

- 2.29 (d, $J = 1.6$ Hz, OH), 1.97–1.85 (m, 2H, CH_2), 1.62–1.50 (m, 2H, CH_2); HR-MS (45 °C) ber.: 216.0997, gef.: 216.0983.
- [21] Kürzlich wurde eine effiziente neue Methode zur Oxidation von Alkoholen mit Oxoammoniumharzen veröffentlicht: S. Weik, G. Nicholson, G. Jung, J. Rademann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1489–1492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1436–1439.
- [22] K. C. Nicolaou, P. S. Baran, Y. Zhong, J. A. Vega, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2625–2629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2525–2529.
- [23] K. C. Nicolaou, Y. Zhong, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 636–639; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 622–625.
- [24] K. C. Nicolaou, Y. Zhong, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 639–642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 625–628.

Oxidierende Polymere: Ein Polymer-unterstütztes, wiederverwendbares hypervalentes Iod(v)-Reagens zur effizienten Umsetzung von Alkoholen, Carbonylverbindungen und ungesättigten Carbamatoren in Lösung**

Gerhard Sorg, Anne Mengel, Günther Jung und Jörg Rademann*

Polymer-unterstützte Reagentien und reaktive Intermediate können erfolgreich für die parallele Umsetzung von Einzelverbindungen wie auch für den Aufbau von chemischen Bibliotheken verwendet werden. Dabei werden die Vorteile der Synthese in Lösung und die der Festphasensynthese genutzt.^[1–3] Die Oxidation von Alkoholen zu Carbonylverbindungen ist dank der vielfältigen Produkte, die ausgehend von Aldehyden und Ketonen erhalten werden können, eine der Schlüsselreaktionen in der Organischen Synthese. Kürzlich wurden Polymer-unterstützte Oxoammoniumsalze als reaktive und vielseitige Oxidationsreagenzien eingeführt.^[3a] Im Unterschied zu anderen Methoden beruhen Oxoammoniumsalze nicht auf Schwermetallsalzen^[3b,c] oder zusätzlichen Co-Oxidantien.^[3d,e] Die von 4-Alkoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (4-Alkoxy-TEMPO) abgeleiteten reaktiven Intermediate wurden verwendet, um eine Kollektion diverser Alkohole in zumeist exzellerter Reinheit und Ausbeute umzusetzen. Eine Erweiterung der Festphasen-unterstützten Oxidation auf komplexere und empfindlichere Substrate, insbesondere auch solche mit Stickstoff-haltigen funktionellen Gruppen, erschien sehr wünschenswert.

[*] Dr. J. Rademann, Dipl.-Chem. G. Sorg, Prof. Dr. G. Jung

Institut für Organische Chemie

Universität Tübingen

Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)

Fax: (+49) 7071-295560

E-mail: joerg.rademann@uni-tuebingen.de

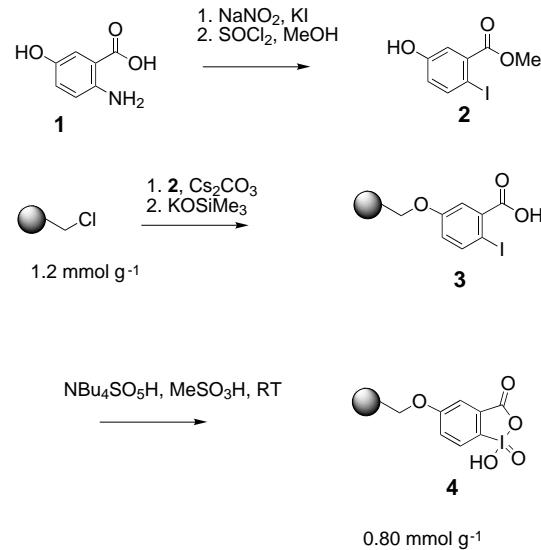
Dr. A. Mengel

Schering AG, 13342 Berlin (Deutschland)

[**] J.R. bedankt sich bei Prof. M. E. Maier, Tübingen, dem Strukturfonds der Universität Tübingen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der DFG für die großzügige Unterstützung. Graeme Nicholson, Dietmar Schmid und Daniel Bischoff danken wir für die Unterstützung bei der Analytik.

