

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 = S14, S15, S16; S_M steht für die Schwefelatome von MoS₃O^{2–} und MoS₄^{2–}). Dies steht in Einklang mit den Strukturparametern von [Cu₆S₆W₂(SCMe₃)₂(O)₂(PPPh₃)₄].^[7]

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

Experimentelles

1: Eine Lösung von K₂MoS₃O (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 Li₂S-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 iPrOH 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 (NH₄)₂WS₃O (1.329 g, 4 mmol) anstelle von K₂MoS₃O 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 10309]

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. Ccoucouvanis, 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 CH₃CN. 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): λ [nm] = 268, 325 (sh), 416, 536(sh) für 1; 278, 330(sh), 440(sh) für 2.
- [10] Kristallstrukturdaten für 1: [(nBu)₄N]₄[Mo₄Cu₁₀S₆O₃] · H₂O (1), $M = 2567.97$, orthorhombisch, Kristalldimensionen: $0.32 \times 0.32 \times 0.40$ mm; Raumgruppe *Pna*2₁, $a = 26.6097(5)$, $b = 19.1527(3)$, $c = 21.3711(3)$ Å, $V = 10891.7(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.566$ g cm^{–3}, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $F(000) = 5216$. Die Rohdaten wurden bei Raumtemperatur auf einem Siemens SMART-CCD-Flächendiffraktometer gesammelt. 13184 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ von 15291 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 Verfeinerungscyclus (kleinste Fehlerquadrate) auf den benachbarten Kohlenstoffatomen „reitend“ verfeinert. Der abschließende Verfeinerungscyclus (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[W₂Cu₁₀S_{16.5}O_{2.5}] · H₂O, $M = 2927.64$, orthorhombisch. Kristalldimension: $0.20 \times 0.22 \times 0.40$ mm; Raumgruppe *Pna*2₁, $a = 26.6045(4)$, $b = 19.1580(3)$, $c = 21.3875(3)$ Å, $V = 10901.0(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.784$ g cm^{–3}, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $F(000) =$

5744. Die Rohdaten wurden bei Raumtemperatur auf einem Siemens SMART-CCD-Flächendiffraktometer gesammelt. 8926 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ von 13949 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 Verfeinerungscyclus (kleinste Fehlerquadrate) auf den benachbarten Kohlenstoffatomen „reitend“ verfeinert. Der abschließende Verfeinerungscyclus (volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate) konvergierte mit $R = \sum(\|F_o\| - |F_c\|)/\sum|F_o| = 0.0821$ und $R_w = \{\sum w[(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum w[(F_o^2)^2]\}^{0.5} = 0.1532$, $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0330 \times P)^2 + 237.8371 P]^{-1}$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-407125 (1), CSD-407149 (2) angefordert werden.

[12] X.-T. Wu, B. Wang, Y.-F. Zheng, J.-X. Lu, *Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)* **1988**, *7*, 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.

Kupferpictogenide als selektive Reagenzien: 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. Phospane werden vorwiegend durch Reaktion eines Halogenphosphans $R_{3-n}P(\text{Hal})_n$ mit einem Carbanionäquivalent M^+R^- oder durch Umsetzen eines Alkalimetallphosphids $(R_{3-n}P)^-M_n^+$ ($M = \text{Li, Na, K}$) mit einem Carbokationäquivalent R^1-Z ($Z = \text{Abgangsgruppe}$) hergestellt.^[1] Kupferreagenzien erwiesen sich als wertvoll für die selektive Knüpfung von C–X Bindungen ($X = \text{C, Si, Sn, S, Se, Te}$),^[2] wie auch wir durch die Synthese von Tris(telluro)carbenium-Ionen in Salzen wie $[(\text{RTe})_3C]^+[\text{CuBr}_2]^-$ aus $[(\text{bpy})\text{CuTeR}]$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin) und CBr_4 zeigen konnten.^[3] Wir haben diese Untersuchungen auf die Reaktion von Komplexen von Kupferphosphiden und -arsanen mit Organohalogenverbindungen R–Hal ausgedehnt, über die unseres Wissens noch nicht berichtet wurde.

