

Der zweite Autoklav enthielt auch Benzol. Im Falle von Toluol wurde keine weitere Umsetzung beobachtet; Benzol reagierte unter diesen Bedingungen innerhalb von 24 h überhaupt nicht. Damit ist bewiesen, daß der SLP-BF<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O-Platin-Katalysator unter Hydrierbedingungen keine katalytisch aktiven Platin-Spezies abgibt.

Die Dauerleistung des SLP-BF<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O-Platin-Katalysators wurde in einem röhrenförmigen Rieselbett-Reaktor (Ø 12.5 mm)<sup>[10]</sup> untersucht. Benzol und Lösungsmittel wurden weder getrocknet noch mit BF<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O gesättigt. Die Hydrierung wurde bei 25 °C und einem H<sub>2</sub>-Partialdruck von 2.759 MPa mit 0.1 g [PtCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] in 1.4 g BF<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O auf 2.0 g SiO<sub>2</sub><sup>[16c]</sup> durchgeführt. Innerhalb der ersten vier Stunden erreichte der Katalysator seinen stationären Zustand (10% Umsatz von Benzol zu Cyclohexan) und behielt diese Aktivität während der folgenden 48 Stunden. Danach ging der Umsatz infolge langsamer Desaktivierung des Katalysators allmählich zurück. Zur Charakterisierung des Katalysators wurde die Reaktion nach 75 Stunden gestoppt – der Katalysator war zu diesem Zeitpunkt immer noch aktiv. Der gebrauchte Katalysator enthielt wieder etwas Platin-Metall. Elementaranalyse und Wasserbestimmung zeigten, daß die Wassermenge auf dem Katalysator leicht zugenommen und die BF<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O-Phase etwas BF<sub>3</sub> abgegeben hatte<sup>[11]</sup>. Dies bedeutet, daß das BF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O-Verhältnis während der Reaktion abnimmt, was zu einem weniger aciden und weniger aktiven System führt. Bei der Verwendung von BF<sub>3</sub> · 1.3 H<sub>2</sub>O als flüssiger Phase für die Hydrierung von Benzol war die katalytische Aktivität tatsächlich um 30% geringer.

Dieser auf der Acidität des Katalysatorsystems beruhende Effekt legt nahe, daß die Reaktion wahrscheinlich entweder durch Protonierung des aromatischen Rings durch H[BF<sub>3</sub>OH] oder durch eine kationische, aus der Reaktion von [PtCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] mit BF<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O unter Wasserstoff gebildete Platin-Verbindung eingeleitet wird. Im ersten Fall würde das entstehende Arenium-Ion anschließend durch eine Platin-Verbindung, die drei Mol H<sub>2</sub> aktivieren und übertragen kann, hydriert. Dagegen könnte im zweiten Fall der zunächst gebildete Platin-Komplex H<sub>2</sub> aktivieren und auf einen bereits koordinierten aromatischen Ring übertragen. Um weitere Einblicke in die Funktionsweise des Katalysatorsystems zu erhalten, untersuchen wir zur Zeit die Hydrierung von [D<sub>6</sub>]Benzol bei 25 °C und einem H<sub>2</sub>-Partialdruck von 2.759 MPa<sup>[5b, h]</sup>. Erste GC-MS- und NMR-Messungen an in regelmäßigen Abständen entnommenen Proben zeigten weniger als 0.5% D/H-Austausch und die Bildung von [D<sub>6</sub>]Cyclohexan in einer Reinheit von 99.5%<sup>[12]</sup>. Die Bildung von Platin-Kolloiden kann zwar noch nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden, es spricht jedoch alles dafür, daß ein homogenes, in der flüssigen Phase wirkendes Platin-Komplexsystem vorliegt.

Eingegangen am 1. Februar 1991 [Z 4418]

CAS-Registry-Nummern:

[PtCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>], 13869-38-0; BF<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, 15799-89-0; C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, 110-82-7; MeC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, 108-87-2; Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, 583-57-3; Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>, 2234-75-5; Benzol, 71-43-2; Toluol, 108-88-3; o-Xylool, 95-47-6; Naphthalin, 91-20-3; 1,2,4-Trimethylbenzol, 95-63-6; cis-Decalin, 493-01-6; trans-Decalin, 493-02-7.

