

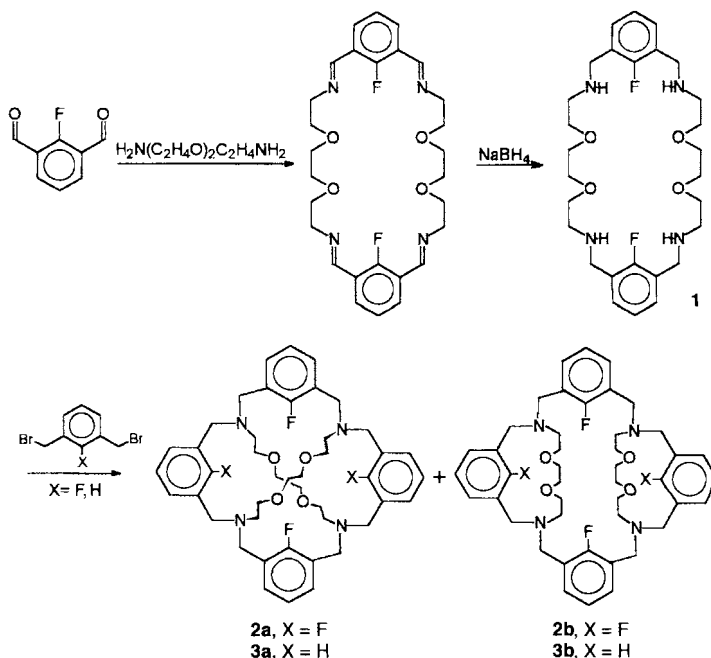
- [16] M. Gianini, A. Forster, P. Haag, A. von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4889–4895.
- [17] Für die einzige bislang beschriebene, ähnlich signifikante Abweichung von einer quadratisch-planaren Koordination ( $15^\circ$ ) in einem Palladacyclopentan siehe H. M. Büch, C. Krüger, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, 40, 28–30.
- [18] Der größte bislang bestimmte Wert beträgt  $2.36 \text{ \AA}$ : C. E. Housecroft, S. M. Owen, P. R. Raithby, B. A. M. Shaykh, *Organometallics* **1990**, 9, 1617–1623; ansonsten wurden Werte zwischen  $2.28$  und  $2.32 \text{ \AA}$  erhalten: T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, K. Hirotsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 158–163; I. R. Butler, W. R. Cullen, T.-J. Kim, S. J. Rettig, J. Trotter, *Organometallics* **1985**, 4, 972–980; C. Lin, Y. Lin, L. Lin, *Jieyou Huaxue (J. Struct. Chem.)* **1991**, 10, 201–203; T. F. Baumann, J. W. Sibert, M. M. Olmstead, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2639–2640; J. M. Brown, J. J. Pérez-Torrente, N. W. Alock, H. J. Clase, *Organometallics* **1995**, 14, 207–213.

## Synthese und Koordinationschemie fluorhaltiger Käfigverbindungen\*\*

Herbert Plenio,\* Ralph Diodone und Dirk Badura

Nach einer Strukturdatenbank-Recherche vermuteten Glusker, Murray-Rust et al.<sup>[1a]</sup> bereits in den frühen achtziger Jahren, daß kovalent gebundene Fluoratome im Festkörper als effektive Donoren gegenüber harten Acceptoren wie Alkali- und Erdalkalimetallionen auftreten können.<sup>[1]</sup> Wir konnten in jüngerer Zeit nachweisen, daß diese Vermutung richtig ist und Fluor nicht nur im Festkörper, sondern auch in Lösung als Donoratom gegenüber Metallionen fungiert, wobei diese Wechselwirkung zu einer signifikanten Stabilisierung der Komplexe führt.<sup>[2, 3]</sup> In den bisher von uns hergestellten Liganden war allerdings nur ein Fluoratom an der Koordination des Metallions beteiligt, und alle anderen Koordinationsstellen wurden durch Sauerstoffdonoratome belegt. Wenn das Konzept von kovalent gebundenen Fluoratomen als Donorelementen tragfähig ist, sollte es nach den vorliegenden Erkenntnissen möglich sein, mit entsprechenden Liganden Metallkomplexe herzustellen, in denen die Koordinationssphäre des Metallions durch Fluoridonorzentren dominiert wird und die Metall-Fluor-Wechselwirkung wesentlich zur Komplexstabilität beiträgt. Makropolycyclische Liganden scheinen der ideale Ligandentyp zu sein, um diesen Anforderungen gerecht zu werden, und wir möchten hier die erfolgreiche Synthese solcher Liganden sowie die Struktur eines  $\text{Cs}^+$ -Komplexes vorstellen.

