

Nach der Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen^[9] liegt in BaYbSi₄N₇ eine Raumnetzstruktur eckenverknüpfter SiN₄-Tetraeder gemäß $\text{[Si}_4^{[4]} \text{N}_6^{[2]} \text{N}^{[4]}]^{5-}$ vor. Obwohl bei einem stöchiometrischen Verhältnis von Si:N = 4:7 hier eigentlich eine Verknüpfung $\text{[Si}_4^{[4]} \text{N}_5^{[2]} \text{N}_2^{[3]}]^{5-}$ zu erwarten wäre, wurden keine N^[3]-Atome gefunden. Statt dessen liegt eine entsprechende Anzahl N^[4]-Brücken vor, die vier Si-Tetraederzentren verbinden. Erwartungsgemäß sind die Bindungslängen in BaYbSi₄N₇

zu diesen N^[4]-Atomen deutlich länger (Si-N: 188–196 pm) als zu den N^[2]-Atomen (Si-N: 170–172 pm).

Die Si-N-Gerüststruktur in BaYbSi₄N₇ wird aus den in Abbildung 1 dargestellten Baueinheiten [N(SiN₃)₄] mit sternähnlicher Gestalt aufgebaut. Unter Verknüpfung dieser Gruppen über gemeinsame N-Atome bildet sich eine Stapelvariante des wurtzitähnlichen Aluminiumnitrid-Strukturtyps (Abb. 2). Durch systematisches Entfernen von Tetraedern aus dieser Struktur bilden sich entlang [100]

Abb. 1. Jeweils vier SiN₄-Tetraeder sind über ein gemeinsames Stickstoffatom zu [N(SiN₃)₄]-Einheiten verknüpft. Die gesamte Si-N-Raumnetzstruktur in BaYbSi₄N₇ ist aus diesen sternähnlichen Baueinheiten aufgebaut.

Kanäle aus Sechsringen, in denen die Ba²⁺- und Yb³⁺-Ionen angeordnet sind. Die Metall-Ionen sind anti-kuboktaedrisch (Ba²⁺) bzw. oktaedrisch (Yb³⁺) durch Stickstoffatome des Si₄N₇-Gerüstes koordiniert. Die Ba-N- und Yb-N-Kontaktabstände (298–305 pm bzw. 229–231 pm) entsprechen dabei annähernd der Summe der Ionenradien^[10].

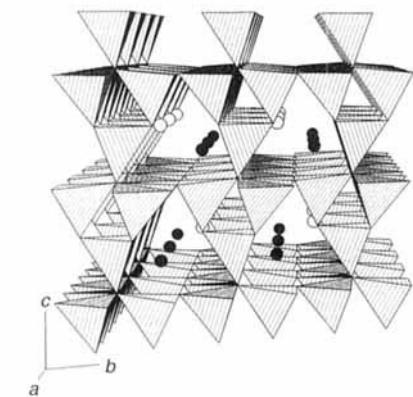


Abb. 2. Kristallstruktur von BaYbSi₄N₇. Die SiN₄-Tetraeder sind als geschlossene Polyeder, die Ba²⁺-Ionen als graue und die Yb³⁺-Ionen als schwarze Kugeln dargestellt.

Mit den in BaYbSi₄N₇ erstmals nachgewiesenen N^[4]-Verknüpfungen von jeweils vier Si-Tetraederzentren werden die strukturellen Möglichkeiten der Nitridosilicate um eine überraschende Dimension erweitert. Insbesondere bei hochkondensierten Nitridosilicaten (Si:N > 1:2) sollten somit besonders hochvernetzte Si-N-Gerüststrukturen möglich sein, für die attraktive Materialeigenschaften – hohe mechanische, thermische und chemische Stabilität – prognostiziert werden können. Während die Strukturchemie der Oxosilicate neben terminalen Sauerstoffatomen auf einfach verbrückende O^[2]-Atome beschränkt ist, ergeben sich in den Nitridosilicaten mit N^[2]-, N^[3]- sowie N^[4]-Verknüpfungen von Si-Tetraederzentren weit-

reichende Variationsmöglichkeiten, für die es bei den Oxosilicaten bislang keine strukturellen Analoga gibt und auch nicht geben kann^[11].

Eingegangen am 2. Mai 1996 [Z 9088]

Stichworte: Gerüststrukturen · Hochtemperatursynthese · Nitridosilicate · Silicate · Strukturaufklärung

