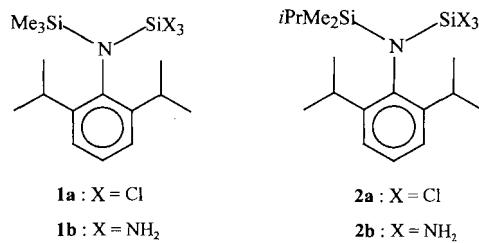


[25] Kristallstrukturanalyse von **12**: $C_{20}H_{28}NO_5PSi_2W$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 929.81(12)$ pm, $b = 984.9(2)$ pm, $c = 1563.8(2)$ pm, $\alpha = 72.454(10)$, $\beta = 75.738(8)$, $\gamma = 76.715(10)^\circ$, $V = 1.3046(3)$ nm 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.613$ Mg m $^{-3}$, $\lambda = 0.71073$ pm, $T = 173$ K. Messung entsprechend [16]: Kristallgröße 0.68 \times 0.56 \times 0.42 mm, 20-Bereich 6 bis 50°, 4826 gesammelte Reflexe, davon 4538 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0120$), Strukturlösung entsprechend [17], Strukturverfeinerung siehe [16]. Das an C6 gebundene Wasserstoffatom H6 wurde frei verfeinert; $wR2 = 0.0626$, $R1 = 0.0249$, 283 Parameter; max. $\Delta\rho = 1265$ e nm $^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-141“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).



Synthese und Struktur der ersten Si-Al-NH-Käfigverbindung aus einem stabilen Triaminosilan und Trimethylaluminium**

Carsten Rennekamp, Alexander Gouzyr,
Andreas Klemp, Herbert W. Roesky,*
Christiane Brönneke, Jörg Kärcher und
Regine Herbst-Irmer

Professor Oskar Glemser zum 85. Geburtstag gewidmet

Alumosilicate dienen in der Industrie bei vielen Prozessen als wichtige Katalysatoren,^[1–3] und Al-Si-Oxonitride sind als keramische Materialien seit den siebziger Jahren bekannt.^[4] So lag es nahe, aus stabilen Triaminosilanen Modellverbindungen für eine stickstoffanaloge Alumosilicatchemie aufzubauen, die mit neuen Eigenschaften aufwarten sollten. Verbindungen dieser Art sind bisher nicht bekannt.

Über Umsetzungen von stabilen Silantriolen des Typs $RSi(OH)_3$ zu anorganischen Käfigmolekülen wurde bereits häufiger berichtet. So konnte aus $RSi(OH)_3$ ($R = iPr_2C_6H_3NSiMe_3$) und $Ti(OiPr)_4$ ein Titansilasesquioxan erhalten werden, das als Modellverbindung für titandotierte Zeolithe anzusehen ist.^[5] Ein anderes Beispiel ist die Reaktion mit Diisobutylaluminiumhydrid zu einer löslichen Zeolithvorstufe.^[6] Die Umsetzung von $RSi(OH)_3$ ($R = iPr_2C_6H_3NSiMe_3$) mit Me_3Al führt zu einem entsprechenden Cuban.^[7] 1993 berichteten Power et al. über die Synthese des ersten monomeren Triaminosilans, $2,4,6-Ph_3C_6H_2Si(NH_2)_3$, durch Ammonolyse des entsprechenden Trichlorsilans.^[8] Analog dazu konnten aus den Vorstufen der angesprochenen Silantrirole, den Trichlorsilanen des Typs $RSiCl_3$ ($R = iPr_2C_6H_3NSiMe_3$ (**1a**), $2,4,6-tBu_3C_6H_2O$), ebenfalls stabile Triaminosilane synthetisiert werden.^[9] Unser vorrangiges Ziel waren Umsetzungen der Triaminosilane $RSi(NH_2)_3$ mit einfachen Aluminiumorganylen zu Si-Al-NH-Käfigverbindungen.