[1] a) G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York 1980; b) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organometallic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA 1987.

[2] a) R. Z. Moravec, W. T. Schelling, C. F. Oldershaw, GB-B 511 556; b) R. Z. Moravec, W. T. Schelling, C. F. Oldershaw, CA-B 396 994; c) G. J. K. Acres, D. C. Bond, B. J. Cooper, J. A. Dawson, *J. Catal.* 6 (1966) 139; d) P. R. Rony, *Chem. Eng. Sci.* 23 (1968) 1021; e) P. R. Rony, *J. Catal.* 14 (1969) 142; f) P. R. Rony, J. M. Roth, *J. Mol. Catal.* 1 (1975/76) 13; g) J. Villadsen, H. Livbjerg, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 17 (1978) 203.

- [3] Die Abkürzung SLP kann entweder für supported liquid phase (trägergestützte Flüssigphase) oder für stationary liquid phase (stationäre Flüssigphase) stehen; mit dem letzteren Zusatz wird aber ein Katalysator mit gleichbleibender Leistung sicher genauer und richtiger beschrieben.
- [4] a) G. E. Langlois, J. E. Walkey, *Pet. Refiner* 31 (1952) 79; b) R. E. Robinson, US-A 3 190 912; c) K. Fujimoto, Y. Negami, T. Takahashi, T. Kunugi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 11 (1972) 303; *ibid.* 13 (1972) 237; d) I. S. Shaw, J. S. Dranoff, J. B. Butt, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 935; e) J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *Nature (London)* 339 (1989) 454; *J. Catal.* 121 (1990) 327; f) I. T. Horváth, *Catal. Lett.* 6 (1990) 43.
- [5] a) E. L. Muetterties, F. J. Hirsekorn, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4063; b) E. L. Muetterties, M. C. Rakowski, F. J. Hirsekorn, W. D. Larson, V. J. Basus, F. A. L. Anet *ibid.* 97 (1975) 751; c) M. J. Russell, C. White, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 427; d) P. M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 301; e) E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, *ibid.* 12 (1979) 324; f) M. A. Bennett, *CHEMTECH* 1980, 444; g) R. H. Fish, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 415 (1983) 292; h) J. Blum, I. Amer, K. P. C. Vollhardt, H. Schwartz, G. Hohne, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2804; i) J. C. Cheng, J. Maiorillo, J. W. Larsen, *Energy Fuels* 3 (1989) 321; j) R. H. Fish, *Aspects Homogeneous Catal.* 7 (1990) 65.
- [6] a) CPG-240: Kieselgel, Poren Durchmesser 237 Å, Porenvolumen 0.95 mL g<sup>-1</sup>; spezifische Oberfläche 77.5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; b) Ton (Attapulgit): Porenvolumen 0.5 mL g<sup>-1</sup>; spezifische Oberfläche 110 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; c) schalenförmige Kieselgelugeln (S980 G): Poren Durchmesser 50 Å, Porenvolumen 1.0 mL g<sup>-1</sup>, spezifische Oberfläche 80 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.
- [7] Das <sup>195</sup>Pt-NMR-Spektrum von 0.28 g [PtCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] in 5.6 g D<sub>2</sub>O zeigt zwei Signale mit für Pt<sup>II</sup>-Komplexe typischen chemischen Verschiebungen bei  $\delta = -2048$  und  $-2070$ . Die Identifizierung dieser Verbindungen ist im Gange.
- [8] Die Hydrierungsreaktionen wurden bei konstantem Druck in einem 300 mL-Hastelloy(H)-Autoklaven, ausgerüstet mit einem 7  $\mu$ -Filter am Probenauslaß; durchgeführt. In der Regel wurde der Reaktor mit dem Katalysator und mit 70 g n-Heptan als Lösungsmittel bei 25 °C unter Stickstoff beladen. Die Arene wurden beim Reaktionsdruck zugegeben, und der Reaktionsverlauf wurde durch GC-Analyse an in regelmäßigen Abständen entnommenen Proben verfolgt.
- [9] Eine Vorbehandlung des Katalysators mit H<sub>2</sub> (2.759 MPa, 18 oder 89 h) verringert die Hydrierungsgeschwindigkeit von Benzol um den Faktor 0.75 bzw. 0.4.
- [10] Es wurde eine Lösung von 30% Benzol in n-Heptan mit einer Flussrate von 0.25 mL min<sup>-1</sup> bei einem H<sub>2</sub>-Fluß von 75 mL min<sup>-1</sup> benutzt.
- [11] Durch Zugabe von 0.5% BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub> zum Zufluß wurde der Katalysator nicht stabilisiert; dies deutet auf einen komplizierten Desaktivierungsmechanismus hin.
- [12] <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie einer CS<sub>2</sub>-Lösung des gebildeten [D<sub>6</sub>]Cyclohexans zeigte, daß zwei Verbindungen im Verhältnis 92:8 vorliegen. Die Aufklärung der Stereochemie der C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Isomere ist im Gange.

