

eingengt. Der dunkelrote Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (20 cm, Ø = 3 cm, Diethylether). Mit Diethylether und THF als Laufmittel werden $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{bpy})]$ und $[(\text{CO})_5\text{Cr}_2\text{Ge}(\text{bpy})]$ abgetrennt.^[7] Das Na-Salz von **1** bleibt als dunkelrote Bande auf der Säule zurück und läßt sich mit Ethanol eluieren. Die Ethanollösung wird mit festem $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ (750 mg; 2 mmol) versetzt. Das Ph_4P -Salz von **1** fällt sofort nach Zugabe als orangefarbenes Pulver aus und wird über eine Fritte (G4) von der Reaktionslösung abgetrennt. Nach Waschen mit Ethanol (2 × 5 mL) und Diethylether (2 × 5 mL) wird der orangefarbene Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Das Ph_4P -Salz von **1** wird auf der Fritte in 3 mL Dimethylacetamid (DMA) gelöst und mit Ethanol (50 mL) überschichtet. Man erhält analysenreine, rote Einkristalle, die für die Kristallstrukturuntersuchung geeignet sind. Ausbeute an kristallinem Material 250 mg (11 %). $^1\text{H-NMR}$: δ = 8.01–7.67 (m, H_{arom}); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 222.2 (s, CO_{ax}), 217.0 (s, CO_{eq}), 136.2 (s, C_{para}), 135.4 (d, C_{ortho} , $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz), 131.3 (d, C_{meta} , $^3J_{\text{C,P}} = 13$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 23.5 (s); IR (DMA): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ = 2043 vs, 2010 w, 1951 vs, 1910 s cm^{-1} ; C,H-Analyse (ber.): C 41.27 (41.33), H 2.01 (1.78).

Eingegangen am 8. Januar 1998 [Z11341]

Stichwörter: Carbonylkomplexe • Chrom • Cluster • Germanium • Zintl-Ionen

- [1] B. Schiemenz, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 295–296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 297–298.
- [2] a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66; b) D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *68*, 29–87, zit. Lit.
- [3] R. Schaeffer, Q. Johnson, G. S. Smith, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 917–918.
- [4] J. D. Corbett, *Struct. Bonding (Berlin)* **1997**, *87*, 157–193, zit. Lit.
- [5] Oktaedrische Aggregate aus Elementen der Gruppe 2, die ein Stickstoffzentrum aufweisen, konnten kürzlich in $\text{Na}_6\text{Ba}_6\text{N}$ und $\text{Ag}_{16}\text{Ca}_6\text{N}$ nachgewiesen werden: A. Simon, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 253–270, zit. Lit.
- [6] Der lockeren, oktaedrischen Assoziation von $[\text{Cp}^*\text{In}]$ zu $[(\text{Cp}^*\text{In})_6]$ ($\text{Cp}^* = \text{Me}_5\text{C}_5$) liegt eine andere Art von Wechselwirkung zugrunde: O. T. Beachley, R. Blom, M. R. Churchill, K. Faegri, J. C. Fettingner, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, *8*, 346–356.
- [7] P. Kircher, G. Huttner, K. Heinze, B. Schiemenz, L. Zsolnai, M. Büchner, A. Driess, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [8] a) F. Ettel, G. Huttner, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *397*, 299–307; b) F. Ettel, M. Schollenberger, B. Schiemenz, G. Huttner, L. Zsolnai, *ibid.* **1994**, *476*, 153–162.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{78}\text{H}_{40}\text{Cr}_6\text{Ge}_6\text{O}_{30}\text{P}_2$, $0.20 \times 0.20 \times 0.25 \text{ mm}^3$, tetragonal, Raumgruppe $P4/nnc$, $a = 1462.1(6)$, $c = 1970(1) \text{ pm}$, $V = 4211(3) \text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.787 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 29.67 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 2$. Siemens-P4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$, ω -Scan, $\Delta\omega = 0.60^\circ$, $\omega = 11^\circ \text{ min}^{-1}$, 200 K , 4251 gemessene Reflexe ($4.1 < 2\theta < 50^\circ$), 1864 symmetrieunabhängige Reflexe, 1067 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$. Empirische Absorptionskorrektur mit ψ -Scans. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen F^2 , Wasserstoffatome isotrop und mit idealisiertem Abstand in die Strukturfaktorberechnung einbezogen, 144 verfeinerte Parameter, $wR_2 = 0.134$ (alle Reflexe), $R = 0.042$ für $I_0 > 2\sigma(I_0)$. Restelektronendichte $0.85 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-408093 angefordert werden.
- [10] Strukturlösung und -verfeinerung: G. M. Sheldrick, *SHELXS 86*, Universität Göttingen, **1986**; *SHELXL 93*, Universität Göttingen, **1993**; graphische Datenbearbeitung: L. Zsolnai, G. Huttner, *XPM*, Universität Heidelberg, **1998**; <http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~v54/xpm.html>.
- [11] a) P. Jutzi, W. Steiner, E. König, G. Huttner, A. Frank, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 606–614; b) A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, M. Ahbala, J. Jaud, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, 205–218.
- [12] A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 97–98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 55–56.