Me_3Al reagiert mit $RSi(NH_2)_3$ ($R = iPr_2C_6H_3NSiMe_3$) **1b** zu einem nahezu in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen und somit schwer zu charakterisierenden Produkt. Durch Ersetzen einer Methylgruppe im Trimethylsilylrest durch eine Isopropylgruppe sollte die Löslichkeit dieses Produkts erhöht werden. Dazu wurde das Trichlorsilan **2a** herge-

stellt und durch Ammonolyse zum Triamin **2b** umgesetzt. Einkristalle von **2b** erhält man aus Pentan/Hexan. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle von **2b**^[1,3] und ein über die zweizählige Achse fehlgeordnetes Pentanmolekül (Abb. 1). Die Bindungslängen und -winkel der beiden unabhän-

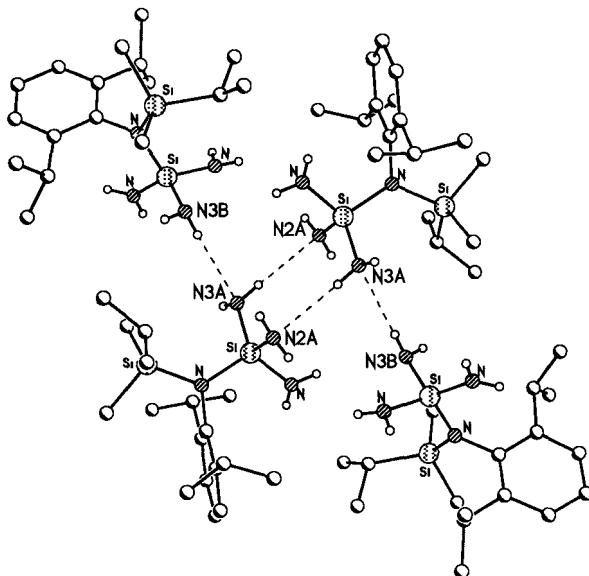
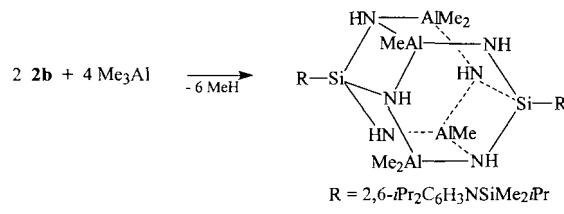


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall.

gigen Moleküle unterscheiden sich nur unwesentlich. Durch Wasserstoffbrückenbindungen (N3B-N3A 336.4, N3A-N2A 329.2 pm) sind diese beiden Moleküle untereinander und mit zwei weiteren symmetrieverwandten Molekülen verknüpft, so daß nicht wie bei **1b** Dimere, sondern Tetramere vorliegen.

Die Umsetzung von **2b** mit Me_3Al führt zu **3**. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus



$R = 2,6-iPr_2C_6H_3NSiMe_2Pr$

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. C. Rennekamp, Dipl.-Chem. A. Gouzyr, Dipl.-Chem. A. Klemp, C. Brönneke, Dipl.-Chem. J. Kärcher, Dr. R. Herbst-Irmer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. +551/39-3373
E-mail: hroesky@gwdg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Hoechst AG und der Witco GmbH sowie vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert.

THF/Hexan erhalten. Die Molekülstruktur von **3** im Kristall ist punktsymmetrisch (Abb. 2).^[14] Das zentrale Käfiggerüst besteht aus zwei in Bootkonformation vorliegenden sechsgliedrigen Al_2N_3Si -Ringen, die durch zwei Al-N- und zwei Si-N-Bindungen miteinander verknüpft sind. Die Aluminiumatome sind

