

gegenüber den entsprechenden Banden der gelben oder orangefarbenen Digermene<sup>[11]</sup> bathochrom verschoben ist und selbst die Absorptionen von Tetrasyldigermenen<sup>[12]</sup> noch fast um 100 nm übertrifft.

Mit der Verbindung **6** gelang erstmals, wenn auch nur in geringer Ausbeute, der Nachweis eines thermisch stabilen, allerdings außerordentlich luftempfindlichen Moleküls mit konjugierten Ge-Ge-Doppelbindungen. Ob dieses Resultat auf die schweren Homologe Zinn und Blei übertragbar ist, muss allerdings wegen der in Lösung nahezu vollständig ablaufenden Dissoziation von Distannen und Diplumbenen in Stannylene und Plumbylene bezweifelt werden.

### Experimentelles

Zu einer Lösung von **2** (1.23 g, 1.28 mmol) in DME (70 mL) wurde Lithiumpulver (0.100 g, 14.4 mmol) gegeben und das zunächst schwarze, später rote Gemisch 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Anteile wurden abfiltriert und die verbleibende Lösung bei  $-18^{\circ}\text{C}$  mit 1-Brom-2,4,6-trisopropylbenzol (0.220 g, 0.78 mmol) versetzt. Die Lösung wurde innerhalb von 10 h auf Raumtemperatur aufgetaut, DME abdestilliert und der Rückstand in *n*-Hexan (10 mL) gelöst. Nach erneuter Filtration, Einengen auf ein Volumen von 3 mL und Abkühlen auf  $-30^{\circ}\text{C}$  wurden grünschwärze Kristalle von **6** (0.103 g, 11 % Ausbeute) erhalten. Schmp.  $175-182^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 0.02-0.10$  (m, 6 H), 0.19 (d, 6 H,  $J = 6.6$  Hz), 0.29 (d, 6 H,  $J = 6.6$  Hz), 0.35 (d, 6 H,  $J = 6.6$  Hz), 1.05–1.17 (m, 48 H), 1.21 (d, 12 H,  $J = 6.6$  Hz), 1.42 (d, 6 H,  $J = 6.6$  Hz), 1.51 (d, 6 H,  $J = 6.6$  Hz), 1.56 (d, 6 H,  $J = 6.6$  Hz), 1.60 (d, 6 H,  $J = 6.6$  Hz), 2.70 (sept, 4 H), 2.75 (sept, 2 H), 2.84 (sept, 2 H), 3.09 (sept, 2 H), 3.24 (sept, 2 H), 3.35 (sept, 2 H), 4.11 (sept, 2 H), 4.27 (sept, 2 H), 6.55 (s, 2 H), 6.76 (s, 2 H), 6.78 (s, 2 H), 6.80 (s, 2 H), 6.94 (s, 2 H), 7.11 (s, 2 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 14.39, 23.49, 23.93, 24.11, 24.20, 24.28, 24.36, 24.51, 27.07, 32.51, 32.51, 34.99, 35.04, 35.27, 35.39, 37.99, 39.93, 122.14, 122.33, 122.64, 122.76, 123.52, 123.69, 142.00, 144.52, 148.05, 149.41, 150.47, 151.21, 152.45, 153.58, 154.12, 154.59$ ; UV/Vis (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 405$  (10450), 560 nm (12750); C,H-Analyse: gef. (ber.): C 71.30 (71.56), H 9.03 (9.21).

Eingegangen am 13. Juni 2000 [Z15259]

