

bemüht, mit chiralen Hydridonoren auf diese Weise homochirale  $\alpha$ -(Alkylthio)glycin-Derivate zugänglich zu machen.

#### Arbeitsvorschriften

**3a:** In einem ausgeheizten Schlenk-Gefäß werden unter Argonatmosphäre 2.32 g (14.4 mmol) Oxazolon 1 und 5.00 g (28.9 mmol) 2 in absolutem Dimethylformamid (DMF) vorgelegt. Über ein Septum tropft man langsam 5.06 mL (29 mmol) Hünig-Basis hinzu und röhrt 15 h bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung wird mit Wasser verdünnt und zweimal mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit 20proz. Citronensäurelösung und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand durch Flash-chromatographie (SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Essigester) gereinigt. Ausbeute 3.20 g (71%).

**4a:** Unter Argonatmosphäre werden 1.15 g (3.7 mmol) 3a, 0.56 mg (4 mmol) Ala-OMe  $\times$  HCl und 10 mg DMAP in 10 mL absolutem Dichlormethan gelöst. Unter Röhren werden langsam 0.6 mL (4.3 mmol) NEt<sub>3</sub> hinzugefügt. Nach 48 h wird mit Ether verdünnt und je zweimal mit 20proz. Citronensäurelösung, gesättigter NaHCO<sub>3</sub>- und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Essigester/Petrolether umkristallisiert. Ausbeute 1.05 g (69%).

Eingegangen am 3. Juli 1993 [Z 6187]

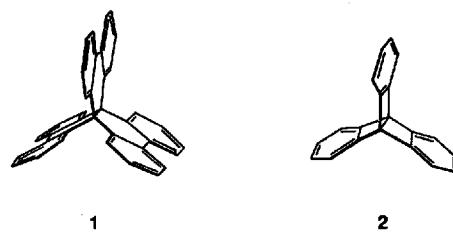
- [1] G. Apitz, W. Steglich, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3163.
- [2] G. Apitz, M. Jäger, S. Jaroch, M. Kratzel, L. Schäffler, W. Steglich, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8223.
- [3] G. E. VandenBerg, J. B. Harrison, H. E. Carter, B. J. Magerlein, *Org. Synth.* **1967**, 47, 101.
- [4] Y. Abe, T. Nakabayashi, J. Tsurugi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 1898.
- [5] Die Verbindungen wurden <sup>1</sup>H-NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert. **3a:** Öl; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 1.34 (d,  $J$  = 6.3 Hz, 12 H), 3.36 (sept,  $J$  = 6.3 Hz, 2 H), 7.49–7.64 (m, 3 H), 8.04–8.07 (m, 2 H); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2963, 2928, 1839, 1816, 1636, 1451 cm<sup>-1</sup>; FAB-MS:  $m/z$  (%) = 310 (24) [M $H^+$ ], 105 (100); **3b:** Öl; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 0.98 (d,  $J$  = 7 Hz, 3 H), 1.04 (d,  $J$  = 7 Hz, 3 H), 1.30 (d,  $J$  = 7 Hz, 3 H), 1.31 (d,  $J$  = 7 Hz, 3 H), 1.32 (d,  $J$  = 7 Hz, 3 H), 1.33 (d,  $J$  = 7 Hz, 3 H), 1.45 (s, 9 H), 2.17 (m, 1 H), 3.29 (sept,  $J$  = 7 Hz, 1 H), 3.36 (sept,  $J$  = 7 Hz, 1 H), 4.48 (dd,  $J$  = 9, 5 Hz, 1 H), 4.98 (d,  $J$  = 9 Hz, 1 H); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2960, 1825, 1680, 1650 cm<sup>-1</sup>; FAB-MS:  $m/z$  (%) = 405 (4) [M $H^+$ ].
- [6] G. Schulz, W. Steglich, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 787.