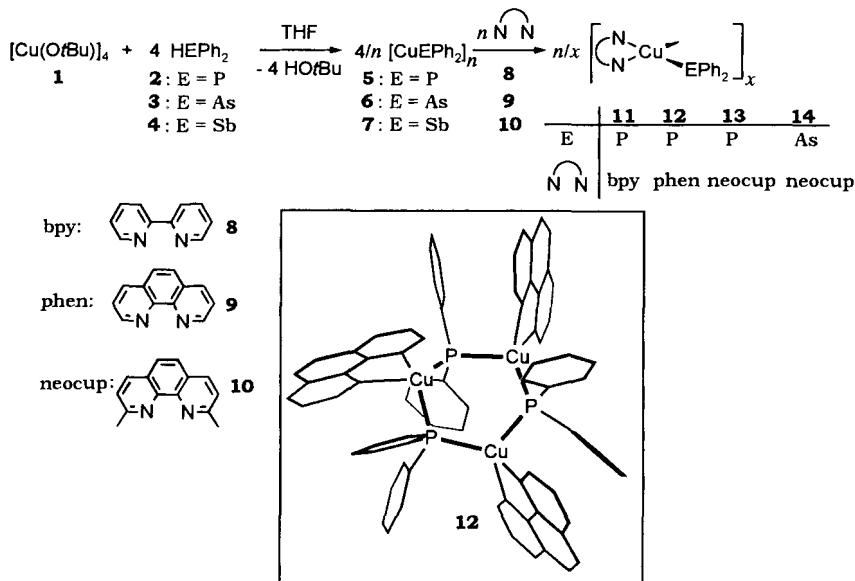
Nach Caulton et al.^[4] entstehen aus tetramerem Kupfer(I)-*tert*-butoxid 1 und den Diphenylelementhydriden 2–4 die zum Teil neuen Kupferpictogenide 5^[5]–7 als unlösliche, rotbraune Koordinationspolymere mit unbekannten Strukturen (Schemata 1).

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
Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/6321090
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 R_2P -Gruppe sowohl μ_2 - (3-Zentren-4-Elektronen-Bindung) wie auch μ_3 -verbrückend (4-Zentren-4-Elektronen-Bindung) zwischen den Kupferzentren gebunden werden,^[6a-e] was anhand der ^{31}P -NMR-Signale unterschieden werden kann (signifikante Verschiebungen zu niedrigeren Resonanzfrequenzen für μ_3 -PR₂-Einheiten: $\delta < -50$ vs. 85proz. H₃PO₄). In Lösungen von **12** und **13** (^{31}P -NMR: $\delta = -25$) liegen demnach Spezies mit ausschließlich μ_2 -verbrückenden Ph₂P-Gruppen vor (Tabelle 1).

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

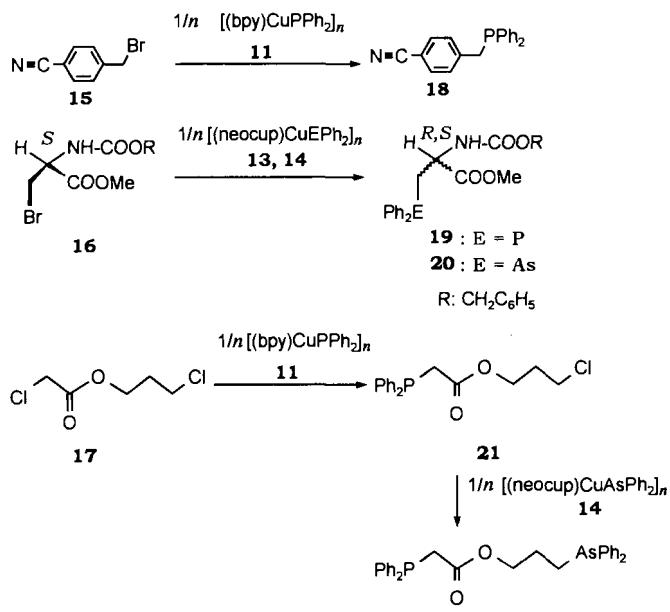
Verb.	Schmp. [°C]	$\delta(^{31}P(^1H)\text{-NMR})$ (121.5 MHz, C ₆ D ₆)	λ_{\max}/ϵ [nm]/[L mol ⁻¹ cm ⁻¹]
11	83–90	–15.3; –84.0	646.9/661
12	92 (Zers.)	–24.0	651.7/3520
13	135 (Zers.)	–25.2	556.1/3192
14	127 (Zers.)	–	572.2/23980

Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß **12** im Festkörper einen sechsgliedrigen Cu₃P₃-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.^[7] 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 μ_3 -verbrückende Ph₂P-Einheit beobachtet wird.

