

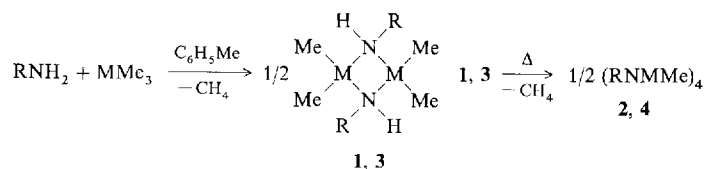
- [1] U. Nagel, T. Krink, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1091–1100.
 [2] J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711.
 [3] Übersichtsartikel: K. E. König in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, **1985**, S. 71–101; H. Brunner in *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 5 (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, Chichester, **1989**, S. 109–146; H. Brunner, *Top. Stereochem.* **1988**, *18*, 129–247; I. Ojima, N. Clos, C. Bastos, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6901–6939; R. Noyori, M. Kitamura in *Modern Synthetic Methods*, Vol. 5 (Hrsg.: R. Scheffold), Springer, Berlin, **1989**, S. 115–198; R. Noyori, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 187–208.
 [4] H. B. Kagan in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, **1985**, S. 1–39; H. B. Kagan, M. Sasaki in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, Chichester, **1990**, S. 51–102.
 [5] J. K. Whitesell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1581–1590; M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518–8519, zit. Lit. Zur Problematik von C₂-symmetrischen Liganden als chirale Induktoren siehe durch: O. Reiser, *Angew. Chem.* **1992**, *105*, 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *32*, 547.
 [6] U. Nagel, B. Rieger, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1123–1131; U. Nagel, B. Rieger, *Organometallics* **1989**, *8*, 1534–1538; U. Nagel, B. Rieger, A. Bublewitz, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 223–239.
 [7] U. Nagel, A. Bublewitz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1061–1072; [1].
 [8] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, K. H. Whitmire, *Organometallics* **1992**, *11*, 3588–3600. diop = 2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan.
 [9] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946–5952; U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3326–3343.
 [10] Das Pyrrolidin-Stickstoffatom ist durch die Boc-Gruppe, die leicht abspaltbar ist, geschützt.
 [11] Wegen des partiellen Doppelbindungscharakters der Amidbindung der Boc-Gruppe existieren von 2c Rotamere, die ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch zu beobachten sind.
 [12] Kürzlich erschien in dieser Zeitschrift der Übersichtsartikel „Quantifizierung der Chiralität“: A. B. Buda, T. Auf der Heyde, K. Mislow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1012–1031, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 989. Darin versuchen Mislow et al., Chiralitätsmaße für geometrische Figuren anzugeben. Eine Folgerung ihrer Untersuchungen ist, ... daß die maximale Chiralität mit minimaler Symmetrie korreliert ...
 [13] H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, P. Esser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 480–518, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 414. Mit dem Isoinversionsprinzip kann man voraussagen, daß bei dieser Art der Katalyse ein optimal an das Substrat angepaßter Katalysator die besten ee-Werte bei 49 °C und 2.3 bar erzielen sollte.

(C₆F₅NGaMe)₄ und (C₆F₅NInMe)₄: die ersten Gallium-Stickstoff- und Indium-Stickstoff-Verbindungen mit Cubanstrukturen**

Von Thomas Belgardt, Herbert W. Roesky*,
 Mathias Noltemeyer und Hans-Georg Schmidt

Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Verbindungen mit Heterocubangerüsten sind in der Chemie der Hauptgruppenelemente schon seit längerer Zeit bekannt^[1]. Die erste Aluminium-Stickstoff-Verbindung mit Cubanstruktur, (Ph₃AlPh)₄, wurde 1962 dargestellt und zehn Jahre später strukturell charakterisiert^[2]. In der Zwischenzeit sind einige weitere Verbindungen dieses Typs beschrieben worden^[3]. Im Gegensatz dazu gibt es keine Hinweise auf analog gebaute Gallium-Stickstoff- und Indium-Stickstoff-Verbindungen. Edukte für die Synthese der Verbindungen mit zentraler würfelförmiger Al₄N₄-Einheit sind die Aminoalane (RNHAlR₂)_n, die durch intermolekulare Reaktion Cubane bilden. Power et al. haben diese Reaktionen auf die entsprechenden Aminogallane übertragen und dabei beobachtet, daß unter C-H-Aktivierung intramoleku-



