

wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die wäßrige Phase wurde mit 80 mL 5 N wäßriger NaOH neutralisiert und dann mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert (3 × 150 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden im Vakuum eingeengt, in 50 mL MeOH aufgenommen und mit ZnBr<sub>2</sub> (2 g, 8.9 mmol) 12 h behandelt. Verdampfen des Lösungsmittels lieferte ein öliges Rohprodukt, das aus MeOH kristallisierte. In zwei Ernten wurden 11.19 g (51%) **3** erhalten.

**3:** Schmp. 222–223 °C; [α]<sub>D</sub> = –77 (c = 1 in CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.12 (m, 1H, H-9), 1.50–2.10 (m, 6H, H-5, Hs-8, H-9 und Hs-10), 1.95–2.10 (m, 1H, H-5), 2.15–2.35 (m, 2H, Hs-4), 2.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub> Tol), 3.28 (dd, 1H, J = 13 und 4 Hz, H-7), 3.66 (dd, 1H, J = 9.5 und 8.5 Hz, H-13), 3.97 (dd, 1H, J = 11.5 und 4.5 Hz, H-11), 4.30 (dd, 1H, J = 3.5 und 1.5 Hz, H-6), 4.35 (dd, 1H, J = 8.5 und 6.5 Hz, H-13), 4.60 (dd, 1H, J = 9.5 und 6.5 Hz, H-12), 5.86 (s, 1H, H-2), 7.20–7.45 (m, 7H, Ar Hs), 7.78 (d, 1H, J = 8 Hz, Tol H); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.4 (C-4), 21.4 (CH<sub>3</sub> Tol), 21.4 (C-9), 23.6 (C-10), 27.2 (C-5), 28.2 (C-8), 40.7 (C-3), 62.6 (C-7), 63.2 (C-12), 70.4 (C-11), 73.0 (C-13), 78.5 (C-6), 91.3 (C-2), 127.3, 128.2, 129.5 (Ar CH), 136.9 (Ar C), 139.9 (Ar C), 144.3 (Ar C).

**4:** Schmp. 211–213 °C (MeOH); [α]<sub>D</sub> = –3 (c = 1 in CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.1–1.2 (m, 1H), 1.3–2.0 (m, 8H), 2.0–2.2 (m, 4H), 2.30 (s, 3H, N-Me), 2.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub> Tol), 2.5–2.9 (b, m, 2H), 3.5–3.7 (m, 2H), 7.32 (d, 1H, J = 8 Hz, Tol H), 7.72 (d, 1H, J = 8 Hz, Tol H); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.4 (CH<sub>3</sub> Tol), 21.7 (CH<sub>2</sub>), 22.3 (CH<sub>2</sub>), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 28.8 (CH<sub>2</sub>), 43.0 (C-3), 46.0 (N-Me), 55.3 (C-6), 65.4 (C-2), 68.6 (C-7), 81.9 (C-11), 128.1 (Tol CH), 129.6 (Tol CH), 137.2 (Tol C), 144.3 (Tol C).

**5:** [α]<sub>D</sub> = –17 (c = 1 in CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.7–1.0 (m, 2H), 1.0–1.8 (m, 8H), 1.85 (d, 1H, J = 11 Hz, H-2), 2.0–2.1 (m, 2H), 2.25 (td, 1H, J = 10 und 3 Hz, H-6), 2.67 (d, 1H, J = 11 Hz, H-2), 2.8–2.9 (m, 1H), 3.5–3.6 (m, 2H), 3.80 (dd, 1H, J = 11 und 6 Hz), 4.08 (dd, 1H, J = 11 und 8 Hz), 7.0–7.4 (m, 5H); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.3 (CH<sub>2</sub>), 22.8 (CH<sub>2</sub>), 23.8 (CH<sub>2</sub>), 28.1 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 35.9 (C-3), 51.8 (C-6), 62.1 (C-2), 62.7 (C-13), 71.0 (C-12), 79.0 (C-11), 127.8 (Ar CH), 128.4 (Ar CH), 128.6 (Ar CH), 147.5 (Ar C).

