

- [1] E. M. Price, J. B. Lingrel, *Biochemistry* 27 (1988) 8400–8408, zit. Lit.  
[2] a) Übersicht: D. G. Allen, D. A. Eisner, S. C. Wray, *Nature (London)* 316 (1985) 674–675; b) neue pharmakologische Untersuchungen: J. Yamahara, S. Tanaka, H. Matsuda, T. Sawada, H. Fujimura, *Nippon Yakurigaku Zasshi* 88 (1986) 413–423.  
[3] Frühere Untersuchungen zur Photoaffinitätsmarkierung: a) B. M. Aner, *Biochem. J.* 227 (1985) 1–11, zit. Lit.; b) T. Delfo, D. S. Fullerton, M. Kihara, R. H. McParland, R. R. Becker, B. M. Simat, A. H. From, K. Ahmed, M. I. Schimerlik, *Biochemistry* 22 (1983) 6303–6309, c) K. Ahmed, R. McParland, R. Becker, A. From, D. S. Fullerton, *Fed. Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol.* 46 (part 3) (1987) 1983.  
[4] H. W. Hoppe, M. Kaiser, D. Müller, P. Welzel, *Tetrahedron* 43 (1987) 2045–2057.  
[5] D. Seebach, M. Kolb, B.-T. Gröbel, *Chem. Ber.* 106 (1973) 2277–2290.  
[6] M. Bednarski, S. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3716–3717; S. J. Danishefsky, W. H. Pearson, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3865–3866; S. Castellino, J. J. Sims, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2307–2310; M. M. Midland, R. S. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4294–4296.  
[7] Herstellung von **10a** auf einem anderen Weg: H.-W. Hoppe, B. Stammen, U. Werner, H. Stein, P. Welzel, *Tetrahedron* 45 (1989) 3695–3710.  
[8] Verwandte Untersuchungen zur Synthese von Enolactonen: S. E. Denmark, J. A. Sternberg, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8277–8279; K. Vogt, R. R. Schmidt, *Tetrahedron* 44 (1988) 3271–3280.  
[9]  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -COSY, NOE-Differenzspektren,  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -Entkopplungsexperimente.  
[10] H.-W. Hoppe, P. Welzel, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2459–2462, zit. Lit.  
[11] E. A. Braude, *Annu. Rep. Prog. Chem.* 42 (1945) 105–130; J. D. Willet, J. R. Grunwell, G. A. Berchtold, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 2297–2302.  
[12] Ausführliche Diskussion dieses Problems: U. Werner, H.-W. Hoppe, P. Welzel, G. Snatzke, R. Boese, *Tetrahedron* 45 (1989) 1703–1710.  
[13] P. E. Hammann, G. G. Habermehl, *Z. Naturforsch.* B42 (1987) 781–782.  
[14] E. J. Corey, I. Székely, C. S. Shiner, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3529–3532; E. J. Corey, K. Narasaka, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6417–6418.  
[15] B.-T. Gröbel, D. Seebach, *Synthesis* 1977, 357–402.  
[16] H. G. Glitsch, H. Pusch, T. Schumacher, F. Verdonck, *Pflügers Arch.* 394 (1982) 256–263.  
[17] I. S. Cohen, N. B. Datwyler, G. A. Gintant, N. K. Mulrine, P. Pennefather, *J. Physiol. (London)* 383 (1987) 251–267.

## Indium-2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid – ein Dimer mit der Koordinationszahl zwei an den Indiumatomen \*\*

Von Mario Scholz, Mathias Noltemeyer und Herbert W. Roesky\*

Professor Kurt Issleib zum 70. Geburtstag gewidmet

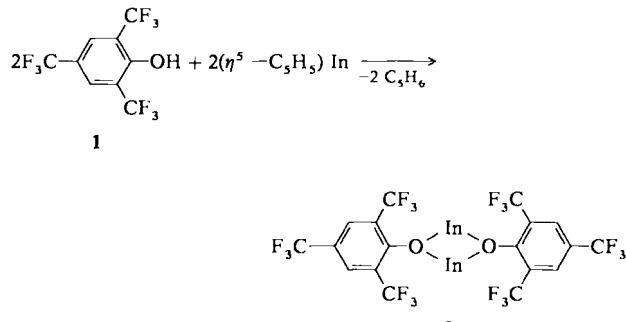
Zahlreich sind die Beiträge, die in der letzten Zeit über Verbindungen mit niederkoordiniertem Bor erschienen sind<sup>[1]</sup>. Bereits beim Aluminium ist jedoch die Zahl der strukturell charakterisierten Verbindungen selbst mit dreifach koordinierten Al-Zentren nicht groß<sup>[2]</sup>.