Schema 1. 1, 3: M = Ga; 2, 4: M = In. R = C₆F₅.

lar Kohlenwasserstoffe eliminiert werden^[3b]. Entsprechende Reaktionen der Aminoindane sind nicht bekannt. Um eine C-H-Aktivierung zu vermeiden, haben wir nun GaMe₃ und InMe₃ jeweils mit Pentafluoränilin umgesetzt (Schema 1).

Als Zwischenstufen erhält man die Aminometallane 1 und 3, welche in hoher Ausbeute in Form nadelförmiger Kristalle anfallen. Durch Erhitzen der Aminometallane ohne Lösungsmittel und anschließendes Umkristallisieren der Produkte aus *n*-Hexan können die Verbindungen 2 und 4 hergestellt werden, die ersten Gallium-Stickstoff- bzw. Indium-Stickstoff-Verbindungen mit Cubangerüst. 2 gehört zur Klasse der Iminogallane (RNGaR')_n, von der unseres Wissens nur eine Verbindung mit komplexer Käfigstruktur bekannt ist^[4]. Verbindung 4 ist das erste strukturell gesicherte Iminoindan (RNInR')_n.

Die Struktur von 2 im Kristall ist in Abbildung 1 wiedergegeben^[5]. Das Grundgerüst besteht aus vierfach koordi-

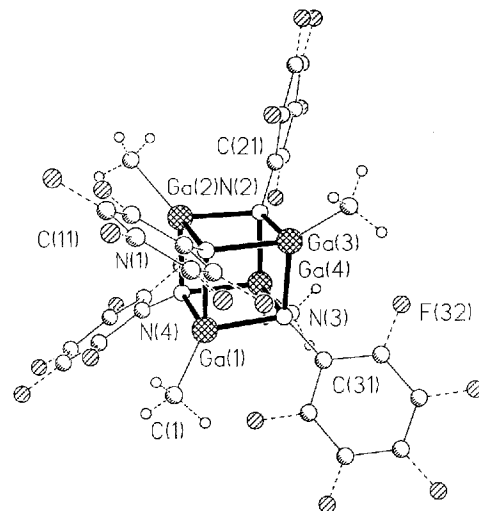


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga(1)-N(4) 199.5(4), Ga(2)-N(4) 201.7(4), Ga(1)-C(1) 192.6(6), Ga(4)-C(4) 193.3(5), N(2)-C(21) 142.1(6), N(4)-C(41) 140.1(7); N(3)-Ga(1)-N(4) 88.8(2), Ga(1)-N(1)-N(3) 91.5(2).

nierten Ga- und N-Atomen, die zusammen einen regulären Cubus bilden (Winkel an Ga und N zwischen 85.9(2) und 94.0(2)°). Allerdings weichen die Winkel von 90°-Winkel eines perfekten Cubus deutlich ab, im Gegensatz zu (PhAlNPh)₄, bei dem annähernd 90°-Winkel zu beobachten sind. Die Bindungslängen Ga-N liegen zwischen 197.2 und 203.9 pm und betragen im Mittel 200.8(4) pm. Damit entsprechen sie den Atomabständen in Aminogallanen, z.B. denen von (Me₂GaNHPh)₂^[3b]. Erwartungsgemäß sind die Abstände etwas länger als bei Iminoalanen mit Cubanstruktur (bei (PhAlNPh)₄ zwischen 186(2) und 193(1) pm); zum Vergleich haben wir außerdem die zu 2 und 4 analoge Aluminiumverbindung (C₆F₅AlMe)₄ (Al-N-Bindungslängen im Bereich von 190.5 bis 196.7 pm) auf ähnliche Weise hergestellt^[6]. Der mittlere Ga...Ga-Abstand in 2 beträgt 290 pm und der N...N-Abstand 276 pm.