## Arsenverbindungen in der organischen Synthese: Pentamethiniumsalze aus Aminoarsanen und Pyryliumsalzen

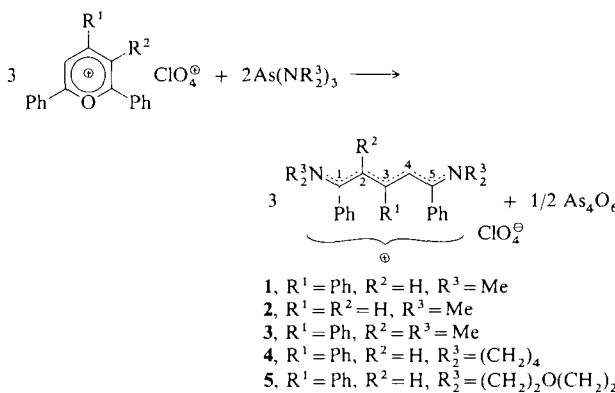
Von Yves Madaule, Myriam Ramarohetra, Jean-Gérard Wolf\*, Jean-Paul Declercq und Antoine Dubourg

Verglichen mit Wittig-Reagentien<sup>[1]</sup>, die häufig bei Naturstoffsynthesen Anwendung finden, werden Organoarsen-Verbindungen nur selten in der präparativen Organischen Chemie eingesetzt. Ein bekanntes Beispiel sind die sehr reaktiven Tris(dialkylamino)arsane<sup>[2]</sup>, die mit Ketonen zu Enaminen reagieren<sup>[3]</sup>.

Wir beschreiben hier eine neuartige Umsetzung von Aminoarsanen mit Pyryliumsalzen, die zu Pentamethiniumsalzen führt. Pyryliumsalze<sup>[4]</sup> sind wichtige und vielseitig verwend-

[\*] Dr. J. G. Wolf, Dr. Y. Madaule, M. Ramarohetra  
University Paul Sabatier, URA CNRS 471  
F-31062 Toulouse Cedex (Frankreich)  
Prof. Dr. J. P. Declercq  
University of Louvain-la-Neuve (Belgien)  
Dr. A. Dubourg  
University of Montpellier (Frankreich)

bare Reagentien, und Synthesen hochsubstituierter Pyryliumsalze wurden bereits früher entwickelt<sup>[5]</sup>. In Lösung stehen Oxonium- und Carbenium-Form der Pyryliumsalze miteinander im Gleichgewicht. Unser Interesse galt nun einem elektrophilen Angriff von Aminoarsanen auf diese Systeme. Bei der Umsetzung von 2,6-Diphenylpyryliumperchloraten entstehen aufgrund der hohen Reaktivität der Edukte und der hohen Bildungstendenz von  $\text{As}_4\text{O}_6$  die Pentamethiniumsalze **1–5** rein und in hohen Ausbeuten (in allen Fällen  $\geq 90\%$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **1–5** aus entsprechend substituierten Pyryliumsalzen und Dialkylaminoarsanen.