- [1] M. Stürmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 145–147; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 187–189.
- [2] M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 579–582.
- [3] Neuere Übersichten: a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3502; b) M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 373–381.
- [4] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, *106*, 2612–2613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2503–2504.
- [5] J. Park, S. A. Batcheller, S. Masamune, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 39–45.
- [6] W. Ando, H. Itoh, T. Tsumuraya, *Organometallics* **1989**, *8*, 2759–2766.
- [7] H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Organometallics* **1999**, *18*, 3159–3163.
- [8] Kristallstrukturanalysen: Stoe-IPDS-Flächenzähler,  $\text{MoK}_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $T = 193(2)$  K. Die Strukturlösungen erfolgten mit Direkten Methoden und wurden mit voller Matrix gegen  $F^2$  verfeinert.<sup>[9]</sup> Die Wasserstoffatome wurden in berechneten Positionen mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, alle anderen Atome anisotrop. **6**:  $\text{C}_{90}\text{H}_{138}\text{Ge}_4 \cdot \text{DME}$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1576.46(7)$ ,  $b = 1579.47(5)$ ,  $c = 1991.89(6)$  pm,  $\alpha = 78.570(4)$ ,  $\beta = 72.713(4)$ ,  $\gamma = 79.400(5)^{\circ}$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 4600.2(3) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.155$  g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 52^{\circ}$ . Von 56147 gemessenen Reflexen waren 16544 unabhängig und 10596 wurden beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ].  $R1 = 0.0460$ ,  $wR2 = 0.1007$  (alle Daten) für 901 Parameter. **3**:  $\text{C}_{87}\text{H}_{145}\text{Ge}_4 \cdot \text{LiO}_6$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 2116.74(5)$ ,  $b = 1800.15(7)$ ,  $c = 2537.82(6)$  pm,  $\beta = 113.395(2)^{\circ}$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 8875.2(5) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.186$  g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 52^{\circ}$ . Von 32739 gemessenen Reflexen waren 8135 unabhängig und 4949 wurden beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ].  $R1 = 0.0538$ ,  $wR2 = 0.1553$  (alle Daten) für 429 Parameter. Die

kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-145476 (**6**) und -145477 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [10] M. M. Olmstead, L. Pu, R. S. Simons, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1997**, 1595–1595.
- [11] Übersicht: K. M. Baines, W. G. Stibbs, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 275–324.
- [12] M. Kira, T. Iwamoto, T. Maruyama, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics* **1996**, *15*, 3767–3769.

## In-situ-Transfer von Parawasserstoff-induzierter Kernspinpolarisation – strukturelle Charakterisierung von Hydrierintermediaten\*\*

Patrick Hübler und Joachim Bargon\*

Kürzlich berichteten wir über die In-situ-Detektion von Produktmolekülen während der homogenkatalysierten Hydrierung von Styrolderivaten, welche intermediär an einen kationischen  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Diphosphan-Katalysatorkomplex angebunden waren.<sup>[1,2]</sup> Die Detektion dieser in sehr geringer Konzentration auftretenden Hydrierintermediate gelang mit Hilfe der großen Signalverstärkung in NMR-Experimenten, die durch den PHIP-Effekt verursacht wird (PHIP = Parahydrogen-Induced Polarization).<sup>[3,4]</sup> Der PHIP-Effekt entsteht durch paarweisen Transfer von para-angereichertem Wasserstoff. Die intermediären Produkt-Katalysator-Komplexe weisen bei Raumtemperatur eine Lebensdauer in der Größenordnung von einigen Sekunden auf.<sup>[2]</sup> Verschiedene Fakten führten in indirekter Weise zum Schluss, dass der Arenring des Produktmoleküls für eine kurze Zeit am  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Zentrum über eine  $\eta^6$ -Koordination angebunden bleibt.<sup>[1]</sup> Es konnte jedoch bislang kein direkter Beweis für die intermediäre Anbindung erbracht werden. Ausgehend vom PHIP-Effekt präsentieren wir die ersten NMR-Experimente, die intra- und intermolekulare Kreuzrelaxation (NOE)<sup>[5]</sup> während der Lebensdauer eines Hydrierintermediates detektieren. Wir stellen hierfür zwei NMR-Pulssequenzen vor, die es erlauben, in einer von vielen möglichen Anwendungen einen Polarisationstransfer von hydriertem  $[\text{D}_8]\text{Styrol}$  auf die *o*-Phenylprotonen der aktiven Katalysatorspezies  $[\text{Rh}(\text{dppb})]^+$  zu detek-

[\*] Prof. Dr. J. Bargon, Dr. P. Hübler  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität  
Wegelerstraße 12, 53115 Bonn (Deutschland)  
Fax: (+49) 228-739424  
E-mail: bargon@uni-bonn.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. P.H. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium. Wir danken Prof. Dr. S. J. Glaser (Technische Universität München) für wertvolle Diskussionen.