- [1] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1037.
- [2] T. Schlieper, W. Milius, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1380.
- [3] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1535.
- [4] Einige Lanthanoidnitridosilicate Ln₃Si₄N₁₁ (Ln = La, Ce, Pr, Nd) und LnSi₃ (Ln = Ce, Pr, Nd) sind inzwischen auch durch Umsetzung der Silicide LnSi₂ und „LnSi₃“ mit N₂ dargestellt worden: M. Woike, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5105. Ein Problem bei diesem Verfahren besteht jedoch in der Vermeidung metallischer Verunreinigungen.
- [5] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806.
- [6] Wohlbekannte Beispiele für N^[4]-Verknüpfungen in Nitriden sind BN und AlN.
- [7] In einem typischen Ansatz wurden jeweils 1 mmol der Metalle mit Si(NH)₂ in einer Glove-Box unter Argon innig vermengt und in einem Wolfram-Tiegel in den HF-Reaktorraum überführt. Unter N₂-Atmosphäre wurde die Reaktionsmischung zunächst auf 1650°C langsam erhitzt, bei dieser Temperatur 2 h gehalten und anschließend innerhalb von 15 h auf 1400°C langsam abgekühlt. Am Ende der Umsetzung wurde das Produkt auf Raumtemperatur abgeschreckt.
- [8] Die Zusammensetzung BaYbSi₄N₇ wurde in Übereinstimmung mit der Strukturanalyse durch energiedispersive Röntgenmikroanalyse (Ba, Yb, Si) sowie quantitative Bestimmung durch die Fa. Pascher (Remagen) bestätigt. Die Abwesenheit von Wasserstoff (NH) wurde IR-spektroskopisch überprüft.
- [9] BaYbSi₄N₇: *P6/mc*, *a* = 603.07(2), *c* = 981.98(4) pm, *Z* = 2, Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphit-Monochromator, *F*(000) = 462.0, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 22.07 \text{ mm}^{-1}$, ω -Scan, 11456 gemessene Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 95^\circ$, 1144 symmetrieeinabhängige Reflexe mit $F_o^2 \geq 0$, $\sigma(F_o^2)$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scans), $R_{\text{int}} = 0.0728$; die Kristallstruktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL-Plus, Vers. 5.03) gelöst und nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 mit allen Daten anisotrop verfeinert, 32 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0210$, $wR_2 = 0.0475$, GOF = 1.06. Die absolute Struktur wurde bestimmt, Flack-Parameter $x = 0.151(8)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405194 angefordert werden.
- [10] W. H. Baur, *Crystallogr. Rev.* **1987**, *1*, 59.
- [11] Zwar liegen in Stishovit gemäß $\text{[Si}_4^{[6]} \text{O}_6^{[3]}]$ ebenfalls O^[3]-Verbrückungen vor, gleichzeitig ist in dieser Hochdruckmodifikation aber auch die Koordinationszahl der Si-Atome von vier auf sechs erhöht. Vgl. auch: F. Liebau: *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.

Ein ungewöhnlich stabiles Pentaethinylcyclopentadienyl-Radikal **

Norbert Jux, Karoly Holczer* und Yves Rubin*

Eine der größten Herausforderungen der Fulleren-Chemie ist der Einschluß von Atomen oder Metall-Ionen in das Kohlenstoffgerüst von C₆₀^[1, 2]. Schwarz et al. und Saunders et al. haben gezeigt, daß sich Edelgase wie Helium in Fullerene

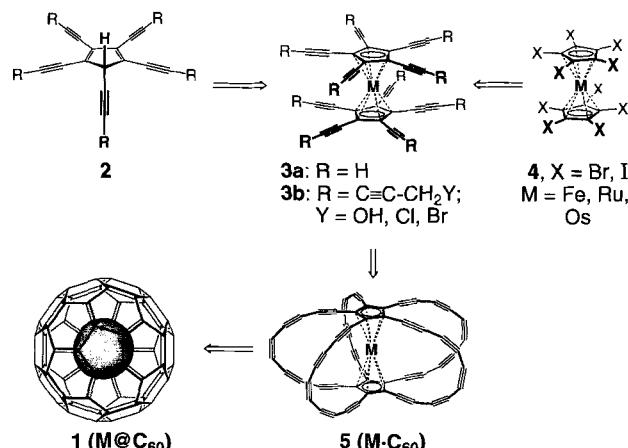
[*] Prof. Y. Rubin, Dr. N. Jux
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Telefax: Int. +310/206-7649
E-mail: rubin@chem.ucla.edu

Prof. K. Holezer
Department of Physics
University of California, Los Angeles
Los Angeles, CA 90095 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom US Office of Naval Research (N 00014-94-1-0534) gefördert. K. H. dankt der National Science Foundation (DMR-9404166) für die Unterstützung durch ein mit einer 360D-Dice-ENDOR-Einheit ausgestattetes Bruker-ESP-380E-Spektrometer. N. J. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoktoranden-Stipendium.

einschließen lassen, wobei sich in allerdings nur geringer Ausbeute He@C_{60} bildet^[3]. Endohedrale Metallkomplexe von Fullerenen erhält man durch Verdampfen von Kohlenstoffstäben, die mit Lanthanoidoxiden oder -nitriden gefüllt sind, was zu Systemen wie La@C_{82} führt^[2]. Allerdings liefert das Verfahren die Verbindungen nur in unbefriedigenden Mengen, und bis jetzt konnte noch kein endohedraler Übergangsmetallkomplex von C_{60} selbst ($1, \text{M@C}_{60}$) isoliert werden^[4]. Es sind aber gerade diese Strukturen, die im Hinblick auf Supraleitfähigkeit, Ferromagnetismus und andere physikalische Eigenschaften am lohnendsten erscheinen.

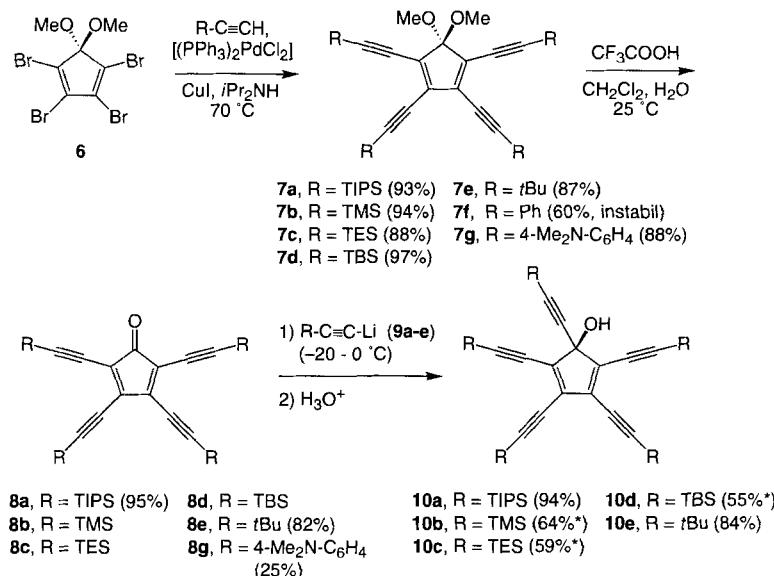
Als Teil einer „Dreifrontenstrategie“ für eine rationale Synthese endohedraler Fullerene-Metall-Komplexe wie **1**, die auf einer mehrfachen Bindungsisomerisierung alkinreicher Cyclophane beruht^[5-8], haben wir Möglichkeiten untersucht, das Metall bereits frühzeitig in Form des zu $M@C_{60}$ **1** isomeren D_{5h} -symmetrischen Metallocyclophan **5** in die Synthese einzuführen (Schema 1). **5** könnte als eine wohl nicht isolierbare Zwischenstufe bei Reaktion-



