

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 <sup>1</sup>H-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 C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> (22 mmol), gelöst in frisch destilliertem Toluol (20 mL), werden bei Raumtemperatur unter Luft- und Wasserausschluß langsam zu einer Lösung von GaMe<sub>3</sub> (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. <sup>1</sup>H-NMR (250.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ext.): δ = 2.58 (s, br, 2H; N-H), -0.22 (s, 12H; Ga-CH<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (75.39 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CFCl<sub>3</sub> ext.): δ = -164.1 (m, 4F; *o*-F), -165.7 (m, 4F; *m*-F), -174.2 (m, 2F; *p*-F). IR (Nujol): ν[cm<sup>-1</sup>] = 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*<sup>+</sup>], 281 (40) [*M*<sup>+</sup>/2], 183 (100) [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>]. 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. <sup>1</sup>H-NMR (400.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ext.): δ = -0.25 (sept, 12H; Ga-CH<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (376.498 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> ext.): δ = 10.82 (m, 8F; *o*-F), 0.55 (m, 8F; *m*-F), -3.31 (m, 4F; *p*-F). IR (Nujol):

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

**3:** 3.66 g C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> (20 mmol), gelöst in Toluol (20 mL), werden bei Raumtemperatur langsam zu einer Lösung von 3.2 g InMe<sub>3</sub> (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. <sup>1</sup>H-NMR (250.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ext.): δ = 2.78 (s, br, 2H; N-H), -0.18 (s, 12H; In-CH<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (250.320 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CFCl<sub>3</sub> ext.): δ = -150.48 (m, 4F; *o*-F), -161.95 (m, 4F; *m*-F), -164.00 (m, 2F; *p*-F). IR (Nujol): ν[cm<sup>-1</sup>] = 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*<sup>+</sup>], 639 (36) [*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 327 (25) [*M*<sup>+</sup>/2], 145 (100) [*M*<sup>+</sup>/2 - C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>]. 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.). <sup>1</sup>H-NMR (250.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ext.): δ = 0.12 (s, 12H; In-CH<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (75.39 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> ext.): δ = 8.50 (m, 8F; *o*-F), -0.90 (m, 8F; *m*-F), -8.15 (m, 4F; *p*-F). IR (Nujol): ν[cm<sup>-1</sup>] = 2430, 1646, 1640, 1506, 1437, 1293, 1251, 1140, 1127, 1011, 993, 738, 545. MS (70 eV): *m/z* (%) 1244 (100) [*M*<sup>+</sup>], 622 (20) [*M*<sup>+</sup>/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. Amirkhalili, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1206.
- [5] Kristalldaten von **2**: C<sub>28</sub>H<sub>12</sub>F<sub>20</sub>Ga<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, 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) nm<sup>3</sup>, *Z* = 2, *ρ*<sub>ber.</sub> = 2.055 Mg m<sup>-3</sup>, μ(MoKα) = 3.240 mm<sup>-1</sup>, 4494 unabhängige Reflexe zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet. *R*1 = 0.0435, *wR*2 = 0.1176; *wR*2 = [Σ(*wF*<sub>o</sub><sup>2</sup> - *F*<sub>c</sub><sup>2</sup>)/Σ(*wF*<sub>c</sub><sup>2</sup>)]<sup>1/2</sup>, *R*1 = Σ(|*F*<sub>o</sub>| - |*F*<sub>c</sub>|)/Σ(|*F*<sub>o</sub>|) [7b].
- [6] T. Belgardt, H. W. Roesky, H. Gornitzka, D. Stalke, unveröffentlicht. Ausgewählte Bindungslängen von (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>NaIme)<sub>4</sub> 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**: C<sub>28</sub>H<sub>12</sub>F<sub>20</sub>In<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, 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) nm<sup>3</sup>, *Z* = 2, *ρ*<sub>ber.</sub> = 2.364 Mg m<sup>-3</sup>, μ(MoKα) = 2.743 mm<sup>-1</sup>, 4465 unabhängige Reflexe zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet. *R*1 = 0.0757, *wR*2 = 0.1992; *wR*2 = [Σ(*wF*<sub>o</sub><sup>2</sup> - *F*<sub>c</sub><sup>2</sup>)/Σ(*wF*<sub>c</sub><sup>2</sup>)]<sup>1/2</sup>, *R*1 = Σ(|*F*<sub>o</sub>| - |*F*<sub>c</sub>|)/Σ(|*F*<sub>o</sub>|). 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