Wir haben die Reaktivität der Kupferphosphid-Komplexe **11**–**13** (E = P) und des Arsaniid-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 N N, mit der diese Umsetzungen ablaufen. Nur aktivierte Chlor- oder Bromzentren in allylischer oder benzylischer Position, sowie in α -Stellung zu einer Estergruppe werden glatt durch die Ph₂P-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]	$\delta(^{31}P(^1H)\text{-NMR})$ (121.5 MHz, C ₆ D ₆)	$\delta(^1H\text{-NMR}) R_2E-CH_2$ (300 MHz, C ₆ D ₆)	$\delta(^{13}C\text{-NMR}) R_2E-CH$ (75.5 MHz, C ₆ D ₆)
18	119	–8.7	3.16 (s)	$\delta(36.4$ (d, $^1J(PC) = 36.4$ Hz) $^3J(HCCH) = 5.4$ Hz, 31.8 (d, $^1J(PC) = 16.6$ Hz)
19	68 (Schmp.)	–23.4	2.65 (dd, 1H, $^2J(HCH) = 14.1$ Hz, P-CH ₂) 2.41 (dd, 1H, $^2J(HCH) = 14.1$ Hz, P-CH ₂)	$^3J(HCCH) = 5.4$ Hz
20	Öl	–	2.48 (dd, 1H, $^2J(HCH) = 12.9$ Hz, As-CH ₂) 2.50 (dd, 1H, $^2J(HCH) = 12.9$ Hz, As-CH ₂)	$^3J(HCCH) = 5.9$ Hz, 32.1 (s) $^3J(HCCH) = 5.9$ Hz
21	Öl	–16.5	2.98 (s)	35.1 (d, $^1J(PC) = 22.8$ Hz)
22	Öl	–16.7	1.83–1.78 (m, As-CH ₂), 3.03 (s, P-CH ₂)	25.6 (s, As-CH ₂); 35.0 (d, $^1J(PC) = 22.5$ Hz) P-CH ₂)

Entsprechende Reaktionen mit Lithiumphosphid als Reagens führen zu unübersichtlichen Substanzgemischen.^[5c] 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**^[8] 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 (ω -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 CuER₂, deren Reaktivität sich durch Wahl eines geeigneten Coliganden fein abstimmen lässt, die relativ einfache Synthese von Phosphanen und insbesondere Arsanen,^[9] die weitere funktionelle Gruppen (CN, COOR, CONR₂) 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 N N noch steigern, so dass die Darstellung weiterer hochfunktionalisierter und auch chiraler Liganden ER¹R²R³ (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 tiefblaue Niederschläge ab, die abfiltriert, mehrmals mit Et₂O gewaschen und schließlich im Hochvakuum (HV) getrocknet werden. Die Ausbeuten liegen zwischen 79–98%.

11–14: Kupferphosphanid **5** oder Kupferarsanid **6** (1.2×10^{-3} mol, 1 Äquivalent) werden in 50 mL THF suspendiert. Unter starkem Röhren tropft man langsam eine Lösung der Liganden **8–10** (1.3×10^{-3} mol, 1.1 Äquivalente) in 20 mL THF zu. Die erhaltene Lösung wird einmal über Kieselgur filtriert und auf wenige Milliliter eingeeignet. Bei -20°C fallen die tiefblauen, 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 Et₂O suspendiert und mit gesättigter KCN/H₂O-Lösung solange versetzt, bis zwei farblose klare Phasen entstanden sind. Danach wird die etherische Phase zunächst mit H₂O und dann mit 2N/HCl/H₂O gewaschen und schließlich über Na₂SO₄ 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 *Organocupper Reagents, The Practical Approach in Chemistry Series* (Hrsg.: R. J. K. Taylor), Oxford, University Press, Oxford, 1994.
- [3] D. Ohlmann, C. M. Marchand, H. Grützmacher, 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 NaPPh₃ und K₂PPh₂ und X-(CH₂)_n-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 *P2₁/n*, $V = 7188 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $a = 13.469(5)$, $b = 25.082(10)$, $c = 21.304(9) \text{ \AA}$, $\beta = 92.89(3)^\circ$, $2\theta_{\max} = 48^\circ$, 11369 Reflexe, 763 Parameter. Lösung mit direkten Methoden (SHELX-86), Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) gegen F_0^2 (SHELXL-93), $R_1 [F_0 > 4\sigma(F_0)] = 0.086$, $R_{\text{w}}[2] = 0.193$. Die Verbindung kristallisiert mit fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen aus, wodurch die Strukturbestimmung sehr beeinträchtigt wird. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) 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@chemcrys.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 Kupferstibaniid-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.^[1, 2] Der genaue Mechanismus dieser Reaktion harrt noch der Aufklärung, doch der von Knochel, Normant und anderen^[1d–h, 3a, 4] vorgeschlagene Zinca-Claisen-Mechanismus gibt zahlreiche Charakteristika der Reaktion zutreffend wieder (Schema 1): Bei der Kupplung der Vinylmetallverbindung **I** mit der Allylmetallverbindung **II** ($M^1, M^2 = \text{Li}, \text{MgX}, \text{ZnX}$ etc.) in Gegenwart von ZnX_2 treten eine Transmetallierung zur Zinkverbindung **A** und/oder **B** und anschließend eine Bindungsumordnung ein.^[4, 5] Substituierte Allylverbindungen (**II**: $R' \neq \text{H}$) 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)