Die Synthese dieser neuartigen Käfigliganden ist ausgehend von 2-Fluorisophthaldialdehyd<sup>[4]</sup> und 1,8-Diamino-3,6-dioxaoctan in drei Stufen problemlos möglich (Schema 1). Bei der Kondensation des Dialdehyds mit dem Diamin entsteht neben Polymeren ausschließlich das (2+2)-Additionsprodukt, das durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  in nahezu quantitativer Ausbeute in das Tetraamin **1** überführt werden kann. Ausgehend von Isophthaldialdehyd konnte der analoge fluorfreie Kronenether nicht hergestellt werden: Auch bei Variation der Reaktionsbedingungen wurden hierbei stets nur polymere Kondensationsprodukte gebildet. Im letzten Syntheseschritt wird **1** mit 1,3-Bis(brommethyl)-2-fluorbenzol<sup>[5]</sup> unter den Bedingungen hoher Verdünnung umgesetzt, wobei das Cross-Produkt **2a** und



Schema 1. Synthese der fluorhaltigen Käfigverbindungen **2** und **3**.

das Parallel-Produkt **2b** in jeweils ca. 20% Ausbeute entstehen.<sup>[6]</sup> Diese Isomere können leicht getrennt werden, da sich lediglich **2b** in Petrolether löst. Die Reaktion von **1** mit 1,3-Bis(brommethyl)benzol lieferte analog die Liganden **3a** und **3b**. Zur Bestimmung der Fluor-Metall-Abstände, wurde eine Strukturanalyse von  $(\text{Cs}^+ \cdot \mathbf{2a})(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  durchgeführt (Abb. 1).<sup>[7]</sup> Das erste bemerkenswerte Resultat dieser Untersu-

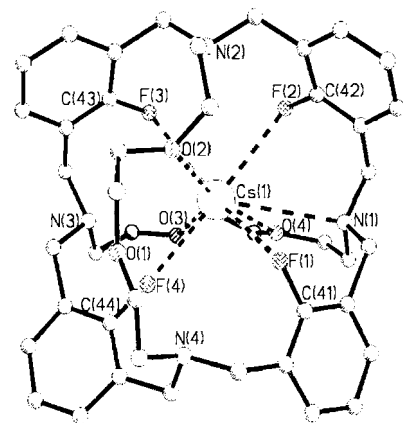


Abb. 1. Struktur des Komplexations von  $(\text{Cs}^+ \cdot \mathbf{2a})(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  im Kristall (die H-Atome sind nicht dargestellt). Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel  $^\circ$ : Cs(1)–F(4) 284.3(3), Cs(1)–F(2) 304.7(3), Cs(1)–O(2) 305.4(3), Cs(1)–F(3) 308.2(2), Cs(1)–O(4) 311.0(3), Cs(1)–O(3) 322.2(3), Cs(1)–F(1) 337.3(3), Cs(1)–N(1) 344.6(4), F(1)–C(41) 135.5(5), F(2)–C(42) 136.9(6), F(3)–C(43) 135.9(5), F(4)–C(44) 135.0(4); C(41)–F(1)–Cs(1) 111.8(2), C(42)–F(2)–Cs(1) 108.4(2), C(43)–F(3)–Cs(1) 112.1(2), C(44)–F(4)–Cs(1) 161.0(2).