#### Palladium-katalysierte Arylierung tetrast subsitutierter Doppelbindungen: einfache Synthese anellierter Propellane\*\*

Von Gerald Dyker\*, Jutta Körning, Peter G. Jones und Peter Bubenitschek

Propellane haben wegen ihrer besonderen Topologie eine Vielzahl von Synthesen und Untersuchungen zu chemischen und physikalischen Eigenschaften angeregt<sup>[1]</sup>. Das benzo-anellierte [4.4.4]Propellan 1<sup>[2]</sup> ist insofern von speziellem Interesse, als hier eine Hexaarylethan-Struktur<sup>[3]</sup> durch dreifache Verklammerung stabilisiert ist. Mit abnehmender Größe der Propellanringe dürfte aber durch die erhöhte Ringspannung wiederum eine Labilisierung der zentralen Einfachbindung eintreten. Das hochgespannte Dehydrotriptyen 2 – ein [2.2.2]Propellan – stellt den Extremfall dar und entzog

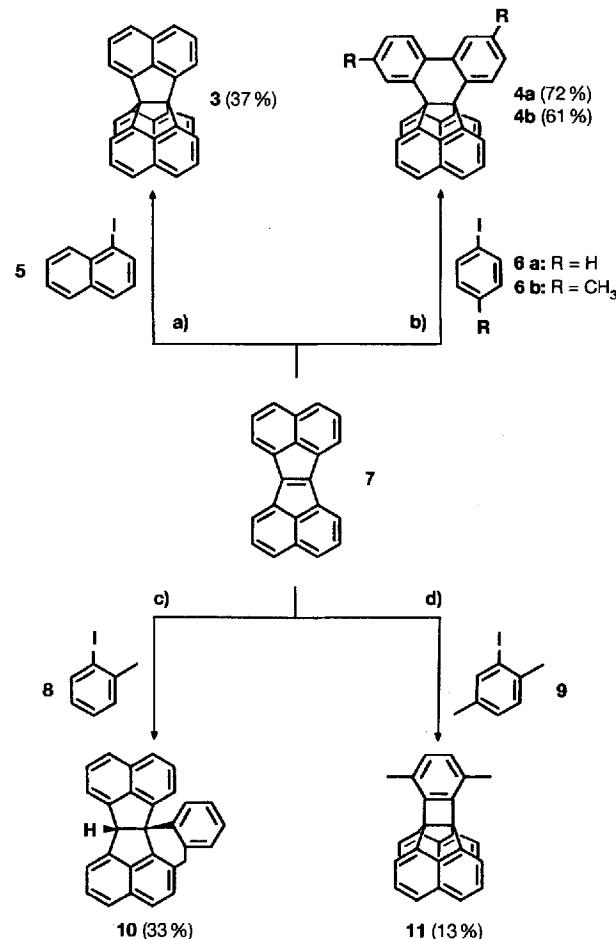
sich bisher allen Syntheseversuchen<sup>[4]</sup>. Wir berichten nun von einem rationellen Zugang zu Aryl-anellierten [3.3.n]-Propellanan mit  $n$  = 2, 3 und 4.



1

2

Der hexacyclische Kohlenwasserstoff 7 ist die Schlüsselverbindung zur Synthese der gewünschten Propellane und durch eine Palladium-katalysierte Anellierungsreaktion präparativ in einer Stufe aus Acenaphthylen und 1,8-Diodnaphthalin herstellbar<sup>[5]</sup>. In einem einzigen Syntheseschritt gelingt durch eine zweite Palladium-katalysierte Anellierung, diesmal mit Monoiodnaphthalin 5, der Aufbau des [3.3.3]Propellans 3 mit einer dreizähligen Symmetriechase (Schema 1)<sup>[6]</sup>. Der Einsatz von 1,8-Diodnaphthalin anstelle von 5 führt ausschließlich zu Ullmann-Produkten<sup>[5b]</sup>. Beispiele für die intermolekulare<sup>[7]</sup> Palladium-katalysierte Arylierung tetrasubstituierter Doppelbindungen sind unseres Wissens bisher unbekannt, da die Reaktivität der Olefine