Die Chemie hypervalenter Iodverbindungen ist ausführlich dargestellt worden.^[4] Iodinan, d.h. Iodoso- oder Iod(v)-Reagentien wurden bereits von mehreren Gruppen in Polymer-unterstützter Form hergestellt, hauptsächlich als Bis-acetoxy-iodoso-Verbindungen^[5] oder die entsprechenden Di-halogenderivate.^[6] Iodoso-Reagentien sind allerdings nicht für eine generelle Umsetzung von Alkoholen zu Carbonylverbindungen geeignet. Im Unterschied dazu ist die Verwendung von Periodinanen (d.h. Iodoxo- oder Iod(v)-Reagentien) für die Oxidation von empfindlichen und komplexen Alkoholen weit verbreitet, bevorzugt in Form des 1-Hydroxy-(1H)-benzo-1,2-iodoxol-3-one-1-oxids (2-Iodoxybenzoësäure, IBX)^[7] oder dessen Acetylierungsprodukts, dem Dess-Martin-Reagens.^[8] Periodinanen wurden bislang noch nicht auf einem polymeren Träger hergestellt.

Um ein funktionelles Iod(v)-Reagens zu erhalten, war ein Derivat der 2-Iodoxybenzoësäure erforderlich, welches immobilisiert werden konnte und zugleich ähnliche Oxidationseigenschaften wie das lösliche IBX behalten sollte. 5-Hydroxy-2-iodbenzoësäuremethylester können über das Phenolat an Chlormethylpolystyrol effizient immobilisiert werden. Die Alkoxyderivate davon wurden hergestellt und zu einer Iodosoverbindung nicht jedoch zur entsprechenden Iodoxoverbindung aufoxidiert.^[9] 5-Hydroxy-2-iodo-benzoësäuremethylester **2** wurde in einer Sandmeyer-Reaktion und einer anschließenden Veresterung mit Thionylchlorid in Methanol in zwei Stufen ausgehend von 2-Amino-5-hydroxybenzoësäure **1** erhalten (Schema 1).^[10] **2** wurde mit Cäsiumcarbonat als



Schema 1. Herstellung des polymeren Iodreagens **4**.

Base an Chlormethylpolystyrol (1.20 mmol g⁻¹, mit 1 % Divinylbenzol quervernetzt) gekuppelt. Die Beladung des Harzes wurde über eine Elementaranalyse bestimmt und war nahe der theoretischen Beladung (98%). Die Verseifung des Esters zu Harz-gebundenem **3** wurde durch Behandlung mit Kaliumtrimethylsilanolat in THF erreicht.^[11] Die Oxidation von **3** zu Harz-gebundenem **4** wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht, ein erstes Screening nach Oxidationsaktivität wurde mittels HPLC-Analyse der Reaktion mit