Schema 1. Ein möglicher Weg zu Verbindungen des Typs 1

nen der Decakis(1,3-pentadiinyl)metallocene **3b** (allgemeine Formel: $M \cdot C_{60}H_{20}Y_{10}$) in Lösung oder als dessen Flash-Vakuumpyrolyse-Produkt auftreten. Der logische Vorläufer von **5** ist das Decaethinylmetallocen **3a**, das zu einer bislang nicht bekannten Verbindungsklasse gehört. Bunz et al. haben die Herstellung der entsprechenden Halbsandwich-Komplexe, der Pentaethinylcymantrene (Cymantren = $CpMn(CO)_3$), über die Alkinierung der korrespondierenden Pentaiodide beschrieben^[9]. Unsere Bemühungen zu ähnlichen Ethinylierungen der decahalogenierten Vorstufen **4** schlugen bislang fehl^[10]. Ein anderer Weg zum Decaethinylmetallocen **3a** führt über eine Deprotonierung von Pentaethinylcyclopentadien **2** und anschließende Umsetzung mit einem Metallhalogenid. Um diese Alternative auszuloten, haben wir einen direkten Zugang zu den Alkoholen **10a–e**, den Halogeniden **11a–c** und den tautomeren Fulven-Allenlen **12a**, **12e** und **13** entwickelt. Darüber hinaus berichten wir hier über Herstellung und Charakterisierung des erstaunlich stabilen Pentaethinylcyclopentadienyl-Radikals **14**.

1,1-Dimethoxy-2,3,4,5-tetrabromocyclopentadien **6**^[11] wurde mit einer Reihe von terminalen Acetylenen nach einer modifizierten Sonogashira-Reaktion ethyniert (Schema 1)^[12]. Als Acetylen-Substituenten dienten Trimethylsilyl(TMS)-, Triethyl-



Schema 2. Synthese der Pentaethinylcyclopentadienole **10a–e**. * Ausbeute bezogen auf das entsprechende Ketal.

silyl(TES)-, Triisopropylsilyl(TIPS)-, *tert*-Butyldimethylsilyl-(TBS)-, *tert*-Butyl-, Phenyl- und 4-Dimethylaminophenyl-Gruppen. Die erhaltenen Ketale, die in Lösung stark fluoreszierten, wurden als gelbe (**7a–e**), orangefarbene (**7f**) oder rote Kristalle (**7g**) isoliert. Wir beschreiben hier im wesentlichen nur die Verbindungen, die mit Triisopropylsilyl(TIPS)-Gruppen geschützt und daher kinetisch sehr stabil sind (Tabelle 1). Dennoch wurden dieselben Umsetzungen auch mit den meisten an-

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **7a**, **8a**, **10a**, **12a**, **13** und **14**.

7a: Schmp. 116–118 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.09–1.14 (m, 84 H), 3.48 (s, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 11.26 (2 C), 18.62, 18.72, 51.75, 99.14, 101.05, 103.51, 108.06, 109.11, 130.31, 132.04; IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2146, 2116 cm^{-1} ; HR-MS (FAB): m/z 846.6017 (M^+), ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{90}\text{O}_2\text{Si}_4$: 846.6018; UV/VIS (Cyclohexan): λ_{max} (\AA) = 287 nm (44 500), 421 (8400), 404 (9600).

8a: Schmp. 156–158 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.09\text{--}1.16$ (m, 84 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.19, 11.21, 18.62, 18.68, 97.99, 99.41, 107.98, 116.46, 118.94, 139.82, 191.40$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2150, 2126, 1728 \text{ cm}^{-1}$; HR-MS (FAB): m/z 801.5683 ($M^+ + \text{H}$), ber. für $\text{C}_{49}\text{H}_{85}\text{OsI}_4$: 801.5677; UV/Vis (Cyclohexan): λ_{max} (ε) = 282 nm (27500), 343 (10000), 555 (1600).

10a: Schmp: 120–122°C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.06\text{--}1.10$ (m, 10 H), 2.49 (s, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.11, 11.20, 11.25, 18.65$ (2 C), 18.71, 79.19, 86.75, 99.22, 99.91, 102.22, 103.04, 105.77, 129.51, 135.57; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3588, 2136 \text{ cm}^{-1}$; HR-MS (FAB): $m/z = 983.7161$ ($M^+ + \text{H}$), ber. für $\text{C}_{60}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Si}_5$: 983.7168; UV/Vis (Cyclohexan): λ_{max} (\AA) = 278 nm (37600), 288 (57000), 399 (9600), 415 (8900).