- [13] V. Queneau, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1818–1820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1754–1756.
- [14] a) S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 236–237; b) T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5380–5381.
- [15] D. R. Gardner, J. C. Fettingner, B. W. Eichhorn, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3032–3033; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2852–2853.

Partiell oxidierte Zintl-Ionen? – die Charakterisierung von $[(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-O})_3(\text{OEt})_3\{(\text{CO})_5\text{W}\}_7\text{Sn}_7]^{2-**}$

Peter Kircher, Gottfried Huttner,* Laszlo Zsolnai und Alexander Driess

Professor Heribert Offermanns zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Charakterisierung gemischtvalenter und subvalenter Verbindungen ist ein wesentliches Leitprinzip bei der Suche nach Festkörperphasen mit ungewöhnlichen Materialeigenschaften.^[1] Molekulare Analoga solcher subvalenter Phasen finden sich in der Chemie der Hauptgruppenelemente nur vereinzelt bei den als Zintl-Ionen bezeichneten gleichkernigen Aggregaten $[\text{E}_x]^{m-}$ ^[2] und den Isopolykationen $[\text{E}_y]^{n+}$.^[3] Subvalente Verbindungen gibt es auch in Form nur partiell oxidierte Derivate molekularer Elementmodifikationen (z. B. $\text{P}_4/\text{P}_4\text{S}_3$). Neuartige Verbindungen dieser Art wären nur partiell oxidierte Zintl-Ionen $[\text{E}_x]^{m-}$, bei denen – ähnlich wie in P_4S_3 – ein Teil der Element-Element-Bindungen erhalten bliebe. Eine direkte Umwandlung von Zintl-Ionen in diesem Sinne gelang allerdings bisher nicht.

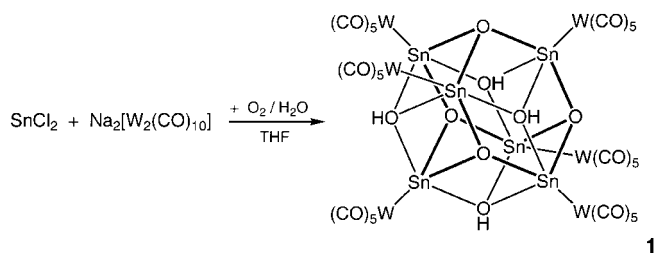
Mit der Charakterisierung von $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_6\text{Sn}_6]^{2-}$ war gezeigt worden, daß eine De-novo-Synthese von Zintl-Ionen unter Anwendung metallorganischer Schutzgruppen aus ein-kernigen Vorstufen möglich ist.^[4] Außerdem konnte mit der Herstellung von $[(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_4\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}_6\text{Sn}_6]$ gezeigt werden,^[5] daß durch analoge Synthesen auch Verbindungen zugänglich sind, die formal als vollständig oxidierte Derivate von Zintl-Ionen angesehen werden können. Daher lag es nahe, zu versuchen, unter entsprechend modifizierten Bedingungen Käfigverbindungen aufzubauen, die in ein und demselben Molekül Bausteine enthalten, in denen die Hauptgruppenelemente wie in Zintl-Ionen direkt miteinander verknüpft sind, und Bausteine, in denen die Hauptgruppenelemente durch Sauerstoff verbrückt sind.

