

- [1] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. 2, Academic Press, London, **1964**, LCCN 63–12392.
- [2] P. Tchenó, A. B. Myers, W. E. Moerner, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 325–332.
- [3] W. E. Moerner, T. Basché, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 537–557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 457–476.
- [4] CHCl_3 , E_{max} (557.5 nm) = 0.0621 / 1 cm, $\lambda_{\text{exc.}}$ = 491 nm.
- [5] Über cyclische Carbonsäureimide als hochstabile Strukturelemente und Fortschritte in der Chemie der Perylen-Pigmente siehe: H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477–500.
- [6] a) W. Steglich, G. Höfle, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 1001–1002, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *12*, 918; b) G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 602–615, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 569–583.
- [7] E. Regel, L. Eue, K.-H. Büchel (Bayer AG), DE-B 2043649, **1970** [*Chem. Abstr.* **1972**, *76*, 140809q].
- [8] E. Regel, K.-H. Büchel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 145–158.
- [9] L. A. M. Bastiaansen, E. F. Godefroi, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1603–1604.
- [10] L. A. M. Bastiaansen, E. F. Godefroi, *Synthesis* **1978**, 675–676.
- [11] Lösungen von **6** in Chloroform können ohne Zersetzung über Monate der direkten Sonnenbestrahlung ausgesetzt werden.
- [12] Der Zusammenhang zwischen Packung und Pigment-Fluoreszenz im Feststoff wird beschrieben in: H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, *333*, 733–748.
- [13] T. Basché, C. Bräuchle, H. Langhals, U. Ring, P. von Unold, H. Jaschke, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] Über geeignete Standards zur Messung der Fluoreszenzquantenausbeute siehe: H. Langhals, J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2919–2922.

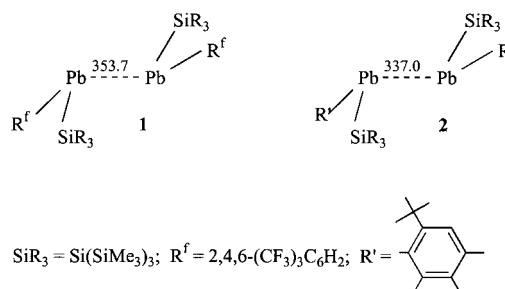
Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)diploben: ein Molekül mit einer Blei-Blei-Doppel- bindung**

Martin Stürmann, Wolfgang Saak, Heinrich Marsmann
und Manfred Weidenbruch*

Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet

Disilene, Digermene und Distannene, Verbindungen mit Si-Si-, Ge-Ge- bzw. Sn-Sn-Doppelbindungen, sind inzwischen wohlbekannt, und ihre Eigenschaften wurden in mehreren Übersichtsartikeln beschrieben.^[1, 2] Hergestellt werden sie meist durch Dimerisierung der primär erhaltenen Carbenanalogen Spezies R_2E : (E = Si, Ge, Sn). Diplumbene, Verbindungen mit einer Blei-Blei-Doppelbindung, waren hingegen bislang unbekannt. Ebenso sind strukturell charakterisierte Dialkyl-^[3, 4] und Diarylplumbylene (-plumbandi-

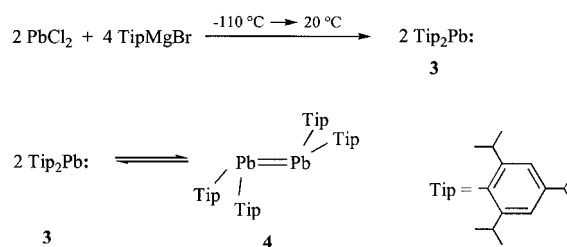
yle)^[5, 6] erst in den letzten Jahren beschrieben worden. Diese Verbindungen mit Elektronensextetten liegen sowohl in Lösung als auch im Kristall monomer ohne merkliche Pb-Pb-Wechselwirkungen vor. Ein erster Durchbruch im Hinblick auf Blei-Blei-Wechselwirkungen zwischen Plumbylenmolekülen wurde kürzlich mit der Isolierung des heteroleptischen Plumbylendimers **1** erzielt, das einen Pb-Pb-Abstand von 353.7(1) pm und einen *trans*-Abknickwinkel der Substituenten vom Pb-Pb-Vektor von 40.8° aufweist.^[7] Da die intramolekularen Wechselwirkungen in **1** zwischen den Fluor-atomen der *ortho*-CF₃-Gruppen und den Bleiatomen eine