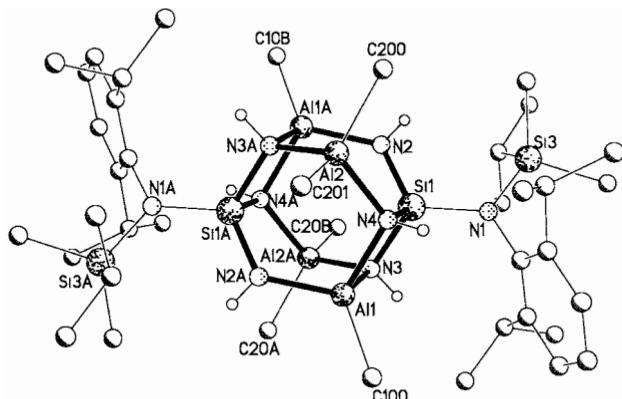


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: N1-Si1 172.8(1), Si1-N3 178.4(1), N4-Al2 195.0(1), Si1-N2 169.4(1), Si1-N4 179.4(1), N3-Al1 197.2(1), N4-Al1 195.0(1); N2-Si1-N1 114.2(1), N1-Si1-N3 115.4(1), N1-Si1-N4 112.8(1), N2-Si1-Al1 122.0(1), Si1-N2-Al1A 123.3(1), Si1-N4-Al2 118.9(1), Si1-N3-Al1 92.2(1), N2-A11-Si1 114.7(1), N2-Si1-N3 108.8(1), N3-Si1-N4 92.5(1), N1-Si1-Al1 123.7(1), N4-Al1-N3 82.5(1).

vierfach gebunden, wobei es sich bei jeweils zwei Wechselwirkungen um dipolare Bindungen zu den Stickstoffatomen handelt. Im ^1H -NMR-Spektrum von **3** treten die erwarteten Signale auf. So ordnet man den Singulets ($\delta = -1.38, -0.85$) die Protonen der Methylgruppen am Aluminiumatom zu. Durch Integration lassen sich die entsprechenden Signale für den Liganden von **3** korrekt angeben.^[11] Im Massenspektrum (EI) befinden sich die Signale mit der größten Intensität bei m/z 881 (100%) und 433 (38%). Sie werden dem Molekülion bzw. der Hälfte des Molekülions jeweils abzüglich einer Methylgruppe zugeordnet.

Zwar ist die NH-Gruppe isoelektronisch zum O-Atom, doch entsteht die bei der Reaktion der Silantriole mit Me_3Al erhaltenen Cubanverbindung nicht.^[17] Eine ähnliche Struktur hat hingegen das Produkt aus der Reaktion von Me_3Ga mit $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3\text{Si}(\text{OH})_3$.^[10]

Verbindung **3** ist thermisch außerordentlich stabil und zersetzt sich erst bei 280 °C. Interessant ist, daß auch bei unterschiedlicher Stöchiometrie der Reaktanten immer **3** als Produkt erhalten wurde. So führten auch Reaktionen im Edukt-Molverhältnis 1:1 zu **3**. Auch die Umsetzung von **2b** mit dem Dimethylaminoalan $\text{Me}_2\text{Al}(i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3)$ im Molverhältnis 1:1 lieferte **3**. Dies unterstreicht die bevorzugte Bildung dieses Produkts.

Da es sich bei **3** um eine bifunktionelle Verbindung handelt, bieten sich viele Folgereaktionen an. Zur Zeit beschäftigen wir uns mit Metallierungen der Iminogruppen als auch mit der Substitution der Methylgruppen an den Aluminiumatomen. Darüber hinaus könnte **3** als Vorstufe für ternäre Keramiken fungieren und den Zugang zu vielen Anwendungen eröffnen, die sich aus einer der Chemie der Alumosilicate analogen Folgechemie ergeben könnten. So sollten aus **3** ebenso wie aus den genannten Siloxanen supramolekulare Strukturen mit charakteristischen Eigenschaften gezielt aufgebaut werden können.

Experimentelles

2a wird aus $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHSiMe}_2\text{iPr}$ und SiCl_4 analog zur Synthese von **1a** hergestellt [4]; Ausbeute: 3.2 g (72%); Schmp. 35 °C; ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.13$ (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{iPr}$), 0.92 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.31 (sept., $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.60 (sept., $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.03 (m, 3 H, ArH); ^{29}Si -NMR (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 16.3$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{iPr}$), -27.0 (SiCl_3); IR (KBr, Nujol): $\tilde{\nu} = 1362, 829, 752 \text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 411 (8) [M^+], 368 (100) [$M^+ - \text{iPr}$]; korrekte Elementaranalyse [12].