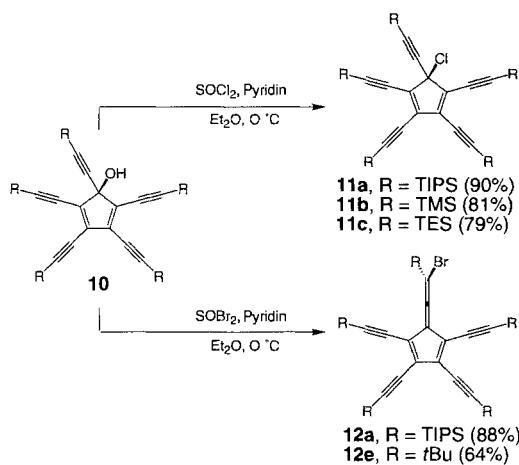
12a: Schimpf, 214–216 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.09\text{--}1.16$ (m, 105 H), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.48, 11.51, 11.83, 18.59, 18.74, 18.78, 84.68, 100.31, 100.33, 101.48, 102.54, 114.30, 122.96, 130.28$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2136, 1911 \text{ cm}^{-1}$; HR-MS (FAB): $m/z = 1046.6250$ (M^+), ber. für $\text{C}_{60}\text{H}_{105}^{+}\text{BrSi}_5$, 1046.6225; UV/Vis (Cyclohexan): λ_{max} (s) = 255 nm (26900), 302 (39500), 332 (15800), 377 (16800), 390 (16600), 511 (1900), 636 (520).

13: Schmp. 258–260 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.08\text{--}1.19$ (m, 10 H), 5.88 (s, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.41, 11.47, 11.91, 18.51, 18.75, 18.78, 18.80, 18.81$ (mehr als drei Signale aufgrund gehinderter Rotation), 81.39 ($^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 154.7$ Hz), 99.12, 99.48, 100.73, 100.98, 109.40 ($^3\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 7.7$ Hz), 123.96, 127.26, 207.41 ($^2\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 8.1$ Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2136, 1901 \text{ cm}^{-1}$; HR-MS (FAB): m/z 967.7249 ($M^+ + \text{H}$, ber. für $\text{C}_{60}\text{H}_{107}\text{Si}_5$: 967.7219; UV/Vis (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 297$ nm (46800), 300 (41900), 327 (16900), 358 (16000), 375 (18000), 394 (14600), 466 (4600), 638 (30).

14: Schmp > 145 °C; (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ = 2.86 (br. s, 90 H), 1.37 (s, 15 H); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2126, 1896 cm^{-1} ; HR-MS (FAB): m/z 966.7131 ($M^+ + \text{H}$), ber. für $\text{C}_{60}\text{H}_{106}\text{Si}_5$: 966.7141; UV/Vis (Cyclohexan): λ_{max} (ε) = 289 nm (46800), 308 (4100), 421 (4000), 529 (1200), 564 (3100), 595 (6100), 614 (4100), 640 (14200).

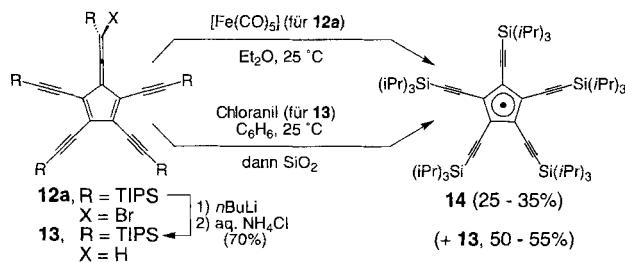
deren Analoga dieser Reihe ohne signifikante Veränderungen durchgeführt.

Durch säurekatalysierte Spaltung der Ketale **7a–e** und **7g** mit Trifluoressigsäure/Wasser (9/1) in CH_2Cl_2 wurden die Cyclopentadienone **8a–e** bzw. **8g** freigesetzt. Während die TIPS- und *tert*-Butyl-Derivate **8a** bzw. **8e** stabile, purpurfarbene, kristalline Feststoffe sind, die keine Tendenz zur Dimerisierung zeigen, müssen die anderen Ketone als verdünnte Lösung aufbewahrt werden^[13, 14]. Durch Umsetzung von **8a–e** mit den entsprechenden lithiierten Acetylenen **9a–e** erhielt man die stabilen Alkohole **10a–e**. Diese konnten problemlos entweder in die chlorierten Pentaethinylcyclopentadiene (**11a–c**) oder in die bromierten Fulven-Allen-Tautomere (**12a** und **12e**) überführt werden, indem man sie mit SOCl_2 bzw. SOBr_2 umsetzte (Schema 3).



Schema 3. Bildung der halogenierten Pentaethinylcyclopentadiene **11a–c** und ihrer Fulven-Allen-Tautomere **12a** und **12e**.

Durch Zugabe von *n*-Butyllithium zum Bromid **12a** (Schema 4) in THF oder Et_2O bei -78°C verschwand die rote Fulven-Allen-Färbung, und es entstand eine gelbe Suspension des Lithiumsalzes. Anschließende Zugabe von wasserfreiem Eisen(II)-chlorid führte nicht zur Bildung des Ferrocens **3a** ($M = \text{Fe}$). Stattdessen ergab das Quenchen der Reaktionsmischung mit gesättigter NH_4Cl -Lösung das enthalogenierte Fulven-Allen **13**



Schema 4. Folgereaktionen von **12a**.

und nicht das tautomere Cyclopentadien **2** ($R = \text{TIPS}$). In einem weiteren Versuch, zum Ferrocen **3a** ($M = \text{Fe}$) zu gelangen, wurde das Bromid **12a** mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ^[15] in Ether bei 25°C umgesetzt, was zu orangefarbenem **13** sowie einer neuen, intensiv blau-grünen Verbindung führte. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan an der Luft wurde das erstaunlich stabile Cyclopentadienyl-Radikal **14** (Schema 4) isoliert^[16]. Ein alternativer Zugang zum Radikal **14** ist die Oxidation des Fulven-

Allens **13** mit Chloranil oder DDQ (DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon) in Benzol bei 25°C , wobei interessanterweise eine Behandlung mit Kieselgel notwendig ist, um die Bildung des Radikals einzuleiten^[17].