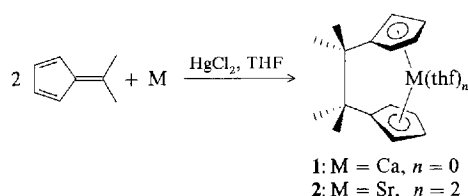
Obwohl [Cp<sub>2</sub>Ca] (Cp = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) schon seit 1956 bekannt ist<sup>[1]</sup>, lag die Organometallchemie der schwereren Erdalkalimetalle lange Zeit in einem Dornröschenschlaf. Neuen Schwung erhielt dieses Gebiet erst nach der Entdeckung der

\*] 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

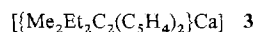
\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Hochtemperatur-Supraleiter vom Typ  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ <sup>[2]</sup>. Insbesondere die Pionierarbeiten von Hanusa et al.<sup>[3]</sup> haben in jüngster Zeit eindrucksvoll gezeigt, daß die Organometallchemie der schwereren Erdalkalimetalle von großem Interesse ist. Gut lösliche Organometallverbindungen dieser Metalle sind jedoch nach wie vor nicht sehr zahlreich; zu den am besten untersuchten gehören die Decamethylmetallocene  $[\text{Cp}^*\text{M}]$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) sowie deren Addukte mit Lewis-Basen<sup>[4-7]</sup>. Wir berichten hier über einen ungewöhnlich einfachen, neuen Zugang zu Cyclopentadienylcalcium- und -strontiumverbindungen sowie über die erste Röntgenstrukturbestimmung eines *ansa*-Metalloccenderivats von Calcium.

Wird zu einer Suspension von Calciumgranulat (durch wenig  $\text{HgCl}_2$  aktiviert) in THF 6,6-Dimethylfulven gegeben, bildet sich in glatter Reaktion der farblose *ansa*-Metalloccenkomplex **1** (74% Ausbeute).



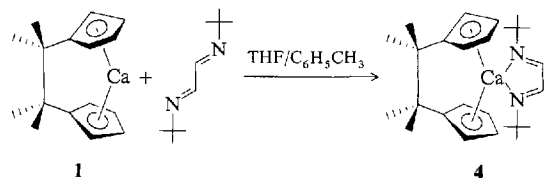
Unsolvatisiertes **1** bildet sehr luftempfindliche Kristalle, die sich in Toluol und THF gut lösen. In gleicher Weise reagiert auch aktiviertes Strontiumpulver mit 6,6-Dimethylfulven zum ebenfalls farblosen Bistetrahydrofuran-Addukt **2** (38%). Fein verteiltes Barium setzt sich unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen nicht mit Fulvenen um. Versetzt man aktiviertes Calcium mit zwei Äquivalenten 6-Ethyl-6-methylfulven, so entsteht der farblose Komplex **3**.



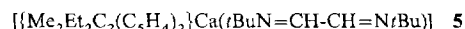
Dieser fällt jedoch als nicht trennbares Isomerengemisch an, so daß die Verwendung gemischt substituierter Fulvene keine präparativen Vorteile bietet.

Die reduktive Dimerisierung von Fulvenen wurde kürzlich auch bei den Lanthanoiden Samarium und Ytterbium beobachtet<sup>[8]</sup>. In der Tat liegt hier ein schönes Beispiel für die bekannte Analogie zwischen den schwereren Erdalkalimetallen und zweiwertigen Lanthanoiden vor<sup>[9]</sup>. So ist das IR-Spektrum von **1** nahezu deckungsgleich mit dem der analogen Ytterbium(II)-Verbindung  $[\{\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}\text{Yb}]$ <sup>[8]</sup>. Dieses Phänomen wurde bereits anhand des Komplexpaares  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{M}(\text{dme})]$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}$ ;  $\text{dme} = \text{Dimethoxyethan}$ ) ausführlich diskutiert<sup>[10]</sup>.