Eine sehr ähnliche Reaktion von Pyryliumsalzen mit maskierten Arsanen wie  $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$  wurde bereits früher von *G. Märkl* et al. zur Darstellung zweifach substituierter Arsinine untersucht. Mit dieser der Dilthey-Reaktion (zur Darstellung von Pyridinen) verwandten Umsetzung gelang zwar die Darstellung von Phosphininen aus  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  und Pyryliumsalzen<sup>[6]</sup>, im Falle der Arsenverbindungen waren jedoch nur 3-Azapyryliumsalze ausreichend nucleophil, um Azaarsinine zu bilden<sup>[7]</sup>.

Die Verbindungen **1–5** wurden spektroskopisch (IR, UV,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR), massenspektrometrisch und durch Elementaranalysen vollständig charakterisiert. In Tabelle 1 sind die wichtigsten  $^{13}\text{C}$ -NMR- und UV-Daten von **1–5** und der 1,5-Bis(dimethylamino)-substituierten Stammverbindung DMP ((5-Dimethylamino-2,4-dienyliden)dimethylammoniumperchlorat) zusammengefaßt. Ein Vergleich der  $\delta$ -Werte der Kohlenstoffatome in der Kette mit bekannten Werten deutet auf eine alternierende Ladungsverteilung hin (positive Ladung an C1, C3 und C5, negative Ladung an C2 und C4), die unabhängig von Substituenteneffekten ist (diese konnten teilweise aus den  $\Delta\delta_{13\text{C}}$ -Beiträgen von DMP, **1** und **2** berechnet werden). Berücksichtigt man, daß bei den von

uns hergestellten Verbindungen die sterische Hinderung von **2** über **4, 1, 5** nach **3** zunimmt, so zeigen die UV-Spektren dieser Verbindungen in der angegebenen Reihenfolge tatsächlich eine kontinuierliche bathochrome Verschiebung von  $\lambda_{\text{max}}$  sowie eine Abnahme der Extinktion, was eine zunehmend schwächere Konjugation andeutet. Diese Tatsache wird durch die Röntgenstrukturanalyse von **1**<sup>[10]</sup>, einer der am stärksten sterisch gehinderten Verbindungen, bestätigt (Abb. 1).

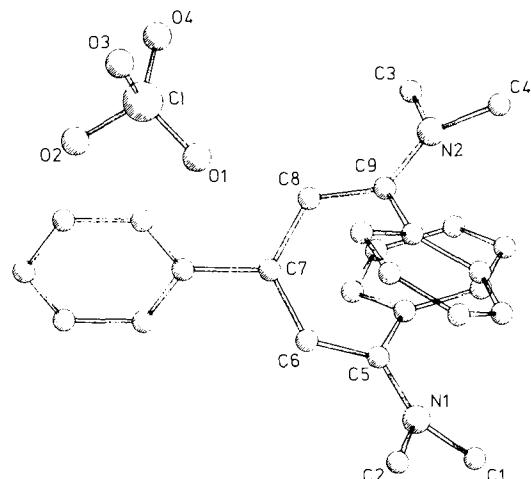


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.488, N1–C2 1.466, N1–C5 1.305, C5–C6 1.417, C6–C7 1.385, C7–C8 1.412, C8–C9 1.422, N2–C3 1.437, N2–C4 1.470, N2–C9 1.361; C1–N1–C2 113.6, C1–N1–C5 125.7, C2–N1–C5 120.5, N1–C5–C6 120.3, C5–C6–C7 126.2, C6–C7–C8 124.2, C7–C8–C9 122.5, C8–C9–N2 119.2, C3–N2–C4 117.7, C3–N2–C9 120.4, C4–N2–C9 121.8. Abweichungen  $D$  von der Hauptebene (Atom,  $D$  [Å]): N1–C5–C6–C7–C8–C9–N2 (N1,  $-0.14$ ), (C5,  $0.36$ ), (C6,  $-0.16$ ), (C7,  $0.02$ ), (C8,  $0.16$ ), (C9,  $-0.41$ ), (N2,  $0.17$ ).