chung ist, daß das  $\text{Cs}^+$ -Ion im Kristall eine  $\text{F}_4\text{O}_3\text{N}_1$ -Koordinations-sphäre aufweist. Das  $\text{Cs}^+$ -Ion wird dabei zwar von allen F-Atomen, nicht aber von allen O-Atomen koordiniert. Die Analyse der  $\text{Cs}^+$ -Ligandatom-Abstände ergibt außerdem, daß die beiden kürzesten sowie die viertkürzeste Bindung zum Metallion Cs-F-Bindungen sind. Der Cs(1)–F(4)-Abstand

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Plenio, Dipl.-Chem. R. Diodone, D. Badura  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg  
Telefax: Int. +761/203-5987  
E-mail: plenio@ruf.uni-freiburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. Vahrenkamp für seine Unterstützung.

(284.3(2) pm) ist dabei um mehr als 20 pm kleiner als der nächstgrößere Cs-F-Abstand (Cs(1)-F(2) 304.7(3) pm). Dies ist bemerkenswert, da uns lediglich sechs Kristallstrukturen mit Cs-F-Abständen bekannt sind, die kleiner sind als 330 pm<sup>[8]</sup> (kleinster Abstand 309.5 pm<sup>[8d]</sup>).<sup>[9]</sup> Besser einzuordnen ist der Cs(1)-F(4)-Abstand, wenn man Substanzen mit Cs-O-Bindungen zum Vergleich heranzieht. Uns sind vier Strukturen mit Cs-O-Abständen < 300 pm bekannt,<sup>[10]</sup> wobei der kürzeste Cs-O-Abstand 285.5 pm<sup>[10b]</sup> beträgt, der damit nur geringfügig größer ist als die Länge der hier beschriebenen Cs(1)-F(4)-Bindung.

Die Anteile der unterschiedlichen Donoren an der Bindung eines Metallions lassen sich durch die Valenz-Bindungssummen  $s$  nach der Beziehung von Shannon und Brown abschätzen.<sup>[11]</sup> Für  $\text{Cs}^+ \cdot 2\mathbf{a}$  erhält man  $s(\text{F}) = 0.065 + 0.127 + 0.118 + 0.20 = 0.51$  (für F(1) + F(2) + F(3) + F(4)),  $s(\text{O}) = 0.17 + 0.151 + 0.119 = 0.44$  (für O(2) + O(3) + O(4)) und  $s(\text{N}) = 0.08$  (für N(1)) mit  $\Sigma s = 1.03$ ,<sup>[12]</sup> d. h. der Anteil der F-Koordination ist deutlich größer als der der O-Koordination.

Auffällig ist weiterhin, daß nur die extrem kurze Cs(1)-F(4)-Bindung durch eine annähernd lineare Cs-F-C-Anordnung charakterisiert ist (Cs(1)-F(4)-C(44) 161.0(2)°). In den von uns beschriebenen Metallkomplexen der partiell fluorierten Makrocyclen war dies bisher unbekannt; typische M<sup>+</sup>-F-C-Winkel liegen zwischen 80 und 110°, und auch die Winkel um F(1)-F(3) in  $\text{Cs}^+ \cdot 2\mathbf{a}$  liegen mit Werten um 110° in diesem Bereich.