Piperonylalkohol **5a** als Testsubstrat durchgeführt. Kaliumbromat^[8] wie auch Kaliummonopersulfat-Tripelsalz^[12] (Oxon) versagten in wässrigen Lösungsmittelgemischen. Durch den Einsatz des Phasentransferkatalysators 16[Krone]-6 zusammen mit dem Oxon in einem Dreiphasensystem konnten Spuren des Aldehydes **6b** detektiert werden. Um ein wässriges Lösungsmittel zu vermeiden und ein ausreichendes Quellen des Harzes sicherzustellen, wurde Tetrabutylammoniumoxon^[13] in Dichlormethan (DCM) ausgewählt, was zu einer geringen Harzaktivität von $0.05\text{--}0.1\text{ mmol g}^{-1}$ führte. Peroxomonoschwefelsäure, oder Carosche Säure, ist ein stärkeres Oxidationsmittel als das davon abgeleitete Anion, das im Oxon vorliegt, und wurde aus diesem Grund in weiteren Oxidationsversuchen verwendet. Eine äquimolare Mischung aus Tetrabutylammoniumoxon und Methylsulfonsäure (DCM, RT, 3 h) lieferte Harz-gebundenes **4** mit einer hohen Aktivität von 0.8 mmol g^{-1} . Harz-gebundenes **4** wurde durch IR-Spektroskopie und MAS-NMR charakterisiert.^[14] Die Elementaranalyse ergab eine Beladung von 0.84 mmol g^{-1} , entsprechend einer Ausbeute von 94% bezogen auf die Anfangsbeladung und unter Berücksichtigung der Massenzunahme des Harzes. Ein Verlust von Iod wurde unter den stark sauren Reaktionsbedingungen nicht beobachtet. Das oxidierende Polymer **4** war gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabil und konnte ohne Aktivitätseinbuße gelagert werden.

Die Oxidationseigenschaften des Periodinanreagenses **4** wurden in Reaktionen mit primären und sekundären benzylischen, allylischen und aliphatischen Alkoholen **5a**–**22a** untersucht, worunter sich auch die Terpenalkohole **11a**, **13a** und **17a**–**19a** sowie die Carbamat-geschützten Aminoalkohole **21a** und **22a** (Tabelle 1) befinden. Alle Reaktionen wurden mit GC-MS oder HPLC (214 und 280 nm) verfolgt (Abbildung 1), und die Produkte wurden durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie (EI, 70 eV) identifiziert. Die meisten Alkohole wurden in guten bis exzellenten Ausbeuten zu den entsprechenden Aldehyden oder Ketonen umgesetzt. Anschließend konnte **4** nach intensivem Waschen durch einen erneuten Oxidationsschritt wiedergewonnen werden, sofern es nicht bei erhöhten Temperaturen verwendet worden war.

Auch andere wichtige Transformationen, die mit IBX durchgeführt werden können, wurden an **4** untersucht.^[15] Cyclohexanol (**16a**) reagierte mit **4** in einem geschlossenen Reaktionsgefäß (2.3 Äquiv., DCM, 2 h, 65 °C) zu dem α,β -ungesättigten Cyclohexenon **16c**, vermutlich über Cyclohexanon **16b** und eine postulierte Iod-Enolat-Zwischenstufe.^[15a] Das ungesättigte Carbamat **23** wurde mit **4** (4 Äquiv, THF/DMSO 10:1, 90 °C, 16 h) behandelt, um die Radikalcyclisierung zu erreichen, die **24** mit einer Ausbeute von 25% liefert.^[15b] Dabei sollte beachtet werden, dass IBX bei erhöhten Temperaturen benzylische Positionen oxidieren kann,^[15c] die im Polystyrolrückgrat von **4** allgegenwärtig sind und einen konkurrierenden Reaktionsweg eröffnen könnten.

Zusammenfassend haben wir mit **4** ein Polymer-unterstütztes Periodinanreagenz hergestellt. Das Harz wurde mit einer hohen Beladung (0.8 mmol g^{-1}) erhalten und war dazu in der Lage, diverse Alkohole unter Einschluss von komplexen und empfindlichen Strukturen effizient und in guten

Tabelle 1. Ergebnisse der Umsetzung verschiedener Alkohole mit dem polymeren Iod(v)-Reagens **4**.

Edukt	Produkt	Reinheit [%] ^[a]
		> 95 (84) ^[e]
		> 95
		> 95
		> 95
		95
		> 95
		90 ^[b]
		70
		56 ^[c]
		69
		89
		67
		28 ^[g]
		> 95

Tabelle 1. (Fortsetzung).

