

steht und damit die alternierende Anordnung Si-C-Si-C von Siliciumcarbid aufweist, daß letztere für eine hohe Keramik-Ausbeute nicht notwendig ist^[4, 5]. Die von uns gefundene gute Keramik-Ausbeute ist vielleicht mit der Bifunktionalität von H₂Si-Gruppen zu erklären.

Bekanntlich konkurriert die β -Eliminierung^[10], die zu einer vollständigen Depolymerisierung führen könnte, bei quervernetzten Polymeren nicht signifikant mit dem Mineralisierungsprozeß. Da auch unser lineares System nicht depolymerisiert, nehmen wir an, daß sich die lineare Kette während der Keramisierung in geeigneter Weise umlagert.

Experimentelles

Synthese von **3**: 4.48 g (35 mmol) **1**, 1,2-Dichlorethan (4 mL) und Pt (5%)/C (0.2 g) werden 10 h unter Rückfluß erhitzt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert wird. Dieser Feststoff (5.25 g) wird in Et₂O (150 mL) suspendiert und bei 0 °C mit LiAlH₄ (47.3 mmol, 1.8 g) in Et₂O (50 mL) reduziert. Nachdem sich das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird es 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach saurer Hydrolyse erhält man durch Abziehen des Lösungsmittels 1.74 g (72.8 %) eines klaren, farblosen Öls (Elementaranalyse: ber. C 41.4, H 10.3, Si 48.3 %; gef. C 39.4, H 9.6, Si 43.2, Cl 0.04 %).

Eingegangen am 5. Februar 1990 [Z 3777]

CAS-Registry-Nummern:

1, 18076-99-8; HSiCl₃, 10025-78-2; Cl₂Si(CH=CH₂)₂, 1745-72-8; Cl(CH₂)₂Cl, 107-06-2; Pt, 7440-06-4; LiAlH₄, 16853-85-3; SiC, 409-21-2.

- [1] a) S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, *Chem. Lett.* 1975, 931; b) S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, *ibid.* 1975, 1209.
- [2] W. Verbeek, US-Pat. 2 853 567 (1974).
- [3] a) M. Kumada, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 139; b) H. Sakurai, K. Ryongsu, A. Hosomi, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 39 (1966) 2050.
- [4] J. Dunogués, M. Birot, J. P. Pillot, E. Bacqué, *Macromolecules* 21 (1988) 30, 34.
- [5] H. J. Wu, L. V. Interrante, *Chem. Mater.* 1 (1989) 564.
- [6] Y. Hasegawa, K. Okamura, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 321.
- [7] E. Lukevics, Z. V. Belyakova, M. G. Pomenratseva, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem. Libr.* 5 (1977).
- [8] a) D. Seyferth, G. H. Wiseman in L. L. Hench, D. R. Ulrich (Hrsg.): *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites* 2, Wiley, New York 1986, Kap. 38; b) Y. D. Blum, K. B. Schwartz, R. M. Laine, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 1707.
- [9] D. Seyferth in M. Zeldin, K. Wynne, H. R. Alcock (Hrsg.): *Inorganic and Organometallic Polymers (ACS Symp. Ser. 360)* (1988), Kap. 3.
- [10] L. H. Sommer, D. L. Bailey, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 2869; L. H. Sommer, L. J. Tyler, F. C. Whitmore, *ibid.* 70 (1948) 2872; L. H. Sommer, G. L. Baughman, *ibid.* 83 (1961) 3346.

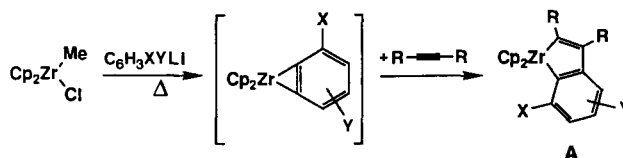
Synthese und Struktur von Stibaindolen**