Wegen der kurzen Cs<sup>+</sup>-F-Bindungen im Festkörper ist eine <sup>133</sup>Cs-<sup>19</sup>F-Kopplung im NMR-Spektrum zu erwarten.<sup>[13]</sup> Während das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von  $(\text{Cs}^+ \cdot 2\mathbf{a})(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  bei Raumtemperatur nur ein breites Singulett aufweist, treten beim Absenken der Temperatur auf 223 K zwei NMR-Signale auf, die bei 203 K in ein komplexes Signalmuster aus mindestens acht sehr breiten Signalen aufspalten ( $\nu_{1/2} = 50\text{--}150$  Hz), weshalb eine <sup>133</sup>Cs-<sup>19</sup>F-Kopplung nicht nachgewiesen werden kann (Abb. 2). Die Lagen der <sup>19</sup>F-NMR-Signale ( $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ ) der

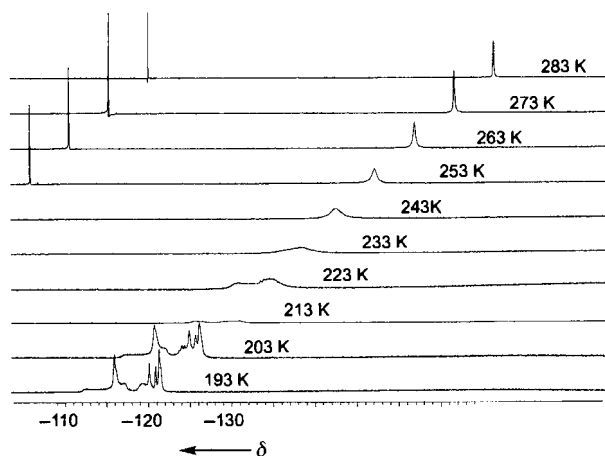


Abb. 2. <sup>19</sup>F-NMR-Spektren von  $(\text{Cs}^+ \cdot 2\mathbf{a})(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  bei mehreren Temperaturen in  $[\text{D}_5]\text{Aceton}$  (Signal oben links:  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ).

Metallkomplexe von  $2\mathbf{a}$  sind sehr charakteristisch:  $\delta = -119.33$  (freier Ligand),  $-119.34$  ( $\text{Li}^+$ ),  $-119.36$  ( $\text{Na}^+$ ),  $-123.46$  ( $\text{K}^+$ ),  $-122.16$  ( $\text{Rb}^+$ ) und  $-118.02$  ( $\text{Cs}^+$ ).

Um die Rolle von Fluor als Donor noch besser einschätzen zu können, wurden die Stabilitätskonstanten der Komplexe von  $2\mathbf{a}$  mit der Pikratextraktionsmethode bestimmt:  $\log K(\text{M}^+) = 4.91$  ( $\text{Li}^+$ ),  $5.68$  ( $\text{Na}^+$ ),  $5.48$  ( $\text{K}^+$ ),  $5.72$  ( $\text{Rb}^+$ ),  $5.62$  ( $\text{Cs}^+$ ). Unerwartet sind hierbei die geringen Stabilitätsunterschiede zwischen den Metallkomplexen, sieht man einmal von dem deutlich instabileren  $\text{Li}^+$ -Komplex ab.

Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse von  $(\text{Cs}^+ \cdot 2\mathbf{a})(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  belegt dadurch, daß alle vier Fluoratome des Liganden das  $\text{Cs}^+$ -Ion koordinieren, wie wichtig hier die Fluordonoratome für die stabile Bindung des  $\text{Cs}^+$ -Ions sind. Die  $\text{F}_4\text{O}_3\text{N}_1$ -Koordinationsosphäre des Kations läßt den Schluß zu, daß Fluordonoratome unter günstigen Umständen eine wichtigere Rolle spielen können als Sauerstoffdonoratome. Dies läßt hoffen, daß es gelingen wird, stabile Komplexe herzustellen, in denen das Metallion ausschließlich durch Fluordonorzentren koordiniert wird.

### Experimentelles

Die NMR-Spektren wurden in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen, wenn nichts anderes angegeben wurde.