Am Beispiel der Adduktbildung von **1** und **3** mit 1,4-Diazadienen läßt sich zeigen, daß die hier beschriebenen *ansa*-Metalloccene auch interessante Folgereaktionen eingehen. Durch Umsetzung von **1** mit *N,N'*-Di(*tert*-butyl)-glyoxaldialdimin in THF/Toluol gelangt man zum luftempfindlichen, leuchtend roten 1:1-Addukt **4**.



In gleicher Weise reagiert **3** mit *N,N'*-Di(*tert*-butyl)-glyoxaldialdimin zum roten, kristallinen Komplex **5**, der



wiederum als Isomerengemisch anfällt. Durch Kristallisation aus Toluol/Hexan konnten von **4** Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[11]</sup> geeignet waren. **4** liegt im Kristall monomer vor (Abb. 1). Die redu-

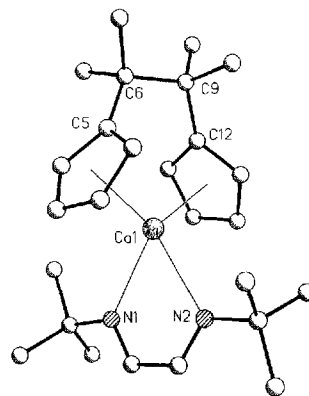


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (eines von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]:  $\text{Ca1-N1}$  250.3(6),  $\text{Ca1-N2}$  256.4(6),  $\text{Ca1-X1a}$  239.6(3),  $\text{Ca1-X1b}$  239.1(3),  $\text{C5-C6}$  152.9(10),  $\text{C6-C9}$  159.1(11),  $\text{C9-C12}$  152.8(10);  $\text{N1-Ca1-N2}$  68.7(2),  $\text{X1a-Ca1-X1b}$  119.0(5) ( $\text{X1a}, \text{X1b} = \text{Cp-Ringmittelpunkte}$ ).

tive Dimerisierung von 6,6-Dimethylfulven führt zur Bildung des difunktionellen Cyclopentadienylliganden  $[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]^{2-}$ . Der mittlere Abstand der Ringmittelpunkte zum Calciumatom beträgt 239.4 pm und ist damit gut vergleichbar mit der entsprechenden Bindungslänge im Komplex  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Ca}(\text{dme})]$  (239.9 pm)<sup>[10]</sup>. Das Diazadien ist in *cis*-Form als Chelatligand an das Zentralatom koordiniert. Dadurch erhält das Calciumatom eine verzerrt pseudo-tetraedrische Koordinationsgeometrie. Der Winkel zwischen dem Calciumatom und den Cp-Ringmittelpunkten beträgt 119.0(5)°. Wesentlich kleiner als der Tetraederwinkel ist dagegen der N-Ca-N-Winkel mit 68.7(2)°.

Die hier beschriebene reduktive Dimerisierung von 6,6-Dialkylfulvenen durch elementares Calcium und Strontium dürfte der präparativ einfachste Zugang zu Organometallkomplexen dieser Elemente sein. Darüber hinaus handelt es sich bei den Verbindungen **1–5** um die ersten *ansa*-Metalloccenderivate der schwereren Erdalkalimetalle.

### Experimentelles

**1:** 2.00 g (49.9 mmol) granuliertes Ca werden unter  $\text{N}_2$  mit 200 mL THF versetzt und durch Zugabe von 200 mg  $\text{HgCl}_2$  aktiviert (12 h ruhig stehenlassen und 1 h rühren). Unter Rühren und Kühlen (Eis/Kochsalz) gibt man 5.30 g (49.9 mmol) 6,6-Dimethylfulven<sup>[12]</sup> zu und erwärmt langsam auf Raumtemperatur. Nach 24 h Rühren wird vom überschüssigen Metall abfiltriert und das farblose Filtrat zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird 2 h bei 100 °C im Vakuum getrocknet und anschließend mit  $2 \times 150$  mL Hexan gewaschen. Erneutes Trocknen im Vakuum (2 h, 100 °C) liefert 4.66 g (74%) eines farblosen, sehr luftempfindlichen Feststoffs, der sich ab 163 °C zersetzt. Korrekte C,H-Analyse. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3075 \text{ s}, 1613 \text{ m}, 1302 \text{ m}, 1259 \text{ m}, 1128 \text{ m}, 1099 \text{ m}, 1029 \text{ vs}, 879 \text{ m}, 848 \text{ m}, 724 \text{ vs}, 697 \text{ m}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 6.06\text{--}5.97$  (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.93 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.48–4.42 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 2.04 (m, 6H, Me), 1.21–1.15 (m, 6H, Me); EI-MS:  $m/z$  (%) 252 (16,  $\text{M}^+$ ), 147 (96,  $\text{Me}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ca}^+$ ), 107 (53,  $\text{Me}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)^+$ ), 91 (100,  $\text{MeC}(\text{C}_5\text{H}_4)^+$ ).