Schema 1. Palladium-katalysierte Anellierungsreaktionen an 7; Reaktionsbedingungen: 5 Mol-% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 30 Äquiv. Aryliodid 5, 8 oder 9, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, nBu<sub>4</sub>NBr, Dimethylformamid, N<sub>2</sub>, 100 °C, Reaktionszeit: a) 21 d, b) 14 d für 4a, 7 d für 4b, c) 7 d, d) 7 d.

[\*] Dr. G. Dyker, Dipl.-Chem. J. Körning  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Hagenring 30, D-3810 Braunschweig  
Telefax: Int. + 531/391-5388

Prof. Dr. P. G. Jones, Dipl.-Chem. P. Bubenitschek  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität Braunschweig

[\*\*] Übergangsmetall-katalysierte Anellierungsreaktionen, 6. Mitteilung.  
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem  
Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 5. Mitteilung: *Angew. Chem.*  
**1994**, 106, Nr. 1, im Druck.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten [a] der Verbindungen **3**, **4a**, **4b**, **10** und **11** [6]. <sup>1</sup>H-NMR-Messungen: 400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS; <sup>13</sup>C-NMR-Messungen: 100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>.

**3:** Farblose Nadeln, bis 400 °C unverändert; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.53 (m, 1H), 7.60 (s, d", J" = 8.1 Hz, 1H), 8.03 (s, d", J" = 6.8 Hz, 1H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 79.92 (s), 119.14 (d), 124.20 (d), 128.50 (d), 132.46 (s), 137.20 (s), 146.65 (s); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 403 (32), 402 (86, M<sup>+</sup>), 401 (32), 400 (27), 277 (30), 276 (100), 252 (34), 57 (33); korrekte Elementaranalyse für C<sub>32</sub>H<sub>18</sub> (402.49).

**4a:** Farbloser Feststoff, Schmp. 338 °C; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.31 (m, 2H; H-3,6), 7.43 (m, 2H; H-2,7), 7.46 (m, 4H; H-10, 13, 18, 21), 7.56 (s, d", 4H; H-11,12,19,20), 7.65 (s, d", 4H; H-9,14,17,22), 7.94 (m<sub>d</sub>, 2H; H-4,5), 8.34 (m<sub>d</sub>, 2H; H-1,8); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 67.59 (s; C-8a,14b), 120.58 (d; C-9,14,17,22), 123.68 (d; C-11,12,19,20), 123.96 (d; C-4,5), 127.39 (d; C-3,9), 127.92 (d; C-10,13,18,21), 128.06 (d; C-2,7), 128.83 (d; C-1,8), 131.32 (s; C-4a,4b), 131.67 (s; C-8c,14a,15,16), 136.08 (s; C-8a,14c), 136.43 (s; C-8d,15a), 148.19 (s; C-11a,19a).

**4b:** Farbloser Feststoff, Schmp. 341–342 °C; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 2.36 (s, 3H; 6-CH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 3H; 2-CH<sub>3</sub>), 7.12 (dd,  $J$  = 8.2, 1.7 Hz, 1H; H-3), 7.22 (dd,  $J$  = 8.0, 1.7 Hz, 1H; H-7), 7.43–7.48 (m, 4H; H-10,13,18,21), 7.53–7.56 (m, 4H; H-11,12,19,20), 7.62–7.65 (m, 4H; H-9,14,17,22), 7.73 (br. s, 1H; H-5), 7.84 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H; H-4), 8.10 (br. s, 1H; H-1), 8.20 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H; H-8); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 21.35 (q; 6-CH<sub>3</sub>), 21.65 (q; 2-CH<sub>3</sub>), 67.48 (s; C-8b), 67.59 (s; C-14b), 120.44, 120.54 (d; C-9,14,17,22), 123.56, 123.60 (d; C-11,12,19,20), 123.88 (d; C-4), 124.26 (d; C-5), 127.87, 127.90 (d; C-10,13,18,21), 128.28 (d; C-3), 128.55 (d; C-7), 128.71 (d; C-8), 128.71 (s; C-4a), 129.28 (d; C-1), 131.21 (s; C-4b), 131.67 (s), 132.96 (s; C-8a), 136.05 (s; C-14c), 136.41 (s), 136.73 (s; C-6), 137.60 (s; C-2), 148.28 (s), 148.41 (s).