In Analogie zur Herstellung von $[(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_4\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}_6\text{Sn}_6]$ aus $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$, SnCl_2 und H_2O in THF^[5] wurde SnCl_2 mit $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ in der Hoffnung umgesetzt, daß $[(\text{CO})_5\text{W}]$ -Derivate der gewünschten Käfigverbindun-

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. P. Kircher, Dr. L. Zsolnai, Dipl.-Chem. A. Driess
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Fax: (+49) 6621-545707

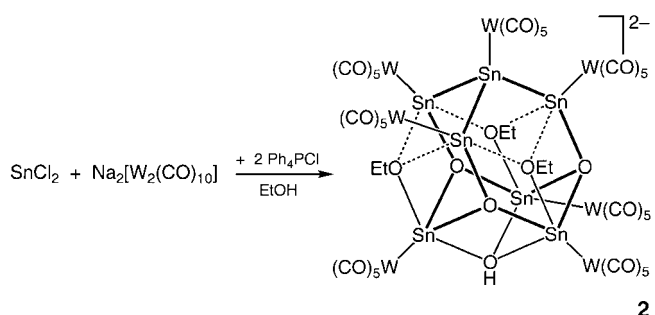
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) gefördert.

gen und Cluster stabiler sind als deren $[(\text{CO})_5\text{Cr}]$ -Analoga. Es gelang schließlich, wenige Kristalle der Verbindung $[(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_4\{(\text{CO})_5\text{W}\}_6\text{Sn}_6]$ **1** zu erhalten, deren $[(\text{CO})_5\text{Cr}]$ -Analogon bereits bekannt ist (Schema 1).^[5]



Schema 1. Synthese von **1**.

Ein Aggregat, das anders als die Zinn(II)-Verbindung **1** Zinn zugleich in niedrigerer Oxidationsstufe enthält, konnte erst dadurch erhalten werden, daß die orangefarbene Lösung von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ in Ethanol mit SnCl_2 versetzt wurde. Dabei bildete sich spontan eine rote Lösung, aus der nach Zugabe einer Lösung von $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ in Ethanol das Phosphonium-Salz von $[(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-O})_3(\text{OEt})_3\{(\text{CO})_5\text{W}\}_7\text{Sn}_7]^{2-}$ **2** als orangefarbener Feststoff ausfällt (Schema 2).



Schema 2. Synthese von **2**.

Die Struktur von **1** ähnelt stark den bereits bekannten Strukturen unterschiedlicher Derivate von $[(\mu_3\text{-OR})_4(\mu_3\text{-O})_4\text{Sn}_6]$.^[5–7] Die Struktur von **2**^[6, 7] ist eine Abwandlung des von **1** bekannten Baumusters, bei der ein $\mu_3\text{-O}$ -Baustein durch eine $\mu_3\text{-Sn}\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -Einheit ersetzt ist. Gleichzeitig ist die Ladung des Käfigs **2** zweifach negativ, so daß formal das sechs Elektronen aufweisende Sauerstoffatom durch das isoelektronische Sn^{2-} -Ion ersetzt wurde. Der Käfig besteht so aus einer Sn_4 -Einheit im oberen (Sn_a und Sn_b)^[8] und einer $[(\mu_3\text{-OH})(\text{OEt})_3\{\text{Sn}_3\text{O}_3\}]$ -Einheit im unteren Abschnitt (Sn_c).

Wegen der unterschiedlich gebundenen Zinnzentren im Käfig von **2** sind unterschiedliche Sn-W-Abstände von 280 pm für $\text{Sn}_a\text{-W}_a$ einerseits und 272–275 pm für $\text{Sn}_b\text{-W}_b/\text{Sn}_c\text{-W}_c$ andererseits vorhanden (Abb. 1). Während im Käfig **1** sechs chemisch äquivalente Zinn(II)-Zentren vorliegen, deren Elektronenbedarf durch symmetrische $\mu_3\text{-OH}$ - und $\mu_3\text{-O}$ -Brücken ausgeglichen wird, ist der Elektronenbedarf und Lewis-Säure-Charakter der drei Sorten von Zinnzentren in **2** wegen der unterschiedlichen Oxidationsstufen verschieden. In **1** sind vier $\mu_3\text{-OH}$ -Gruppen enthalten, in **2** dagegen eine $\mu_3\text{-OH}$ - und drei OEt-Gruppen. Die $\mu_3\text{-OH}$ -Gruppe im unteren Teil des