tieren.<sup>[6]</sup> In dieser Klasse von Katalysatoren bilden die vier Phenylgruppen eine „Kante-Fläche“-Anordnung, die im analogen Fall chiraler Diphosphanliganden das Templat für die chirale Erkennung prochiraler Moleküle bildet.<sup>[7]</sup> In zukünftigen Anwendungen wird die hier vorgestellte Technik verwendet werden, um einen Polarisationstransfer ausgehend von polarisierten Hilfsmolekülen auf deren Umgebung zu detektieren. Damit können enantioselektive Hydrierungen, der Vorgang der molekularen Erkennung und die Struktur von Proteinhohlräume mit verbesserter Empfindlichkeit untersucht werden.

Der NOE ist die am häufigsten verwendete NMR-Technik, um Strukturinformationen über Moleküle zu erhalten.<sup>[8, 9]</sup> Darüber hinaus wurden kürzlich Kreuzkorrelationseffekte für diese Zwecke benutzt.<sup>[10, 11]</sup> Im Unterschied zur konventionellen NMR-Spektroskopie wird der Ausgangsdichteoperator des PHIP-Effektes durch longitudinale Zweispinordnung,  $I_{1z}I_{2z}$ , repräsentiert, wobei die beiden ehemaligen Parawasserstoffkerne mit 1 und 2 gekennzeichnet sind.<sup>[4]</sup> Bilineare Operatoren lassen sich jedoch kaum zur Untersuchung intermolekularer<sup>[12]</sup> Wechselwirkungen verwenden, da die Korrelation der beiden Spins verloren geht, wenn die Wechselwirkung nicht paarweise ist.<sup>[13]</sup> Folglich ist der erste Schritt der unten vorgestellten Pulssequenzen eine Umwandlung der Zweispinordnung in longitudinale Magnetisierung,  $I_{1z}$  (bzw. in  $I_{1y}$ , falls ein ROE<sup>[5]</sup> detektiert werden soll). Anschließend wird die Polarisation via Kreuzrelaxation entweder durch einen NOE oder durch einen ROE auf Kerne in der Umgebung übertragen. Wir schlagen in diesem Zusammenhang die Reduktion zweidimensionaler Experimente auf eine Dimension vor, um die Zahl der erforderlichen Scans zu minimieren. Hierdurch werden In-situ-Experimente unter nichtstationären Bedingungen möglich. Die eindimensionalen DPGFSE-NOE- und GOESY-Experimente<sup>[14]</sup> von Shaka et al.<sup>[15, 16]</sup> bilden die Basis für die Entwicklung der entsprechenden Pulssequenzen. Wir wählten das DPGFSE-NOE- statt des GOESY-Verfahrens, da Diffusionsprozesse in nichtviskosen Lösungsmitteln die Signalintensität bei längeren Perioden des räumlichen Auseinanderdriftens der Phasen durch gepulste Feldgradienten drastisch verringern.<sup>[15]</sup> Um den oben erläuterten Transfer zu ermöglichen, wurden die Pulssequenzen PH-1D-NOESY und PH-1D-ROESY entwickelt (Abbildung 1).

Durch die Anregungssequenz  $90_y(1)-1/(4J)-G_1-180_x-G_1-1/(4J)-90_x$  wird der Operator  $2I_{1z}I_{2z}$  in  $I_{1z}$  umgewandelt.<sup>[17, 18]</sup> Diese Sequenz ist der üblicherweise verwendeten Anregung mit nichtselektiven  $45^\circ$ -Pulsen<sup>[3]</sup> überlegen, da die Nullquantenkohärenz, die neben Doppelquantenkohärenz in letzterem Fall entsteht, Artefakte in den NOESY-Spektren produziert. Des Weiteren kann durch die selektive Anregung ein entsprechendes Experiment als Ausschnitt eines zweidimensionalen Spektrums angesehen werden.<sup>[19]</sup>