**10:** Farbloser Feststoff, Schmp. 260–261 °C; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 4.16 (d,  $J$  = 19.1 Hz, 1H), 4.90 (d,  $J$  = 19.1 Hz, 1H), 5.97 (s, 1H), 7.12 (s, d", 1H), 7.17–7.21 (m, 2H), 7.27 (m, 1H), 7.39 (m, 1H), 7.48–7.68 (m, 9H), 7.89 (s, d", 1H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 36.05 (t), 63.03 (d), 66.22 (s), 119.26 (d), 119.49 (d), 119.95 (d), 123.29 (d), 123.69 (d), 123.73 (d), 123.78 (d), 125.83 (d), 126.39 (d), 126.99 (d), 127.57 (d), 127.74 (d), 128.30 (d), 128.42 (d), 128.99 (s), 129.62 (d), 130.57 (s), 132.14 (s), 136.01 (s), 136.27 (s), 143.67 (s), 144.40 (s), 144.76 (s), 145.01 (s), 151.50 (s), ein „Singulett“ ist überlagert.

**11:** Farbloser Feststoff, Schmp. 320 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 2.47 (s, 6H), 6.81 (s, 2H), 7.54 (m, 4H), 7.66 (s, d", 4H), 7.91 (s, d", 4H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 16.62 (q), 75.48 (s), 120.23 (d), 124.50 (d), 128.07 (d), 129.56 (d), 130.68 (s), 133.13 (s), 140.09 (s), 142.27 (s), 145.31 (s).

gegenüber Vinyl- und Arylpalladiumkomplexen mit steigendem Substitutionsgrad in der Regel abnimmt<sup>[8]</sup>.

Um die Anwendungsbreite solcher Anellierungsreaktionen an **7** zu untersuchen, wurden weitere Aryliodide als Kupplungskomponenten getestet. Iodbenzol **6a** und 4-Iodtoluol **6b** führen in guten Ausbeuten zu den [4.3.3]-Propellanen **4a** bzw. **4b** als 1:2-Produkte. Die Methylsubstituenten von **4b** lassen den regiochemischen Verlauf des Anellierungsprozesses erkennen, der dem ähnlichen Reaktionen am Norbornen entsprechen dürfte<sup>[9]</sup>. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[10]</sup> von **4a** belegt die Verdrillung an der Biphenyleinheit und die deutliche Dehnung der zentralen Einfachbindung C8b-C14b mit einer Bindungslänge von 161.2(4) pm (Abb. 1).

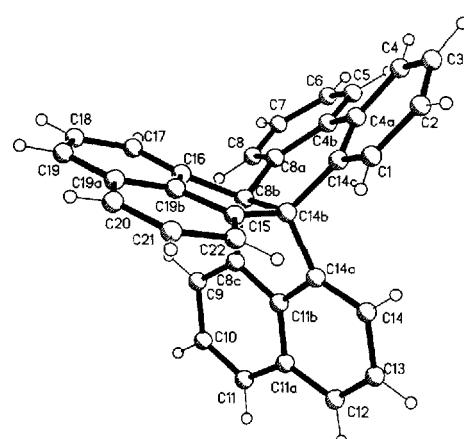


Abb. 1. Die Molekülstruktur von **4a** im Kristall (willkürliche Radien) [10].