2b: 1.09 g (2.7 mmol) **2a** werden bei -78 °C in etwa 15 g $\text{NH}_3(\text{l})$ gelöst, das zuvor über metallischem Natrium getrocknet wurde. Man läßt unter Rühren der Reaktionsmischung den Ammoniak über 14 h abdampfen. Hierbei erwärmt man langsam von -55 auf -30 °C. Der verbleibende weiße Rückstand wird in CH_2Cl_2 (15 mL) aufgenommen, anschließend das entstandene Ammoniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Umkristallisation aus Hexan/Pentan (5 mL) erhält man Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile reinigt man das erhaltene farblose Produkt durch Sublimation (55 °C, 10^{-2} bar). Man erhält farblose Kristalle von **2b**; Ausbeute 0.67 g (70%); Schmp. 62 °C; ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.99$ (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{iPr}$), 0.45 (br. s, 6 H, $\text{Si}(\text{NH}_2)_3$), 1.03 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.27 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.31 (sept., $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.65 (sept., $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.06 (s, 3 H, ArH); ^{29}Si -NMR (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.9$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{iPr}$), -41.8 ($\text{Si}(\text{NH}_2)_3$); IR (KBr, Nujol): $\tilde{\nu} = 3489, 3407, 1362, 829, 752 \text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 352 (4) [M^+], 309 (100) [$M^+ - \text{iPr}$]; korrekte Elementaranalyse [12].

3 (aus **2b** und Me_3Al): Zu einer Lösung von **2b** (0.82 g, 2.3 mmol) in Toluol (20 mL) tropft man Me_3Al (2.3 mL 2 M Lösung in Heptan, 4.6 mmol) bei -70 °C. Sobald die Gasentwicklung beendet ist, läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt 12 h. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das zurückbleibende gelbe Öl in Hexan aufgenommen, wobei ein weißer Feststoff ausfällt, der abfiltriert wird. Man erhält 0.77 g (75%). Ausgehend von **2b** und Me_3Al im Molverhältnis 1:1 beträgt die Ausbeute 0.39 g (75%).

3 (aus **2b** und $\text{Me}_2\text{Al}(i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3)$): Zu einer Lösung von **2b** (0.80 g, 2.2 mmol) in Hexan (30 mL) wird eine Lösung von 0.70 g (2.2 mmol) $\text{Me}_2\text{Al}(i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3)$ in Hexan (20 mL) bei 0 °C zugetropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die Reaktionsmischung 12 h bei Raumtemperatur und anschließend 1 h bei 30 °C geruhrt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum auf 15 mL eingengeht und der weiße, feste Rückstand abfiltriert; Ausbeute 0.40 g (82%); Zers. 280–285 °C; ^1H -NMR (200 MHz, D_8THF): $\delta = -1.37$ (s, 6 H, AlCH_3), -0.83 (s, 12 H, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$), 0.08 (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{iPr}$), 0.89 (br. s, 6 H, $\text{Si}(\text{NH}_2)_3$), 1.15 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (sept., $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.1$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.52 (sept., $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$ Hz, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.23 (s, 6 H, ArH); IR (KBr, Nujol): $\tilde{\nu} = 3407, 3345, 3328, 1383, 825, 753 \text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 433 (38) [$(M/2)^+ - \text{Me}$], 881 (100) [$M^+ - \text{Me}$]; korrekte Elementaranalyse [12].

Eingegangen am 27. August 1996 [Z9500]

