

- [10] B. Nuber, F. Oberdorfer, M. L. Ziegler, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 2062–2064.
- [11] J. Breimair, C. Robl, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 395–404.
- [12] F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741–1748.
- [13] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5100–5105.
- [14] F. J. Feher, K. Rahimian, T. A. Budzichowski, J. W. Ziller, *Organometallics* **1995**, *14*, 3920–3926.
- [15] W. A. Herrmann, R. Anwander, V. Dufaud, W. Scherer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1338–1340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1285–1286.
- [16] W. Kläui, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 661–670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 627–637.
- [17] R. Colton, A. D'Agostino, J. C. Traeger, W. Kläui, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *233*, 51–57.
- [18] W. Scherer, G. Artus, E. Herdtweck, „STRUX-V“, Ein Programmsystem zur Handhabung von Röntgenstrukturdaten, Technische Universität München, **1995**.
- [19] W. Schütt, E. Herdtweck, F. Hahn, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, C33–C36, zit. Lit.
- [20] IPDS-Betriebssystem; Programm DECAV Version 2.5. STOE & CIE GmbH, Darmstadt, **1995**.

## Übergangsmetallstabilisierte Al<sup>I</sup>- und Ga<sup>I</sup>-Komplexe; Struktur von $[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{Ga}(\text{CH}_3)(\text{tmida})]^{**}$

Markus M. Schulte, Eberhardt Herdtweck,  
Gabriele Raudaschl-Sieber und Roland A. Fischer\*

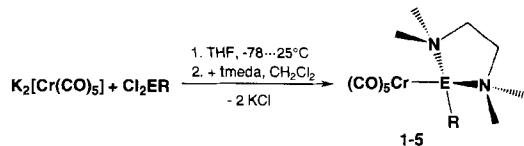
Die Chemie niedervalenter Al- und Ga-Verbindungen, vorangetrieben von Schnöckel et al.<sup>[1]</sup> und Uhl et al.<sup>[2]</sup>, befindet sich derzeit im Aufschwung. Durch Hochvakuum-Cokondensationstechniken konnten z.B. jüngst die Verbindungen E<sup>I</sup>X (E = Al, Ga; X = Cl, Br) als metastabile Lösungen erhalten und präparativ genutzt werden<sup>[1]</sup>. Ein typisches Strukturmotiv von E<sup>I</sup>R-Systemen im Festkörper (R = Halogen, Alkyl,  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>) sind E-E-Bindungen<sup>[1, 2]</sup>. Wir berichten hier über die ersten übergangsmetallstabilisierten Al<sup>I</sup>- und Ga<sup>I</sup>-Komplexe, die keine E-E-Bindungen mehr enthalten, und über deren Anwendung als flüchtige Vorläuferverbindungen zur Abscheidung von Legierungsfilmen nach dem MOCVD-Verfahren (MOCVD = Metal Organic Chemical Vapor Deposition).

Äquimolare Mengen von Cl<sub>2</sub>ER (E = Al, Ga; R = Cl, Alkyl) reagieren mit K<sub>2</sub>[Cr(CO)<sub>5</sub>] in THF nach Schema 1 zu den Anionen  $[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{E}(\text{Cl})(\text{R})]^-$ , die nach Salzmetathese solvatfrei als Ph<sub>4</sub>P- oder PPN-Salze (PPN = Ph<sub>3</sub>P= N= PPh<sub>3</sub>) isoliert werden. Ersetzt man nachfolgend THF durch CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, eliminieren die Kaliumsalze das zweite Salzäquivalent. Auf diese Weise wurde z.B.  $[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{Ga}(\text{Cl})](\text{THF})_2$  erhalten, während bei den Ph<sub>4</sub>P- oder PPN-Salzen eine Cl<sup>-</sup>-Abstraktion nur mit Tl[PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> gelingt. Gibt man zur CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung eine zweizähnige Lewis-Base, bilden sich die Komplexe 1–5 (Schema 1), die aus

[\*] Dr. R. A. Fischer<sup>[1, 2]</sup>, Dipl.-Chem. M. M. Schulte, Dr. E. Herdtweck, Dr. G. Raudaschl-Sieber  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
Telefax: Int. + 89/3209-3473

[+] Neue Adresse:  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270  
D-69120 Heidelberg

[\*\*] Organometallkomplexe von d-Block-Elementen, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken der Institutsleitung für die großzügige Bereitstellung von Sachmitteln. – 12. Mitteilung: [3]. tmida = N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin.