Einen überraschenden Verlauf nimmt die Umsetzung von **7** mit 2-Iodtoluol **8**. Als Hauptprodukt wird der oktacyclische Kohlenwasserstoff **10** isoliert, der offenbar in Folge einer C-H-Aktivierung in Benzylstellung gebildet wurde. Bei der Reaktion mit 2,5-Dimethyliodbenzol **9** erhält man als einziges isolierbares Produkt das [3.3.2]Propellan **11**. [4.3.3]Propellane als 1:2-Produkte mit Methylsubstituenten in sterisch anspruchsvollen Positionen konnten in diesem Fall nicht nachgewiesen werden; möglicherweise behindert eine Methylgruppe aus sterischen Gründen bereits die Bildung oktaedrischer Pd<sup>IV</sup>-Zwischenstufen, die für solche Diamino-Kupplungsprozesse postuliert werden<sup>[11]</sup>.

Als tetrasubstituierte Olefinkomponente erweisen sich Dibenzo[g,p]chrysen<sup>[12]</sup> und 9,9'-Bifluorenylidien<sup>[13]</sup> als zu reaktionsträge. Buckminsterfulleren C<sub>60</sub> reagiert dagegen unter den Reaktionsbedingungen tatsächlich mit Iodbenzol **6a** (5 Äquiv.); nach dem Massenspektrum<sup>[14]</sup> entstehen dabei Polyphenylfullerene<sup>[15]</sup>.

Die geschilderten Ergebnisse belegen, daß Palladium-katalysierte Arylierungen auch an tetrasubstituierten Olefinen möglich sind, sofern eine Spannungsaktivierung gegeben ist. In Anellierungsprozessen können dabei interessante Propellane rationell synthetisiert werden. Die chemische Reaktivität und insbesondere die photochemischen Eigenschaften der beschriebenen Propellane sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

## Experimentelles

**4a:** Ein Gemisch von 110.5 mg (0.4 mmol) **7**, 2.45 g (12.0 mmol) **6a**, 4.5 mg (0.02 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 440 mg (3.2 mmol) K<sub>3</sub>CO<sub>3</sub> und 258 mg (0.8 mmol) nBu<sub>4</sub>NBr in 4 mL Dimethylformamid wird unter Stickstoff in einem verschließbaren Reaktionsgefäß 14 d bei 100 °C gerührt. Nach Zugabe von 100 mL Wasser extrahiert man zweimal mit 75 mL Dichlormethan, filtriert die organischen Phasen adsorptiv über Kieselgel und destilliert das Lösungsmittel ab. Durch Kugelrohr-Destillation bei 220 °C/0.1 Torr werden leichter flüchtige Nebenprodukte entfernt. Flash-Chromatographic des Rückstands (Kieselgel, Petrolether) ergibt 124 mg (72%) **4a**.

Eingegangen am 6. Juli 1993 [Z 6191]