**2:** 1.41 g (16.0 mmol) aktiviertes Sr-Pulver und 1.70 g (16.0 mmol) 6,6-Dimethylfulven werden 48 h in 50 mL THF zur Reaktion gebracht. Man filtriert durch eine dünne Schicht Celite, engt das Filtrat zur Trockne ein und wäscht

den Rückstand mit 50 mL Hexan. Gründliches Trocknen im Vakuum liefert 1.33 g (38%) eines farblosen, sehr luftempfindlichen Feststoffs, der sich ab 181 °C zersetzt. Korrekte C,H-Analyse. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3068 \text{ m}$ , 1669 m, 1616 m, 1261 s, 1097 vs, 1039 vs, 800 s, 748 vs, 723 vs;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/[\text{D}_8\text{THF}]$ ):  $\delta = 5.75 \text{ (m, 4H, C}_5\text{H}_4)$ , 5.14 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.63 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 3.56–3.44 (m, 4H, THF), 2.15 (m, 6H, Me), 1.70 (m, 6H, Me), 1.52–1.45 (m, 4H, THF); EI-MS:  $m/z$  (%) 429 (14,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 91 (100,  $\text{MeC}(\text{C}_5\text{H}_4)^+$ ).

3: Analog erhält man aus 2.00 g (49.9 mmol) Ca und 6.00 g (49.9 mmol) 6-Ethyl-6-methylfulven 3.61 g (52%) eines farblosen, sehr luftempfindlichen Feststoffs. Schmp. = 170 °C (Zers.); korrekte C,H-Analyse; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3074 \text{ m}$ , 1610 m, 1260 m, 1096 m, 1029 w, 808 m, 724 vs; EI-MS:  $m/z$  (%) 280 (22,  $\text{M}^+$ ), 161 (100,  $\text{MeEtCH}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ca}^+$ ), 131 (18,  $\text{EtCH}_2\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)^+$ ), 105 (18,  $\text{EtC}(\text{C}_5\text{H}_4)^+$ ), 93 (26,  $\text{MeH}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)^+$ ). Das sehr komplexe  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte das Vorliegen eines Isomerengemischs an.

4: Eine Lösung von 2.00 g (7.8 mmol) **1** und 1.32 g (7.8 mmol)  $(\text{tBuN})_2\text{C}_2\text{H}_4$  [13] in 60 mL THF wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 40 mL Toluol wird das THF bei 30 °C im Vakuum langsam abgezogen, wobei die Farbe von gelb nach dunkelrot umschlägt. Die Lösung wird filtriert, auf ca. 20 mL eingeengt und mit 5 mL Hexan versetzt. Abkühlen auf –25 °C liefert 2.73 g (83%) rote Kristalle. Schmp. = 157 °C; korrekte C,H,N-Analyse; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3071 \text{ vs}$ , 1650 m, 1613 m, 1601 m, 1590 m, 1385 vs, 1366 vs, 1238 s, 1226 s, 1202 s, 1127 s, 1116 s, 1099 s, 1052 s, 1039 vs, 971 vs, 927 m, 797 vs, 696 s, 466 m;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.11\text{--}7.00 \text{ (m, 2H, N = CH)}$ , 6.31–6.15 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.22–5.07 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.80–4.68 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 2.19–2.03 (m, 3H, Me), 1.88 (m, 3H, Me), 1.50–1.42 (m, 6H, Me), 1.07 (s, 18H, tBu); EI-MS:  $m/z$  (%) 212 (1,  $\text{Me}_2\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2^+$ ), 197 (3,  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)_2^+$ ), 153 (18,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH})_2\text{NC}_3\text{H}_7^+$ ), 141 (24,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH})_2\text{NCH}_2\text{CH}_3^+$ ), 112 (23,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH})_2\text{NH}^+$ ), 97 (28,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH})_2^+$ ), 57 (100,  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ).