Von Stephen L. Buchwald*, Richard A. Fisher und Bruce M. Foxman

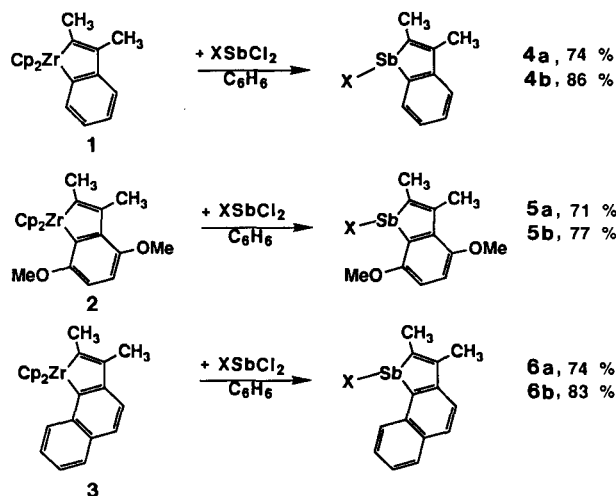
Heterocyclische Verbindungen sind in der Organischen Chemie allgegenwärtig und aus diesem Grund ein beliebtes Synthesziel. Der weitaus größte Teil der Bemühungen konzentrierte sich auf die Synthese heterocyclischer Systeme, die in der Natur zu finden sind und Elemente aus der zweiten und dritten Reihe des Periodensystems enthalten; Heterocyclen mit den schwereren Hauptgruppenelementen homologen

haben dagegen kaum Beachtung gefunden^[1]. Deshalb kann der präparativ arbeitende Chemiker auf eine stattliche Zahl nützlicher Reaktionen zum Aufbau von N-, O-, P- und S-Heterocyclen zurückgreifen, während es an Methoden zur Synthese der schwereren Homologen mangelt^[2]. Wir beschreiben nun die Synthese und Charakterisierung einer Reihe neuartiger Metallaheterocyclen, der Benzo[*b*]stibole^[3].

Bei der Entwicklung einer zirconocengestützten Methode für die organische Synthese konnten wir^[4i, j] und andere^[4a–h] zeigen, daß die Reaktion von Zirconocen(methyl)-chlorid mit einem lithiierten Aren und anschließend mit einem Alkin nach Erwärmung die metallacyclische Verbindung **A** liefert. Die allgemeine Anwendbarkeit dieser redu-



tiven Kupplung ist bereits dokumentiert^[4]. Werden die in Benzol gelösten Zirconacyclen **1–3** mit einem Äquivalent XSbCl₂ (**a**, X = Cl; **b**, X = Ph) umgesetzt, so erhält man die Stibaindole **4–6**^[5]. Das als einziges Beiprodukt anfallende Cp₂ZrCl₂ wird durch Flash-Chromatographie an Aluminiumoxid(III) (**4b–6b**) oder an wasserfreiem MgSO₄ (**4a–6a**) abgetrennt.



Die stibacyclischen Verbindungen **4–6** fallen kristallin an und sind relativ luftstabil. Die 1-Chlor-Derivate zersetzen sich langsam bei längerem Aufbewahren an Luft zu bislang noch nicht identifizierten Produkten; in trockener Stickstoffatmosphäre sind sie jedoch unbegrenzt haltbar. Die 1-Phenyl-Derivate sind noch um einiges widerstandsfähiger und lassen sich ohne merkliche Zersetzung an Luft lagern. In Lösung hingegen neigen die Komplexe **4–6** deutlich stärker zur Zersetzung. Alle Verbindungen wurden durch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse oder hochauflösende Massenspektrometrie charakterisiert. Molmassenbestimmungen in Benzol zeigen, daß die Stibaindole in Lösung monomer vorliegen^[6].

An einem Einkristall der Verbindung **5b** wurde eine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt^[7], deren Ergebnis in Abbildung 1 dargestellt ist. Der Stibaindolring ist wie erwar-

[*] Prof. S. L. Buchwald, R. A. Fisher
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

Prof. B. M. Foxman
Department of Chemistry, Brandeis University
Waltham, MA 02254 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research und von Union Carbide gefördert.

tet planar (keine Abweichung um mehr als 0.03 Å) und orthogonal zur Ebene des Phenylrings. Der kürzeste intermolekulare Sb-Sb-Abstand beträgt 4.75 Å. Die deutlich pyramidale Koordination des Antimonatoms sowie die Bindungslängen und -winkel stimmen sehr gut mit denen anderer strukturell charakterisierter Stibol-Derivate überein^[8].