- [1] Y. Tobe in *Carbocyclic Cage Compounds: Chemistry and Applications* (Hrsg.: E. Osawa, O. Yonemitsu), VCH, Weinheim, 1992, S. 125–153.
- [2] G. Wittig, W. Schoch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1971, 749, 38–48; die ungesättigten Propellane werden dort als Propellamancene bezeichnet.
- [3] a) M. Stein, W. Winter, A. Rieker, *Angew. Chem.* 1978, 90, 737–738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978, 17, 692–693; b) W. D. Hounshell, D. A. Dougherty, J. P. Hummel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 1916–1924.
- [4] a) H. Bohm, J. Kalo, C. Yarnitzky, D. Ginsburg, *Tetrahedron* 1974, 30, 217–219; b) G. Märkl, A. Mayr, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1817–1820; c) P. Gölitz, Dissertation, Göttingen, 1978.
- [5] a) G. Dyker, *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 7241–7242; b) *J. Org. Chem.* 1993, 58, 234–238.
- [6] Die neuen Verbindungen **3**, **4a**, **4b**, **10** und **11** wurden mit spektroskopischen Methoden (IR, UV, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, MS) und durch Elementaranalysen (Massenfeinbestimmung für **10**) vollständig charakterisiert; die NMR-Signale von **4a** und **4b** konnten anhand von 2D-NMR-Spektren (HH, COSY, CH-COSY, COLOC) und von NOE-Experimenten zugeordnet werden (ausgewählte Daten in Tabelle 1).
- [7] Für die intramolekulare Palladium-katalysierte Arylierung von tetrasubstituierten Doppelbindungen gibt es wenige Beispiele: a) R. Grigg, V. Sridharan, P. Stevenson, T. Worakun, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1697–1699; b) M. M. Abelman, T. Oh, L. E. Overman, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 4130–4133.
- [8] R. F. Heck, *Org. React.* 1982, 27, 345–390.
- [9] M. Catellani, G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.* 1985, 286, C13–C16.
- [10] Kristallstrukturdaten: **4a** bei –130 °C: Orthorhombisch, *Pbca*,  $a = 1633.6(5)$ ,  $b = 1517.7(5)$ ,  $c = 1701.1(5)$  pm,  $V = 4.218(2)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\theta_{\max} = 25^\circ$ ,  $wR(F^2) = 0.197$  für 3719 Reflexe,  $R(F) = 0.071$ . Farbloser Block, 0.5 × 0.5 × 0.3 mm in Inertöl (Typ RS3000, Geschenk der Fa. Riedel de Häen) montiert, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Stoe-Stadi-4-Diffraktometer (Programm SHELXL-92). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop auf  $F^2$  verfeinert; H-Atome wurden mit einem Riding-Modus verfeinert.
- [11] R. F. Heck, *Org. React.* 1982, 27, 345–390.
- [12] M. Catellani, G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.* 1985, 286, C13–C16.
- [13] Kristallstrukturdaten: **4a** bei –130 °C: Orthorhombisch, *Pbca*,  $a = 1633.6(5)$ ,  $b = 1517.7(5)$ ,  $c = 1701.1(5)$  pm,  $V = 4.218(2)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\theta_{\max} = 25^\circ$ ,  $wR(F^2) = 0.197$  für 3719 Reflexe,  $R(F) = 0.071$ . Farbloser Block, 0.5 × 0.5 × 0.3 mm in Inertöl (Typ RS3000, Geschenk der Fa. Riedel de Häen) montiert, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Stoe-Stadi-4-Diffraktometer (Programm SHELXL-92). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop auf  $F^2$  verfeinert; H-Atome wurden mit einem Riding-Modus verfeinert.

dell berücksichtigt. Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400 260, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] A. J. Canty, *Platinum Metals Rev.* **1993**, *37*, 2–7.
- [12] S. K. Talapatra, S. Chakrabarti, A. K. Mallik, B. Talapatra, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 6047–6052.
- [13] R. C. Fuson, H. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 895–897.
- [14] Signale im Massenspektrum des Produkts aus der Pd-katalysierten Umsetzung von  $C_{60}$  mit Iodbenzol; relevante Signale mit mehr als 720 Masseneinheiten auf das Signal  $m/z = 720$  (100%) normiert; MS (70 eV):  $m/z$  (%): 797 (6), 798 (6), 874 (2.8), 875 (2.4), 952 (2.6), 1030 (1.3), 1106 (1.8), 1108 (1.6), 1184 (0.3), 1261 (0.10), 1262 (0.13), 1339 (0.05), 1340 (0.05). Die Massendifferenzen von  $78 (C_6H_6)$  und 154 (zweimal  $C_6H_4$ ) Einheiten belegen Phenyllierungen und nicht Anellierungen, für die Massendifferenzen von 152 Einheiten zu erwarten wären. Ein auf der Fullerenoberfläche über  $\pi$ -Allylkomplex bewegliches Palladiumatom ist eine Erklärungsmöglichkeit für diesen Befund.
- [15] G. A. Olah, I. Bucsi, C. Lambert, R. Anisfeld, N. J. Trivedi, D. K. Sensharma, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9387–9388.