Unzulänglichkeiten der Pulse werden durch die gepulsten Feldgradienten eliminiert. Während der Mischzeit  $\tau_M$  der PH-1D-NOESY-Sequenz (Abbildung 1 a) wird  $I_{1z}$  durch Kreuzrelaxation oder chemische Reaktionen auf andere Kerne übertragen. Die longitudinale Magnetisierung, die durch das thermische Gleichgewicht hervorgerufen und durch den  $90_x$ -Puls in die transversale Ebene geklappt wurde, wird durch die

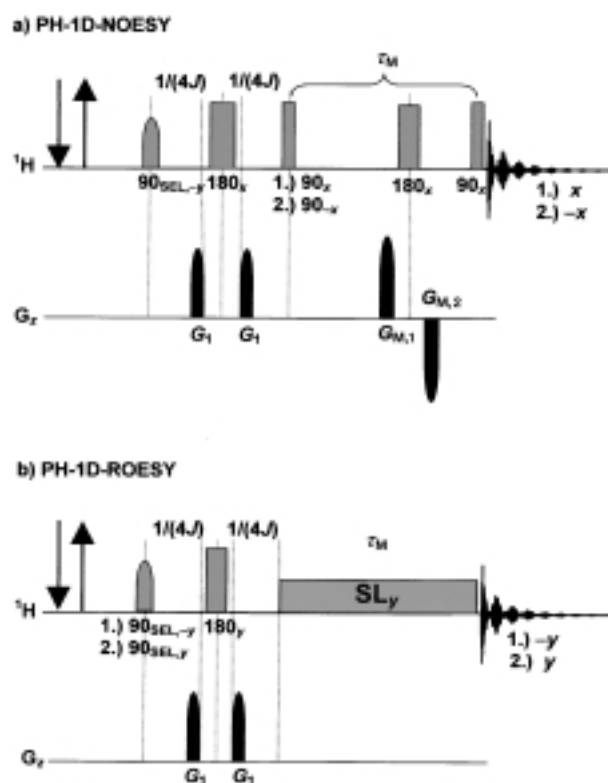
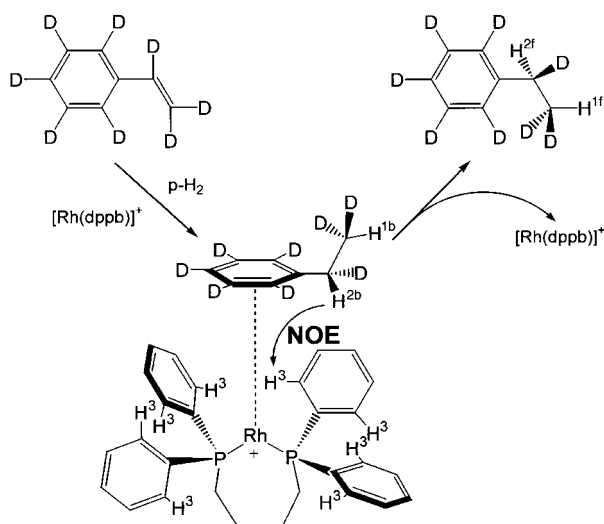


Abbildung 1. a) Die Pulssequenz PH-1D-NOESY. Die grauen Halbellipsen stellen selektive (SEL) Pulse dar, die schwarzen gepulste Feldgradienten. Die Pfeile deuten die Ab- und Aufwärtsbewegung der Kapillare an, über die der Parawasserstoff einströmt. b) Die Pulssequenz PH-1D-ROESY.  $SL_y$  repräsentiert eine ROESY-Spinlock-Periode mit der Phase  $y$ .

gepulsten Feldgradienten während  $\tau_M$  unterdrückt. Die observable Magnetisierung, die nicht durch den selektiven Puls angeregt wurde, wird in jedem zweiten Durchlauf des Phasencyclus subtrahiert. Zusätzlich hierzu wird die Wiedereinstellung des thermischen Gleichgewichtes und die damit verbundene Rückbildung der longitudinalen Magnetisierung durch den  $180_x$ -Puls während  $\tau_M$  weitgehend unterdrückt. Im Unterschied zu konventionellen NMR-Experimenten relaxieren sowohl  $\langle I_{1z} \rangle$  als auch  $-\langle I_{1z} \rangle$  in Richtung Null, da der Dichteoperator des thermischen Gleichgewichtes vernachlässigt werden kann. Folglich wird während der gesamten Mischzeit eine In-Phase-Magnetisierung übertragen und durch den Phasencyclus akkumuliert. Die nachfolgende Bildung von Zweispinordnung durch die Hydrierung kann nicht beobachtet werden.