Schema 1. 1–3: E = Ga; 4, 5: E = Al; 1: R = Me; 2, 4: R = Et; 3, 5: R = Cl.

konzentrierten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen als farblose bis gelbe Quader oder Prismen kristallisieren (Ausbeuten > 90%). Insbesondere die Ga-Verbindungen sind über längere Zeit unempfindlich gegenüber Laboratmosphäre und Wasser, während sich Ga<sup>III</sup>-Komplexe [L<sub>n</sub>M–GaR<sub>2</sub>(Do)] (Do = Donorligand) sofort zersetzen<sup>[3]</sup>. So konnten auch Raman-Spektren an Einkristallen ohne besondere Vorkehrungen aufgenommen werden<sup>[4]</sup>.

Lediglich für In sind zu 1–5 strukturanaologe Komplexe,  $[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{InBr}(\text{THF})]^{[5]}$  und  $[(\text{HB}(3,5-\text{Me}_2\text{pz})_3)\text{In}-\text{M}(\text{CO})_n]$  (M = Fe, n = 4; M = W, n = 5; 3,5-Me<sub>2</sub>pz = 3,5-Dimethylpyrazolyl<sup>[6]</sup>), gesichert. Ersterer ist im Festkörper polymer (intermolekulare In···Br···In-Kontakte). Die Röntgenstrukturanalyse von 1<sup>[7]</sup> (Abb. 1) belegt exemplarisch die für die Flüch-

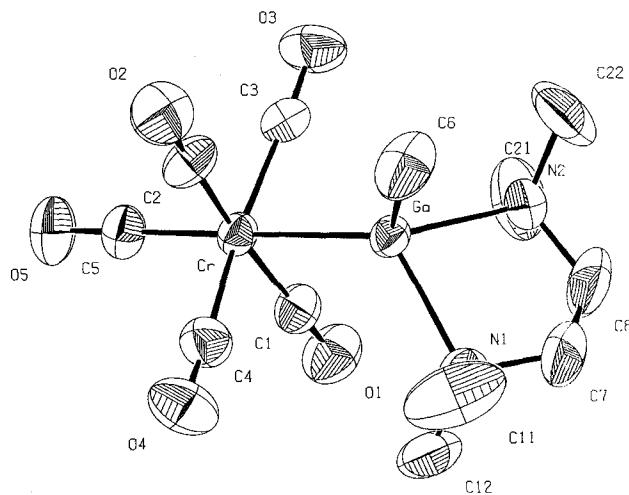


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall (ORTEP-Darstellung). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga-Cr 247.85(11), Ga-N1 217.3(5), Ga-N2 217.4(5), Ga-C6 198.4(6), Cr-C1 186.9(6), Cr-C2 183.9(6), Cr-C3 186.8(6), Cr-C4 186.0(6), Cr-C5 184.6(7), Cr-Ga-N1 120.60(13), Cr-Ga-N2 119.85(16), Cr-Ga-C6 122.5(2), N1-Ga-N2 82.32(19), N1-Ga-C6 101.6(2), N2-Ga-C6 101.6(3), Ga-Cr-C1 89.3(2), Ga-Cr-C2 85.3(2), Ga-Cr-C3 84.7(2), Ga-Cr-C4 85.4(2), Ga-Cr-C5 179.4(2).

tigkeit verantwortliche monomere Struktur der hier beschriebenen Komplexe. Die Cr-Ga-Bindung in 1 von 247.8(2) pm ist präzedenzlos in Molekülkristallen<sup>[8]</sup>. Die Struktur analogie von 1–5 zu den In<sup>I</sup>-Komplexen stützt die Beschreibung als Al<sup>I</sup>- und Ga<sup>I</sup>-Systeme. Weitere Hinweise darauf sind den Schwingungsspektren zu entnehmen. Die IR-Absorptionen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich liegen zwischen 1880 und 2030 cm<sup>-1</sup> und sind gegenüber denen der anionischen Intermediate (1830 und 1990 cm<sup>-1</sup>) deutlich zu höheren Energien verschoben. Eine  $\nu(\text{CO})$ -Kraftkonstantenanalyse nach der „CK“-Methode<sup>[4]</sup> bestätigt die Analogie von 1–5 mit neutralen L(CO)<sub>5</sub>M<sup>0</sup>-Komplexen (L = Phosphin, Arsin). Die Fragmente [E(R)(tmida)<sup>0</sup>] sind isolabil zu PR<sub>3</sub> und AsR<sub>3</sub> (R = Alkyl, Cl) und als potente  $\sigma$ -Donoren aufzufassen, wobei gewisse  $\pi$ -Acceptor-Eigenschaften aber offenbar noch vorhanden sind (ähnlich beispielsweise PCl<sub>3</sub>). In diesem Sinne erinnern die Bindungsverhältnisse der M-E-Syste-