## Bis(cyclopentadienyl)thallat(I), ein mit Stannocen isoelektronisches Anion<sup>\*\*</sup>

Von David R. Armstrong, Regine Herbst-Irmer, Annja Kuhn, David Moncrieff, Michael A. Paver, Christopher A. Russell, Dietmar Stalke\*, Alexander Steiner und Dominic S. Wright\*

Kürzlich konnten wir zeigen, daß durch nucleophile Addition von  $[Cp_2Mg]$  und  $[CpNa]$  an  $[Cp_2E]$  ( $Cp = C_5H_5$ ;  $E = Sn, Pb$ ) eine Reihe sowohl getrennter Ionenpaare als auch Kontaktionenpaare von Tris(cyclopentadienyl)stannaten und -plumbaten zugänglich sind<sup>[1–3]</sup>. Die schweren p-Block-Elemente verhalten sich in allen diesen Derivaten als Elektronenpaaracceptoren, anstatt über ihr freies Elektronenpaar als Donor zu fungieren. In den Bleikomplexen<sup>[3]</sup>  $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Pb}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Na} \cdot \text{PMDETA}]$  und  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Pb}^- \cdot \text{Mg}(\text{thf})_6^{2+}]$  [PMDETA =  $\{(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\}_2\text{NCH}_3$ ] können die  $[\text{Cp}_3\text{Pb}]^-$ -Ionen als herausgelöste Fragmente der polymeren Zick-Zack-Struktur von orthorhombischem  $[\text{Cp}_2\text{Pb}]_\infty$  beschrieben werden.<sup>[4]</sup> Unter diesem Aspekt richteten wir unser Augenmerk auf Cyclopentadienylverbindungen von Elementen der Gruppe 13. Die Festkörperstrukturen von  $[\text{CpIn}]$  und  $[\text{CpTl}]$  sind bekannt<sup>[5]</sup>: In den polymeren

[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Stalke, Dr. R. Herbst-Irmer, A. Kuhn, A. Steiner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/39-3373

Dr. D. S. Wright, M. A. Paver, C. A. Russell  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 223/3363-62

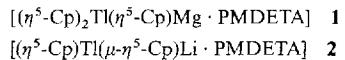
Dr. D. Moncrieff  
Supercomputer Computations Research Institute B-186  
Florida State University  
Tallahassee, FL 32306-4052 (USA)

Dr. D. Armstrong  
Department of Pure and Applied Chemistry  
Thomas Graham Building  
295 Cathedral Street, GB-Glasgow G1 1XL (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (M.A.P., C.A.R., D.S.W.), der Royal Society (D.S.W.), der Nuffield Foundation (D.S.W.), der Associated Octel Co. (M.A.P., D.S.W.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (A.S., D.S., Stipendium für Lehramtskandidaten (A.K.)), sowie dem U.S. Department of Energy (Nr. DE-FC05-85ER 2500000) (D.M.) gefördert. Wir danken SciAm für die Benutzung ihres Grafikpaketes und ihrer Software und der Firma Riedel-de Haen, Seelze, für die Überlassung der perfluorierten Polyether zur Einbettung der Kristalle für die Strukturbestimmung.

Zick-Zack-Ketten  $[(\mu\text{-}\eta^3\text{-Cp})\text{E}]_\infty$ , fungieren die Metallzentren als Aczeptoren zu den verbrückenden Cyclopentadienylliganden. Wir fragten uns, ob Komplexe, die  $[\text{Cp}_2\text{E}]^-$ -Einheiten enthalten, über eine Addition von  $\text{Cp}^-$  an Metallocene der Gruppe 13 zugänglich sind.