**1:** Zu 1,8-Diamino-3,6-dioxaoctan (2.10 g, 14.2 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (700 mL) wurde langsam eine Lösung von 2-Fluorisophthalaldehyd (2.16 g, 14.2 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (100 mL) zugegeben. Anschließend wurde 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene, farblose Tetraimin wurde abgesaugt, im Ölpumpenvakuum getrocknet und ohne Reinigung weiter verwendet. Rohausbeute: 3.15 g (5.96 mmol, 84%); MS:  $m/z$  (%): 528 ( $\text{M}^+$ , 100); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 3.63$  (s, 8 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.75 (s, 16 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.14 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2 H, ArH), 7.97 (t,  $J = 7.3$  Hz, 4 H, ArH), 8.50 (s, 2 H, ArH); <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -131.99$  (t,  $J = 6.9$  Hz). – Das Tetraimin wurde in Ethanol (200 mL) suspendiert,  $\text{NaBH}_4$  (3.25 g, 85.9 mmol) zugegeben und das Gemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der farblose Rückstand mit Wasser (80 mL) hydrolysiert. Die wäßrige Phase wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die organische Phase abgetrennt und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 2.12 g (3.95 mmol, 56%); Schmp. 86 °C; MS:  $m/z$  (%): 537 ( $\text{M}^+$ , 34); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.84$  (s, 4 H, NH), 2.78 (t,  $J = 5.1$  Hz, 8 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.60 (m, 16 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.80 (s, 8 H,  $\text{ArCH}_2$ ), 6.98 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2 H, ArH), 7.21 (t,  $J = 7.3$  Hz, 4 H, ArH); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 47.12$  (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 3.9$  Hz), 48.61, 70.31, 70.47, 123.42 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 4.0$  Hz), 127.08 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 16.2$  Hz), 128.87 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 4.9$  Hz), 159.43 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 245.7$  Hz); <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -126.55$  (t,  $J = 6.9$  Hz).

**2a, 2b:** Zu einer Lösung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.95 g, 6.87 mmol) und  $\text{KSO}_3\text{CF}_3$  (0.27 g, 1.43 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (1000 mL) wurden in der Siedehitze unter Rühren gleichzeitig Lösungen von 1,3-Bis(bromomethyl)-2-fluorbenzol (0.79 g, 2.80 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (50 mL) und von **1** (0.75 g, 1.40 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (50 mL) langsam zugegeben (ca. 3 mL pro h). Anschließend wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt und dann das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, die organische Phase mit Wasser gewaschen, abgetrennt und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand chromatographisch gereinigt (Kieselgel; Cyclohexan/ $\text{HNEt}_2$ , 20/1; Fraktionen zwischen  $R_f = 0.2$  und 0.1). Nach Entfernen der Lösungsmittel wurde der verbleibende Feststoff mit siedendem 60/70-Petrolether extrahiert, wobei **2b** in Lösung ging, während **2a** im unlöslichen Rückstand verblieb, der aus Essigsäureethylester umkristallisiert wurde.

**2a:** Ausbeute: 0.22 g (0.28 mmol, 20%); Schmp. 182 °C; MS:  $m/z$  (%): 777 ( $\text{M}^+$ , 25); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 2.57$  (t,  $J = 5.4$  Hz, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.18 (s, 4 H,  $\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}$ ), 3.25 (t,  $J = 5.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.54 (d,  $J = 12.9$  Hz, 4 H,  $\text{ArCH}_2$ ), 3.73 (d,  $J = 12.9$  Hz, 4 H,  $\text{ArCH}_2$ ), 6.93 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4 H, ArH), 7.15 (t,  $J = 7.3$  Hz, 8 H, ArH); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 52.38$ , 52.57, 69.21, 69.84, 122.73, 126.09 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 15.3$  Hz), 130.38 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 4.4$  Hz), 160.92 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 258.1$  Hz); <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -120.09$  (br. s).