Eingegangen am 25. Juli 1997 [Z10731]

**Stichwörter:** Alkaloide • Asymmetrische Synthesen • Biomimetische Synthesen • Naturstoffe • Spiroverbindungen

- [1] J.-C. Quirion, D. S. Grierson, J. Royer, H.-P. Husson, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3311–3314.
- [2] M. J. Wanner, G.-J. Koomen in *Studies in Natural Products Chemistry; Stereoselectivity in Synthesis and Biosynthesis of Lupine and Nitraria Alkaloids, Vol. 14* (Hrsg.: Atta-ur-Rahman), Elsevier, Amsterdam, **1994**, S. 731–768, zit. Lit.
- [3] a) D. Kim, W. J. Choi, J. Y. Hong, I. Y. Park, Y. B. Kim, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1433–1434; b) T. Yamane, K. Ogasawara, *Synlett* **1996**, 925–926; c) M. Keppens, N. De Kimpe, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 3916–3918, zit. Lit.; d) B. Westermann, H. G. Scharmann, I. Kortmann, *Tetrahedron: Asymm.* **1993**, 4, 2119–2122; e) T. Imanishi, T. Kurumada, N. Maezaki, K. Sugiyama, C. Iwata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1409–1411; f) P. J. McCloskey, A. G. Schultz, *Heterocycles* **1987**, 25, 437–447.
- [4] a) C. Yue, I. Gauthier, J. Royer, H.-P. Husson, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4949–4954; b) H.-P. Husson, J. Royer in *Advances in the Use of Synthons in Organic Chemistry: Chemistry of Potential and Reversed Iminium Systems, Vol. 2* (Hrsg.: A. Dondoni), JAI Press, Greenwich, CT, USA, **1995**, S. 1–68.
- [5] D. S. Grierson, J.-L. Bettiol, I. Buck, H.-P. Husson, M. Rubiralta, A. Diez, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6414–6421.
- [6] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100690“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] a) P. Mangeney, A. Alexakis, J.-F. Normant, *Tetrahedron* **1984**, 40, 1803–1808; b) M. Hucho, J. Aubouet, G. Poncelot, J. Berlan, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 585–586.

- [8] a) X.-S. He, A. Brossi, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, 28, 1741–1746; b) W. Meise, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed. 1980–, Vol. 4/1c, S. 257.
- [9] B. M. Trost, H. C. Arndt, P. E. Strege, T. R. Verhoeven, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3477–3478.
- [10] (–)-Isonitramin (–)-**1** konnte in einem Schritt durch Behandlung von **3** mit Raney-Nickel bei 80 °C und 25 bar in THF erhalten werden, die Ausbeute war jedoch mäßig (20%, nicht optimiert).
- [11] J. W. Daly, H. Martin Garraffo, T. F. Spande in *The Alkaloids: Amphibian Alkaloids, Vol. 43* (Hrsg.: G. A. Cordell), Academic Press, New York, **1993**, S. 185–288.

## Ligandenaustausch als Weg zu heteroleptischen Carbenhomologen – Synthese des ersten Plumbandiyl-Dimers\*\*

Karl W. Klinkhammer,\* Thomas F. Fässler\* und Hansjörg Grützmacher\*

Professor Manfred Weidenbruch zum 60. Geburtstag gewidmet

Verbindungen mit Doppelbindungen zwischen höheren Homologen des Kohlenstoffs R<sub>2</sub>E=ER<sub>2</sub> (E = Si, Ge, Sn) zeigen sowohl in ihrem Aufbau als auch in ihrem chemischen Verhalten auffällige Unterschiede zu den Alkenen. Die Natur der Bindungsverhältnisse in diesen Molekülen war und ist Gegenstand kontroverser Diskussionen.<sup>[1]</sup> Diplumbene R<sub>2</sub>Pb=PbR<sub>2</sub>, Derivate des schwersten Homologen, waren bislang unbekannt. Einige ihrer zugrundeliegenden Fragmente, carbenhomologe Plumbandiyle PbR<sub>2</sub>, konnten jedoch isoliert werden. Sie sind auch im Festkörper als Monomere beständig, während die ebenfalls bekannten Stannandiyle SnR<sub>2</sub> unter diesen Bedingungen häufig zu Distannen R<sub>2</sub>Sn=SnR<sub>2</sub> dimerisieren.

Was geschieht aber, wenn zwei Carbenhomologe mit unterschiedlicher Dimerisierungstendenz zusammengebracht werden, sind auf diese Weise gemischte Distannene R<sub>2</sub>Sn=SnR'<sub>2</sub> und gar Stannaplumbaethene R<sub>2</sub>Sn=PbR'<sub>2</sub> zugänglich?

Für unsere Untersuchungen wählten wir das als Monomer stabile Stannandiyl [2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Sn **1**,<sup>[3]</sup> das Distannen [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>Sn=Sn[Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**2**),<sup>[2]</sup> und das Plumbandiyl [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>Pb **3**.<sup>[4]</sup> In Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel liegen **1**, **2** und **3** als monomere R<sub>2</sub>E-Carbenanaloge in einem Singulettzustand vor. Werden äquimolare Lösungen von **1** und **2** oder **1** und **3** gemischt, entstehen quantitativ die heteroleptischen Verbindungen **4** und **5** (Schema 1).