Wir berichten hier über Synthesen und Strukturen des getrennten Ionenpaares **1**<sup>[6]</sup> und des Kontaktionenpaares **2**<sup>[6]</sup>. Beide Komplexe enthalten das gewinkelte  $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Tl}]^-$ -Ion, das isoelektronisch und isostruktuell mit dem 14-Elektronen-Komplex Stannocen ist.



Beim Rühren einer Mischung von  $[\text{CpTl}]$  mit  $[\text{Cp}_2\text{Mg}]$  im molaren Verhältnis 1:1 in THF löst sich  $[\text{CpTl}]$  vollständig auf. Nach Zugabe von PMDETA (1 Moläquivalent) fällt **1** als farbloser Niederschlag aus, der aus THF umkristallisiert werden kann. Die analoge Reaktion von  $[\text{CpTl}]$  mit  $[\text{CpLi}]$  im molaren Verhältnis 1:2 und anschließender Zugabe von PMDETA (1 Moläquivalent) ergibt **2** (siehe auch Experimentelles).

Die Röntgenstrukturanalyse von **1** zeigt eine Struktur mit getrennten Ionen (Abb. 1). Die asymmetrische Einheit besteht

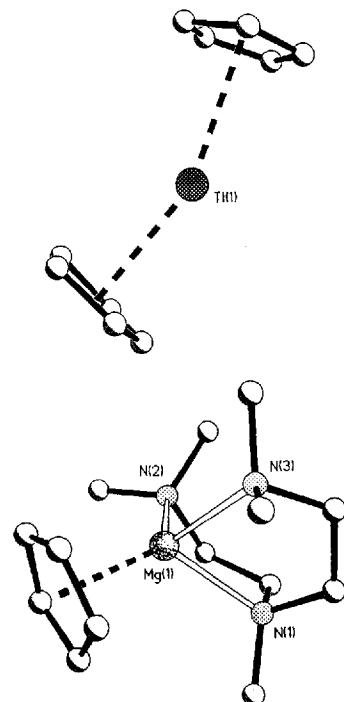


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen. Ausgewählte Abstände (Å): Anion 1: Tl(1)-C(1) 2.86(3), Tl(1)-C(2) 2.91(3), Tl(1)-C(3) 2.99(3), Tl(1)-C(4) 3.07(4), Tl(1)-C(5) 2.85(3), Tl(1)-C(6) 3.05(3), Tl(1)-C(7) 3.04(3), Tl(1)-C(8) 2.94(3), Tl(1)-C(9) 2.93(3), Tl(1)-C(10) 2.88(3); Anion 2: Tl(2)-C(11) 3.02(3), Tl(2)-C(12) 2.94(3), Tl(2)-C(13) 2.93(3), Tl(2)-C(14) 2.98(3), Tl(2)-C(15) 3.09(3), Tl(2)-C(16) 2.93(3), Tl(2)-C(17) 2.87(3), Tl(2)-C(18) 2.92(3), Tl(2)-C(19) 3.03(3), Tl(2)-C(20) 3.03(3). Durchschnittswerte über alle Moleküle in der asymmetrischen Einheit: Tl-Cp 2.72, Mg-N 2.20, Mg-Cp 2.08, Cp-Tl-Cp 156.7°.

aus je zwei kristallographisch unabhängigen  $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Tl}]^-$ - und  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mg} \cdot \text{PMDETA}]^+$ -Ionen. Die Struktur von **2** im festen Zustand besteht aus zwei unabhängigen Kontaktionenpaaren (Abb. 2). Dabei koordiniert einer der an Thallium gebundenen Cp-Liganden als  $\mu$ -Cp-Brücke zusätzlich an das durch eine Lewis-Base abgesättigte  $\text{Li}^+$ -Ion ( $\text{Li-Cp}_2$  2.25 Å, Z = Zentrum). Alle unabhängigen  $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Tl}]^-$ -Einheiten in **1** und **2** weisen einen durchschnittlichen zentra-