Stichworte: Aluminium · Käfigverbindungen · Silicium · Stickstoff

- [1] W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 226.
- [2] C. S. John, D. M. Clark, I. E. Maxwell, *Perspectives in Catalysis Chemistry for the 21st Century*. (Hrsg.: J. M. Thomas, K. I. Zamaraev), Blackwell, Oxford, 1992.
- [3] M. Ichikawa, L. R. Rao, A. Fukoka, *Catalytic Science and Technology*, Vol. 1, VCH, Weinheim, 1991.
- [4] K. H. Jack, *J. Mater. Sci.* **1976**, *11*, 1135.
- [5] N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, H. W. Roesky, A. Steiner, D. Stalke, A. Reller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1352.
- [6] M. L. Montero, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2103.
- [7] M. L. Montero, A. Voigt, H. W. Roesky, M. Teichert, I. Usón, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2504.
- [8] K. Ruhland-Senge, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 425.
- [9] K. Wraage, A. Künzel, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2645.
- [10] A. Voigt, R. Murugavel, E. Parisini, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *36*, 748.
- [11] Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt darüber hinaus eine zweite Signalreihe für die Ligandenprotonen und ein breites Signal ($\delta = -0.85$) für die Protonen der Methylgruppen am Aluminiumatom. Daraus schließen wir, daß in THF außer **3** wahrscheinlich auch $\text{RSi}(\text{NH}_2)_3\text{Al}_2\text{Me}_3$ vorliegt. Dafür sprechen auch temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen.
- [12] Geringe Abweichungen bei den Elementaranalysen sind auf Bildung von Metallcarbiden und -nitriden zurückzuführen.
- [13] a) Kristallographische Daten von **2b**: $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Si}_2\cdot 0.25\text{C}_5\text{H}_{12}$, $M_r = 370.71$, Raumgruppe $P2/c$, $a = 1511.1(1)$ pm, $b = 980.8(1)$ pm, $c = 3137.1(3)$ pm, $\beta = 96.59(1)$ °, $V = 4.6187(7)$ nm³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.066 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1636$, $\lambda = 71.073$ pm, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.162 \text{ mm}^{-1}$. Intensitätsbestimmungen wurden bei 193 K an einem schockgekühlten Kristall im Öltröpfchen [15] nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich $7^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer durchgeführt. Der monokline Kristall war farblos und hatte die Abmessungen $0.7 \times 0.5 \times 0.3$ mm. Von 8892 gemessenen Reflexen waren 7243 unabhängig

($R_{\text{int}} = 0.0362$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90) [17] und nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert [16]. Die Wasserstoffatome, außer denen der Aminogruppen, wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert, in dem die Methylgruppen um ihre lokale Achse rotieren können. Die Wasserstoffatome der Aminogruppen konnten durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und mit Abstands-Restraints verfeinert werden. Das Pentanmolekül ist über die zweizählige Achse fehlgeordnet. Für die abschließende Verfeinerung der 558 Parameter wurden 218 Restraints benutzt. In der letzten Differenz-Fourier-Synthese ergibt sich ein Minimum von -248 und ein Maximum von $+392 \text{ enm}^{-3}$. $R1 = 0.0406$ (für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$) und $wR2 = 0.1045$ (alle Daten). $R1 = \sum ||F_o|| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR2 = \{[\sum w(F_c^2 - F_o^2)^2] / [\sum w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

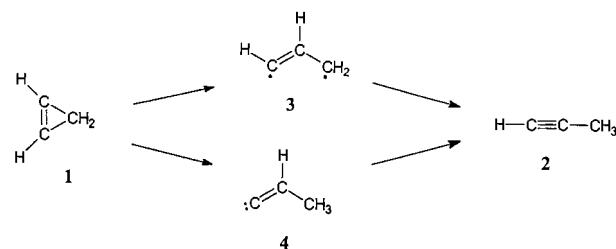
b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100052“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [14] Kristallographische Daten von 3: $C_{40}H_{84}Al_4N_8Si_4$, $M_r = 897.43$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1042.2(3)$, $b = 1164.5(3)$, $c = 1218.6(3)$ pm, $\alpha = 94.67(1)$, $\beta = 107.16(1)$, $\gamma = 104.14(1)$ nm^3 , $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.103 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 488$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.209 \text{ mm}^{-1}$. Die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-Huber-Diffraktometer mit Siemens-CCD-Detektor von einem schockgekühlten Kristall im Öltröpfchen [15] mit den Abmessungen $0.9 \times 0.7 \times 0.4 \text{ mm}$ im Bereich $6.36^\circ \leq 2\theta \leq 56.56^\circ$ gesammelt. Von 21086 gesammelten Reflexen waren 6569 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0203$). Alle Daten wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90) [17] und nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert [16]. Die Positionen der Wasserstoffatome von N-H-Bindungen wurden mit Abstands-Restraints verfeinert und die von C-H-Bindungen geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Insgesamt wurden 277 Parameter verfeinert. $R1(I > 2\sigma(I)) = 0.033$, $wR2 = 0.094$ (alle Daten). Die größten Abweichungen in der letzten Differenz-Fourier-Synthese betragen $+714$ und -439 enm^{-3} [13b].