Anders als die bekannte unsubstituierte Verbindung DMP<sup>[11]</sup> ist **1** ein nichtplanares, hufeisenförmiges, aber noch immer (Z)-konjugiertes System (die mittlere C-C-Bindungslänge in der  $\text{C}_5$ -Einheit beträgt ca. 1.41 Å). Die endständigen Kohlenstoffatome C5 und C9 ragen um  $+0.36$  bzw.  $-0.41$  Å aus der Molekülebene N1–C5–C6–C7–C8–C9–N2 heraus, was einer nahezu symmetrischen Verzerrung gleichkommt. Das  $\text{ClO}_4^-$ -Anion rotiert um das Cl-Atom, wobei zwei Positionen für O und O' bevorzugt sind, die jeweils einen SOF-Wert (SOF = Structure Occupation Factor) von 77 bzw. 23 % aufweisen. Die Rolle des Substituenten an C7 in Hinblick auf die Struktur der Kohlenstoff-Kette wird weiter untersucht.

Tabelle 1. Vergleich der wichtigsten  $^{13}\text{C}$ -NMR- (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS) und UV-Daten ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) von **1–5** und DMP [a].

	1	2	3	4	5	DMP [b]
$^{13}\text{C}$ :						
$\delta\text{C1, C5}$	169.29	170.16	165.75	165.16	168.77	161.62
$\delta\text{C2, C4}$	109.39	106.36	119.21, 108.80	103.52	111.52	102.77
$\delta\text{C3}$	169.03	161.66	163.75	168.81	170.71	162.52
UV:						
$\lambda_{\text{max}}$ [nm], $\epsilon$	500, 38 000	442, 93 300	521, 28 500	498, 41 000	517, 30 000	416, 119 500

[a] DMP ist die einzige Verbindung dieser Reihe, von der zahlreiche physikalische Daten bekannt sind. DMP kristallisiert in zwei unterschiedlichen Formen als gelbe und als orange Kristalle, welche sich in ihrer Anordnung innerhalb der Schichten unterscheiden. In beiden Fällen nehmen die  $\text{C}_5$ -Einheiten und die endständigen Aminogruppen eine stapelbare (E)-planare Struktur ein. Die rote Form enthält zwei Moleküle Kristallwasser. [b]  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CD}_3\text{CN}$  [8a], UV-Spektrum in  $\text{EtOH}$  [8b]. Im Kristall beträgt  $\lambda_{\text{max}}$  412 und  $\epsilon$  für die gelbe Modifikation 105 600, für die orange 34 600 und für die rote 92 700.

Die Charakteristika der hier beschriebenen Reaktionen seien nochmals hervorgehoben:

1) Spezifität: Versucht man dieselbe Reaktion mit Aminophosphanen, so erhält man Additionsprodukte an die Pyrylium-Einheit analog zu der bekannten Addition von  $\text{PPh}_3$  an Pyryliumsalze<sup>[1,2]</sup>. 2) Das Substitutionsmuster der Pentamethiniumsalze ist über beide Reagentien variierbar:

Über die Arsane kann eine Vielzahl von Aminogruppen eingeführt werden; das Substitutionsmuster der  $C_5$ -Einheit wird über das Pyryliumsalz gesteuert. Es ist uns mit der hier beschriebenen Methode gelungen, das erste phenylsubstituierte Pentamethiniumsalz (und 1,5-disubstituierte Derivate) herzustellen. Die Synthese neuer Pentamethiniumsalze ist für die Herstellung von Farbstoffen und auch präparativ (Zwischenprodukte bei der Azulen-Synthese<sup>[1,5]</sup>) von besonderem Interesse. Weitere Anwendungsbereiche eröffnen sich in der Physik (Laser, nichtlineare Optik<sup>[1,4]</sup>) und in der Biologie (Anthelmintica<sup>[1,5]</sup>).

#### Experimentelles

1: Zu 0.540 g (1.32 mmol) 2,4,6-Triphenylpyryliumperchlorat in 10 mL Acetonitril gibt man 0.162 mL (0.88 mmol) Tris(dimethylamino)arsan. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Fluoreszenz des Pyryliumsalzes verschwindet und die Lösung wird dunkelrot.  $\text{As}_2\text{O}_6$  wird abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingengeht. Es bleibt ein roter Feststoff zurück, der mit Pentan gewaschen wird (Ausbeute > 90%). Umkristallisieren dieses Feststoffs aus reinem EtOH ergibt hellrote Kristalle ( $\text{Fp} = 195^\circ\text{C}$ ), die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. 2-5 werden analog erhalten.