Die Pulssequenz PH-1D-NOESY wurde auf die in Schema 1 dargestellte Reaktion angewendet. Als experimentelles System wurde  $[D_8]$ Styrol gewählt, um näherungsweise die einfachen Verhältnisse eines AX-Spinsystems im Produktmolekül zu erhalten. Um kleine Effekte unter katalytischen Bedingungen zu detektieren, verwendeten wir  $[Rh(dppb)(cod)]BF_4$ <sup>[6]</sup> in  $D_2O/CD_3OD$  (2/3;  $c = 0.5$  mM) als Katalysator-Vorstufe. Die resultierenden PH-1D-NOESY-Spektren sind in Abbildung 2 dargestellt.

Aus Abbildung 2 b) wird ersichtlich, dass ein In-situ-Polarisationstransfer von gebundenem  $[D_8]$ Ethylbenzol auf die *o*-Phenylprotonen  $H^3$  des Katalysators erfolgt, falls das Proton  $H^{2b}$  selektiv angeregt wird. Dies zeigt, dass  $H^{2b}$  und  $H^3$  durch



Schema 1. Die NMR-spektroskopisch verfolgbaren Schritte der Hydrierung von  $[D_8]$ Styrol mit  $[Rh(dppb)]^+$ .

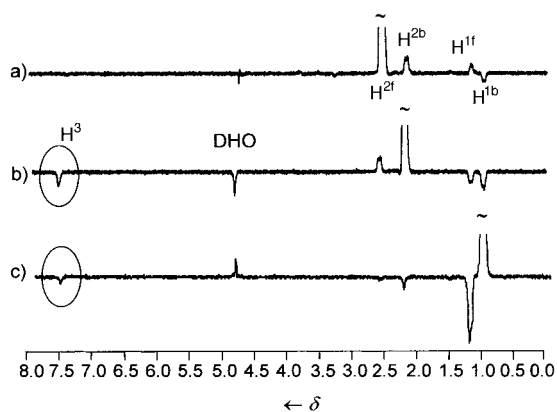


Abbildung 2. Experimentelle Resultate der Anwendung der PH-1D-NOESY-Sequenz auf die Reaktion in Schema 1. Die selektiv angeregte Resonanz wurde abgeschnitten. Jedes Spektrum wurde mit vier Scans aufgenommen.

eine (zeitlich modulierte) dipolare Wechselwirkung mit einer Kreuzrelaxationsrate  $\sigma^{\text{NOE}}$  räumlich miteinander in Beziehung stehen.<sup>[20]</sup> Gemäß Abbildung 2a tritt kein entsprechendes Signal auf, wenn das Proton  $H^{2f}$  von freiem  $[D_8]$ Ethylbenzol selektiv angeregt wird. Die Signale zwischen  $\delta = 0.9$  und  $2.7$  kommen durch eine Überlagerung der Ablösung vom Katalysator, der zu Peaks mit positiver Intensität führt, und der dipolaren Wechselwirkungen zwischen  $H^{1b}$  und  $H^{2b}$  sowie  $H^{1f}$  und  $H^{2f}$ , die zu Peaks mit negativer Intensität führen, zustande. Wird das Methylproton  $H^{1b}$  angeregt (Abbildung 2c), dann tritt, verglichen mit der Anregung von  $H^{2b}$ , ein kleineres Signal für  $H^3$  auf, da der zeitlich gemittelte Abstand der Methylprotonen zum Katalysator größer ist. Das negative Signal für  $H^{1f}$  in Abbildung 2c ist eine Folge einer geringfügigen, partiellen Anregung dieses Protons. Wir verwendeten für alle Experimente selektive Gauß-Pulse der Dauer 35 ms.