Edukt	Produkt	Reinheit [%] ^[a]
		> 95
		26
		66 ^[d]
		53 ^[f]
		> 95 ^[f] (82) ^[e]
		25 ^[f, h]

[a] Mit GC-MS bestimmt. Reaktionen mit 1.75 Äquiv. **4**, DCM, 2 h. [b] Nebenprodukt: 7.5% Z-Isomer. [c] Nach verkürzter Reaktionszeit (30 min); nach 2 h wurde 36% Isopulegol als Hauptprodukt gebildet. [d] Erhalten mit 1 Äquiv. von **4**. [e] Isolierte Ausbeute. [f] Durch HPLC ($\lambda = 214$ nm) ermittelt. [g] 2.3 Äquiv. **4**, DCM, 65°C, 2 h; Hauptprodukt: Cyclohexanon (78%) (**16b**). [h] 4 Äquiv. **4**, THF/DMSO 10:1, 90°C, 16 h.

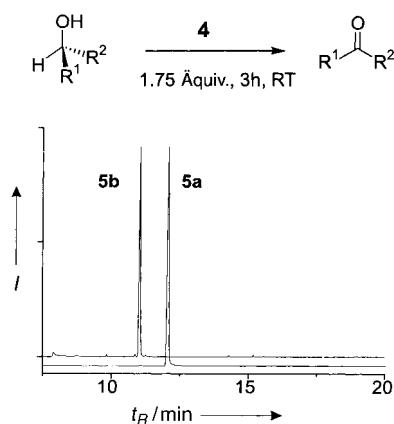


Abbildung 1. Oxidationen der Alkohole **5a**–**22a** mit **4** (0.8 mmol g⁻¹). Die Oxidationsaktivität des Polymerreagens wurde durch die Verwendung von Alkohol **5a** als Testsubstrat bestimmt, siehe Gaschromatogramm.

bis exzellenten Ausbeuten zu den entsprechenden Carbonylverbindungen umzusetzen. Darüber hinaus wurde die α,β -Dehydrogenierung von Carbonylverbindungen und die radi-

kalische Cyclisierung eines ungesättigten Carbamates gezeigt. Das neue Reagens wird vermutlich breite Anwendung in der Polymer-unterstützten Synthese in Lösung finden. Schließlich sollte **4** auch für die Einbindung in parallele Polymer-unterstützte Reaktionssequenzen und für die Umsetzung von Verbindungsbibliotheken gut geeignet sein.

Experimentelles

Anknüpfung von **2** an das Merrifield-Harz: **2** (500.4 mg, 1.8 mmol) wurde in trockenem DMF (4 mL) gelöst und zu chlormethyliertem Polystyrolharz (0.5 g, 0.6 mmol, 200–400 mesh, quervernetzt mit 1% Divinylbenzol, Beladung 1.2 mmol g⁻¹) gegeben. Cs₂CO₃ (390 mg, 1.2 mmol) wurde hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 3 h auf 80°C erhitzt. Das Harz wurde mit DMF, THF/AcOH (1:1), MeOH, DCM, MeOH, DCM, Et₂O (je sechsmal) gewaschen und im Vakuum getrocknet. IR: $\tilde{\nu} = 1111, 1213, 1244, 1288, 1378, 1561, 1588, 1733$ cm⁻¹. Iodgehalt: 11.73%. Beladung: 0.92 mmol g⁻¹. Unter Berücksichtigung des Massenzuwachses entspricht dies einem Umsatz von 98%.

Verseifung zu **3**: Kaliumtrimethylsilanolat in trockenem THF (4 mL, gesättigte Lösung) wurde zum Harzprodukt (ca. 0.6 mmol) hinzugefügt. Nach 16 h Schütteln bei RT und Waschen mit MeOH (fünfmal) wurde eine Mischung von THF/AcOH (9:1, 4 mL) zu dem Harz gegeben. Nach weiteren 5 h Schütteln wurde das Harz gewaschen (THF, DCM, MeOH und Et₂O, je siebenmal) und getrocknet. IR: $\tilde{\nu} = 1707$ cm⁻¹, die Esterbande war vollständig verschwunden.

