

[8] Kristallstrukturdaten: Die Struktur wurde mit einem Stoe-Siemens-AED2-Vierkreisdiffraktometer ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) unter Verwendung von SHELXS-86 [9] bestimmt und mit SHELX-76 [10] verfeinert. **5**: Raumgruppe $R\bar{3}$, drei unabhängige Moleküle A, B und C pro asymmetrische Einheit; im Kristall sind statistisch verteilte nichtkoordinierte MeCN-Moleküle enthalten. $a = 17.544(1)$, $b = 17.544(1)$, $c = 62.006(5) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 16528.1 \text{ \AA}^3$, $Z = 9$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.500 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 11.5 \text{ cm}^{-1}$, $\theta_{\text{max.}} = 25^\circ$; 6016 unabhängige Reflexe, nur Lp -Korrektur; Indexgrenzen $h: -18/18$, $k: 0/20$, $l: 0/73$; 4833 Reflexe mit $F_0 > 5 \sigma(F_0)$; Wasserstoffatome der OH-Gruppen konnten nicht bestimmt werden; Verfeinerung mit gewichteten anisotropen Temperaturfaktoren nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate ergab $R = 0.051$, $R_w = 0.050$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.0094(F_0^2)$. Restdichte in der letzten Differenzdichtekarte 1.12 (max) in der Nähe des CH_3 -Kohlenstoffatoms eines nichtkoordinierten MeCN-Moleküls, $\sim 0.62 \text{ \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [9] G. M. Sheldrick, „SHELXS-86“. Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen 1986.
[10] G. M. Sheldrick, „SHELX-76“. Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge (UK) 1976.
[11] W. D. S. Motherwell, W. Clegg, „Pluto“. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures, University of Cambridge (UK) 1978.

CH-Aktivierung von Acetonitril durch Alkylverbindungen der frühen Lanthanoide: Dimere Cyanmethyl-Lanthanoid-Komplexe mit CH_2CN -Brücken **

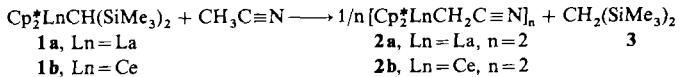
Von Hero J. Heeres, Auke Meetsma und Jan H. Teuben*

Auf dem aktuellen Gebiet der CH-Aktivierung gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch stark elektrophile $d^0(f^n)$ -Organolanthanoide, -actinoide und Komplexe der frühen Übergangsmetalle sind beträchtliche Fortschritte zu verzeichnen^[1]. Besondere Erwähnung verdient die Aktivierung der normalerweise inerten C-H-Bindungen von Methan durch Komplexe des Typs Cp_2^*MMe ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$; M = Lu, Sc und Y)^[2]. Kürzlich haben wir gezeigt, daß die Verbindungen **1a** und **1b** effiziente Katalysatoren für die Cyclodimerisierung von Alkinen $\text{MeC}\equiv\text{CR}$ (R = Me, Et, Pr) zu substituierten 3-Alkyldencyclobutenen sind^[3]. Der erste Schritt in der Reaktionsfolge ist eine Metallierung eines der relativ acidischen Methylprotonen von $\text{MeC}\equiv\text{CR}$. Diese Beobachtung veranlaßte uns zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Cp_2^*Ln -Alkyl-Verbindungen und anderen Substraten mit aktiven C-H-Bindungen. Anfangs konzentrierten wir uns auf Nitrile mit mindestens einer α -C-H-Bindung. Metallierte Nitrile, die man von Elementen der 1. Gruppe des Periodensystems sehr gut kennt^[4], sind hochreaktive und als Intermediate in organischen Synthesen sehr nützliche Spezies^[5]. Im folgenden berichten wir über eine neuartige und einfache Metallierung von Acetonitril durch die Pentamethylcyclopentadienyl-stabilisierten Alkylverbindungen **1a** und **1b** der frühen Lanthanoiden Lanthan und Cer.

Die Behandlung von benzolischen Lösungen der monomeren Verbindungen **1** mit 1 mmol Acetonitril pro mmol Ln führt quantitativ zu **3** (NMR-spektroskopisch nachgewiesen) und zu Cyanmethyllanthanoid-Spezies **2**.