Ein intramolekularer NOE-Transfer von Dihydridliganden auf *o*-Phenylprotonen wurde, ausgehend vom PHIP-Effekt, bereits im Falle einer stationären Bildung von stabilen  $Ir^I$ -Di- und -Trihydridkomplexen detektiert.<sup>[21, 22]</sup> Die Spektren in den

Abbildungen 2 und 3 sind jedoch der erste direkte Nachweis einer dipolaren Wechselwirkung zwischen einem hydrierten Molekül und einer Katalysatorspezies in einem intermediären Zustand. PH-1D-NOESY-Experimente sind allerdings auf solche Fälle beschränkt, in denen das Intermediat so lange existiert (mindestens eine halbe Sekunde), dass es *in situ* detektiert werden kann.

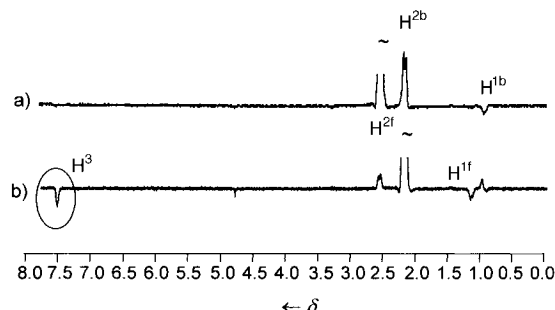


Abbildung 3. Experimentelle Resultate der Anwendung der PH-1D-ROESY-Sequenz auf die Reaktion in Schema 1. Jedes Spektrum wurde mit vier Scans aufgenommen.

In Molekülen mittlerer Größe ist die spektrale Dichtefunktion für die Kreuzrelaxation klein oder sogar Null. In diesem Fall wird gewöhnlich die ROESY-Technik angewendet, durch welche Kreuzrelaxationen im rotierenden Koordinatensystem detektiert werden.<sup>[23]</sup> Während einer Spinlock-Periode wird hierbei In-Phase- $\gamma$ -Magnetisierung auf benachbarte Protonen übertragen. Die entsprechende Pulssequenz PH-1D-ROESY ist in Abbildung 1b dargestellt. Wieder wird ein einfacher Phasencyclus verwendet, um die Magnetisierung zu unterdrücken, die nicht durch den selektiven Anregungspuls hervorgerufen wurde. Unter experimentellen Bedingungen, die analog zu denen der Spektren in Abbildung 2 waren, ergaben sich bei Verwendung der Pulssequenz PH-1D-ROESY sehr ähnliche Spektren (Abbildung 3). Wieder führte die Anregung des Protons  $H^{2b}$  zu einem Kreuzrelaxationssignal bei der Resonanz des Katalysatorprotons  $H^3$ , wohingegen die Anregung von  $H^{2f}$  kein solches Signal lieferte.

### Experimentelles

Alle NMR-Experimente wurden bei 298 K mit einem Bruker-DRX-200-Spektrometer durchgeführt. Die Chemikalien wurden von Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Der Anreicherungsprozess von Parawasserstoff fand bei 77 K über Aktivkohle statt. Für die PHIP-Experimente wurde die resultierende 1:1-Mischung aus Ortho- und Parawasserstoff über eine Kapillare innerhalb des  $B_0$ -Feldes 3 s durch die reaktive Lösung geleitet.

Eingegangen am 30. März,  
veränderte Fassung am 13. Juni 2000 [Z14922]

- [1] R. Giernoth, P. Hübler, J. Bargon, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2649–2651; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2473–2475.
- [2] P. Hübler, R. Giernoth, G. Kümmerle, J. Bargon, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5311–5318.
- [3] S. B. Duckett, C. J. Sleight, *Prog. NMR Spectrosc.* **1999**, *34*, 71–92.
- [4] J. Natterer, J. Bargon, *Prog. NMR Spectrosc.* **1997**, *31*, 293–315.