Eingegangen am 19. Februar 1991 [Z 4456]

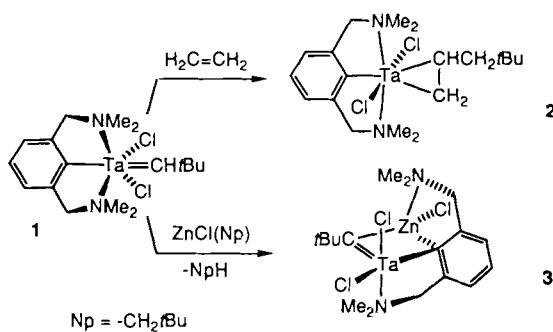
- [1] Übersicht: Y. Z. Huang, Y. C. Shen, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 115-157; Y. Z. Huang, L. Shi, S. Li, *Synthesis* 1988, 975-977; P. Chabert, C. Mioskowski, J. R. Falk, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 2545-2548.  
 [2] Übersicht: F. Kober, *Synthesis* 1982, 173-184.  
 [3] a) H. Weingarten, W. A. White, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 4041-4042; b) H. von Hirsch, *Chem. Ber.* 100 (1967) 1289-1295; c) G. Manoussakis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30 (1968) 3100-3103.  
 [4] A. T. Balaban, *Org. Synth. Mod. Trends Proc. IUPAC Symp.* 6th 1986 (1987), S. 263-274.  
 [5] Y. Maroni-Barnaud, P. Maroni, M. Simalty, Y. Madaule, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 1398-1403; *ibid.* 1971, 546-551.  
 [6] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* 79 (1967) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 458.  
 [7] G. Märkl, S. Dielt, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 535-538.  
 [8] a) Yu. L. Slominskii, S. V. Popov, I. V. Repyakh, M. I. Povolotskii, A. D. Kachkovskii, G. G. Dyadyusha, *Teor. Eksp. Khim.* 23 (1987) 687-692, zit. Lit.; b) S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 1960, 3812-3822; c) S. Dähne, B. Bornowski, B. Grimm, S. Kulpe, D. Leupold, M. Mäther, *J. Signalauzeichnungsmater.* 4 (1977) 277-284.  
 [9] a) R. Radeglia, *J. Prakt. Chem.* 315 (1973) 1121-1130; R. Radeglia, E. Gey, T. Steiger, S. Kulpe, R. Lück, M. Ruthenberg, M. Stierl, S. Dähne, *ibid.* 316 (1974) 766-772; b) M. Honda, C. Katayama, J. Tanaka, *Acta Crystallogr. B* 42 (1986) 90-95.  
 [10]  $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{ClO}_4$ ; Raumgruppe:  $P\overline{c}a2_1$ ; Maße der Einheitszelle:  $a = 17.905(2)$ ,  $b = 8.849(1)$ ,  $c = 15.890(2)$  Å;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.27 \text{ g cm}^{-3}$ , Strahlung:  $\text{Cu-K}\alpha$ ;  $2\theta_{\text{max.}} = 135^\circ$ ; Unabhängige Reflexe: 2501 ( $R_{\text{int.}} = 4.6\%$ ). Beobachtete Reflexe: 1980 ( $I > 2.5\sigma(I)$ ). Strukturbestimmung: SHELXS (Patterson) + DIRDIF; Strukturverfeinerung: SHELX76 (mit  $F$ ); nach der letzten Verfeinerung:  $R = 0.078$ ;  $S = 1.44$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55339, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [11] a) Orange Kristalle, siehe [9b]; b) gelbe Kristalle: J. O. Seltzer, W. Matthews, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 631-635; F. Chentli-Benchikha, J. P. Declercq, G. Germain, M. Van Meerssche, *Cryst. Struct. Commun.* 6 (1977) 421-424.  
 [12] V. T. Abaev, L. I. Kisarova, S. E. Emarmilidi, A. A. Bumber, I. E. Mikhailov, I. B. Blank, A. I. Yanovskii, Yu. T. Struchkov, O. Yu. Okhlobystin, *Zh. Obshch. Khim.* 59 (1989) 1506-1515.  
 [13] W. Flitsch, J. R. Alan, M. Hohenhorst, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 4397-4398; K. Hafner, K. P. Meinhardt, *Org. Synth.* 62 (1984) 134-139.  
 [14] J. Merski, C. J. Eckhardt, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 3731-3742; S. H. Stevenson, D. S. Donald, G. R. Meredith, *Mater. Res. Symp. Proc.* 109 (Non-linear Opt. Prop. Polym.) (1988), 103-108.  
 [15] D. L. Garnaise, G. Y. Paris, CA-A C4922713 (1973), Abbott Lab. Ltd.