me auch an die donorstabilisierter Silylen-Komplexe<sup>[9]</sup>. Ein Beschreibung von **1–5** als komplexe M-E<sup>III</sup>-Kontaktionenpaare mit der Annahme stark negativ polarisierter 18e<sup>-</sup>-(CO)<sub>5</sub>M<sup>2+</sup>-Fragmente und zweifach positiv geladener Einheiten ER (Do)<sub>2</sub><sup>+</sup> erscheint auch unter der Berücksichtigung der Gruppenelektronen-negativitäten von (CO)<sub>n</sub>M-Fragmenten, die um etwa 4 liegen<sup>[10]</sup>, nicht überzeugend. Der Austausch des basischen Liganden tmida durch N-Basen mit konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen (Bipyridin, Diazabutadien) führt zu intensiven Metall-Ligand-Charge-Transfer-Banden in den UV-VIS-Spektren<sup>[11]</sup>. Bemerkenswert ist auch die im Gegensatz zu den E<sup>III</sup>-Komplexen hier vorliegende Bevorzugung der Metall-Metall-Bindung gegenüber Isocarbonylstrukturen M–C=O–E (E = Al, Ga)<sup>[12]</sup> und die Stabilität von **1–5** gegenüber heterolytischer Bindungsdissoziation in koordinierenden Solventien (THF, CH<sub>3</sub>CN)<sup>[3]</sup>. Die <sup>27</sup>Al-NMR-Signale ( $\delta = +156$  für **5**) sind verglichen mit denen der Al<sup>III</sup>-Komplexe [L<sub>n</sub>M–AlR<sub>2</sub>(Do)] ( $\delta = +200 \pm 10$ ) hochfeldverschoben<sup>[12]</sup>. Qualitativ deckt sich dieser Trend mit den Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen an *solvatisiertem* Al<sup>III</sup>Cl<sup>[13]</sup>. Auch die Massenspektren der bei 110–130 °C und 10<sup>-3</sup>–10<sup>-4</sup> Torr unzersetzt flüchtigen Komplexe **1–3** zeigen verglichen mit E<sup>III</sup>-Komplexen unerwartete Effekte. Nach Abspaltung von tmida beobachtet man eine Serie von Komplexfragmenten [(CO)<sub>m</sub>MGaR] ( $m \leq n$ ) mit intakter M-Ga-Bindung. Für alle Ga<sup>III</sup>-Komplexe [L<sub>n</sub>M–GaR<sub>2</sub>(Do)] ist dagegen die Spaltung der M-Ga-Bindung bevorzugt. Mit Halogenen X<sub>2</sub> reagieren die Komplexe glatt unter oxidativer M-E-Bindungsspaltung zu [(CO)<sub>5</sub>M(X)]<sup>-</sup> und [(X)(R)E (tmida)]<sup>+</sup>. Da [(CO)<sub>5</sub>M(X)]<sup>-</sup> als Lewis-Säure-Base-Addukt von X<sup>-</sup> an das 16e<sup>-</sup>-Fragment (CO)<sub>5</sub>M<sup>0</sup> aufzufassen ist, erscheint die Annahme einer Oxidation E<sup>1</sup> → E<sup>III</sup> sinnvoll. Eine selektive Funktionalisierung der E–Cl-Einheit gelingt. So lassen sich **3** und **5** problemlos mit LiH und LiBH<sub>4</sub> in die entsprechenden Hydride bzw. Borane überführen.