**2b:** Feinkristalline, farblose Kristalle; Ausbeute: 0.20 g (0.26 mmol, 19%); Schmp. 224 °C; MS:  $m/z$  (%): 777 ( $\text{M}^+$ , 17); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 2.74$  (br. s, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.24 (br. s, 4 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.48 (t,  $J = 4.2$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3.53 (s, 4 H,  $\text{ArCH}_2$ ), 3.67 (br. s, 4 H,  $\text{ArCH}_2$ ), 6.83 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1 H, ArH), 6.96 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1 H, ArH), 7.07 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2 H, ArH), 7.30 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2 H, ArH); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 50.23$ , 53.73, 55.21, 67.38, 70.38, 122.29 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 4.3$  Hz), 123.19 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 4.1$  Hz), 126.08 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 14.9$  Hz), 126.86 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 13.8$  Hz), 129.03 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 4.7$  Hz), 130.72 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 4.7$  Hz), 159.84 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 252.1$  Hz), 160.54 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 249.8$  Hz); <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -121.39$  (br., 2 F),  $-119.97$  (s, 2 F).

$(\text{Cs}^+ \cdot 2\mathbf{a})(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$ : Äquimolare Mengen an  $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$  und  $2\mathbf{a}$  wurden in Aceton gelöst, und anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Einkristalle von  $(\text{Cs}^+ \cdot 2\mathbf{a})(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  erhielt man nach Umkristallisation des Komplexes aus Essigsäureethylester. <sup>1</sup>H-NMR ( $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ ):  $\delta = 2.62$  (t,  $J = 4.6$  Hz, 8 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.32 (s, 8 H), 3.41–3.64 (m, 24 H), 7.18 (t,  $J = 7.3$  Hz, 4 H, ArH), 7.31 (t,  $J = 7.3$  Hz, 8 H, ArH); <sup>13</sup>C-NMR ( $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ ):  $\delta = 53.91$ , 54.56, 69.18, 70.53, 124.39 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 4$  Hz), 125.57 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 16$  Hz), 132.85 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 5$  Hz), 160.04 (d,  $J(\text{C},\text{F}) = 245$  Hz).

Die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Komplexe mit den anderen Metallionen wurden jeweils mit einer Lösung des Liganden in  $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$  gemessen, die mit dem jeweiligen Metalltriflat im Überschuß versetzt worden war.

Eingegangen am 6. September 1996 [Z 9532]