[15] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.

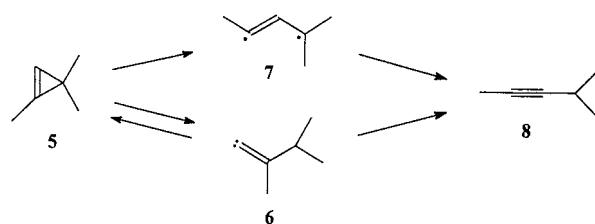
[16] G. M. Sheldrick, SHELXL-96, Universität Göttingen, **1996**.

[17] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.

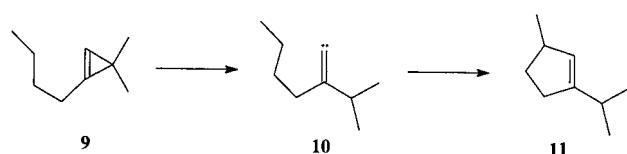


Zu dieser Zeit konnte mit experimentellen Methoden keine Entscheidung zwischen diesen beiden Alternativen getroffen werden. 1992 fanden Walsh et al.^[3] jedoch überraschenderweise, daß die Alkinbildung aus 1,3,3-Trimethylcyclopropen **5** 18mal langsamer erfolgt als aus 3,3-Dimethylcyclopropen. Nach ihrer Ansicht kann dieses Ergebnis am besten analog zur Bildung von **4** aus **1** durch das intermediäre Auftreten von aus **5** gebildetem 2-Methyl-2-isopropenyliden **6** erklärt werden.

Der Grund, warum **6** (und nicht das auf dem alternativen Reaktionspfad entstehende *trans*-4-Methylpent-2-en-2,4-diy **7**) zu einer niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit führen sollte, ist darin zu sehen, daß der zweite Schritt der Isomerisierung

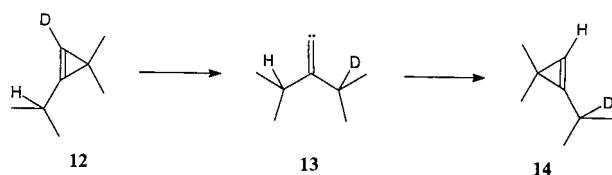


(**6** → **8**) eine Alkylverschiebung der Methyl- oder der Isopropylgruppe und nicht eine Wasserstoffverschiebung erfordert. Die erwartete niedrige Geschwindigkeit dieses Teilschritts würde diesen wahrscheinlich geschwindigkeitsbestimmend machen, zu einer niedrigen Gesamtgeschwindigkeit führen und zudem die Reversibilität des Schritts **5** → **6** implizieren.^[3] Die Hypothese von der Allgemeingültigkeit dieses Mechanismus der Alkinbildung aus Cyclopropen über ein Vinyliden als Zwischenprodukt konnte vor kurzem durch uns weiter untermauert werden:^[4] Das aus dem Cyclopropen **9** gebildete Alkylylid **10** reagiert in einer intramolekularen Abfangreaktion zum Cyclopenten **11**.



In einer ähnlichen Studie fanden Likhotvorik et al.^[5] in einem eleganten Isotopenverteilungsexperiment Hinweise auf ein Vinyliden-Intermediat.

Ihr Versuch liefert einen direkten Beweis für die Umkehrbarkeit der Ringöffnung des Cyclopropens, die Produktausbeute war jedoch sehr niedrig (0.5% **14** bei 90% Umsatz von **12**). In



[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. W. K. Graf von der Schulenburg
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
Telefax: Int. +531/391-5388
E-mail: H. Hopf@tu-bs.de

Prof. R. Walsh
Department of Chemistry
University of Reading, Whiteknights
GB-Reading RG6 6AD (Großbritannien)
Telefax: Int. +1734/311610
E-mail: R. Walsh@reading.ac.uk

[**] Thermische Isomerisierungen, 26. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung gefördert. – 25. Mitteilung: G. Zimmermann, M. Nüchter, H. Hopf, K. Ibrom, L. Ernst, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 1407.