Mit dem Cr-Ga-Komplex **2** wurden MOCVD-Experimente in einem isothermen horizontalen Heißwandroreaktor (10<sup>-3</sup> Torr, 250 °C) durchgeführt<sup>[14]</sup>. Die Ex-situ-Analyse mit Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), Rasterelektronenmikroskopie, gekoppelt mit Energiedispersiver Röntgenbeugung (REM-EDX) und Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) (Abb. 2) der erhaltenen metallisch glänzenden, ca. 1.5 µm dicken Schichten (Quarz-, Si-Substrate) ergab ein Metallverhältnis von exakt 1:1<sup>[15]</sup>. Somit ermöglicht **2** eine perfekte Stöchiometriekontrolle schon bei niedrigen Substrattemperaturen. Dieses Resultat entspricht der an den Ga<sup>III</sup>-Systemen [L<sub>n</sub>M–GaR<sub>2</sub>(Do)] gewonnenen Erfahrungen, daß Precursor mit GaR<sub>2</sub>-Einheiten bei milden Bedingungen unter Bildung und Austrag von (pyrolysestabilen) GaR<sub>3</sub> zu Ga-defizienten Schichten reagieren<sup>[16]</sup>. In diesem Sinne sind also monoalkylierte Precursor mit Ga<sup>IV</sup>R-Fragmenten den bisher untersuchten dialkylierten Ga<sup>III</sup>R<sub>2</sub>-Einheiten in bemerkenswerter Weise überlegen. Die Analyse der flüchtigen Abgase (In-situ-Massenspektrometrie sowie GC/MS und NMR nach Auskondensation) zeigte, daß der Basenligand unfragmentiert abgespalten wird. Als einziger Kohlenwasserstoff wurde Ethen gefunden, was für einen  $\beta$ -H-Eliminierung spricht.

Zusammenfassend darf vermutet werden, daß die an den Modelleverbindingen **1–5** erbrachten Ergebnisse sich fruchtbringend auf die Entwicklung verbesserter MOCVD-Einkomponentenprecursor für spezielle, in der III/V-Halbleitertechnik relevante Metallphasen<sup>[17]</sup> auswirken könnten.

**Experimentelles**

1: Eine Suspension von K<sub>2</sub>[Cr(CO)<sub>3</sub>] (2 mmol) in 30 mL THF wird mit 2 mmol Cl<sub>2</sub>GaCH<sub>3</sub> bei -78 °C als THF-Lösung versetzt. Nach 2 h Rühren bei 25 °C und Addition von tmida wird nach 1 h THF gegen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgetauscht. Nach Filtration und Einengen auf 20 mL wird bei -30 °C kristallisiert (gelbe Quader, 770 mg, 98% Ausb.). Analog werden **2–5** erhalten. Ausgewählte physikalische Daten: **1**: Gelbe Quader (Schmp. 119 °C, Subl. 110 °C, 10<sup>-3</sup> Torr). <sup>1</sup>H-NMR (399.78 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta = -0.01$  (s, 3 H, GaCH<sub>3</sub>), 2.52 (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 2.79 (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 2.87 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>, AA'BB'); <sup>13</sup>C-NMR (100.53 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta = 6.3$  (q, <sup>1</sup>J(C, H) = 120 Hz, CH<sub>3</sub>), 47.7 (q, <sup>1</sup>J(C, H) = 138 Hz, NCH<sub>3</sub>), 48.9 (q, <sup>1</sup>J(C, H) = 139 Hz, NCH<sub>3</sub>), 57.8 (t, <sup>1</sup>J(C, H) = 139 Hz, CH<sub>2</sub>N), 227.9 (CO), 231.6 (CO). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [cm<sup>-1</sup>]):  $\nu$ (CO) = 2013 (vs), 1920 (s), 1884 (vs). CI-MS (Isobutene):  $m/z$  (%) 392 (3) [M<sup>+</sup>] (korrektes Isotopenmuster), 377 (2) [M–CH<sub>3</sub><sup>+</sup>], 276 (11) [M–tmida<sup>+</sup>], 248 (4) [M–tmida–CO<sup>+</sup>], 117 (100) [tmida + H<sup>+</sup>]. Korrekte C, H, N, Cr, Ga-Analyse.

**5**: Gelbe Prismen. <sup>1</sup>H-NMR (399.78 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta = 2.86$  (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 2.91 (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 3.09 (s, 4 H, NCH<sub>2</sub>, AA'BB'); <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (100.53 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta = 48.3$  (NCH<sub>3</sub>), 49.6 (NCH<sub>3</sub>), 57.5 (CH<sub>2</sub>N), 228 (CO); <sup>27</sup>Al-{<sup>1</sup>H}-NMR (104.17 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> extern):  $\delta = 156$  ( $F_{1/2} = 4680$  Hz). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (CO) = 2015 (s), 1926 (vs), 1876 (vs). Korrekte C, H, N, Al, Cr-Analyse.