**Stichworte:** Caesium · F-Liganden · Käfigverbindungen

- [1] a) P. Murray-Rust, W. C. Stallings, C. T. Monti, R. K. Preston, J. P. Glusker, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3206; b) R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 99, 89.
- [2] a) H. Plenio, D. Burth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2297; b) H. Plenio, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6123; c) H. Plenio, R. Diodone, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1211.
- [3] a) H. Plenio, R. Diodone, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 356; b) *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2267; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2175.
- [4] H. Plenio, R. Diodone, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 1075.
- [5] a) E. Weber, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1803; b) M. S. Nasir, B. J. Cohen, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2482.
- [6] Als Cross-Produkte werden Verbindungen bezeichnet, bei denen die Fluorbenzolringe diagonal oberhalb sowie unterhalb des bereits vorhandenen Ringsystems addieren. Im Parallel-Produkt wird jeweils die gleiche Oxyethylenkette verbrückt, woraus eine niedrigere Symmetrie der Gesamtstruktur resultiert, was sich im Auftreten von zwei  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signale bemerkbar macht.
- [7] a) Kristallstrukturanalyse von  $(\text{Cs}^+ \cdot 2\text{a})(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  ( $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{CsF}_7\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$ ): monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a = 10.269(2)$ ,  $b = 20.675(4)$ ,  $c = 22.037(4)$  Å,  $\beta = 93.29(3)^\circ$ ;  $V = 4671(2)$  Å $^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho = 1.506$  g cm $^{-3}$ ; empirische Absorptionskorrektur;  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.919$  mm $^{-1}$ ;  $F(000) = 2160$ ; Kristalldimensionen  $0.5 \times 0.5 \times 0.4$  mm;  $\theta = 2.45 - 25.98^\circ$ ; 9387 Reflexe gemessen, davon 9142 unabhängige, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen  $F^2$ ; H-Atome mit einem Reitermodell einbezogen; 7836 Daten, 622 Parameter;  $\text{GOF}(F^2) = 1.05$ ;  $R1 = 0.0445$ ,  $wR2 = 0.114$  ( $I > 2\sigma(I)$ );  $R1 = 0.0781$ ,  $wR2 = 0.142$  (alle Daten); max./min. Restelektronendichte  $+0.63/-0.70$  e Å $^{-3}$  (nahe dem fehlgeordneten  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ -Ion). b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405763 angefordert werden.
- [8] a) J. H. Burns, M. D. Danford, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1780; b) D. J. Brauer, H. Burger, G. Pawelke, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 192, 305; c) M. J. Bennett, F. A. Cotton, P. Legzdins, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1770; d) J. Arlt, M. Jansen, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 321; e) D. Viets, W. Heilemann, A. Waterfeld, R. Mews, S. Besser, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, W. D. Stohrer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1017; f) H. Soling, *Acta Chem. Scand. A* **1975**, 29, 523.
- [9] Die Cs-F-Abstände betragen im CsF-Kristall 300.5 und in CsF in der Gasphase 234.5 pm: A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford Science Publishers, Oxford, **1984**.
- [10] a) B. Metz, R. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, 29, 388; b) L. K. Steinrauf, K. Foltling, *Isr. J. Chem.* **1984**, 24, 290; c) R. H. Huang, D. L. Ward, M. E. Kuchenmeister, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5561; d) U. Englert, W. Kläui, A. Weber-Schuster, *Z. Kristallogr.* **1992**, 200, 257.
- [11] a) I. D. Brown, R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1973**, 29, 266; b) I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 1957.
- [12]  $s = (R/R_0)^{-N}$  mit  $R_0 = 2.335$  (Cs-O),  $R_0 = 2.228$  (Cs-F) und  $N = 6.6$  [1 a].  $R$  bezeichnet den Cs-Ligandatom-Abstand.
- [13] A. S. F. Boyd, J. L. Davidson, C. H. McIntosh, P. C. Leverd, W. E. Lindsell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2531.

## Eine neue, nickelkatalysierte Carbozinkierung von Alkinen – eine kurze Synthese von (Z)-Tamoxifen\*\*

Thomas Stüdemann und Paul Knochel\*

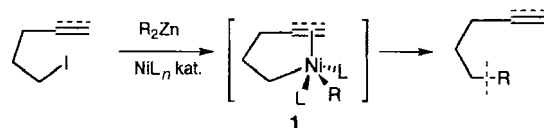
Professor Waldemar Adam zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Koordination einer Doppelbindung an ein Übergangsmetallatom wird sowohl die Reaktivität des Metallfragments als auch die des koordinierten Olefins verändert.<sup>[1]</sup> Diese Olefin-

[\*] Prof. Dr. P. Knochel, Dipl.-Chem. T. Stüdemann  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg  
Telefax: Int. + 6421/282189

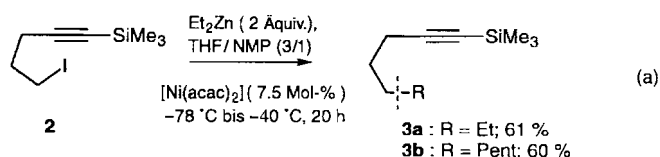
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Des weiteren danken wir der Witco AG (Bergkamen), der BASF AG (Ludwigshafen), der Bayer AG (Leverkusen), der Chemetall GmbH (Frankfurt) und der SIPSY SA (Avrillé, Frankreich) für großzügige Chemikalienspenden.