Wir beschreiben hier erstmals die Synthese einer Indium(i)-Verbindung mit zweifach koordinierten Indiumatomen. Als Ligand erschien uns 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenoxid geeignet, um Indium(i) zu stabilisieren, denn er ist sterisch anspruchsvoll und hat elektronenziehende Eigenschaften.

2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenol **1**, dargestellt aus Bis(trimethylsilyl)peroxid und 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyllithium<sup>[3]</sup>, reagiert mit Cyclopentadienylindium<sup>[4]</sup> in *n*-Hexan zu Indium-2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid **2**. Die Titelverbindung **2** entsteht in guter Ausbeute (67%); es handelt sich um einen weißen Feststoff, der nicht stabil ist gegen Luft und Wasser. Im FI-Massenspektrum beobachtet man den Molekülpeak (*m/z* 824) mit geringer relativer Intensität (4%).

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, M. Scholz, Dr. M. Noltemeyer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[5]</sup> erhält man aus *n*-Hexan. Das Molekül (Abb. 1) hat wohl wegen der zufälligen Anordnung der CF<sub>3</sub>-Gruppen keine kristallographische Symmetrie; die beiden Phenylgruppen liegen aber

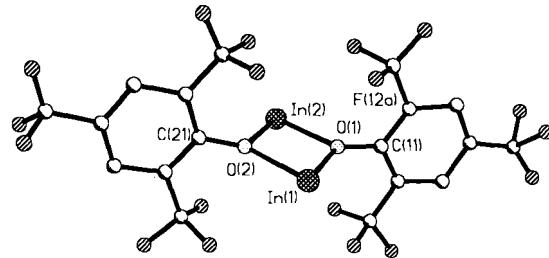
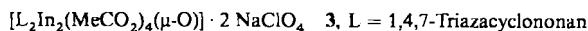


Abb. 1. Struktur des Dimers **2** im Kristall.

fast in einer Ebene (2.9° Abweichung), und nahezu senkrecht (89.4 und 89.7°) dazu befindet sich der (innerhalb  $\pm 2.5$  pm) planare viergliedrige In<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ring. – Die Zahl der strukturell untersuchten Indium(i)-Verbindungen ist gering. Prominenten Beispiele sind ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )In<sup>[6]</sup> und die Arenkomplexe von Schmidbaur et al.<sup>[7]</sup>, welche jedoch im festen Zustand hexamer oder polymer sind.

In **2** beträgt der durchschnittliche In-O-Abstand 232.0 pm; dieser Wert kann am ehesten mit dem im Komplex **3** (217.1 pm) verglichen werden<sup>[8]</sup>. Man muß dabei aber berücksichtigen, daß die Indiumatome in **3** die formale



Oxydationsstufe +3 haben und oktaedrisch koordiniert sind. Aus den Kovalenzradien von In (144 pm) und O (66 pm) ergäbe sich ein In-O-Abstand von lediglich 210 pm<sup>[7]</sup>.

Der 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenoxid-Ligand scheint somit vorzüglich geeignet zu sein, Metalle mit niedrigen Koordinationszahlen zu stabilisieren<sup>[3]</sup>.

### Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 1.5 g (8.3 mmol) ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )In in 30 mL *n*-Hexan werden unter N<sub>2</sub> bei Raumtemperatur 2.5 g (8.3 mol) **1** in 30 mL *n*-Hexan getropft. Man erhält eine farblose, leicht trübe Lösung, die nach 12 h bei Raumtemperatur über eine dünne Schicht Celite filtriert wird. Die Lösung wird auf die Hälfte eingengt, und bei 4°C kristallisiert **2** als farbloser Feststoff. Ausbeute: 2.3 g (67%) **2**. –  $^1\text{H}$ -NMR (80 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ext.):  $\delta$  = 7.8 (s, Aryl-H). –  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.39 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CFCl<sub>3</sub> ext.):  $\delta$  = -60.5 (s, o-CF<sub>3</sub>), -61.9 (s, p-CF<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/z* 824 ( $M^+$ , 4%). – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1630 m, 1580 w, 1310 w, 1290 m, 1260 m, 1200 m, 1150 m, 1120 m, 915 m, 840 m, 790 m.