Blei-Blei-Bindung eher schwächen als stärken sollten,^[7] haben wir auf analogem Weg das ebenfalls heteroleptische Plumbylen **2** hergestellt, das im festen Zustand als Dimer mit einer gegenüber **1** kürzeren Blei-Blei-Bindung von 337.0(1) pm und einem Abknickwinkel von 46.5° vorliegt.^[8] Allerdings sind die bei **2** und **1** festgestellten Blei-Blei-Abstände noch deutlich länger als der für die Stammverbindung $\text{H}_2\text{Pb}=\text{PbH}_2$ errechnete, der zwischen 295 und 300 pm liegt.^[7, 9, 10]

Da für die Bildung einer Blei-Blei-Doppelbindung offensichtlich die Wahl der Substituenten von entscheidender Bedeutung ist, haben wir die 2,4,6-Triisopropylphenylgruppe (Tip) verwendet, die nicht nur die Synthese des ersten Tetrasilabuta-1,3-diens,^[11] sondern auch die Bildung des bisher einzigen Distannens ermöglichte, das in Lösung nicht in Stannylene moleküle zerfällt.^[12] Der erste Versuch zur Herstellung des Plumbylens **3** war von Okazaki et al. unternommen worden, die zwar die Existenz dieses Teilchens bis –40 °C in Lösung durch Abfangreaktionen nachweisen konnten, als Feststoffe jedoch nur die Plumbane Tip_3PbX (X = Br, I) isolierten.^[13]

Die Umsetzung der Grignard-Verbindung TipMgBr mit Blei(II)-chlorid bei tiefer Temperatur lieferte eine violette Lösung, aus der nach schneller Aufarbeitung rote Kristalle einer licht- und sehr luftempfindlichen Verbindung erhalten wurden, die thermisch bis 75 °C beständig ist (Schema 1). Den Gasphasen- und Lösungsspektren zufolge liegt das Plumbylen



Schema 1. Synthese von **3** und Dimerisierung von **3** zu **4**.

[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dipl.-Chem. M. Stürmann,
Dipl.-Chem. W. Saak
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9-11, D-26111 Oldenburg
Fax: (+49) 441-798-3352

Prof. Dr. H. Marsmann
Fachbereich Chemie der Universität (GH)
Warburger Straße 100, D-33095 Paderborn

[**] Verbindungen des Germaniums, Zinns und Bleis, 28. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 27. Mitteilung: M. Weidenbruch, U. Grobecker, W. Saak, E.-M. Peters, K. Peters, *Organometallics* **1998**, *17*, 5206.

3 vor, das in der Lösung unter strengem Lichtausschluß kurzzeitig bis 298 K haltbar ist. Allerdings deuteten das Fehlen eines Signals in den ^{207}Pb -NMR-Spektren, die bei 233 und 253 K jeweils im Bereich zwischen $\delta=0$ und 20000 aufgenommen wurden, sowie die Temperaturabhängigkeit des Signals der *ipso*-Kohlenstoffatome, die beim Abkühlen von 298 ($\delta=262.4$) auf 243 K ($\delta=236.2$) nichtlinear zu höherem Feld verschoben werden, auf mögliche Gleichgewichte zwischen **3** und dem Diplumben **4** hin.^[14]

Die Röntgenstrukturanalyse der roten Kristalle (Abbildung 1)^[15] ergab, daß im festen Zustand das Diplumben **4** vorliegt. Die Pb-Pb-Bindung ist mit 305.15(3) pm nur um 5 bis 10 pm länger als die für $\text{H}_2\text{Pb}=\text{PbH}_2$ berechnete. Die Faltungswinkel fallen mit 43.9° und 51.2° etwas kleiner aus als die