Die Struktur von 4 im Kristall ist in Abbildung 2 gezeigt^[7]. Es liegt ein etwas verzerrter Cubus aus alternieren-

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, T. Belgardt, Dr. M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
 Telefax: Int. + 551/39-3373

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

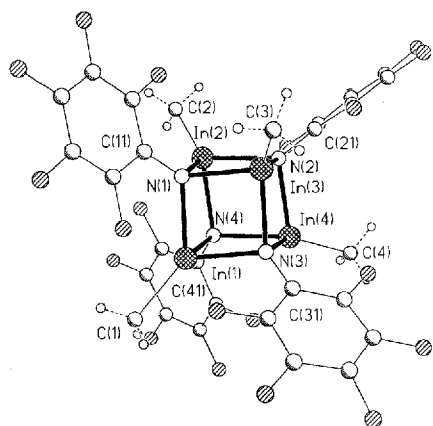


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: In(1)-N(3) 220.2(9), In(3)-N(2) 216.7(10), In(4)-N(2) 222.7(10), In(1)-C(1) 211.5(12), In(4)-C(4) 209.9(14); N(1)-In(1)-N(3) 85.4(3), In(1)-N(1)-In(3) 94.9(4).

den Indium- und Stickstoffatomen vor (mittlerer In-N-In-Winkel 95.5(4)°, mittlerer N-In-N-Winkel 84.3(4)°). Hier weichen die Winkel zwischen den In- und N-Atomen noch deutlicher als bei **2** von denen eines idealen Cubus ab. Die Abweichungen sind also um so größer, je schwerer das beteiligte Metallatom ist. Diese Tendenz ist zum einen sicherlich auf die Größenunterschiede der Metalle zurückzuführen, zum anderen auch darauf, daß die Neigung zur Hybridisierung mit zunehmender Atommasse abnimmt. Um genauere Aussagen über die Bindungsverhältnisse machen zu können, müßten weitere Verbindungen dieses Typs hergestellt und mit **2** und **4** verglichen werden. Die In-N-Abstände liegen im Bereich von 216.7 und 222.7 pm (im Mittel 220 pm) und sind damit deutlich länger als bei den homologen Aluminium- und Gallium-Verbindungen. Der mittlere In...N-Abstand beträgt 326 pm und der mittlere N...N-Abstand 296 pm.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **2** sieht man für die Methylgruppe am Gallium ein Septett, was auf die Kopplungen der Protonen mit den *ortho*-ständigen Fluoratomen von drei der vier Pentafluorphenylsubstituenten durch den Raum zurückzuführen ist. Bei Verbindung **4** sind diese Kopplungen durch den Raum nicht feststellbar. In den Massenspektren von **2** und **4** erscheinen die Signale der Molekül-Ionen mit hohen relativen Intensitäten [für **4** 100%]. Dies spricht für eine gute Stabilität der Verbindungen auch in der Gasphase.

Es ist also möglich, durch Verwendung von perfluorierten Phenylsubstituenten eine intramolekulare Reaktion zu verhindern und damit die von Aminoalanen bekannte Eliminierungsreaktion auf Gallium und Indium zu übertragen. Wir wollen nun untersuchen, ob sich Lanthanoide ähnlich verhalten.