Eingegangen am 15. August, veränderte Fassung am 16. Oktober 1995 [Z 8310]

**Stichworte:** Aluminiumverbindungen · Galliumverbindungen · Gasphasenabscheidung · CVD-Vorstufen

- [1] a) C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594–595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564–565; b) D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider, *ibid.* **1992**, *104*, 1376–1378 bzw. **1992**, *31*, 1362–1364; c) M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *ibid.* **1994**, *106*, 1860–1861; bzw. **1994**, *33*, 1754–1755; d) D. Loos, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 37–40; e) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141–161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129–149.
- [2] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378–1380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364–1366.
- [3] R. A. Fischer, A. Miehr, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 831–843.
- [4] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432–4439. Die Zuordnung der  $\nu$ (CO)-Banden ist durch IR/Raman-Spektroskopie gesichert ("CK"-Kraftkonstantenanalyse). Des Weiteren konnten unter anderem die  $\nu$ (CrGa)-Schwingung [cm<sup>-1</sup>] von M-Ga-Schwingungen erhalten werden, z.B. **1**:  $\nu$ (CrGa) = 166;  $\nu$ (MoGa) = 159 in [(CO)<sub>5</sub>MoGa(Cl)(tmida)] und  $\nu$ (WGa) = 156 in [(CO)<sub>5</sub>WGa(Cl)(tmida)].
- [5] H. Behrens, M. Moll, E. Sixtus, G. Thiele, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 1109–1113.
- [6] D. L. Reger, S. S. Mason, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, F. P. Arnold, *Organometallics* **1994**, *13*, 5049–5053.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **1**: C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>CrGaN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  $M = 393.01$ ; zitronengelbe Quader ( $0.15 \times 0.08 \times 0.33$  mm<sup>3</sup>); monoklin,  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 900.6(1)$ ,  $b = 1611.9(2)$ ,  $c = 1189.7(2)$  pm,  $b = 95.73(1)$ ° (25 Reflexe bei hohen Beugungswinkel,  $2\theta_{\min, \max} = 40.0^\circ/45.4^\circ$ ,  $V = 1718 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.519$  g cm<sup>-3</sup>;  $F_{000} = 800$ ;  $\mu = 22.2$  cm<sup>-1</sup>; MACH 3, Drehanode, Mo<sub>K-Strahlung,  $\lambda = 71.073$  pm. Strukturlösung durch Kombination von direkten Methoden, Differenz-Fourier-Synthesen und Kleinst-Fehlerquadrate-Verfeinerungen (STRUXX-V, SIR-92, SHELLXS-93, volle Matrix).  $R1 = 0.044$  und  $wR2 = 0.134$  für 2740 unabhängige Reflexe und 185 Variable, Restelektronendichte ( $e_{\min, \max} = +0.72/-0.37$  e Å<sup>-3</sup>). Der tmida-Ligand zeigt typischerweise</sub>

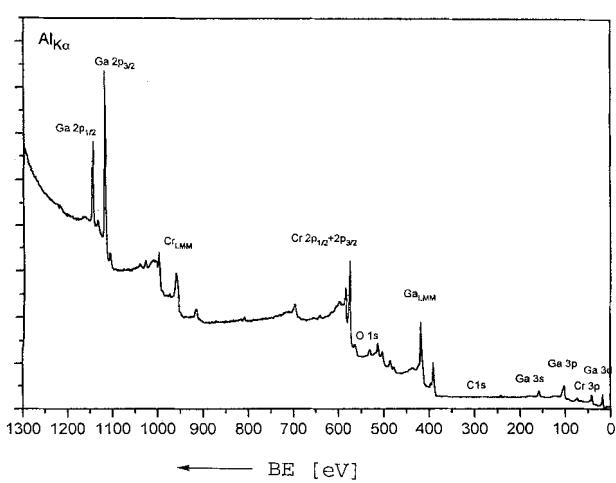


Abb. 2. Röntgenphotoelektronen-Spektrum der CrGa-Schicht auf SiO<sub>2</sub> (BE = Bindungsenergie); quantitative XPS-Analyse (At.-% ± 2): Ga 38, Cr 36, O 11, C 15. REM-EDX derselben Schicht (At.-% ± 0.1): Ga/Cr = 1.06.