Die überraschende Stabilität des Radikals **14** steht im Gegensatz zu dem Befund, daß Pentaaryl- und Pentaisopropylcyclopentadienyl-Radikale^[16] zwar bei 25°C stabil, aber ausgesprochen sauerstoffempfindlich sind. Das Radikal **14** ist bei Luftkontakt als Feststoff über Wochen und als Lösung in Hexan mehrere Tage stabil. Diese Stabilität ist umso bemerkenswerter, als Aryl- oder Isopropyl-Substituenten eine deutlich größere sterische Abschirmung eines persubstituierten Cyclopentadienyl-Radikals bewirken sollten als die in **14**, wo die Cyclopentadienyl-Einheit für kleine Moleküle wie Sauerstoff sehr leicht zugänglich bleibt.

Die beiden breiten Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14** bei $\delta = 2.86$ (90 H; 350 Hz Halbwertsbreite) und $\delta = 1.37$ (15 H) machen den Einfluß des paramagnetischen Systems auf die Resonanzen der entfernten TIPS-Wasserstoffatome deutlich. Im Gegensatz zu der üblichen Überlagerung der TIPS-C≡C-Signale bei $\delta = 1.1$ sind diese beiden Resonanzen gut getrennt. Das Signal der Methylprotonen der TIPS-Gruppen bei $\delta = 2.86$ ist um $\Delta\delta \approx 1.8$ zu tiefem Feld verschoben, was ebenfalls auf dem Einfluß des paramagnetischen Systems beruht. Die paramagnetische Abschirmung ist in **14** weniger stark ausgeprägt als im Pentaisopropylcyclopentadienyl-Radikal^[16b,c], da die Abstände der CH- und CH_3 -Gruppe vom Radikalzentrum in der Pentaethinyl-Verbindung größer sind.

Der radikalische Charakter von **14** wird durch ein starkes (unaufgelöstes) ESR-Signal bei 25°C in Methylcyclohexan (MCH) belegt. Um weitere Informationen zur Struktur von **14** zu gewinnen, haben wir ein hyperfeinkorreliertes ENDOR-(HYEND)-Experiment (ENDOR = electron nuclear double resonance)^[18] bei 20 K durchgeführt (Abb. 1). Diese Methode läßt sich auch bei ungeordneten Spinsystemen wie gefrorenen Lösungen anwenden und korreliert in einem 2D-Experiment die Hyperfeinaufspaltung mit der Kernübergangsfrequenz. Sie ermöglicht es damit, die ENDOR-Beiträge der drei Spin-aktiven Kerne (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) voneinander zu trennen, wobei die Unter-

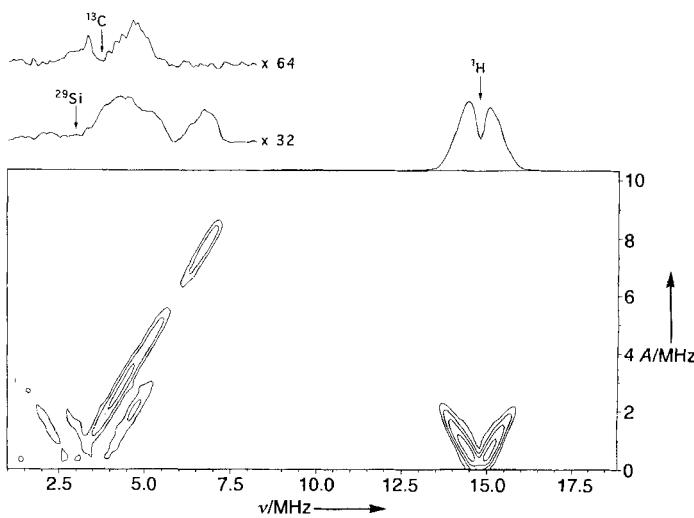
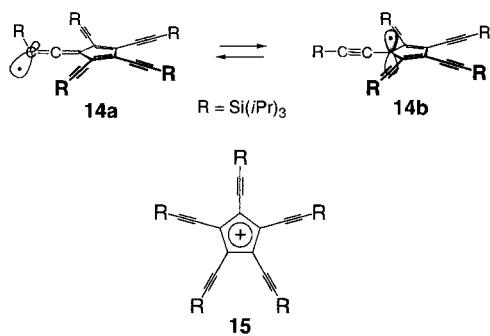


Abbildung 1. Hyperfeinkorreliertes ENDOR (HYEND)-Spektrum von Radikal **14** in MCH bei 20 K. Im Bereich von 1–8 MHz auf der ENDOR-Achse ist die Intensität mit einer 32fachen Verstärkung wiedergegeben, und die entsprechenden Projektionen sind mit dem Faktor 32 (^{29}Si) oder 64 (^{13}C) multipliziert. Der Verlust an Signalintensität ist ein Artefakt, der durch den linearen Abfall des Spin-Flip-Winkel der angewendeten Radiofrequenz-Pulse unterhalb von etwa 3 MHz bedingt ist. v = ENDOR-Frequenz, A = Hyperfeinaufspaltung.