Experimentelles

1: 4.03 g C₆F₅NH₂ (22 mmol), gelöst in frisch destilliertem Toluol (20 mL), werden bei Raumtemperatur unter Luft- und Wasserausschluß langsam zu einer Lösung von GaMe₃ (1.46 M in Toluol, 15 mL, 22 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wird 12 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend entfernt man das Toluol im Ölpumpenvakuum und kristallisiert den zurückbleibenden Feststoff aus *n*-Hexan. Ausbeute an **1**: 5.39 g (87%); Schmp. 145 °C. ¹H-NMR (250.130 MHz, C₆D₆, TMS ext.): δ = 2.58 (s, br, 2H; N-H), -0.22 (s, 12H; Ga-CH₃); ¹⁹F-NMR (75.39 MHz, C₆D₆, CFCl₃ ext.): δ = -164.1 (m, 4F; *o*-F), -165.7 (m, 4F; *m*-F), -174.2 (m, 2F; *p*-F). IR (Nujol): ν̄[cm⁻¹] = 3327, 3304, 1513, 1351, 1310, 1260, 1241, 1221, 1211, 1134, 1062, 1018, 990, 887, 843, 788, 727, 694, 623, 591, 543. MS (70 eV): *m/z* (%) 563 (5) [*M*⁺], 281 (40) [*M*⁺/2], 183 (100) [C₆F₅NH₂]. Korrekte C,H,N-Analyse.

2: 1.74 g (3.1 mmol) **1** werden 3 h auf 200 °C erhitzt, wobei Methan durch ein Quecksilberüberdruckmanometer entweicht. Umkristallisieren des Rückstands aus *n*-Hexan führt zu farblosen Kristallen von **2**. Ausbeute an **2**: 1.01 g (61.5%); Schmp. 202 °C. ¹H-NMR (400.130 MHz, C₆D₆, TMS ext.): δ = -0.25 (sept, 12H; Ga-CH₃); ¹⁹F-NMR (376.498 MHz, C₆D₆, C₆F₆ ext.): δ = 10.82 (m, 8F; *o*-F), 0.55 (m, 8F; *m*-F), -3.31 (m, 4F; *p*-F). IR (Nujol):

ν̄[cm⁻¹] = 2434, 1512, 1499, 1465, 1452, 1302, 1258, 1218, 1150, 1133, 1020, 1001, 772, 756, 664. MS (70 eV): *m/z* (%) 1064 (59) [*M*⁺], 532 (100) [*M*⁺/2]. Korrekte C,H,N-Analyse.

3: 3.66 g C₆F₅NH₂ (20 mmol), gelöst in Toluol (20 mL), werden bei Raumtemperatur langsam zu einer Lösung von 3.2 g InMe₃ (20 mmol) in 20 mL Toluol getropft. Das Reaktionsgemisch wird 12 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert den farblosen Rückstand aus *n*-Hexan um. Ausbeute an **3**: 5.1 g (78%); Schmp. 159 °C. ¹H-NMR (250.130 MHz, C₆D₆, TMS ext.): δ = 2.78 (s, br, 2H; N-H), -0.18 (s, 12H; In-CH₃); ¹⁹F-NMR (250.320 MHz, C₆D₆, CFCl₃ ext.): δ = -150.48 (m, 4F; *o*-F), -161.95 (m, 4F; *m*-F), -164.00 (m, 2F; *p*-F). IR (Nujol): ν̄[cm⁻¹] = 3288, 1519, 1508, 1450, 1356, 1308, 1260, 1242, 1158, 1133, 1093, 1018, 992, 978, 823, 801, 727, 618, 521. MS (70 eV): *m/z* (%) 654 (4) [*M*⁺], 639 (36) [*M*⁺ - CH₃], 327 (25) [*M*⁺/2], 145 (100) [*M*⁺/2 - C₆F₅]. Korrekte C,H,N-Analyse.