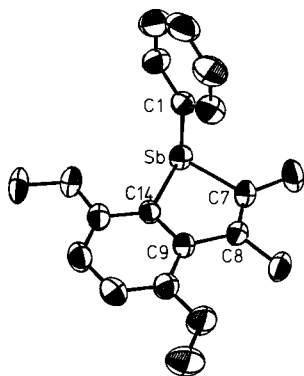


Abb. 1. Struktur von **5b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Sb-C1 2.164(4), Sb-C7 2.131(3), Sb-C14 2.119(3), C7-C8 1.334(4), C8-C9 1.504(3), C9-C14 1.387(4); C1-Sb-C7 96.5(1), C1-Sb-C14 95.5(1), C7-Sb-C14 79.9(1).

Diese Ergebnisse und die anderer sind Hinweise darauf, daß die frühen Übergangsmetalle eine wichtige Rolle bei der Synthese wertvoller neuer Verbindungsklassen der Hauptgruppenelemente (z. B. für die Materialwissenschaften) spielen können.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Stibaindole: Die zirconacyclische Verbindung (1.00 mmol) wurde in einer Trockenbox unter Stickstoff in 20 mL Benzol gelöst. Dann wurde entweder Antimontrichlorid (0.228 g, 1.00 mmol) oder Phenylantimontrichlorid (0.270 g, 1.00 mmol) auf einmal in fester Form zugegeben. Nach 5 min wurde das Reaktionsgefäß mit einem Septum verschlossen und aus der Trockenbox geholt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum abgezogen. Durch ¹H-NMR-Spektroskopie konnten im rohen Reaktionsgemisch nur Zirconocendichlorid und das erwünschte Stibaindol nachgewiesen werden. Das Zirconocendichlorid wurde durch Extraktion mit Hexan/Ether (10/1) und rasche Chromatographie an wasserfreiem MgSO₄ (**4a**, **5a**, **6a**) oder an Al₂O₃(III) (**4b**, **5b**, **6b**) vom Produkt abgetrennt.

Eingegangen am 22. Dezember 1989 [Z 3697]

CAS-Registry-Nummern:

1, 127399-46-6; 2, 127399-47-7; 3, 127399-48-8; **4a**, 127399-41-1; **4b**, 127399-42-2; **5a**, 127399-43-3; **5b**, 127421-13-0; **6a**, 127399-44-4; **6b**, 127399-45-5; SbCl₃, 10025-91-9; PhSbCl₂, 5035-52-9.

- [1] B. J. Aylett: *Organometallic Compounds, Fourth Edition, Part Two*, Wiley, New York 1979; b) G. O. Doak, L. D. Freedman: *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony, and Bismuth*, Wiley, New York 1970.
- [2] a) O. Meth-Cohn (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 1*, Pergamon, Oxford 1984; b) R. E. Atkinson in [2a], S. 539–560; c) D. A. Armitage in [2a], S. 614–617; d) G. Märkl, H. Hauptmann, A. Merz, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 335.
- [3] Unseres Wissens wurde bislang noch nicht über Monobenzostibole, die Stibaindole, berichtet. Bisbenzostibole, also Stibafluorene, sind wohl bekannt [3a, b]. Sie sind leicht aus 2,2'-Dilithiobiphenyl-Verbindungen herstellbar [3c–e]. a) R. E. Atkinson in [2a], S. 548; b) [1a], S. 454; c) H. A. Meinema, H. F. Martens, J. G. Noltes, N. Bertazzi, R. Barbieri, *J. Org. Chem.* 136 (1977) 173; d) H. A. Meinema, J. G. Noltes, *ibid.* 160 (1978) 435; e) D. Hellwinkel, M. Bach, *ibid.* 17 (1969) 389; siehe auch: f) I. G. M. Campbell, *J. Chem. Soc.* 1050, 3109; g) *ibid.* 1952, 4448; h) *ibid.* 1955, 1662, zit. Lit.
- [4] a) G. Erker, P. Czisch, R. Schlund, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* 98 (1986) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 364; b) G. Erker, U. Dorf, P. Czisch, J. L. Peterson, *Organometallics* 5 (1986) 668; c) K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3353; d) V. Skibbe, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) 15; e) G.