aktivierung ist von großer Bedeutung für Anwendungen in der organischen Synthese, da sie die Bildung neuer C-C-Bindungen zwischen nichtfunktionalisierten, ungesättigten Verbindungen ermöglicht.<sup>[2]</sup> Wie wir gezeigt haben, wird durch die Koordination einer Doppelbindung an einen Dialkylnickel(II)-Komplex die reduktive Eliminierung der organischen Substituenten deutlich erleichtert, wodurch erstmalig eine effiziente nickelkatalysierte Kreuzkupplung zwischen  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C-Zentren möglich wurde.<sup>[3]</sup> Hier berichten wir über die Erweiterung dieser Reaktion auf Alkynylodide (Schema 1), was zur Entdeckung einer hoch stereoselektiven nickelkatalysierten Carbozinkierung von Alkinen führte.



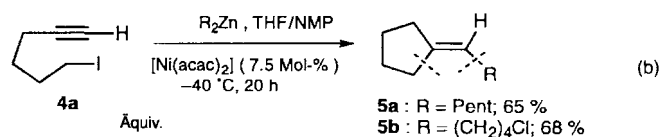
Schema 1. Nickelkatalysierte Kreuzkupplung von Alkenyl- und Alkynylodiden mit Dialkylzinkverbindungen.

In ersten Experimenten wurde das Trimethylsilylpentin **2** mit den Dialkylzinkverbindungen  $\text{Et}_2\text{Zn}$  und  $\text{Pent}_2\text{Zn}$  umgesetzt. Wie das entsprechende Alkenylodid geht **2** in THF/NMP (3/1; NMP = *N*-Methylpyrrolidon) und in Gegenwart einer katalytischen Menge an  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  (7.5 Mol-%,  $\text{acac}$  = Acetylacetonat;  $-40^\circ\text{C}$ , 20 h) eine glatte Kreuzkupplungsreaktion mit  $\text{Et}_2\text{Zn}$  sowie mit  $\text{Pent}_2\text{Zn}$  ein, wobei die gewünschten Kreuzkupplungsprodukte **3a** bzw. **3b** in 60 bzw. 61 % Ausbeute erhalten werden [Gl. (a)]. Die Koordination der Dreifachbin-



dung führt hier zur Erniedrigung der Elektronendichte am zentralen Metallatom (Intermediat **1** in Schema 1) und erleichtert somit die Kreuzkupplung.<sup>[3, 4]</sup>

Im Unterschied dazu gehen Iodhexine wie **4**, die eine reaktivere, terminale Dreifachbindung aufweisen, eine Tandem-Addition an die Dreifachbindung ein, worauf eine Kupplung mit der R-Gruppe von  $\text{R}_2\text{Zn}$  unter Bildung des *exo*-Alkylidencyclopentans **5** folgt. Die Reaktion von **4a** mit Dipentylzink ( $\text{Pent}_2\text{Zn}$ ) sowie mit Di(4-chlorbutyl)zink in Gegenwart von  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  (7.5 Mol-%) liefert so die Cyclopentane **5a** bzw. **5b** in 65 bzw. 68 % Ausbeute [Gl. (b)]. Zur Klärung des stereoche-



mischen Verlaufs dieser Addition an die Dreifachbindung wurde das phenylsubstituierte Alkin **4b** mit  $\text{Pent}_2\text{Zn}$  umgesetzt ( $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ , 7.5 Mol-%; THF/NMP,  $-40^\circ\text{C}$ , 20 h), wobei fast ausschließlich das (*E*)-Isomer **5c** (*E*:*Z* = 99:1) entstand (Schema 2). Dies deutet auf eine *syn*-Addition an die Dreifachbindung hin. Für diese Cyclisierung schlagen wir somit den folgenden Mechanismus vor: Die Insertion von in situ gebildetem Nickel(0) in die C-I-Bindung von **4b** liefert nach Transmetallierung mit  $\text{Pent}_2\text{Zn}$  den Nickel(II)-Komplex **6**, der unter Bildung