Eingegangen am 5. Juni 1989 [Z 3376]

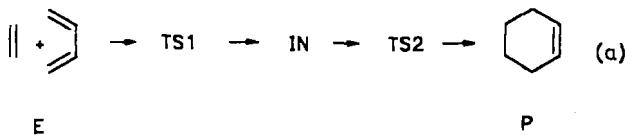
- [1] Eine Auswahl: H. Nöth, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1603; P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* 31 (1987) 123; M. Pilz, J. Allwohn, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1370; H. V. R. Dias, P. P. Power, *ibid.* 99 (1987) 1320 bzw. 26 (1987) 1270.
  - [2] Zum Beispiel: K. M. Waggoner, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1699; J. J. Jerius, J. M. Hahn, A. F. M. M. Rahman, O. Mols, W. H. Iltsey, J. P. Oliver, *Organometallics* 5 (1986) 1812; W. Uhl, Z. *Naturforsch. B* 43 (1988) 1113.
  - [3] H. W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Inorg. Chem.*, im Druck.
  - [4] E. O. Fischer, H. P. Hofmann, *Angew. Chem.* 69 (1957) 639.
  - [5] Kristallstrukturanalyse von **2**: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1113.8(6)$ ,  $b = 1695.3(14)$ ,  $c = 1408.0(9)$  pm,  $\beta = 109.72(4)^\circ$ ,  $V = 2.5027$  nm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.19$  Mg m $^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.96$  mm $^{-1}$ . 6062 gemessene Reflexe bis  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ ; empirische Absorptionskorrektur. 2191 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $|F_0| > 3\sigma(|F_0|)$  zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet.  $R = 0.078$  ( $R_w = 0.065$ , Wichtungsschema  $w^{-1} = [\sigma^2(|F_0|) + 0.0004|F_0|^2]$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53976, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
  - [6] O. T. Beachley, Jr., M. R. Churchill, J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoria-no, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4666.
  - [7] J. Ebenhöch, G. Müller, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 96 (1984) 367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 386.
  - [8] K. Wieghardt, M. Kleine-Boymann, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1654.

## Mechanismus der Hetero-Diels-Alder-Reaktion von Oxadienen und Alkenen; Berechnung des Systems Acrolein/Ethen\*\*

Von *Lutz F. Tietze\**, *Jens Fennen* und *Ernst Anders\**

*Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die Diels-Alder-Reaktion ist auch heute noch – mehr als 60 Jahre nach ihrer Entdeckung – von besonderem präparativem Wert, da sie nicht nur einen Zugang zu Carbocyclen, sondern ebenso zu einer Vielzahl von Heterocyclen ermöglicht. Darüber hinaus zeichnet sie sich oft durch eine hohe Stereoselektivität aus. Die theoretische Auseinandersetzung mit dieser Reaktion ist gekennzeichnet durch den Disput, ob sie nach einem Synchron-, einem konzertierten Zweiphasen- oder einem Zweistufen-Mechanismus mit intermediären Radikalen oder Zwitterionen abläuft<sup>[1]</sup>. Da die zeitliche Aufeinanderfolge von Bindungsbruch und Bindungsbildung experimentell schwierig zu bestimmen ist, wurden quantenchemische Berechnungen zur Bestimmung des Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion herangezogen<sup>[2]</sup>. Für das System Butadien/Ethen [Gl. (a)] ergaben die ab-initio-Rechnungen



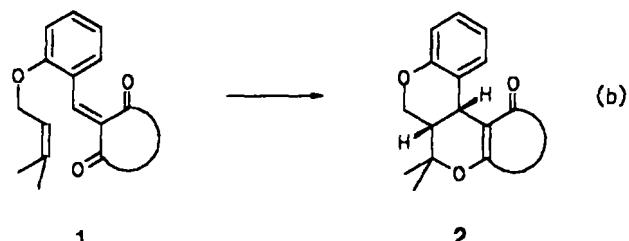
[\*] Prof. Dr. L. F. Tietze, J. Fennen  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