Oxidation von **3**: **3** (100 mg, 0.092 mmol) wurde mit einer Lösung von Tetrabutylammonium-Oxon (460 mg, 0.46 mmol, aktiver Sauerstoff ca. 1.6%) und Methylsulfonsäure (30 μ L, 0.46 mmol) in trockenem DCM (1.2 mL) oxidiert. Nach 3 h Schütteln bei RT wurde gründlich mit DCM, Et₂O, DCM, Et₂O, DCM und Et₂O gewaschen (je siebenmal) und das entstandene **4** getrocknet. IR: $\tilde{\nu} = 1578, 1602, 1655$ cm⁻¹. Iodgehalt: 10.8%. Beladung: 0.85 mmol g⁻¹. Unter Berücksichtigung des Massenzuwachses entspricht dies einem Umsatz von 93% der Chlormethylgruppen in drei Stufen. Die Oxidationsaktivität von **4** (0.8 mmol g⁻¹) wurde durch die Reaktion mit einem Überschuss des Testsubstrates **5a** bestimmt.

Oxidation der Alkohole: **5a**–**22a** (1 Äquiv.) wurden in trockenem DCM gelöst (15 mM) und mit **4** (1.75 Äquiv.) 3 h bei RT oxidiert. Das Harz wurde abfiltriert und mit trockenem DCM gewaschen. Flüchtige Verbindungen im Filtrat wurden mit GC-MS und nicht flüchtige Verbindungen mit HPLC-MS analysiert. Zur Produktisolierung wurden die gesammelten Filtrate inklusive der Waschlösungen (DCM, 3 \times 2 mL) evapiert und ergaben bei einem Einsatz von 5 mg der Edukte **5a** und **22a**: 4.2 mg (84%, **5b**) bzw. 4.1 mg (82%, **22b**). Reinheit und Identität der Produkte wurde durch GC und HPLC sowie durch NMR-Spektroskopie bestimmt.

5b: ¹H-NMR (400 MHz, [D₃]ACN): $\delta = 9.81$ (s, 1 H, CHO), 6.8–7.5 (m, 3 H, aromatische Protonen), 6.01 (s, 2 H, CH₂). ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₃]ACNACN): $\delta = 190.2, 153.6, 148.5, 131.7, 128.2, 108.0, 105.2, 102.3$.

22b: ¹H-NMR, ¹H-COSY (400 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 9.65$ (s, 1 H, CHO), 7.0–8.0 (m, 13 H, aromatische Protonen), 7.90 (d, 1 H, ³J = 7.8 Hz, NH), 4.3–4.4 (m, 3 H, Fmoc-9-H, Fmoc-CH₂), 4.25 (m, 1 H, α -CH), 3.25 (dd, 1 H, ³J = 6.8 Hz, ²J = 13.9 Hz, β -CH), 2.82 (dd, 1 H, ³J = 10.4 Hz, β -CH).

Wiederverwendung von **4**: Das bereits verwendete Harz wurde gesammelt, gewaschen und getrocknet. Die Oxidation nach der oben beschriebenen Vorschrift lieferte **4** mit einer wiedergewonnenen Oxidationsaktivität von 0.8 mmol g⁻¹, wobei drei Wiederverwendungzyklen untersucht wurden.