4: 2.1 g (3.21 mmol) **3** werden 1 h auf 220 °C erhitzt, wobei Methan entweicht und festes **4** erhalten wird. Für die Strukturuntersuchung geeignete Kristalle werden durch Kristallisation aus *n*-Hexan erhalten. Ausbeute an **4**: 1.57 g (78.6%); Schmp. 225 °C (Zers.). ¹H-NMR (250.130 MHz, C₆D₆, TMS ext.): δ = 0.12 (s, 12H; In-CH₃); ¹⁹F-NMR (75.39 MHz, C₆D₆, C₆F₆ ext.): δ = 8.50 (m, 8F; *o*-F), -0.90 (m, 8F; *m*-F), -8.15 (m, 4F; *p*-F). IR (Nujol): ν̄[cm⁻¹] = 2430, 1646, 1640, 1506, 1437, 1293, 1251, 1140, 1127, 1011, 993, 738, 545. MS (70 eV): *m/z* (%) 1244 (100) [*M*⁺], 622 (20) [*M*⁺/2]. Korrekte C,H,N-Analyse.

Eingegangen am 4. Februar 1993 [Z 5850]

- [1] M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 3–16.
- [2] a) T. R. R. McDonald, W. S. McDonald, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 366; b) T. R. R. McDonald, W. S. McDonald, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 1619–1622.
- [3] a) G. Del Piero, M. Cesari, G. Dozzi, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 281–288; b) K. M. Waggoner, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3385–3393.
- [4] S. Amirjalili, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1206.
- [5] Kristalldaten von **2**: C₂₈H₁₂F₂₀Ga₄N₄, triklin, *P* $\bar{1}$, *a* = 1015.5(2), *b* = 1045.4(4), *c* = 1700.7(3) pm, α = 105.34(2), β = 90.93(2), γ = 98.65(10)°, *V* = 1.7184(6) nm³, *Z* = 2, *ρ*_{ber.} = 2.055 Mg m⁻³, μ(MoKα) = 3.240 mm⁻¹, 4494 unabhängige Reflexe zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet. *R*1 = 0.0435, *wR*2 = 0.1176; *wR*2 = [Σ(*w*(*F*_o² - *F*_c²)/Σ(*w**F*_o²))^{1/2}, *R*1 = Σ(|*F*_o| - |*F*_c|)/Σ(|*F*_o|) [7b].
- [6] T. Belgardt, H. W. Roesky, H. Gornitzka, D. Stalke, unveröffentlicht. Ausgewählte Bindungslängen von (C₆F₅NaIme)₄ in pm: Al(1)-N(1) 196.4(2), Al(2)-N(3) 196.7(4), Al(3)-N(3) 195.4(4), Al(4)-N(4) 195.0(4).
- [7] a) Kristalldaten von **4**: C₂₈H₁₂F₂₀In₄N₄, triklin, *P* $\bar{1}$, *a* = 995.3(2), *b* = 1030.0(2), *c* = 1786.2(4) pm, α = 74.15(3), β = 86.27(3), γ = 82.91(3)°, *V* = 1.7471(6) nm³, *Z* = 2, *ρ*_{ber.} = 2.364 Mg m⁻³, μ(MoKα) = 2.743 mm⁻¹, 4465 unabhängige Reflexe zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet. *R*1 = 0.0757, *wR*2 = 0.1992; *wR*2 = [Σ(*w*(*F*_o² - *F*_c²)/Σ(*w**F*_o²))^{1/2}, *R*1 = Σ(|*F*_o| - |*F*_c|)/Σ(|*F*_o|). b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57077, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

ansa-Metallocene von Calcium und Strontium: Eintropfsynthese von Organometallkomplexen der schwereren Erdalkalimetalle**

Von Melanie Rieckhoff, Ursula Pieper, Dietmar Stalke und Frank T. Edelmann*

Professor Adolf Knappwost zum 80. Geburtstag gewidmet

Obwohl [Cp₂Ca] (Cp = η⁵-C₅H₅) schon seit 1956 bekannt ist^[1], lag die Organometallchemie der schwereren Erdalkalimetalle lange Zeit in einem Dornröschenschlaf. Neuen Schwung erhielt dieses Gebiet erst nach der Entdeckung der

*] Priv.-Doz. Dr. F. T. Edelmann, Dipl.-Chem. M. Rieckhoff, Dr. U. Pieper, Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-3373

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