 4]</sup> vorgeschlagene Zinca-Claisen-Mechanismus gibt zahlreiche Charakteristika der Reaktion zutreffend wieder (Schema 1): Bei der Kupplung der Vinylmetallverbindung I mit der Allylmetallverbindung II (M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup> = Li, MgX, ZnX etc.) in Gegenwart von ZnX<sub>2</sub> treten eine Transmetallierung zur Zinkverbindung A und/oder B und anschließend eine Bindungsumordnung ein.<sup>[4, 5]</sup> Substituierte Allylverbindungen (II: R' ≠ H) neigen dazu, in einer kinetisch kontrollierten Reaktion über A die gem-Dimetallverbindungen C zu bilden, aus denen durch Hydrolyse die γ-Addukte III

- [\*] Prof. Dr. K. Suzuki, Dr. T. Matsumoto  
Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology  
2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152 (Japan)  
T. Imai, S. Yamanoi, M. Chino  
Department of Chemistry, Keio University  
3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223 (Japan)