2a und **2b** wurden in Form schöner Kristalle (weißlich bzw. pink) in guten Ausbeuten (65–70%) isoliert. Beide Ver-

bindungen sind in allen von uns untersuchten Solventien (THF, Toluol, Benzol, Pentan) schlecht löslich. Die Verbindungen zeigen nahezu gleiche IR-Spektren mit Cyanmethyl-Absorptionen bei 2140, 2120 und 2050 cm^{-1} (**2a**), die eine etwas herabgesetzte Bindungsordnung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung anzeigen^[6]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der diamagnetischen Verbindung **2a** ($[\text{D}_8]\text{Toluol}, 70^\circ\text{C}$) weist zwei Singulets bei $\delta = 2.03$ und 0.55 für die Cp^* - bzw. die CH_2 -Protonen auf.



Normalerweise reagieren Nitrile mit Alkylverbindungen von Elementen der 3. Gruppe, der Lanthanoide und der Actinoide sowie mit deren Hydriden unter Insertion der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung in die M-C- bzw. M-H- σ -Bindung; dabei entstehen monomere oder dimere Azomethin-Komplexe^[7]. Eine Metallierung von Nitrilen durch diese Elemente wurde bisher noch nie beobachtet. Die Verbindungen **2a** und **2b** sind die ersten Cyanmethyl-Verbindungen der genannten Elemente.

Zur Aufklärung der Bindungsform des CH_2CN -Fragments wurde eine Röntgenstrukturanalyse der Lanthan-Spezies **2a** durchgeführt (Abb. 1)^[8]. **2a** liegt im Kristall als Di-

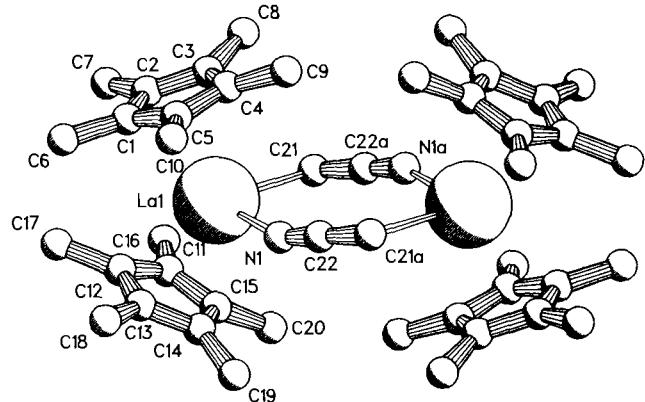


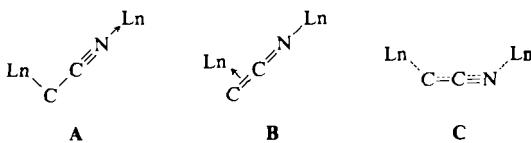
Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{Cp}_2^*\text{LaCH}_2\text{CN}]_2$, **2a** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: La1-La1a 5.8479(8), La1-C21 2.748(4), La1-C1 2.817(4), La1-C2 2.808(4), La1-C3 2.790(5), La1-C4 2.802(5), La1-C5 2.807(4), La1-N1 2.537(4), N1-C22 1.162(6), C22-C21a 1.393(6); N1-La1-C21 95.7(1), N1-C22-C21a 175.6(5), La1-C21-C22a 105.6(3), La1-N1-C22 157.5(4).

mer vor. Die beiden Cp_2^*La -Gruppierungen sind durch zwei nahezu lineare CCN-Fragmente unter Bildung eines achtgliedrigen, sesselförmigen Rings miteinander verbunden. Besonders interessant ist die Bindungssituation der CH_2CN -Brücken. Die La-C21-Bindung (2.748(4) \AA) ist deutlich länger als eine einfache La-C- σ -Bindung (2.52–2.65 \AA ^[9]), während der La-N1-Abstand (2.537(4) \AA) viel kürzer ist als eine La-N-Donorbindung (ca. 2.77 \AA)^[10]. Außerdem sind die CCN-Einheiten nahezu linear (N1-C22-C21a 175.6(5) $^\circ$) und enthalten eine kurze C22-C21a-Bindung (1.393(6) \AA). Daher läßt sich die Bindung der CCN-Gruppe am besten als Zwischenzustand **C** zwischen einer *C*-metallierten Spezies **A** und einem *N*-metallierten Ketenimin **B** beschreiben. Strukturen vom Typ **B** wurden bereits bei einigen dimeren lithiierten Nitrilen nachgewiesen^[11], während Strukturen vom Typ **A** bei mehreren quadratisch-planaren Komplexen der späten Übergangsmetalle vorliegen^[16b, 12]. Unseres Wissens ist Ver-

[*] Prof. Dr. J. H. Teuben, Drs. H. J. Heeres, Drs. A. Meetsma
Groningen Centre for Catalysis and Synthesis, Department of Chemistry
University of Groningen
Nijenborgh 16, NL-9747 AG Groningen (Niederlande)

** Diese Arbeit wurde von der Shell Research BV gefördert.

bindung **2a** das erste strukturell charakterisierte Beispiel mit einer CCN-Koordination vom Typ **C**. Interessanterweise haben MNDO-Berechnungen von Schleyer et al. vorausgesagt, daß für nicht solvatisierte lithiierte Acetonitrile eine dimere Struktur mit einem achtgliedrigen $M(CH_2CN)_2M$ -Ring – wie wir sie für **2a** gefunden haben – am günstigsten ist^[13].