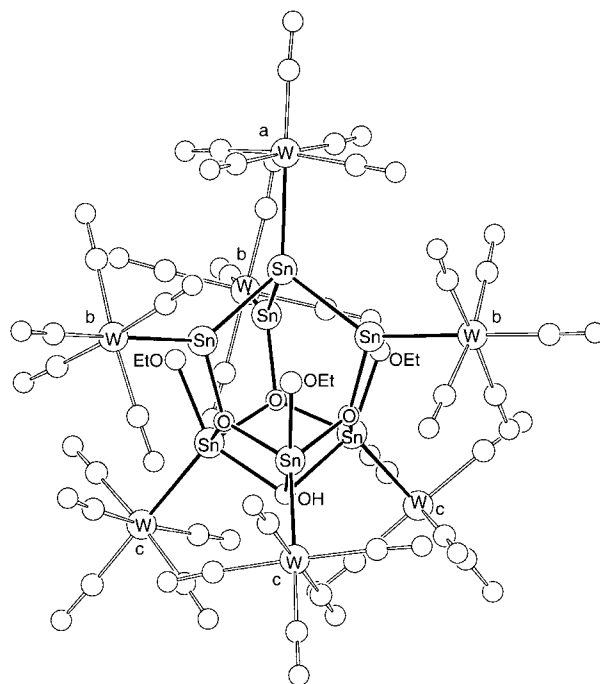


Abb. 1. Ansicht der Struktur von **2** im Kristall. Die Bezeichnung der Zinnzentren folgt der symbolischen Rubrizierung (a–c) der Wolframzentren. Ausgewählte Abstände [pm]: $\text{Sn}_a\text{-W}_a$ 279.6(1), $\text{Sn}_b\text{-W}_b$ 274.2–275.2(2), $\text{Sn}_c\text{-W}_c$ 271.7–274.0(1), $\text{Sn}_a\text{-Sn}_b$ 279.1–280.1(2), $\text{Sn}_c\text{-}(\mu_3\text{-OH})$ 228.6–234.0(9), $\text{Sn}_b\text{-}(\mu_3\text{-O})$ 205–208(1), $\text{Sn}_c\text{-}(\mu_3\text{-O})$ 203–207(1), $\text{Sn}_b\text{-}(\text{OEt})$ 257–322, $\text{Sn}_c\text{-}(\text{OEt})$ 208–214(1).

Käfigs verbrückt die drei Zinnzentren dieses Teils symmetrisch. Die OEt-Gruppen sind dagegen annähernd terminal gebunden (Abb. 1). Die Wechselwirkungen zu den Zinnzentren im oberen Teil der Verbindung (Sn_b) sind den jeweils längeren Sn-O-Abständen nach zu urteilen vergleichsweise schwach (Abb. 1). Die Gerüste von **1** und **2** ähneln sich sehr stark, sind trommelförmig aufgebaut^[9] und können, wie die Formeln zeigen, auf einen Adamantgrundkörper zurückgeführt werden. Das Zintl-Klemm-Konzept läßt dies beim Ersatz von $\mu_3\text{-O}$ (**1**) durch $\mu_3\text{-Sn}^{2-}$ (**2**) erwarten.^[10] Das gemischtvalente Aggregat **2** (mittlere Oxidationsstufe +8/7 für Sn) läßt sich als erste einer Reihe von Verbindungen ansehen, die sich aus metallorganisch geschützten Zintl-Ionen durch partielle Oxidation ableiten lassen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden mit Schlenk-Technik unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff unter Argon durchgeführt. NMR: Bruker Avance DPX 200, $T=298\text{ K}$, ^1H -NMR (200.13 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.323 MHz), als interner Standard wurde das Lösungsmittel, als externer TMS verwendet: $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ($\delta(^1\text{H})=2.04$, $\delta(^{13}\text{C})=206.18$ und 29.8); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.015 MHz), externer Standard 85proz. H_3PO_4 . IR: Bruker FT-IR IFS 66, CaF_2 -Küvetten. C,H-Analyse: Mikroanalytisches Labor, Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg.

1 wurde in Analogie zu $[(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_4\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}_6\text{Sn}_6]$ hergestellt.^[5a] Es gelang nur einmal, Einkristalle zu erhalten, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Ausbeute an kristallinem Material betrug ca. 60 mg (2%); IR (THF): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}=2071\text{ m, }1953\text{ vs, }1932\text{ vs cm}^{-1}$.