- thermische Librationen, die mit einem Flip-flop-Mechanismus um C7-C8 erkläbar sind. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404120 angefordert werden.
- [8] Eine systematische Suche in der CSD-Datenbank (Version 5.09; 4/95) ergab keinen Eintrag: F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 146–153.
- [9] a) R. Probst, C. Leis, S. Gamper, E. Herdtweck, C. Zybill, N. Auner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1155–1157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1132–1135; b) R. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, *ibid.* **1991**, *103*, 1153–1155 bzw. **1991**, *30*, 1130–1132.
- [10] K. D. Sen, M. C. Böhm, P. C. Schmidt in *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *66*, 99–123.
- [11] Die dann orange und tief violett gefärbten Substanzen zeigen darüber hinaus eine ausgeprägte Solvatochromie.
- [12] R. A. Fischer, T. Priermeier, *Organometallics* **1994**, *13*, 4306–4314, zit. Lit.
- [13] J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2402–2408.
- [14] Allgemeine Verfahrensvorschrift und Reaktoraufbau: R. A. Fischer, A. Miehr, M. M. Schulte, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 58–61.
- [15] Die aus **2** erhaltenen CrGa-Filme sind noch merklich mit C- und O-Anteilen (ca. 10 Atom-%) verunreinigt, was aber auf die vergleichsweise poröse Struktur (REM) des röntgenographisch mehrphasigen Materials zurückzuführen ist. Die Beugungsmuster der unbehandelten und der nachgetemperten Probe (500 °C, 5 h, H<sub>2</sub>) belegen, daß Chromcarbid- und -oxid-Phasen keine Rolle spielen und daß Ga<sub>4</sub>Cr<sub>3</sub> die Hauptphase (JCPDS-Kartennummer 29-447) ist. Die Filme „altern“ sehr rasch an Luft (aber auch unter Schutzgas), so daß ohne In-situ-Analytik die Frage nach der ultimativ aus **2** erreichbaren Schichtqualität und Reinheit offen bleibt.
- [16] R. A. Fischer, W. Scherer, M. Kleine, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 778–780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 748–750.
- [17] R. S. Williams, *Appl. Surf. Sci.* **1992**, *60/61*, 619–624.

## Eine nützliche Synthese von Cyclopropylaminen aus Carbonsäuredialkylamiden\*\*

Vladimir Chaplinski und Armin de Meijere\*

Professor Herbert W. Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Cyclopropanring hat sich nicht nur in seiner Rolle als eigenständige funktionelle Gruppe<sup>[1]</sup> und als Teil wertvoller „zusammengesetzter Funktionalitäten“<sup>[2]</sup> in der organischen Synthese etabliert, sondern er ist auch unersetzbar als Gerüstbestandteil oder Substituent in den verschiedensten biologisch aktiven Verbindungen<sup>[3]</sup>. Cyclopropylamine und substituierte Cyclopropylamine gehören zu den wichtigsten Vorläufern für solche Verbindungen, doch gibt es bisher nur wenige Methoden zu ihrer Darstellung<sup>[4]</sup>. Unser Zugang zu Aminocyclopropanen aus Carbonsäuredialkylamiden, der einen breiten Anwendungsbereich zu haben verspricht, ergänzt die bekannten Methoden sinnvoll und erweitert den Bereich leicht zugänglicher Aminocyclopropan-Derivate erheblich.

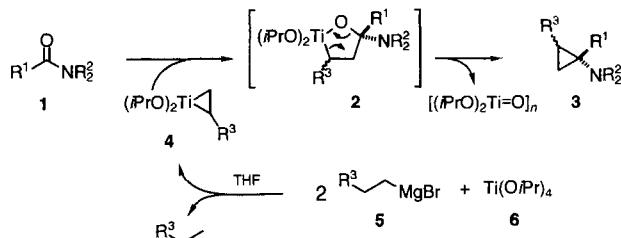
Die neue bequeme Synthese von Cyclopropanolen aus Carbonsäureestern und Ethylmagnesiumbromid (EtMgBr) in Gegenwart von Titan(tetra(2-propanolat))<sup>[5]</sup> [Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub>] stand Pate bei der Idee, Carbonsäuredialkylamide **1** analog zu Cyclopro-

[\*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. V. Chaplinski  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. +551/39 94 75  
E-mail: ameijer1@gwdg.de