Eingegangen am 8. August 2001 [Z17688]

- [1] a) J. Rademann, W. Kraas, B. Dörner, *Nachr. Chem.* **2000**, 48, 280–283; b) S. V. Ley, I. R. Baxendale, R. M. Bream, P. S. Jackson, A. G. Leach, D. A. Longbottom, M. Nesi, J. S. Scott, R. I. Storer, S. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 23, 3815–4195; c) A. Kirschning, H. Monenschein, R. Wittenberg, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 670–701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 650–679; d) *Combinatorial Chemistry—Synthesis, Analysis, Screening* (Ed.: G. Jung), Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

- [2] J. Rademann, J. Smerdka, G. Jung, P. Grosche, D. Schmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 390–393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 381–385.
- [3] S. Weik, G. Nicholson, G. Jung, J. Rademann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1489–1492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1436–1439; b) G. Gardillo, M. Orena, S. Sandri, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 3985–3988; c) B. Hinzen, S. V. Ley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 1907–1910; d) C. Bolm, T. Pey, *Chem. Commun.* **1999**, 1795–1796; e) G. Sourkouni-Argirusi, A. Kirschning, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3781–3784.
- [4] a) P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1123–1178; b) A. Varvoglis, *Hypervalent Iodine in Organic Synthesis*, Academic Press, San Diego **1997**; c) T. Wirth, U. H. Hirth, *Synthesis* **1999**, 1271–1287; d) T. Wirth, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2893–2895; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2812–2814.
- [5] a) M. L. Hallensleben, *Angew. Makromol. Chem.* **1972**, *27*, 223–227; b) G.-P. Wang, Z.-C. Chen, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 2859–2866; c) S. V. Ley, A. W. Thomas, H. Finch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 669–671; d) S. Ficht, M. Mülbaier, A. Giannis *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 4863–4866.
- [6] a) M. Okawara, Y. Oiji, E. Imoto, *Kogyo Kagaku Zasshi* **1962**, *65*, 1647–1652 [*Chem. Abstr.* **1963**, *58*, 8051d]; b) M. Zupan, A. Pollak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 715–716.
- [7] a) C. Hartmann, V. Meyer, *Chem. Ber.* **1893**, *26*, 1727–1732; b) M. Frigerio, M. Santagostino, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8019–8022.
- [8] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155–4156.
- [9] A. R. Katritzky, B. L. Duell, J. K. Gallos, H. D. Durst, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 1007–1011.
- [10] a) R. A. Moss, K. W. Alwis, J.-S. Shin, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2651–2655; b) H. R. Frank, P. E. Fanta, D. S. Tarbell, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2314–2320.
- [11] H.-C. Zhang, B. E. Maryanoff, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1804–1809.
- [12] M. Frigerio, M. Santagostino, S. Sputore, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4537–4538.
- [13] B. M. Trost, R. Braslav, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 532–537.
- [14] A. R. Katritzky, G. P. Savage, J. K. Gallos, H. D. Durst, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1515–1518.
- [15] a) K. C. Nicolaou, Y.-L. Zhong, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7596–7597; b) K. C. Nicolaou, Y.-L. Zhong, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 639–642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 625–628; c) K. C. Nicolaou, Y.-L. Zhong, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3183–3185.

Der erste Biscarbenkomplex eines Metalls der Gruppe 4: $[\text{Zr}\{\text{C}(\text{Me}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2\}_2]$ **

Kasani Aparna, Ruppa P. Kamalesh Babu,
Robert McDonald und Ronald G. Cavell*

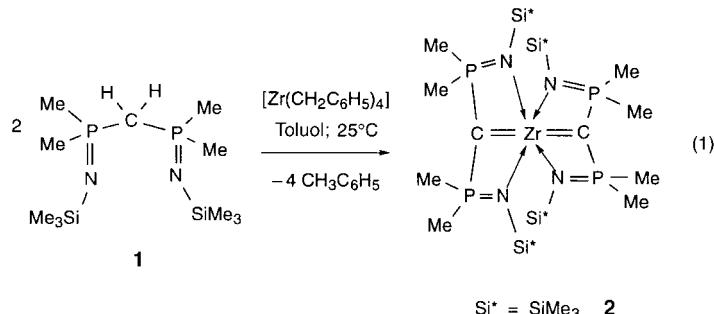
Die umfangreiche Chemie der Metall-Carben-Komplexe, zusammengefasst in einem kürzlich erschienenen Übersichtsband,^[1] demonstriert die große Vielseitigkeit dieser Verbindungen. Carbene rufen wegen ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse und der organischen Synthese