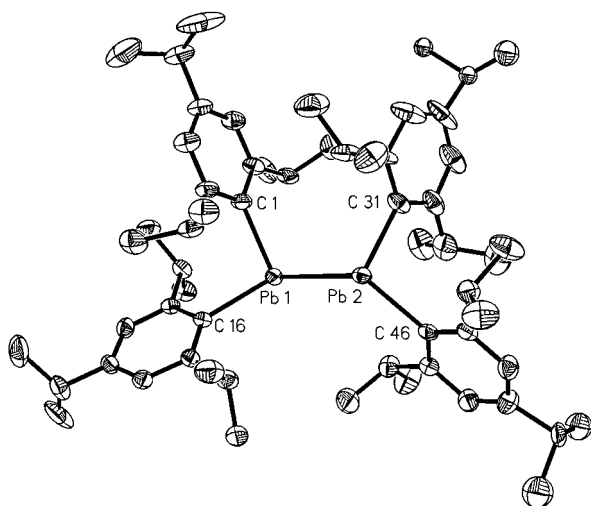


Abbildung 1. Struktur von **4** im Kristall (ohne Wasserstoffatome, Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Pb1-Pb2 305.15(3), Pb1-C1 228.8(5), Pb1-C16 229.3(5), Pb2-C31 230.5(5), Pb2-C46 231.2(5); C1-Pb1-C16 97.8(2), C31-Pb2-C46 102.3(2), C1-Pb1-Pb2 100.5(1), C16-Pb1-Pb2 131.8(2), C31-Pb2-Pb1 99.6(1), C46-Pb2-Pb1 123.5(1).

berechneten, die Werte um 55° aufweisen.^[7, 9, 10] Diese Abweichungen, die auch bei den Distannen festgestellt wurden,^[2] sind vermutlich ebenso wie die mäßige Torsion der Doppelbindung von 21.7° auf den Ersatz der Wasserstoffatome in der Stammverbindung durch die sperrigen Arylgruppen zurückzuführen.

Mit der Verbindung **4** gibt es nun erstmals von allen Elementen der Gruppe 14 Verbindungen mit E-E-Doppelbindungen. Anders als bei der C-C-Doppelbindung kommen diese Bindungen bei den schwereren Elementen – also auch beim Blei – durch eine doppelte Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen den jeweils doppelt besetzten 6s-Orbitalen und den leeren 6p-Orbitalen zweier Singulett-Plumbylenmoleküle **3** zustande (Abbildung 2). Die geringe Tendenz von

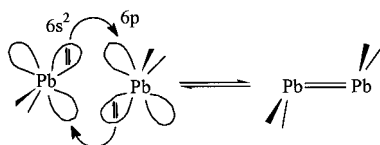


Abbildung 2. Orbitalwechselwirkungen bei der Bildung eines Diplumbens aus zwei Singulett-Plumbylenen.

Plumbylenen zu Dimerisierungen und die Schwäche der resultierenden Pb-Pb-Doppelbindungen dürfte auch durch die relativistischen Kontraktionen der 6s-Elektronenpaare verursacht sein, die für eine Bindungsbildung nur eingeschränkt zur Verfügung stehen.^[17] Weiterhin macht diese Art der Bindungsbildung deutlich, daß die Länge von E-E-Doppelbindungen zwischen den schwereren Elementen der Gruppe 14 durchaus im Bereich von Einfachbindungen liegen und sie sogar etwas übertreffen kann.

Experimentelles

Bei -110°C wurde zu einer Lösung der Grignard-Verbindung TipMgBr , die aus 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol (11.44 g, 40.4 mmol) und Magnesium (3.0 g, 123 mmol) in THF (100 mL) hergestellt worden war, festes Blei(II)-chlorid (5.6 g, 20 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch in 20 min unter starkem Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. THF wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand zweimal mit je 50 mL *n*-Hexan extrahiert. Nach der Abtrennung der Magnesiumsalze wurde die violette Lösung auf 40 mL eingeeengt und bei -50°C kristallisiert. Es resultierten 5.8 g (47%) rote Kristalle von **4**: Schmp. 75°C (Zersetzung). Spektroskopische Daten von **3** in Lösung: ^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol, 283 K): $\delta=1.14$ (d, 24H, $^3J(\text{H,H})=6.7$ Hz), 1.23 (d, 12H, $^3J(\text{H,H})=6.9$ Hz, 2.72 (m, 2H), 2.82 (m, 4H), 7.68 (s, 4H); ^{13}C -NMR (75 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol, 283 K): $\delta=24.22, 24.37, 35.56, 36.28, 128.57, 147.45, 157.45, 255.62$ (*ipso*-C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{207}\text{Pb})=1100$ Hz bei 298 K); MS (CI, Isobutan): m/z (%): 614 (100, M^+); UV-Vis (*n*-Hexan): λ_{max} (ϵ) = 321, 385, 541 nm (960); Elementaranalyse von **4** ($\text{C}_{60}\text{H}_{92}\text{Pb}_2$): gef. (ber.) C 58.57 (58.70), H 7.68 (7.55).