scheidung von ^{13}C - und ^{29}Si -Resonanzen besonders wertvoll ist. Die Signale sind auf der ENDOR-Frequenzskala um die freien Larmor-Frequenzen dieser Elemente (^1H : 14.902 MHz, ^{13}C : 3.748 MHz, ^{29}Si : 2.963 MHz bei 0.35 T) angeordnet. Die Projektionen geben die getrennten ENDOR-Spektren wieder, wobei die integrierten Intensitäten^[19] mit der Elementzusammensetzung von **14** und der natürlichen Verbreitung dieser Elemente in Einklang sind. Interessanterweise ist das Silicium-Signal in zwei Regionen mit einem Integralverhältnis von nahezu 4:1 aufgespalten. Der höherfrequente Anteil kann einem Silicium-Atom mit hoher Spindichte, d.h. einem Hyperfeintensor mit einem isotropen Beitrag von etwa 8 MHz, zugeordnet werden. Die verbleibende breite Region ermöglicht keine Differenzierung der anderen vier Silicium-Atome. Setzt man aber eine ähnliche Anisotropie voraus, so kann der isotrope Beitrag zwischen 2 und 4 MHz liegen, was für diese Silicium-Atome eine zwei- bis viermal geringere Spindichte impliziert. Dieser Befund deutet darauf hin, daß die D_{5h} -Struktur des Radikals in der MCH-Matrix bei 20 K eine Jahn-Teller-Verzerrung zugunsten der C_s -symmetrischen Gleichgewichtsstruktur **14a**



aufweist. Die Ursache dafür könnte teilweise in einem Abbau von sterischer Spannung durch Herausdrehen einer der voluminösen TIPS-Gruppen aus der Ebene der vier anderen liegen (**14b** vs. **14a**). Bei Temperaturen unter 8 K wurde auch beim Pentfluorcyclopentadienyl-Radikal eine permanente Jahn-Teller-Verzerrung beobachtet^[20].

Das UV/Vis-Spektrum von Radikal **14** zeigt intensive, scharfe Absorptionsbanden mit einer Schwingungsfeinstruktur im langwelligen Bereich (Abb. 2). Dagegen haben das entsprechende Keton **8a** und das Fulven-Allen **13** breite Banden im sicht-

baren Bereich. Dieser Befund deutet auf eine eher starre Struktur von **14** in Lösung hin. Der hoch strukturierte sichtbare Absorptionsbereich des Radikals **14** steht in Gegensatz zu den breiten Banden um 580 nm^[16a, d, 21], die bei den Pentaarylcyclopentadienyl-Radikalen beobachtet werden, wo die Out-of-plane-Arylringe einer Bindungsrotation unterliegen, die die Konjugation beeinflußt.

Der beachtliche Raumbedarf der TIPS-Substituenten in dem aus **14** entstehenden Anion verhindert eine Kopplung zweier Einheiten zum Metallocen **3** ($\text{R} = \text{TIPS}$)^[16c] selbst bei Verwendung größerer Metalle wie Zinn oder Blei^[16d, 22]. Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob kleinere Endgruppen hier zum Ziel führen. In cyclovoltammetrischen Untersuchungen an Radikal **14** (CH_2Cl_2 , 0.1-M-[$n\text{Bu}_4\text{N}$][PF_6]-Lösung, $V = 100 \text{ mVs}^{-1}$) wurde dessen bemerkenswerte Bereitschaft aufgezeigt, unter Verlust eines Elektrons in das potentiell *antiaromatica* Kation **15** überzugehen ($E_{\text{Ox}1/2} = 0.15 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+ ($\text{Fc} = \text{Ferrocen}$)). Dagegen ist das Pentaisopropylcyclopentadienyl-Radikal etwas schwieriger zu oxidieren ($E_{\text{Ox}1/2} = 0.58 \text{ V}$)^[16b]. Die glatte Oxidation von **14** spiegelt eine beachtliche Propargyl-Allen-Resonanzstabilisierung durch die Silylalkin-Einheiten wider. Wir gehen davon aus, daß das Cyclopentadienyl-Kation **15** bei Raumtemperatur stabil ist und werden weitere Anstrengungen zur Isolierung und Charakterisierung dieser ungewöhnlichen Spezies unternehmen.

Arbeitsvorschriften

7a: Ketal **6** (4.42 g, 10 mmol)^[11], $[(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2]$ (560 mg, 0.8 mmol), CuI (300 mg, 1.6 mmol) und $(i\text{Pr})_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (8.21 g, 45 mmol) wurden in dieser Reihenfolge in 200 mL entgastem $(i\text{Pr})_2\text{NH}$ gegeben. Die Mischung wurde 12 h bei 70 °C unter Argon gehalten. Nach Verdampfen der Lösungsmittel wurde der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und durch Kieselgel filtriert. Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 5/1$) und Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Methanol lieferte **7a** als gelbe Nadeln (7.88 g, 93%).

8a: Eine Lösung von Ketal **7a** (6.78 g, 8 mmol) in 400 mL CH_2Cl_2 wurde mit CF_3COOH (20 mL) und H_2O (5 mL) versetzt und 30 min gerührt. Nach wäßriger Aufarbeitung, Waschen mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung und Trocknen (MgSO_4) wurde das Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 5/1$) und Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Methanol lieferte **8a** als kleine, violette Nadeln (6.09 g, 95%).

10a: *n*-Butyllithium (5.5 mmol) wurde bei 0 °C zu $(i\text{Pr})_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (1.0 g, 5.5 mmol) in wasserfreiem Et_2O (50 mL) getropft. Nach 30 min Rühren wurde Keton **8a** (4.01 g, 5 mmol) in Et_2O (100 mL) tropfenweise bei 0 °C dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h gerührt und mit gesättigter NH_4Cl -Lösung versetzt, bevor die organische Phase gewaschen (H_2O) und getrocknet (MgSO_4) wurde. Verdampfen des Lösungsmittels, Säulenchromatographie (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Hexan = 3/1) und Umkristallisation aus Hexan lieferte **10a** als gelbe Nadeln (4.62 g, 94%).