[*] Prof. Dr. R. G. Cavell, Dr. K. Aparna, Dr. R. P. Kamalesh Babu, Dr. R. McDonald
Structure Determination Laboratory
Department of Chemistry
University of Alberta
Edmonton, AB, T6G 2G2 (Kanada)
Fax: (+1) 780-492-8231
E-mail: Ron.Cavell@ualberta.ca

[**] Wir danken dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, der NOVA Chemicals Corp. und der University of Alberta für finanzielle Unterstützung.

großes Interesse hervor.^[2] Wir beschrieben kürzlich eine umfangreiche Serie von dimeren Pinzetten- und verbrückten Komplexen, die durch vollständige Deprotonierung des Methylenzentrums in Bis(iminophosphanyl)methanen entstehen.^[3–7] Diese Komplexe, die einen alternativen Zugang zur Herstellung des reaktiven Metall-Kohlenstoffzentrums liefern, wurden in einem Metall/Kohlenstoff-Verhältnis von 1:1 gebildet, d.h. mit einem Carbenliganden pro Metallatom. Diese Komplexe weisen insofern „Carbencharakter“ auf, als das Metall über Mehrfachbindungen an das Kohlenstoffzentrum gebunden ist. Relativ wenige Komplexe mit Metallen der Gruppe 4 sind bisher beschrieben,^[8] ganz im Gegensatz zu den vielen bekannten Metall-Carben-Komplexen mit Metallen der Gruppen 5, 6 und 7.^[2, 9–11] Das Reaktivitätsmuster der Pinzettencarbene mit Metallen der Gruppe 4 ähnelt dem der Alkylidene.^[3, 6] Wir berichten hier über einen neuen Biscarben-Zirconium-Komplex mit diesem Ligandsystem, bei dem zwei Metall-Carben-Mehrbindungen linear angeordnet sind und der das erste Beispiel für eine solche Struktur ist. Die Verbindung wurde, auf ähnliche Weise wie die einfach substituierten Komplexe, durch eine spontane zweifache Deprotonierung am Methylenrückgrat beider Liganden mit Tetraalkylzirconium erhalten. Biscarbenkomplexe der frühen Übergangsmetalle sind außerordentlich selten, lediglich einige wenige Komplexe mit Metallen der Gruppe 5 sind strukturell charakterisiert.^[12–15]

Die Reaktion von $\text{CH}_2(\text{Me}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2$ **1**^[16] mit $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ^[17] im Verhältnis 2:1 in Toluol lieferte, nach vollständiger Deprotonierung der acidischen Methylengruppe der Liganden, den Biscarbenkomplex $[\text{Zr}\{\text{C}(\text{Me}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2\}_2]$ **2** in 30–40% Ausbeute [Gl. 1]. Überra-



schenderweise ergaben analoge Reaktionen unter ähnlichen Reaktionsbedingungen mit $\text{CH}_2(\text{R}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$ oder Cy) nicht den erwünschten Biscarbenkomplex. Dies legt nahe, dass sterische Faktoren bei der Bildung dieser Komplexe entscheidend sind.

Die hohe Symmetrie von **2** wird dadurch verdeutlicht, dass man im $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum ein einziges scharfes Signal beobachtet. Das Fehlen von Signalen für die Rückgrat-Methylenprotonen des Liganden im ^1H -NMR-Spektrum und das Auftreten eines positiven Triplets für die Rückgrat(P-C-P)-Kohlenstoffatome im $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -APT-Spektrum (APT: Attached Proton Test) bestätigen die zweifache Deprotonierung der Methylengruppe im Liganden. Sowohl im $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ - als auch im ^1H -NMR-Spektrum treten die Signale der P-Methylgruppen, aufgrund der Kopplung mit den chemisch, aber nicht magnetisch äquivalenten Phosphoratomen, als „scheinbar