[\*] Dr. K. W. Klinkhammer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart  
Telefax: Int. + 711/685 4241  
E-mail: kw@anorg55.chemie.uni-stuttgart.de  
Dr. T. F. Fässler, Prof. Dr. H. Grützmacher  
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zürich  
Universitätsstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. + 1/632 1090  
E-mail: gruetz@inorg.chem.ethz.ch

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert.



Tabelle 1. Theoretische<sup>[a]</sup> und experimentelle Daten für verschiedene Verbindungen des Typs R<sub>2</sub>E=ER<sub>2</sub> (E = C, Si, Ge, Sn, Pb).

	Theor. $d_{(E-E)}$ [pm]	Exp. $d_{(E-E)}$ [pm]	Theor. $\theta$ [°]	Exp. $\theta$ [°]	$\Delta E_{\text{dim}}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\alpha$ [°]
C=C	135	134–137	0	0	739 <sup>[c]</sup>	0
Si=Si	216	214–225	29.0	0–18	250 <sup>[c]</sup>	9
Ge=Ge	234	221–235	43.7	12–36	180 <sup>[c]</sup>	40
Sn=Sn	268	277–363	48.0	41.0 41.5 <sup>[b]</sup>	96	41
Pb=Pb	295	354	54.6	40.8	24	43
Sn=Pb	279	–	54.5 (Sn) 49.3 (Pb)	–	55	–

[a] Rechnungen auf Coupled-Cluster-Level.<sup>[9]</sup> [b] Daten stark verzerrter Distannene wurden nicht berücksichtigt.<sup>[1,8]</sup> [c] Daten von Lit.<sup>[8]</sup>

gegenübergestellt. Während in keinem acyclischen Olefin die C-Atome von einer planaren Koordination abweichen und die C-C-Bindungen bei sterischer Belastung nur geringfügig gedehnt werden, weisen die schwereren Homologen mit zunehmender Hauptquantenzahl zunehmende Änderungen der Bindungslängen und Faltungswinkel  $\theta$  auf.

Doppelbindungskriterien wie kurze Bindungslängen, Planarität und hohe Dissoziationsenergien können auf „harte“ Doppelbindungssysteme wie C=C-Bindungen angewendet werden. Nach diesen Kriterien liegt im Plumbandiyl-Dimer (**5**)<sub>2</sub> eindeutig keine Doppelbindung vor. Es ist jedoch fraglich, ob diese ohne weiteres auf die (vermutlich) doppelt gebundenen Dimere der höheren Homologen der Carbene angewendet werden sollten. Das zeigen experimentelle Befunde sowie eine Reihe detaillierter theoretischer Untersuchungen der letzten Jahre.<sup>[1, c]</sup> Die Frage, ob in Verbindungen wie (**5**)<sub>2</sub> eine Doppelbindung vorliegt, läßt sich erst dann beantworten, wenn eine umfassendere und präzisere Definition einer Doppelbindung als die mit klassischen Doppelbindungskriterien gefunden worden ist.<sup>[10]</sup>

Eingegangen am 27. März,  
veränderte Fassung am 29. September 1997 [Z 10289]

**Stichwörter:** Blei • Carben-Homologe • Hauptgruppenelemente • Mehrfachbindungen • Zinn

- [1] Aufsätze siehe: a) G. Rabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 419; b) T. Tsumaraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 916; *Angew. Chem.* **1991**, 103, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 902; c) M. Driß, H. Grützmaker, *ibid.* **1996**, 108, 900 bzw. **1996**, 35, 828; die ersten strukturell charakterisierten Si-Si-, Ge- und Sn-Sn-Doppelbindungssysteme: d) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343; e) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 480; f) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *ibid.* **1976**, 261; g) M. Weidenbruch, H. Killian, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 973.
- [2] a) H. Grützmaker, H. Pritzkow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, 10, 23; b) U. Lay, H. Pritzkow, H. Grützmaker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 260.
- [3] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1448; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1334.
- [4] Ausgewählte physikalische Daten: 4: Schmp. (Zers.) 150 °C; <sup>1</sup>H-NMR (250.133 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = 0.15$  (CH<sub>3</sub>), 7.88 (H<sub>arom</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (39.761 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = -5.5$  [Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], -69.6 [Me<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>Si]; <sup>19</sup>F-NMR (235.36 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = -60.5$  [ortho-CF<sub>3</sub>, *J*(<sup>109</sup>Sn, <sup>19</sup>F) = 102 Hz, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C) = 275.8 Hz], -63.0 [para-CF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C) = 273.3 Hz]; <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (74.631 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = 168$  (*W*<sub>1/2</sub> = 800 Hz); UV/VIS (*n*-Pentan):  $\lambda_{\text{max}}$  540 nm. -5: Schmp. (Zers.) ca. 90 °C; <sup>1</sup>H-NMR (250.133 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = 0.25$  (CH<sub>3</sub>), 8.04 (H<sub>arom</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (235.36 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = -66.6$