2: Unter Rühren wird SnCl_2 (190 mg; 1 mmol) zu einer Lösung von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ (694 mg, 1 mmol) in Ethanol (50 mL) gegeben. Die Lösung verfärbt sich spontan dunkelrot und wird nach 30 min durch Kieselgur filtriert. Zu der klaren, dunkelroten Lösung wird eine Lösung von $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$

(150 mg, 0.4 mmol) in Ethanol (5 mL) gegeben. Es bildet sich sofort ein kräftig orangefarbener Niederschlag von **2**·[Ph₄P]₂, der über eine Fritte (G4) abgetrennt, mit Diethylether gewaschen (3 × 10 mL) und im Hochvakuum getrocknet wird. Das Ph₄P-Salz von **2** wird auf der Fritte in 3 mL THF gelöst und mit Ethanol (50 mL) überschichtet. Man erhält orangefarbene Einkristalle, die für die Kristallstrukturuntersuchung geeignet sind. Ausbeute an kristallinem Material: 360 mg (9%). ¹H-NMR: 7.95–7.87 (m, 40H, H_{arom.}), 4.27 (q, 6H, OCH₂), 1.56 (t, 9H, CH₃); ¹³C-NMR: 136.52 (s, C_{para}), 135.8 (d, C_{ortho}, ²J_{CP} = 9 Hz), 131.5 (d, C_{meta}, ³J_{CP} = 13 Hz), 61.9 (s, OCH₂), 19.8 (s, CH₃); ³¹P-NMR: 24.3 (s); IR (THF): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ = 2066 w, 2054 w, 2044 w, 1941 vs, 1918 vs cm⁻¹; C,H-Analyse (ber.): C 25.02 (26.88), H 1.55 (1.42).

Eingegangen am 8. Januar 1998 [Z11342]

Stichwörter: Käfigverbindungen • Wolfram • Zinn • Zintl-Anionen

- [1] Siehe z. B.: a) A. Simon, *Struct. Bonding (Berlin)* **1979**, 36, 81–127, zit. Lit.; b) H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 44–63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 33–52, zit. Lit.; c) M. Jansen, *ibid.* **1987**, 99, 1136–1149 bzw. **1987**, 26, 1098–1111, zit. Lit.; d) R. Nesper, *ibid.* **1991**, 103, 805–834 bzw. **1991**, 30, 789–818, zit. Lit.; e) A. Simon, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 253–270, zit. Lit.
- [2] Siehe z. B.: a) H. Schäfer, B. Eisenmann, *Rev. Inorg. Chem.* **1981**, 3, 29–101, zit. Lit.; b) S. M. Kauzlarich, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, 10, 75–88, zit. Lit.; c) P. Sherwood, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2881–2886; d) J. D. Corbett, *Struct. Bonding (Berlin)* **1997**, 87, 157–193, zit. Lit.
- [3] N. Burford, J. Passmore, J. C. P. Sanders in *From Atoms to Polymers: Isoelectronic Analogies* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, Weinheim, **1989**, S. 53–108.
- [4] B. Schiemenz, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 295–296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 297–298.
- [5] a) B. Schiemenz, B. Antelmann, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1760–1767; b) B. Schiemenz, F. Ettel, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 458, 159–166; c) P. G. Harrison, B. J. Haylett, T. J. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 112–113; d) L. R. Sita, R. Xi, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 756–760; e) M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 574–575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 545–546, zit. Lit.; f) S. S. Al-Juaied, Y. Derouiche, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 241–245.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **1**·3 THF: C₄₂H₂₄O₄₁Sn₆W₆, 0.20 × 0.30 × 0.40 mm³, monoklin, Raumgruppe *P*₂/c, *a* = 1186.0(8), *b* = 2978(1), *c* = 2011(1) pm, β = 91.53(6)°, *V* = 7097(7) pm³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.807 g cm⁻³, μ = 118.40 cm⁻¹, *Z* = 4. Siemens-P4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung, λ = 0.71073 Å, ω -Scan, $\Delta\omega$ = 0.60°, $8 < \omega < 60^\circ \text{ min}^{-1}$, 200 K, 9218 gemessene Reflexe ($3.7 < 2\theta < 44^\circ$), 8714 symmetrieunabhängige Reflexe, 6598 mit *I*₀ > 2 σ (*I*₀). Empirische Absorptionskorrektur mit Ψ -Scans. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen *F*², Wasserstoffatome isotrop und mit idealisiertem Abstand in die Strukturfaktorberechnung einbezogen, 844 verfeinerte Parameter, *wR*₂ = 0.121 (alle Reflexe), *R* = 0.049 für *I*₀ > 2 σ (*I*₀), Restelektronendichte 1.10 × 10⁻⁶ e pm⁻³. Wichtige Abstände [pm] von **1**: Sn–W 267.2(2)–268.6(2), Sn–O 202(1)–208(1), Sn–OH 216(1)–261(1). – Kristallstrukturanalyse von **2**: C₈₉H₅₆O₄₂P₂Sn₇W₇, 0.30 × 0.40 × 0.40 mm, triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$, *a* = 1587.2(3), *b* = 1832.0(2), *c* = 2100.0(3) pm, α = 72.28(1), β = 71.45(1), γ = 72.15(1)°, *V* = 5363(1) pm³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.463 g cm⁻³, μ = 91.81 cm⁻¹, *Z* = 2. Datensammlung, Absorptionskorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung wie bei **1**, 15448 gemessene Reflexe ($2.1 < 2\theta < 46^\circ$), 14814 symmetrieunabhängige Reflexe, 11481 mit *I*₀ > 2 σ (*I*₀), 1051 verfeinerte Parameter, *wR*₂ = 0.124 (alle Reflexe), *R* = 0.055 für *I*₀ > 2 σ (*I*₀), Restelektronendichte 4.27 × 10⁻⁶ e pm⁻³. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-408115 und CSD-408116 angefordert werden.