[\*\*] Cyclopropyl Building Blocks for Organic Synthesis, 33. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Firmen BASF, Bayer, Degussa und Hüls AG (Chemikalien) gefördert. V. C. dankt der Gottlieb-Daimler-und-Carl-Benz-Stiftung für ein Promotionsstipendium. Die Autoren danken Herrn Dr. B. Kniemeyer für seine Durchsicht dieses Manuskripts. – 32. Mitteilung: S. Bräse, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2545.

pylaminen umzusetzen. Tatsächlich ergab die Behandlung von *N,N*-Dimethylacetamid mit 2.1 Äquiv. EtMgBr in Gegenwart von 0.2 Äquiv. Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> – analog zu der eines Esters<sup>[5b]</sup> – und anschließende geeignete Aufarbeitung das 1-Dimethylamino-1-methylcyclopropan **3a**, jedoch in schlechter Ausbeute (≤ 30%).

Die Ausbeute an **3a** stieg erheblich bei Anwendung einer stöchiometrischen Menge (1 Äquiv. bezogen auf **1**) Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> (Schema 1 und Eintrag 1 in Tabelle 1). Die Methode ist eben-



Schema 1. Synthese von Cyclopropylaminen **3**. Reaktionsbedingungen und Einzelheiten siehe Tabelle 1.

falls anwendbar auf Carbonsäure-*N,N*-dibenzylamide, allerdings bei erhöhter Temperatur<sup>[6]</sup>, und ergibt die 1-Alkyl-1-dibenzylaminocyclopropane **3b–d** (Einträge 2–4), aus denen primäre Cyclopropylamine durch katalytische Hydrierung erhalten werden<sup>[7]</sup>. Homologe Alkylmagnesiumbromide ergeben die 1,2-dialkylsubstituierten Cyclopropylamine **3e–h** in brauchbaren Ausbeuten (35–51 %, Einträge 5–8).

Dies belegt, daß das Titanacyclopropan **4**, welches vermutlich durch β-Hydrid-Eliminierung aus dem zunächst aus 2 Äquiv. Alkylmagnesiumbromid **5** und Titan(tetra(2-propanolat)) **6** gebildeten Dialkyloxodi(propan-2-olato)titan-Intermediat resultiert<sup>[5, 9]</sup>, an die C–O-Doppelbindung eines Säureamids addieren und ein aminosubstituiertes Titanaoxacyclopentan **2** ergeben kann. Infolge der Oxophilie des Titans und der geringen Abgangsgruppenqualität der Dialkylamino-Gruppe cyclorevertiert dieses Intermediat, wahrscheinlich unterstützt durch das am Titan angreifende Donorsolvens THF, zum Aminocyclopropan **3** und einem Oxititan-Oligomer, welches letztlich zu TiO<sub>2</sub> solvolyisiert. Deshalb fallen auch die Ausbeuten an **3** drastisch ab, wenn Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> im Unterschub eingesetzt wird.

Das Titanacyclopropan **4** greift glatt die nur schwach elektrophile Carbonylgruppe eines *N,N*-Dialkylamids an. Nach dieser Beobachtung ist es jedoch nicht überraschend, daß *N,N*-Dialkylformamide schneller reagieren als höhere Carbonsäureamide. Das Verfahren kann für Formamide erheblich vereinfacht werden (Einträge 9–12 in Tabelle 1) und gibt trotzdem bessere Ausbeuten (69–74 %). Mit zwei voluminösen Isopropylgruppen am Formamid muß die Reaktionsmischung zwar drei Tage unter Rückfluß erhitzt werden, trotzdem wurde das sterisch überfrachtete Cyclopropyl-diisopropylamin **3m** aus Diisopropylformamid<sup>[11]</sup> in 76 % Ausbeute erhalten, und selbst *N,N*-*tert*-butylformamid<sup>[12]</sup> ergab bei der Behandlung mit dem Reagens in dreifachem Überschub bei erhöhter Temperatur und langer Reaktionsdauer Cyclopropyl-*tert*-butylamin **3n**, das wohl sterisch am stärksten belastete tertiäre Amin<sup>[13]</sup>, wenn auch in niedriger Ausbeute. Ein Konkurrenzexperiment zeigte, daß die Cyclopropanierung von Dibenzylformamid rascher erfolgt als die von *tert*-Butylacetat. Dialkylformamide können auch mit Reagentien aus β-substituierten Ethylmagnesiumbromiden und Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> cyclopropaniert werden, doch werden die 2-Alkyl-1-dialkylaminocyclopropane **3o, p** mit geringer oder gar keiner Diastereoselektivität erhalten (Einträge 15, 16 in Tabelle 1).