12a: Eine Mischung von Alkohol **10a** (3.94 g, 4 mmol) und Pyridin (0.316 g, 4 mmol) in wasserfreiem Et_2O wurde bei 0 °C tropfenweise mit SOBr_2 (0.842 g, 4.05 mmol) versetzt. Nach 30 min wurde die Reaktion mit H_2O abgebrochen und die organische Phase mit 2 M HCl behandelt, gewaschen (H_2O) und getrocknet (MgSO_4). Verdampfen des Lösungsmittels, Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan) und Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Methanol lieferte **12a** als glänzende, purpurfarbene Nadeln (3.68 g, 88%).

13: *n*-Butyllithium (1 mmol) wurde bei -78 °C zu einer Lösung von Bromid **12a** (1.05 g, 1 mmol) in wasserfreiem Et_2O (50 mL) gegeben. Nach 30 min wurde die Mischung mit gesättigter NH_4Cl -Lösung versetzt und die organische Phase gewaschen (H_2O) und getrocknet (MgSO_4). Verdampfen des Lösungsmittels, Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan) und Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Methanol lieferte **13** als kleine rote Nadeln (678 mg, 70%).

14: a) Eine Lösung von **12a** (523 mg, 0.5 mmol) in wasserfreiem, entgastem Et_2O wurde mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (294 mg, 1.5 mmol) versetzt. Nach 4 h wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan) lieferte neben **13** (242 mg, 50%) **14** als blau-grüne, wachsartige Kristalle (170 mg, 35%).

b) Eine Mischung von Chloranil (1.23 g, 5 mmol) und **13** (968 mg, 1 mmol) in Benzol (50 mL) wurde 2 h bei 25 °C gerührt, anschließend auf Kieselgel gegossen und mit Hexan extrahiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan) wurde neben unumgesetztem **13** (483 mg, 50%) **14** (339 mg, 35%) isoliert.

Eingegangen am 29. März 1996 [Z 8985]

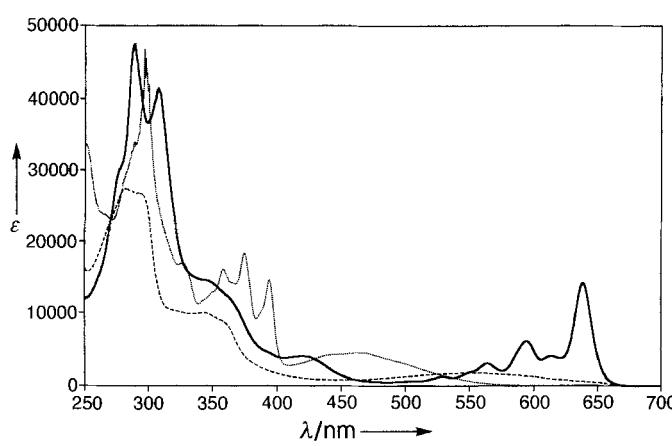


Abb. 2. UV/Vis-Absorptionsspektren der Verbindungen **8a** (---), **13** (—) und **14** (—)

Stichworte: Alkine · Cyclopentadiene · ENDOR-Spektroskopie · Fullerene · Radikale

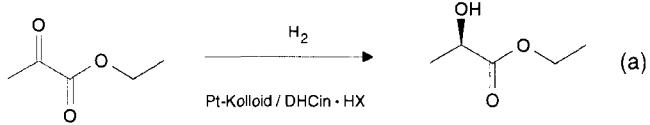
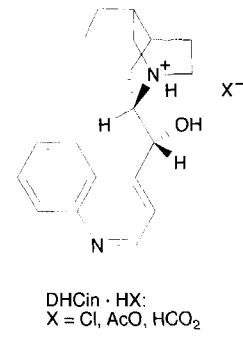
- [1] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7779–7780.
- [2] F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1071–1075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 981–985, zit. Lit.
- [3] a) T. Weiske, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 639–640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 605–606; b) M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, M. L. Gross, D. E. Giblin, R. J. Poreda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2193–2194.
- [4] Ca@C₆₀ ist extrem sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich: Y. Kubozono, T. Ohta, T. Hayashibara, H. Maeda, H. Ishida, S. Kashino, K. Oshima, H. Yamazaki, S. Ukita, T. Sogabe, *Chem. Lett.* **1995**, 457–458.
- [5] Y. Rubin, T. C. Parker, S. I. Khan, C. L. Holliman, S. W. McElvany, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5303–5304.
- [6] a) Y. Rubin, M. Kahr, C. B. Knobler, F. Diederich, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 495–500; b) S. W. McElvany, M. M. Ross, N. S. Goroff, F. Diederich, *Science* **1993**, *259*, 1594–1596; c) N. S. Goroff, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 77–83.
- [7] G. von Helden, N. G. Gotts, M. T. Bowers, *Nature* **1993**, *363*, 60–63.
- [8] a) D. E. Clemmer, M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8841–8850; b) J. Hunter, J. Fye, M. F. Jarrold, *Science* **1993**, *260*, 784–786.
- [9] a) U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, J. Räder, *Organometallics* **1993**, *12*, 4745–4747; b) U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, *ibid.* **1994**, *13*, 3823–3833; c) U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, F. Beer, *ibid.* **1995**, *14*, 2490–2495.
- [10] Y. H. Han, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Organometallics* **1994**, *13*, 3009–3019.
- [11] R. G. Pews, C. W. Roberts, C. R. Hand, *Tetrahedron* **1970**, *17*, 1711–1717. Um verlässliche Ausbeuten sicherzustellen, sollte die Synthese von C₅Br₆ nicht in Petrolether, sondern in Et₂O durchgeführt werden, siehe F. Straus, L. Kollek, W. Heyn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **B** **1930**, *63*, 1868–1885.
- [12] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467–4470.
- [13] M. E. Ogliauro, M. G. Romanelli, E. I. Becker, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 261–367, zit. Lit.
- [14] Da Cyclopentadienone ausgezeichnete Dienophile sind, haben wir die Umsetzung von **8a** und **8e** mit einer Reihe von Alkinen, z.B. Acetylendicarbonsäuredimethylester, 3-Hexin, Diphenylacetylen, Diphenylbutadiin und 1,6-Bis(trimethylsilyl)-1,3,5-hexatriin, untersucht. Darüber werden wir an anderer Stelle in Zusammenhang mit Vorstufen von Graphinen berichten. Siehe: a) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123; b) F. Diederich, *Nature* **1994**, *369*, 199–207.
- [15] Über die Bildung von Decaphenylferrocen unter ähnlichen Bedingungen berichten H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, J. Pickardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1827–1829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1731–1733.
- [16] Weitere stabile Cyclopentadienyl-Radikale: a) K. Ziegler, B. Schnell, *Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *445*, 266–282; b) H. Sitzmann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1027–1029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 971–973; c) H. Sitzmann, H. Bock, R. Boese, T. Dezember, Z. Havlas, W. Kainz, M. Moschersch, L. Zanathy, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12003–12009; d) R. H. Lowack, K. P. C. Vollhardt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 25–32.
- [17] Im ¹³C-NMR-Spektrum des aus **13** und Chloranil gebildeten 1:1-Komplexes sind keine weiteren Komponenten erkennbar. Wir untersuchen derzeit den Mechanismus der Bildung von **14** in Gegenwart von Kieselgel.
- [18] G. Jeschke, A. Schweiger, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 431–438.
- [19] Dabei müssen gerätebedingte Artefakte, d.h. der lineare Abfall des Spin-Flip-Winkels unterhalb von etwa 3 MHz, berücksichtigt werden.
- [20] T. Chen, H. H. Günthard, *Chem. Phys.* **1985**, *97*, 187–203.
- [21] K. Ziegler, L. Ewald, *Liebigs Ann. Chem.* **1929**, *473*, 163–193.
- [22] a) M. J. Heeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4259–4261; b) C. Janiak, H. Schumann, C. Stader, B. Wrackmeyer, J. J. Zuckerman, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1745–1751.