- [5] NOE = nuclear Overhauser effect; ROE = rotating frame nuclear Overhauser effect.
- [6] dppb = Diphenylphosphanylbutan; cod = Cycloocta-1,5-dien.
- [7] J. Halpern, *Science* **1982**, 217, 401–407.
- [8] J. Cavanagh, W. J. Fairbrother, A. G. Palmer III, N. J. Skelton, *Protein NMR Spectroscopy. Principles and Practice*, 1st ed., Academic Press, San Diego, **1996**.
- [9] D. Williamson, M. P. Neuhaus, *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*, VCH, New York, **1989**.
- [10] B. Reif, M. Hennig, C. Griesinger, *Science* **1997**, 276, 1230–1233.
- [11] B. Reif, H. Steinhagen, B. Junker, M. Reggelin, C. Griesinger, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2006–2009; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1903–1906.
- [12] Der Begriff „intermolekular“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass eine zeitlich begrenzter Kontakt zwischen den Moleküle besteht, eine J-Kopplung zwischen den wechselwirkenden Kernen aber fehlt.
- [13] N. R. Skrynnikov, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1999**, 137, 276–280.
- [14] NOESY = nuclear Overhauser spectroscopy; GOESY = gradient-enhanced nuclear Overhauser spectroscopy; DPGSE = double pulsed-field-gradient spin-echo.
- [15] K. Stott, J. Keeler, Q. N. Van, A. J. Shaka, *J. Magn. Reson.* **1997**, 125, 302–324.
- [16] K. Stott, J. Stonehouse, T. L. Hwang, J. Keeler, A. J. Shaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4199–4200.
- [17] J. Barkemeyer, J. Bargon, H. Sengstschmidt, R. Freeman, *J. Magn. Reson. A* **1996**, 120, 129–132.
- [18] H. Sengstschmidt, R. Freeman, J. Barkemeyer, J. Bargon, *J. Magn. Reson. A* **1996**, 120, 249–257.
- [19] H. Kessler, S. Mronga, G. Gemmecker, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, 29, 527–557.
- [20] Semiempirische Strukturberechnungen ergaben, dass die *o*-Phenylprotonen H<sup>3</sup> und das Proton H<sup>2b</sup> im intermediären Komplex einander recht nahe sind.
- [21] C. J. Sleight, S. B. Duckett, B. A. Messerle, *Chem. Commun.* **1996**, 2395–2396.
- [22] S. Hasnip, S. B. Duckett, D. R. Taylor, M. J. Taylor, *Chem. Commun.* **1998**, 923–924.
- [23] A. A. Bothner-By, R. L. Stephens, J.-M. Lee, C. D. Warren, R. W. Jeanloz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 811–813.

## Pb<sub>2</sub><sup>2-</sup> als Ligand in [Ph<sub>4</sub>P]<sub>2</sub>[{W(CO)<sub>5</sub>]<sub>4</sub>Pb<sub>2</sub>]\*

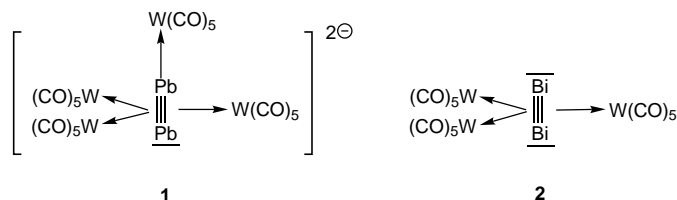
Peter Rutsch und Gottfried Huttner\*

Professor Hans Brintzinger zum 65. Geburtstag gewidmet

Die schweren Elementhomologen des Distickstoffs sind nur in der Gasphase bei hohen Temperaturen stabil.<sup>[1]</sup> In kondensierter Phase lassen sich solche Verbindungen durch Koordination an übergangsmetallorganische Bausteine stabilisieren.<sup>[2, 3]</sup> Für die Elementdimere As<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub> und Bi<sub>2</sub> hat sich als stabilisierendes Prinzip die Koordination der zweiatomigen Moleküle an drei seitlich gebundene 16-Valenzelektronen-Komplexfragmente besonders bewährt.<sup>[3]</sup> In den wagenradförmigen Verbindungen [{W(CO)<sub>5</sub>]<sub>3</sub>X<sub>2</sub>} (X = As, Sb, Bi (**2**)) sind die Abstände zwischen den Hauptgruppenelemen-

ten X nur wenig größer, als in den freien Teilchen X<sub>2</sub> (vgl. *d*(Bi–Bi) = 2.66 Å in Bi<sub>2(g)</sub><sup>[1]</sup> und 2.82 Å in [{W(CO)<sub>5</sub>]<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>}<sup>[3d]</sup>). Die drei W(CO)<sub>5</sub>-Bausteine, welche die X<sub>2</sub>-Einheit in der Achse des Moleküls symmetrisch umgeben, können daher als metallorganische Matrix gesehen werden, innerhalb derer diese Einheiten eingefangen sind.