Diese Untersuchung zeigt, daß sich heteroatomare Substrate mit aktiven C-H-Bindungen durch Alkyl(organolanthanoid)-Verbindungen metallieren lassen. Monomere Cp^*_2Ln -Alkyl-Verbindungen gleichen daher Verbindungen von Elementen der 1. Gruppe des Periodensystems^[5, 11], und die Ln-C- σ -Bindungen in diesen Spezies sind stark polar.

Experimentelles

2a: 75 μ L (1.34 mmol) Acetonitril werden zu einer Lösung von 762 mg (1.34 mmol) **1a** in 15 mL Benzol gegeben. Beim Stehen der Lösung bei Raumtemperatur ohne Röhren scheiden sich farblose Kristalle von **2a** ab. Es ließen sich 397 mg (0.44 mmol, 66%) **2a** in Form schöner, weißlicher Kristalle abtrennen. IR (KBr/Nujol): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 2710(w), 2140(s), 2120(sh), 2050(m), 1030(m), 1020(m), 800(w), 750(s), 670(w), 540(w), 440(m); ¹H-NMR (300 MHz, $[D_6]Toluol$, 70 °C): δ 2.03 (s, 30 H; C_5Me_5), 0.55 (s, 2 H; $LaCH_2$); ¹³C-NMR (75 MHz, $[D_6]Toluol$, 50 °C): δ = 119.6 (s; C_5Me_5), 11.2 (q, ¹J(C,H) = 124 Hz; C_5Me_5), eine eindeutige Zuordnung der Cyanmethyl-Kohlenstoff-Resonanzen war nicht möglich. – Korrekte Elementaranalyse.

2b wurde analog **2a** hergestellt und in Form von pinkfarbenen Kristallen in 72% Ausbeute isoliert. IR (KBr/Nujol): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 2710(w), 2150(s), 2120(sh), 2060(m), 1030(m), 1020(w), 800(w), 750(s), 550(w), 460(m); ¹H-NMR (300 MHz, $[D_6]Benzol$, 30 °C): δ = 3.12 (s, 30 H, Iw = 23 Hz; C_5Me_5), -45 (s, 2 H, Iw = 80 Hz; $CeCH_2$) – Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 24. November 1989 [Z 3653]

- [1] a) P. L. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 276; b) M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 203; c) K. H. den Haan, Y. Wielstra, J. H. Teuben, *Organometallics* 6 (1987) 2053; d) J. W. Bruno, G. M. Smith, T. J. Marks, C. K. Fair, A. J. Schultz, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 40; e) I. P. Rothwell, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 153; f) H. Rabaâ, J. Y. Saillard, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4327.
- [2] a) P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6491; b) M. E. Thompson, J. E. Bercaw, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 1.
- [3] H. J. Heeres, A. Heeres, J. H. Teuben, *Organometallics*, im Druck.
- [4] a) C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 9 (1967) 125; b) R. Das, C. A. Wilkie, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4555; c) I. N. Juchnowski, J. S. Dimitrova, I. G. Binev, J. Kaneti, *Tetrahedron* 34 (1978) 779.
- [5] S. Arsanayidas, K. S. Kyler, D. S. Watt, *Org. React. (N.Y.)* 31 (1984) 1.
- [6] a) Die IR-Spektren von freiem $CH_2C\equiv N$ (Nujol-Verreibung) zeigen $C\equiv N$ -Absorptionen bei 2293 und 2257 cm⁻¹, siehe M. R. M. Bruce, D. R. Tyler, *Organometallics* 4 (1985) 528; b) die $C\equiv N$ -Streckschwingungen für α -Cyanmethyl-Komplexe von Fe, Pt und Cu liegen zwischen 2210 und 2165 cm⁻¹, siehe S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7577.
- [7] a) J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* 5 (1986) 443; b) W. J. Evans, J. H. Meadows, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1291; c) R. E. Cramer, K. Panchanatheswaran, J. W. Gilje, *ibid.* 106 (1984) 1853.
- [8] **2a:** $(C_{22}H_{32}LaN)_2$, M_r = 898.81, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.448(1)$, $b = 26.262(2)$, $c = 10.148(1)$ Å, $\beta = 113.78(1)$ °, $V = 2060.3(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.449$ g cm⁻³, λ ($Mo_K\alpha$) = 0.71073 Å, $\mu = 20.8$ cm⁻¹, $F(000) = 912$, $T = 130$ K. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden und anschließend mit SHELLSX8 gelöst. Die Verfeinerung mit anisotropen thermischen Parametern für die Nichtwasserstoffatome und isotropen thermischen Parametern für die Wasserstoffatome konvergierte