- Erker, K. Kropp, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2437; f) G. Erker, K. Kropp, C. Krüger, A. P. Chiang, *ibid.* 115 (1982) 2447; g) G. Erker, F. Rosenfeldt, *J. Organomet. Chem.* 224 (1982) 29; h) F. Rosenfeldt, G. Erker, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1637; i) S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7411; j) S. L. Buchwald, B. T. Watson, R. T. Lum, W. A. Nugent, *ibid.* 109 (1987) 7137.
- [5] a) P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2310; b) P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *ibid.* 110 (1988) 2979; c) S. L. Buchwald, R. A. Fisher, W. M. Davis, *Organometallics* 8 (1989) 2082.
- [6] a) Die Molmassenbestimmungen in Lösung wurden wie in [6b] beschrieben für **4a** und **5b** durchgeführt; die Resultate werden als repräsentativ angenommen [4c]; b) J. E. Bercaw, B. J. Burger in A. L. Wayda, M. Y. Darensbourg (Hrsg.): *Experimental Organometallic Chemistry: A Practicum in Synthesis and Characterization (ACS Symp. Ser. 357)* (1987) 79–102.
- [7] Die Kristalle von **5b** sind triklin, Raumgruppe *P*1̄; *a* = 10.200(3), *b* = 10.458(3), *c* = 8.298(2) Å; *α* = 109.86(3), *β* = 94.47(3), *γ* = 80.49(3)°, *Z* = 2; *ρ*_{ber} = 1.574 g cm⁻³. Mit einem Syntex-P2₁-Diffraktometer wurden 3809 Reflexe gemessen (MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator). Die Struktur wurde mit 3198 Reflexen (*I* > 1.96σ(*I*)) bis zur Konvergenz mit *R* = 0.0285 und *R*_w = 0.0316 verfeinert. Anisotropen Temperaturparameter wurden für Sb-, C- und O-Atome verwendet, während die H-Atome als feste Beiträge zu den Strukturfaktoren berücksichtigt wurden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] a) A. J. Ashe III, W. Butler, T. R. Diephouse, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 207; b) A. J. Ashe III, C. M. Kausch, O. Eisenstein, *Organometallics* 6 (1987) 1185; c) V. K. Bel'skii, *Zh. Strukt. Khim.* 25 (1984) 138.

¹³C-MAS-NMR-Spektren von technischem Calcium- und Bariumcarbid – sind die C₂²⁻-Ionen in ionischen Carbiden symmetrisch umgeben?*

Von Bernd Wrackmeyer*, Klaus Horchler, Angelika Sebal, Lawrence H. Merwin und Charles Ross II

Das C₂²⁻-Ion ist ein zentrales Glied der großen 14-Elektronen-Familie zweiatomiger Moleküle^[1] und ein Baustein faszinierender Strukturen mit C₂-Einheiten^[2]. Die salzartigen Carbide MC₂ (M = Ca, Sr, Ba) bieten sich an, um ¹³C-NMR-Parameter von C₂²⁻-Ionen im Festkörper zu erhalten. Man findet in allen Lehrbüchern, daß diese Carbide eine tetragonale Struktur^[3] haben, in der jedes Metall-Atom von sechs C₂²⁻-Ionen umgeben ist. Jede C₂²⁻-Einheit hat sechs Metall-Atome als Nachbarn, und zwar zwei terminale und vier seitliche (Raumgruppe *I*4/*mmm*): Für die Kohlenstoff-Atome resultiert eine exakt axial-symmetrische Umgebung. Für CaC₂^[4] werden mindestens vier Phasen diskutiert, von denen drei bei Raumtemperatur stabil oder metastabil sein könnten. Die Herstellung von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse war bisher wenig erfolgreich, so daß die kristallographische Information unzureichend ist. Bei der Bestimmung von *r*_{C≡C} = 120 pm durch Neutronenbeugung an technischem CaC₂^[5] wurde tetragonale Symmetrie vorausgesetzt.

Um zur Strukturaufklärung beizutragen und der Frage nach dem ionischen Charakter der Erdalkalimetall-Carbide nachzugehen, haben wir von technischem CaC₂ (Abb. 1) und BaC₂^[6] ¹³C-MAS-NMR-Spektren aufgenommen und hinsichtlich der Tensor-Komponenten σ₁₁, σ₂₂ und σ₃₃ ana-

* Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Dr. K. Horchler
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 101251, D-8580 Bayreuth
Dr. A. Sebal, Dr. L. H. Merwin, Dr. C. Ross II
Bayerisches Geoinstitut
Postfach 101251, D-8580 Bayreuth

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