Eingegangen am 26. August 1998 [Z12339]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, ■■■

Stichwörter: Blei • Carbenanaloge • Doppelbindungssysteme • Hauptgruppenelemente

- [1] Übersichtsartikel zu Disilenen: R. West, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1202; G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1015; T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 902; M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 275; R. Okazaki, R. West in *Multiply Bonded Main Group Metals and Metalloids* (Hrsg.: R. West, F. G. A. Stone), Academic Press, San Diego, **1996**, S. 232.
- [2] Übersichtsartikel zu Digermenen und Distannen: K. M. Baines, W. G. Stibbs in *Multiply Bonded Main Group Metals and Metalloids* (Hrsg.: R. West, F. G. A. Stone), Academic Press, San Diego, **1996**, S. 275; M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 827.
- [3] $\text{Pb}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$: Synthese: P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 317; P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268; Struktur: K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, unveröffentlichte Ergebnisse. Wir danken Herrn Dr. Klinkhammer für die Vorabinformation.
- [4] C. Eaborn, T. Ganicz, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, S. E. Sözerli, *Organometallics* **1997**, 16, 5621.
- [5] S. Brooker, J.-K. Buijink, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, 10, 25.
- [6] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, 16, 1920.
- [7] K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 114; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 124.
- [8] M. Stürmann, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, F. Lissner, H. Marsmann, *Organometallics* **1998**, 17, 4425.
- [9] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2130.
- [10] H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3667.

- [11] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2503.
- [12] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6390; A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 873 und 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 834 und 962; M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Kilian, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 563.
- [13] K. Shibata, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1495; N. Tokitoh, N. Kano, K. Shibata, R. Okazaki, *Organometallics* **1995**, 14, 3121.
- [14] Ähnliche Befunde werden beim Gleichgewicht $2\text{R}_2\text{Sn} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{Sn}=\text{SnR}_2$ ($\text{R} = 2\text{-}i\text{Bu-4,5,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}$) für die ^{119}Sn -Signale erhalten: M. A. DellaBonna, M. C. Cassani, J. M. Keates, G. A. Lawless, M. F. Lappert, M. Stürmann, M. Weidenbruch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1187.
- [15] a) Kristallstrukturanalyse von **4**: STOE-IPDS-Flächenzähler, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator. Die Reflexe wurden bei 173 K an einem schockgeköhlten Kristall mit den Abmessungen $1.10 \times 0.44 \times 0.27 \text{ mm}^3$ unter inertem Öl bis $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$ aufgenommen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97) und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfahren gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97).^[16] $\text{C}_{60}\text{H}_{92}\text{Pb}_2$, $M_r = 1227.72$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $Z = 8$, $a = 4755.2(3)$, $b = 1375.24(6)$, $c = 1912.83(9) \text{ pm}$, $\beta = 101.155(6)^\circ$, $V = 12273(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.329 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 5.511 \text{ mm}^{-1}$, 50232 gemessene Reflexe, 11 197 unabhängige und 8498 beobachtete mit $I > 2\sigma(I)$. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen mit festen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, alle anderen Atome anisotrop. $R1 = 0.0290$, $wR2 = 0.0729$ (alle Daten) für 553 Parameter. Max./min. Restelektronendichte $1.070 / -0.622 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102629“ 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).
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.
- [17] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.