Prof. Dr. E. Anders  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

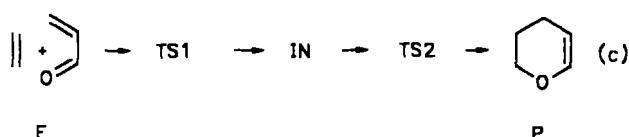
[\*\*] Inter- und intramolekulare Hetero-Diels-Alder-Reaktionen, 27. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. T. Clark (Universität Erlangen-Nürnberg) und Prof. Dr. M. C. Zerner (University of Florida, Gainesville, USA) für hilfreiche Diskussionen. - 26. Mitteilung: M. Buback, W. Tost, T. Hübsch, E. Voß, I. E. Tiptoe, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1179–1186.

von *Houk* et al.<sup>[2b]</sup>, *Ortega* et al.<sup>[2c]</sup>, *Bernardi* et al.<sup>[2d]</sup> sowie *Gajewski* et al.<sup>[2e]</sup> eine symmetrische Übergangsstruktur, während *Dewar* et al.<sup>[2f]</sup> mit der semiempirischen Rechenmethode AM1/CI (Half Electron Approximation) ein unsymmetrisches diradikaloïdes Intermediat ermittelten. Berechnungen für Diels-Alder-Reaktionen von Heterodienenen wie Acrolein sind bisher nur einmal, ohne dabei auf das Problem von diradikaloïden Zwischenstufen einzugehen, durchgeführt worden<sup>[3]</sup>.

Bei unseren Untersuchungen zu intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen<sup>[4]</sup> von Heterodienen wie **1**, die in situ einfach durch Kondensation eines Aldehyds mit einer 1,3-Dioxoverbindung zugänglich sind, haben wir zeigen können, daß die Cycloaddition zu **2** [Gl. (b)] mit großer Wahrscheinlichkeit regioselektiv verläuft.



lichkeit konzertiert abläuft und Diradikale als Zwischenstufen nicht auftreten<sup>[5]</sup>. Darüber hinaus haben wir erstmals den experimentellen Befund erbracht, daß Reaktionen dieses Typs über eine unsymmetrische Übergangsstruktur ablaufen<sup>[6]</sup>. In dieser Arbeit wird die intermolekulare Cycloaddition von Acrolein und Ethen [Gl. (c), Basisreaktion zu (b)]



mit der AM1-Methode untersucht und das Ergebnis mit den Befunden für das System Butadien/Ethen [Gl. (a)] verglichen, um so eine Grundlage zur Erklärung der Stereoselektivität der Reaktion zu schaffen. Die wichtigsten Ergebnisse der Rechnungen für die Reaktion (c) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Um den radikaloiden Charakter von Zwischenstufen zu bestimmen, sind quantenchemische Methoden erforderlich, mit denen „open-shell“-Systeme behandelt werden können. Bei der Durchführung der Rechnungen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Geometrien der Übergangsstrukturen TS oder Intermediate IN approximativ mit einem MMX-Kraftfeld<sup>[7a]</sup> zu ermitteln und als Ausgangspunkte für die Restricted-Hartree-Fock(RHF)-Geometrieoptimierungen mit zunächst fixierten C-C- und C-O-Bindungslängen zu verwenden. Dieses Vorgehen spart CPU-Rechenzeit und erwies sich als breit anwendbar.

Die Bildungswärme  $\Delta H_f$  der Edukte E und Produkte P wurden mit dem AMPAC<sup>[7b]</sup> oder VAMP-Programmpaket<sup>[7c]</sup> berechnet. Sämtliche Strukturen wurden ohne Symmetrierestriktionen vollständig optimiert. Nach der RHF-Geometrieoptimierung wurde die RHF-Übergangsstruktur TS vollständig berechnet (NS01A-Routine<sup>[7d]</sup> des VAMP-Programmpakets). Seine Struktur diente schließlich als Startgeometrie zur Berechnung der beiden Unrestricted-Hartree-Fock (UHF)-Übergangsstrukturen TS1 und TS2. Das Auffinden der Konfigurationswechselwirkungs(CI)-Übergangsstrukturen TS1 und TS2 ist im allgemeinen bei