Als isoelektronisches Analogon von Bi<sub>2</sub> sollte auch Pb<sub>2</sub><sup>2-</sup> in dieser Weise stabilisiert werden können.<sup>[4]</sup> Alle Versuche jedoch, dieses zugleich zu C<sub>2</sub><sup>2-</sup> isoelektronische Fragment aufzubauen und in eine stabilisierende Matrix zu integrieren, waren bisher fehlgeschlagen. Wir berichten hier über die Synthese von **1**, das aus [K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] und Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gebildet und als Tetraphenylphosphoniumsalz in Form schwarzer, metallisch glänzender Kristalle erhalten wurde. [(Ph<sub>4</sub>P)<sup>+</sup>]<sub>2</sub>-**1** löst sich in THF mit intensiv violetter Farbe, das IR- und das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum dieser Lösung belegen das Vorliegen zweier Sorten von W(CO)<sub>5</sub>-Einheiten in **1**. Als Vergleichsverbindung wurde deshalb die bekannte Verbindung [{W(CO)<sub>5</sub>]<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>} **2** hergestellt.<sup>[3d]</sup>



Diese Verbindung zeigt, wie für einen Komplex mit drei äquivalenten W(CO)<sub>5</sub>-Einheiten zu erwarten ist, die spektroskopische Signatur von äquivalenten, koordinativ gebundenen W(CO)<sub>5</sub>-Gruppen mit einer scharfen Bande bei 2054 cm<sup>-1</sup> und einer breiten, intensiven Absorption bei 1963 cm<sup>-1</sup>. Das ν<sub>CO</sub>-Bandenmuster von **1** ist deutlich komplexer und weist mit seinem Erscheinungsbild insgesamt und insbesondere mit zwei kurzwelligen Banden bei 2057 und 2034 cm<sup>-1</sup>, die zueinander in einem Intensitätsverhältnis von 1:3 stehen, darauf hin, dass in **1** zwei unterschiedliche Sätze von W(CO)<sub>5</sub>-Gruppen vorhanden sind. Der anionische Charakter von **1** zeigt sich in einer Verschiebung des Schwerpunktes der ν<sub>CO</sub>-Banden von 1980 cm<sup>-1</sup> in der Neutralverbindung **2** nach 1928 cm<sup>-1</sup> in **1**. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **1** tritt ein intensives Signal bei δ = 202.9, das sowohl <sup>207</sup>Pb- als auch <sup>183</sup>W-Satelliten aufweist (<sup>2</sup>J<sub>Pb-C</sub> = 34, <sup>1</sup>J<sub>W-C</sub> = 124 Hz). Dieses Signal wird den äquatorialen Carbonylgruppen zugeordnet. Bei δ = 206.5 beobachtet man das Signal der axialen Carbonylgruppen der seitlich koordinierten W(CO)<sub>5</sub>-Einheiten (<sup>2</sup>J<sub>Pb-C</sub> = 26 Hz). Das schwächere Signal der axialen Carbonylgruppe der endständigen W(CO)<sub>5</sub>-Einheit tritt bei δ = 208.4 auf (<sup>2</sup>J<sub>Pb-C</sub> = 20, <sup>1</sup>J<sub>W-C</sub> = 126 Hz). Intensitätsverhältnisse und Signallagen sprechen für die getroffene Zuordnung. Die grundsätzliche Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse in **1** und **2** findet in deren UV/Vis-Spektren ihren Ausdruck. Der langwelligen Absorption von **2** (570 nm, ε = 11 700 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) entspricht eine Absorption von **1** bei 583 nm (ε = 4500 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>); die prominenten kürzerwelligen Absorptionen (428 nm (ε = 12200 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) in **2**; 415 nm (ε = 6600 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) in **1**) sowie die Schultern (340 nm (ε =

[\*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. P. Rutsch  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6221-545-707  
E-mail: g.huttner@indi.aci.uni-heidelberg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) unterstützt.