#### Der Einfluß intramolekularer Koordination auf Alkylidentantal-zentrierte Reaktionen: Synthese und Struktur eines Tantal-Olefin-Addukts sowie eines Tantal-Zink-Alkyldidenkomplexes\*\*

Von Hendrikus C. L. Abbenhuis, Nantko Feiken, Henk F. Haarman, David M. Grove, Ernst Horn, Huub Kooijman, Anthony L. Spek und Gerard van Koten\*

Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit kurzem untersuchen wir den Einfluß von intramolekularen Lewis-Basen auf die Reaktivität von Tantal-Alkyldenkomplexen. Der potentiell dreizähnige, monoanionische Ligand  $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]^\ominus$  erschien für diese Studien aufgrund seiner Fähigkeit zur Stabilisierung von Übergangsmetallzentren in hohen Oxidationsstufen wie  $\text{Fe}^{\text{III}}$ <sup>[1]</sup> und  $\text{Ni}^{\text{III}}$ <sup>[2]</sup> sowie von ungewöhnlichen Übergangsmetallkomplex-Intermediaten<sup>[3]</sup> sehr gut geeignet. Der Tantal-Alkyldenkomplex **1**, der diesen Liganden enthält, wurde von uns hergestellt<sup>[4]</sup>. Hier berichten wir nun über die Alkylden-zentrierten Reaktionen von **1** mit einem Olefin (Ethen) und mit einer starken Base (Neopentylzinkchlorid). Diese Reaktionen (Schema 1) führen zur Bildung eines Tantal-Olefin-Addukts bzw. eines neuartigen zweikernigen Tantal-Zink-Komplexes.



Schema 1. Alkylden-zentrierte Reaktivität von **1**.

Wird der Alkyldenkomplex **1** bei  $20^\circ\text{C}$  in Pentan mit Ethen im Überschuß umgesetzt, so bildet sich das Neopentylethen-Addukt **2**, das spektroskopisch<sup>[5]</sup> und röntgenstrukturanalytisch<sup>[6]</sup> charakterisiert wurde. Die Strukturbestimmung (Abb. 1) zeigt, daß es sich bei **2** um einen einkernigen, verzerrt pentagonal-bipyramidal koordinierten Tantal-Komplex handelt. In diesem Komplex sind die beiden Chloratome  $\text{Cl}(1)$  und  $\text{Cl}(2)$  axial (*trans*) angeordnet. In den äquatorialen Positionen befinden sich die Atome C(13) und C(14) der koordinierten Olefin-Einheit sowie die Atome C(1), N(1) und N(2) des dreizähnigen Aryldiamin-Liganden. Die beiden fünfgliedrigen Chelatringe  $\text{Ta}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$  sind gewellt. Die mit der Koordination an Tantal einhergehende deutliche Verlängerung der C-C-Doppelbindung der Olefin-Einheit ( $\text{C}(13)-\text{C}(14) = 1.436(10)$  Å) und die kurzen Ab-

[\*] Prof. Dr. G. van Koten, H. C. L. Abbenhuis, N. Feiken, H. F. Haarman, Dr. D. M. Grove  
 Debye Research Institute, Department of Metal-Mediated Synthesis  
 University of Utrecht  
 Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)  
 Dr. E. Horn, H. Kooijman, Dr. A. L. Spek  
 Vakgroep Kristal-en Structuurchemie, University of Utrecht

[\*\*] Diese Arbeit wurde zum Teil (Stipendium für H. C. L. A. und A. L. S.) von der Netherlands Foundation for Chemical Research (SON) mit finanzieller Unterstützung der Netherlands Organization for Scientific Research (NWO) gefördert.