5: Analog zu **4** erhält man aus 2.00 g (7.0 mmol) **3** und 1.20 g (7.0 mmol)  $(\text{tBuN})_2\text{C}_2\text{H}_4$  2.35 g (75%) rote Kristalle. Schmp. = 166 °C; korrekte C,H,N-Analyse; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3075 \text{ s}$ , 1651 m, 1611 m, 1590 m, 1580 m, 1345 m, 1304 m, 1240 m, 1220 m, 1200 m, 1097 m, 1056 s, 1029 s, 972 s, 803 s, 730 s;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.07 \text{ (m, 2H, N = CH)}$ , 6.30–6.17 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.20–5.08 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.75 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 1.88 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.76 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.50–1.41 (m, 6H, Me), 1.40–1.29 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.05 (s, 18H, tBu), 0.90–0.81 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); EI-MS:  $m/z$  (%) 329 (26,  $[\text{Me}_2\text{C}_2\text{H}_3(\text{C}_5\text{H}_4)]\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NCH}_2)^+$ ), 280 (10,  $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ca}^+$ ), 161 (90,  $\text{MeEt}_2\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)^+$ ), 57 (100,  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ).

Eingegangen am 9. Januar 1993 [Z 5803]

- [1] K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn, H. Hafner, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 434–443.
- [2] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 757–770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 735–748.
- [3] T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1345–1362.
- [4] M. J. McCormick, R. A. Williams, L. J. Levine, T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1988**, *7*, 725–730.
- [5] C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 31–37.
- [6] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* **1990**, *9*, 1128–1134.
- [7] R. A. Andersen, R. R. Blom, C. J. Burns, H. V. Volden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 768–769.
- [8] A. Recknagel, F. T. Edelman, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 720–721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 693–694.
- [9] W. J. Evans, *Polyhedron* **1987**, *6*, 803–835.
- [10] A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 347–361.
- [11] Kristallographische Daten für  $[\text{Me}_2\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Ca}(\text{tBuN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NtBu})_4$  (–120 °C):  $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{CaN}_2$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $M = 420.68 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $a = 2077.7(2)$ ,  $b = 1769.3(3)$ ,  $c = 1360.4(3) \text{ pm}$ ,  $\beta = 103.91(1)^\circ$ ,  $V = 4.854 \text{ nm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.15 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 1840$ ,  $Z = 8$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$ , graphitmonochromatisiert,  $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 0.27 \text{ mm}^{-1}$ . Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer. Kristallgröße:  $0.3 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}$ ; 8834 gesammelte Reflexe, davon 6422 unabhängig und 3927 beobachtet mit  $F > 4\sigma F$ ;  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ ; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-92 [13]); Verfeinerung von 618 Parametern mit allen Daten und mit 1060 Beschränkungen (restraints) nach  $F^2$ ;  $wR2$  (alle Daten) = 0.302,  $R1 = 0.098$ , Restelektronendichte  $1.15 \times 10^2$  bzw.  $-0.83 \times 10^2 \text{ e nm}^{-3}$ . Es kristallisieren zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit, wobei in einem eine Fehlordnung eines Cp-Rings sowie eine Rotationsfehlordnung einer tBu-Gruppe mit Hilfe von Beschränkungen aufgelöst und verfeinert wurden (SHELXL-92 [14]). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorfen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57049, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] W. Freisleben, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 396.
- [13] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXL-92, Göttingen, **1992**.