[1,3]-, [3,3]- und [3,5]-sigmatrope Umlagerungen von Estern sind pseudopericyclisch**

David M. Birney,* Xiaolian Xu und Sihyun Ham

1969 erschien in dieser Zeitschrift der berühmte Artikel von Woodward und Hoffmann über die Erhaltung der Orbitalsymmetrie.^[1] Bei pericyclischen Reaktionen geht man nach den bekannten Regeln von der Bildung einer cyclischen Schleife von miteinander wechselwirkenden π -Orbitalen aus. Allerdings besteht bei dieser Art von Reaktionen auch die Möglichkeit, daß diese Bedingung nicht erfüllt ist, daß es also *keine* cyclische π -Orbitalüberlappung

gibt. Die Charakteristika dieser „pseudopericyclischen“ Reaktionen^[2] sind bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden^[3] und lassen sich folgendermaßen kurz zusammenfassen: 1) Sie haben planare Übergangszustände. 2) Bei günstiger Geometrie und vorteilhaften nucleophilen/elektrophilen Positionen können die Barrieren sehr niedrig sein. 3) Die Orbitalsymmetrie ist kein Hindernis für eine pseudopericyclische Reaktion. Abbildung 1 zeigt ausgewählte Basisorbitale von Estern. Wir stellten fest, daß diese funktionelle

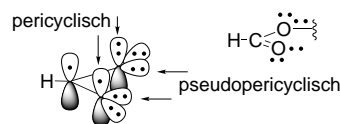
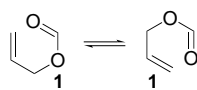


Abbildung 1. π - und σ -Basisorbitale und die Basisorbitale der einsamen Elektronenpaare der Ester. Falls an einer Reaktion das π -System beteiligt ist, verläuft sie pericyclisch, wenn aber die zu brechende Bindung und das einsame Elektronenpaar mit dem π -System nicht überlappen, verläuft sie pseudopericyclisch.

Gruppe nicht nur mit ihrem π -System an pericyclischen Reaktionen beteiligt sein kann, sondern auch mit den einsamen Elektronenpaaren und der in der Ebene liegenden σ -Bindung an pseudopericyclischen Reaktionen. Im folgenden beschreiben wir die ersten Ergebnisse einer noch laufenden Studie über konzertierte Reaktionen von Estern.

Der experimentelle Befund sigmatroper Umlagerungen von Allylestern wie **1** [Gl. (1)] deutet auf eine konzertierte



(1)

Reaktion mit partiellem Carbenium- und Carboxylat-Ionencharakter hin.^[4] Neuere Ab-initio-^[5] und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen^[6] ergeben als Übergangszustand für diese Reaktion eine Sessel- und eine flache Wannenform. Die Geometrie des Sessels ist ähnlich der bei der Claisen-Umlagerung.^[7] Der wannenförmige Übergangszustand liegt energetisch tiefer, und seine Partialbindungen sind nahezu coplanar zum Ester. Zipse erkannte, daß die Geometrie des Übergangszustandes eine effiziente Wechselwirkung zwischen den π -Systemen der Formyl- und der Allylgruppe, wie man sie bei [3,3]-sigmatropen Umlagerungen erwartet, ausschließt, und beschreibt die Reaktion als eine „intramolekulare nucleophile Substitution“. Er formulierte seinen Befund zwar nicht in allgemeiner Form, doch wir gehen davon aus, daß diese Reaktion auch als [3,5]-sigmatrope Umlagerung mit einer pseudopericyclischen Geometrie ablaufen kann.

Bei Acyloxycyclohexadienonen wie **2**, die sowohl [3,3]- als auch [3,5]-sigmatrope Umlagerungen eingehen können, entsteht das Hauptprodukt formal als Folge einer [3,5]-Umlagerung (Schema 1).^[8] Leider schlugen die Autoren hierfür einen konzertierten Reaktionsweg vor. In einem später erschienenen Übersichtsartikel wurde dieser Mechanismus verworfen unter der Annahme, daß „konzertierte Umlagerungen dieser Art orbitalsymmetrieverboten sind“.^[9] Die vorliegende Ab-initio-Rechnung unternahmen wir aus der Erwartung heraus, daß

[*] Dr. D. M. Birney, X. Xu, Dr. S. Ham
Department of Chemistry and Biochemistry
Texas Tech University
Lubbock, TX 79409-1061 (USA)
Fax: (+1) 806-742-1289
E-mail: vddmb@ttu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation gefördert.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.