- [ortho-CF<sub>3</sub>, *J*(<sup>207</sup>Pb, <sup>19</sup>F) 374 Hz, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C) 275.4 Hz]; -62.8 [para-CF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C) 272.5 Hz]; UV/VIS (*n*-Pentan):  $\lambda$  586 nm; 1025 nm. Beide Verbindungen ergeben eine korrekte Elementaranalyse.
- [5] Die Durchführung temperaturabhängiger <sup>119</sup>Sn-NMR-Messungen, die Aufschluß über Umlagerungsprozesse oder Anhaltspunkte für ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht geben könnten, scheiterte bislang an sehr langen Meßzeiten, der Labilität der Verbindung in Lösung bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur sowie an der schlechten Löslichkeit bei tiefen Temperaturen in inerten Lösungsmitteln.
- [6] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 144.
- [7] Kristallstrukturen: P4 (Siemens),  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ -Scan, Lorenz- und Polarisationskorrektur, Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scan, min/max. Transmission: 0.73/0.99) für (**5**)<sub>2</sub>, Lösung mit direkten Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) gegen  $F_o^2$  (SHELXL-93). (**4**)<sub>2</sub> · C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>: monoklin, Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15),  $a = 2213.3(4)$ ,  $b = 1530.9(3)$ ,  $c = 2057.1(4)$  pm,  $\beta = 117.99(3)^\circ$ ,  $V = 6155(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$  (Dimere),  $\rho_{\text{ber.}} = 1.473 \text{ Mgm}^{-3}$ ,  $T = -100^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 1.049 \text{ mm}^{-1}$ ,  $3.4^\circ < 2\theta < 55^\circ$ , 7264 gemessene Reflexe, davon 7080 symmetrieunabhängig, 332 Parameter, 22 Einschränkungen,  $R_1 [F_o > 4\sigma(F_o)] = 0.039$ ,  $wR_2 [F_o^2 \text{ alle Daten}] = 0.110$ ; (**5**)<sub>2</sub>: monoklin, Raumgruppe *I2/a* (Nr. 15),  $a = 2164.8(4)$ ,  $b = 945.3(2)$ ,  $c = 2864.2(6)$  pm,  $\beta = 104.87(3)^\circ$ ,  $V = 5665(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$  (Dimere),  $\rho_{\text{ber.}} = 1.726 \text{ Mgm}^{-3}$ ,  $T = -100^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 6.190 \text{ mm}^{-1}$ ,  $3.9^\circ < 2\theta < 48^\circ$ , 8675 gemessene Reflexe, davon 4419 symmetrieunabhängig, 289 Parameter,  $R_1 [F_o > 4\sigma(F_o)] = 0.038$ ,  $wR_2 [F_o^2 \text{ alle Daten}] = 0.072$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication“ no. CCDC-100326 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] H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3667.
- [9] Rechnungen: Gleichgewichtsstrukturen von E<sub>2</sub>H<sub>4</sub> wurden mit CCD-(Sn) und CCSD-Rechnungen (Pb) (Gaussian 94) mit den Stuttgarter quasi-relativistischen Pseudopotentialen [W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1991**, 74, 1245] und erweiterten Basissätzen für Sn und Pb: (4s4p2d)/[5s5p2d] bestimmt; Basisansatz für H: (3s2p)/[4s2p] [T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1970**, 19, 553]. Die Dimerisierungsenergien wurden auf CCSD-Niveau unter Berücksichtigung von Basissatz-Superpositionsfehlern (Full-Counterpoise-Methode) und Nullpunktsenergien berechnet. Lokale Minima auf der Hyperfläche wurden durch Frequenzanalysen (NIMAG = 0) abgesichert.
- [10] Quantenmechanisch läßt sich eine Doppelbindung über das Vorhandensein zweier gemeinsamer Elektronenpaare je Atompaar, also unabhängig von der Topologie oder der inhärenten Bindungsenergie, definieren. Gängige Methoden – im Rahmen der LCAO-MO-Näherung (LCAO = Linear Combination of Atomic Orbitals) – sind beispielsweise die NBO- oder die NLMO-Analyse (NBO = Natural Bond Orbitals, NLMO = Naturally Localized Molecular Orbitals) [J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1988**, 169, 41]. Außerhalb dieser Näherung ist – als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen – die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) zu nennen [B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, 371, 683]. Über eine detaillierte quantenchemische Analyse der Bindungsverhältnisse in Verbindungen wie (**5**)<sub>2</sub> wird von uns an anderer Stelle berichtet werden.