## Eine vielseitige und effiziente Synthese anellierter Cyclopentane durch stereoselektive Cycloaddition von Allylsilanen und Cycloalkenylmethylketonen\*\*

Von Hans-Joachim Knölker\*, Norbert Foitzik, Helmut Goesmann und Regina Graf

Wir haben kürzlich gezeigt<sup>[1,2]</sup>, daß es sich bei den „Silylgruppen enthaltenden Nebenprodukten“ der Sakurai-Reaktion<sup>[3]</sup>, die ursprünglich als Silylmethylcyclobutane<sup>[4]</sup> angesehen wurden, in Wirklichkeit um Silylcyclopentane handelt. Diese neue Cyclopentan-Anellierung verläuft über eine stereospezifische kationische 1,2-Silylverschiebung<sup>[5]</sup> und generiert daher drei stereogene Zentren. Während die Cyclisierung zu einem Silylcyclopentan im Verlauf der Sakurai-Reaktion zuvor nicht beschrieben wurde, kannte man die Bildung von Trimethylsilylcyclopenten durch Reaktion von Trimethylsilyllallen mit Enonen<sup>[6]</sup>. Nach unserer ersten Kurzmittteilung<sup>[1]</sup> ist über die Bildung von Silylcyclopentanen neben Sakurai-Produkten mehrfach berichtet worden<sup>[7]</sup>, und viele der Produkte, die zuvor als Silylmethylcyclobutane angesehen wurden, erwiesen sich als Silylcyclopentane<sup>[8]</sup>. Analoge Reaktionen von Allylstannanen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Acylen-Komplexen<sup>[9]</sup> oder Aldehyden<sup>[10]</sup> sind ebenfalls beschrieben worden. Zur Zeit untersuchen wir metallvermittelte Prozesse zum Aufbau fünfgliedriger Ringe<sup>[11]</sup>. Wir berichteten hier über den Ausbau der Silylcyclopentan-Anellierung, einer neuartigen [3 + 2]-Cycloaddition, zu einer vielseitigen und nützlichen Methode, die ein breites Potential für die Synthese cyclopentanoider Naturstoffe hat.

In dem von uns vorgeschlagenen Mechanismus<sup>[11]</sup> favorisierten wir ein verbrücktes nichtklassisches pentavalentes Silicium-Kation<sup>[12]</sup> als entscheidendes Intermediat dieser neuen Cycloaddition. Eine stereospezifische Cyclisierung durch intramolekularen nucleophilen Angriff des Titanenolats auf das Kohlenstoffatom des Siliranium-Ions führt zum Produkt. Daher kann der Gesamtprozeß als Sila-Wagner-Meerwein-Umlagerung betrachtet werden. Der gleiche Mechanismus wurde zur Erklärung neuerer Beispiele<sup>[7]</sup> für diese Reaktion herangezogen. Wir nahmen an, daß eine Variation der Alkylsubstituenten am Siliciumatom des Allylsilans den nucleophilen Angriff auf das Siliciumatom des pentavalenten Silicium-Kations, der zur Bildung des Sakurai-Produktes führt, unterdrücken würde.

Die kommerziell nicht erhältlichen Allylsilane können durch Reaktion von Allylmagnesiumchlorid mit Trialkylchlorosilanen leicht dargestellt werden (Schema 1)<sup>[13]</sup>. Die Ergebnisse der Umsetzungen von Cyclohexenylmethylketon mit einer Reihe von Allylsilanen **1** sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Strukturzuordnungen für die Bicyclo[4.3.0]nonane **2** basieren auf Röntgenstrukturanalysen der Verbindung **2d**<sup>[8]</sup> und des 2,4-Dinitrophenylhydrazons von **2a**<sup>[11]</sup> sowie auf einer vollständigen Charakterisierung durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. In allen Beispielen, die zur Cyclopentan-Anellierung an einen sechsgliedrigen Ring untersucht wurden (**2a** bis **2i**), konnte unter optimierten Reaktionsbedingungen (siehe Arbeitsvorschrift) nur das Stereoisomer mit der Silylgruppe *anti* relativ zur Acetylgruppe iso-

\*] Prof. Dr. H.-J. Knölker, Dipl.-Chem. N. Foitzik, Dipl.-Chem. R. Graf  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Richard-Willstätter-Allee, D-76131 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/698 529

Dr. H. Goesmann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe

[\*\*] [3 + 2]-Cycloadditionen von Allylsilanen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Gerhard-Hess-Förderpreis) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 1. Mitteilung: [1].