Enantioselektive Hydrierung an Platinkolloiden**

Helmut Bönnemann* und Gerhard A. Braun

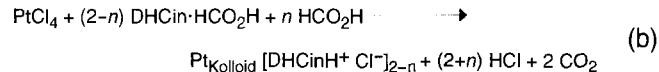
Metallkolloide von wenigen Nanometern haben Bedeutung in der Katalyseforschung wegen ihres hohen Anteils an Oberflächenatomen^[1]. Sie lassen sich als Katalysatoren in quasihomogener Phase verwenden^[2] oder dienen als Vorläuferverbindungen für Heterogenkatalysatoren^[3]. Ihre Stabilisierung in Lösung in der für die Katalyse notwendigen Konzentration gelingt durch Polymere^[4], Liganden^[5] oder Tenside^[6]. In mehreren Fällen wurde ein Einfluß des Stabilisators auf die katalytische Selektivität nachgewiesen^[7].

Hier berichten wir über eine chirale Induktion durch den Stabilisator in einer Kolloid-katalysierten Hydrierung. Am Beispiel eines Platinsols, das durch das protonierte Alkaloid Dihydrocinchonidin (DHCin) stabilisiert wird, untersuchten wir die steuernde Rolle des Stabilisators bei der enantioselektiven Hydrierung von Ethylpyruvat zu (*R*)-Ethyllactat [Gl. (a)] in quasihomogener Phase.



Die enantioselektive Hydrierung von α -Oxoestern an heterogenen Platinkatalysatoren in Gegenwart von Cinchonaalkaloiden wurde von Y. Orito et al. erstmals beschrieben^[8]. Diese chiral modifizierten Heterogenkatalysatoren wurden in den letzten Jahren hinsichtlich Katalysatorpräparation^[9a], Katalysatorstruktur^[9b, c, d], Reaktionsbedingungen^[9e, f, g] und Kinetik^[9h, i] systematisch untersucht. Die Struktur des Modifizierers wurde variiert^[10a] und die Wechselwirkung zwischen Substrat und Alkaloid modelliert^[10b, c].

Zur Synthese kolloidalen Platin wird eine wässrige Platinsalzlösung in Gegenwart von protoniertem DHCin reduziert. Das wasserunlösliche Alkaloid wird dabei zunächst in das wasserlösliche Hydroformiat überführt und danach zu einer wässrigen Platintetrachloridlösung gespritzt. Das Formiat setzt sich zu Kohlendioxid um, und das entstehende Platinsol (**2**) wird durch das Hydrochlorid des Dihydrocinchonidins stabilisiert [Gl. (b)].



$$n = 0-1.75$$

Die Kolloide wurden mit hochauflösender Elektronenmikroskopie untersucht (Abb. 1)^[11]. Das Molverhältnis von Platin zu Dihydrocinchonidin während der Synthese bestimmt die Größe

[*] Prof. Dr. H. Bönnemann, Dipl.-Chem. G. A. Braun
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/3062983

[**] Diese Arbeit ist Teil der geplanten Dissertation von G. A. Braun, RWTH Aachen. Sie wurde vom Bundesministerium für Bildung, Forschung, Technologie und Wissenschaft (FKZ 03 D00007 A2) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. Helmut Cölfen vom Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung/Teltow-Seehof danken wir für die Untersuchungen mit der analytischen Ultrazentrifuge.