- [7] Strukturlösung und -verfeinerung: G. M. Sheldrick, *SHELXS 86*, Universität Göttingen, **1986**; *SHELXL 93*, Universität Göttingen, **1993**; graphische Datenbearbeitung: L. Zsolnai, G. Huttner, *XPLA*, Universität Heidelberg, **1998**; <http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~v54/xpm.html>.
- [8] Die Sn_a–Sn_b-Abstände (Abb. 1) sind deutlich kürzer als die Sn–Sn-Abstände in [(CO)₅Cr]₆Sn₆²⁻ (294 pm).^[4] Sie entsprechen etwa denen von [Sn(SnPh₃)₃]⁻ (282 pm) und von [(μ₃-Sn)₂(SnPh₂)₃] (286 pm). In [Sn(SnPh₃)₃]⁺ (263 pm) liegen kürzere Abstände vor. a) L. N. Bochkarev, O. V. Grachev, S. F. Ziltsov, L. N. Zakharov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 436, 299–311; b) L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6454–6456, c) M. Nardelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Tarasconi, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 431, 250–260.
- [9] R. R. Holmes, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 190–197, zit. Lit.
- [10] W. Klemm, *Festkörperprobleme*, Vieweg, Braunschweig, **1963**, zit. Lit.

Ringschlußmetathese von funktionalisierten Acetylen-Derivaten: ein neuer Weg zu Cycloalkinen

Alois Fürstner* und Günter Seidel

Nach der Entdeckung neuer, leistungsfähiger Katalysatoren mit hoher Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen erfährt die Olefinmetathese seit einigen Jahren eine stürmische Entwicklung und findet breite Anwendung in der organischen Synthese.^[1, 2] Auf besonderes Interesse stößt die Ringschlußmetathese (RCM) von Dienen zu Cycloalkenen, die sich als guter Zugang zu Carbo- und Heterocyclen erwiesen und bei zahlreichen Naturstoffsynthesen bewährt hat.^[2] Auch mittlere und große Ringe lassen sich durch RCM herstellen.^[3, 4] Allerdings entstehen meist (*E,Z*)-Gemische, ohne daß das Isomerenverhältnis bislang vorhergesagt oder gezielt gesteuert werden kann. Dieser Nachteil fällt z. B. bei der Synthese von Epothilon deutlich ins Gewicht: Zwar gelang es mehreren Arbeitskreisen, den 16gliedrigen Ring dieses vielversprechenden Chemotherapeutikums durch RCM aufzubauen, doch war in allen Fällen eine anschließende Trennung der gebildeten Stereoisomere unvermeidlich, da nur das (*Z*)-Cycloalken durch Epoxidierung der Doppelbindung zum Naturstoff führt.^[5]

Dagegen spielt die Metathese von Alkinen bislang keine nennenswerte Rolle in der präparativen organischen Chemie.^[6] Obwohl früh auf die enge mechanistische Verwandtschaft mit der Olefinmetathese hingewiesen wurde^[7] und heute einige definierte Alkinmetathese-Katalysatoren zur Verfügung stehen,^[8] beschränkten sich die bisherigen Anwendungen dieser Reaktion auf die Synthese spezieller Polymere^[9] sowie auf die Dimerisierung und Kreuzmetathese einfacher Acetylderivate.^[10] Wir beschreiben hier erstmals die effiziente Synthese funktionalisierter Makrocyclen durch Ringschlußmetathese von Diinen (Schema 1). Werden die

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Fürstner, G. Seidel
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Fax: (+49) 208-306-2980
E-mail: fuerstner@mpi-muelheim.mpg.de