bei $R_F = 0.035$ ($wR = 0.048$) für 3895 unabhängige Reflexe mit $F \geq 4.0\sigma(F)$ und 346 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [9] a) J. L. Atwood, M. F. Lappert, R. G. Smith, H. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1308; b) H. van der Heijden, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* 8 (1989) 255.
- [10] M. R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, *Acta Crystallogr. C* 43 (1987) 2322, zit. Lit.
- [11] G. Boche, *Angew. Chem. 101* (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 277, zit. Lit.
- [12] a) H. H. Murray, J. P. Fackler, A. M. Mazany, L. C. Porter, J. Shain, L. R. Falvello, *Inorg. Chim. Acta* 114 (1986) 171; b) N. Bresciani-Pahor, L. Randaccio, M. Summers, P. J. Toscano, *ibid.* 68 (1983) 69; c) P. S. Pregosin, R. Favez, R. Roulet, T. Boschi, R. A. Michelin, R. Ros, *ibid.* 45 (1980) L 7.
- [13] J. Kaneti, P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, J. G. Andrade, J. B. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1481.

Ein monocyclisches Selenepin: Synthese und Charakterisierung von 2,7-Di-*tert*-butyl-4,5-selenepindicarbonsäurediethylester **

Von Hideaki Hori, Shoko Yamazaki, Kagetoshi Yamamoto * und Ichiro Murata *

Obwohl Selenheterocyclen seit einiger Zeit von großem Interesse sind^[1], wurden Selenepine relativ wenig untersucht^[2]. Das Studium von Selenepinen hat sich aufgrund des leichten Verlusts von elementarem Selen^[3] auf wenige Derivate des Dibenzo[*b,f*]selenepins beschränkt. Die charakteristischen Eigenschaften einer C-Se-Bindung wie Bindungsänge, Bindungswinkel und Bindungsdissoziationsenergie lassen darauf schließen, daß die Struktur der Selenepine von der anderer „Heteroepine“ abweichen sollte und daß sie thermisch weniger stabil als Thiepine sind.

Aufgrund der erwarteten thermischen Instabilität der monocyclischen Selenepine müssen bei der Syntheseplanung ähnliche Faktoren wie bei der für monocyclische Thiepine berücksichtigt werden. Die Befunde über monocyclische Thiepine^[4, 5] und 1,4-Thiazepin^[6] machen deutlich, daß ein isolierbares Selenepin zumindest in den Positionen C-2 und C-7 voluminöse Gruppen tragen muß. Hier berichten wir über Synthese und Charakterisierung von 2,7-Di-*tert*-butyl-4,5-selenepindicarbonsäurediethylester **1c**.

Zur Darstellung der drei Selenepine **1a–1c** dienten die kationischen Salze **4a–4c** als Schlüsselverbindungen; diese wurden in der üblichen Weise synthetisiert. Die bei der Reaktion von **2**^[7] mit Lithiumaluminiumhydrid und mit Methylolithium in Ether anfallenden Alkohole **3a** bzw. **3b** wurden nicht isoliert, da sie sehr luftempfindlich (Oxidation) sind. Setzt man **3a** und **3b** mit wässriger 42proz. HBF_4 um, so erhält man **4a** (66%) bzw. **4b** (86%). Das Kation **4a** wurde mit $LiAlH_4$ zum Selenapyran **7** reduziert, das mit Lithiumdiisopropylamid bei -78 °C in THF-HMPA das entsprechende Anion ergibt. Dieses reagiert mit festem CO_2 zur Carbonsäure **8a**, die mit Diazoethan in den Ester **8b** (68%) überführt wird. Versetzt man **8b** mit Ph_3CBF_4 in Dichlorme-

[*] Prof. Dr. K. Yamamoto, Prof. Dr. I. Murata, Dipl.-Chem. H. Hori
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Prof. Dr. S. Yamazaki
Nara University of Education
Takabatake-cho, Nara 630 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde durch das japanische Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur im Rahmen des Programms „Wissenschaftliche Forschung in Schwerpunktgebieten“ (Nr. 01648003) gefördert.