

Schema 4. Modell des Übergangszustandes.

gruppen der Allenylsamarium(III)-Verbindung und der chiralen Protonenquelle eine entscheidende Rolle spielt.

Wir haben eine asymmetrische Synthese von Allencarbonsäureestern durch dynamisch-kinetische Protonierung von racemischen Allenylmetallverbindungen präsentiert, bei der kein Chiralitätstransfer oder eine Zerstörung des anderen Allenenantimers stattfindet.

## Experimentelles

Zu einer Lösung des Phosphats (0.5 mmol),  $[Pd(PPh_3)_4]$  (29 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%) und des chiralen Alkohols (0.55 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (2.5 mL) wurde bei Raumtemperatur unter Argon eine 0.1 M Lösung von  $SmI_2$  in THF (10 mL, 1.0 mmol) gegeben. Nach 10 min Rühren wurde die Reaktionsmischung mit gesättigter  $NH_4Cl$ -Lösung hydrolysiert. Nach Standardaufarbeitung und Chromatographie an Kieselgel wurde 2 erhalten.

Eingegangen am 30. Oktober 1996 [Z9702]

**Stichworte:** Allene · Asymmetrische Synthesen · Homogene Katalyse · Palladium · Samarium

- [1] J. H. van't Hoff, *La Chimie dans l'Espace*, P. M. Bazendijk, Rotterdam, 1875, S. 29.
- [2] a) H. F. Schuster, G. M. Coppola, *Allenes in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1984; b) S. R. Landor, *The Chemistry of the Allenes*, Academic Press, New York, 1982.
- [3] a) P. Maitland, W. H. Mills, *Nature* **1935**, 135, 994; b) *J. Chem. Soc.* **1936**, 987.
- [4] Übersichtsartikel: R. Rossi, P. Diversi, *Synthesis* **1973**, 25.
- [5] Erstes Beispiel für die asymmetrische Synthese eines Allens durch Chiralitätstransfer: R. J. D. Evans, S. R. Landor, R. Taylor-Smith, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1506.
- [6] a) J. L. Luche, E. Barreiro, J. M. Dollat, P. Crabbé, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4615; b) G. Tadema, R. H. Everhardus, H. Westmijze, P. Vermeer, *ibid.* **1978**, 3935; c) W. H. Pirkle, C. W. Boeder, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 1950; d) L.-I. Olsson, A. Claesson, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1979**, 33, 679; e) A. Haces, E. M. G. A. van Kruchten, W. H. Okamura, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2707; f) A. Alexakis, I. Marek, P. Mangeney, J. F. Normant, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8042; g) O. W. Gooding, C. C. Beard, D. Y. Jackson, D. L. Wren, G. F. Cooper, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1083; h) A. Alexakis, *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 387.
- [7] Claisen-Umlagerung von Orthoestern: M. A. Henderson, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4736.
- [8] [2,3]Wittig-Umlagerung: a) J. A. Marshall, E. D. Robinson, A. Zapata, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5854; b) J. A. Marshall, X.-j. Wang, *ibid.* **1991**, 56, 4913.
- [9] Übersichtsartikel: H. Yamamoto in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, 1996, S. 81.
- [10] Übersichtsartikel: a) R. Noyori, M. Tokunaga, M. Kitamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 36; b) R. S. Ward, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 1475.
- [11] Übersichtsartikel: a) L. Duhamel, P. Duhamel, J.-C. Launay, J.-C. Plaquevent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1984**, II, 421; b) C. Fehr, *Chimia* **1991**, 45, 253; c) H. Waldmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, 39, 413; d) C. Fehr, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2566; e) S. Hüning in *Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry*, Vol. E21d (Hrsg.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, 1995, S. 3851.
- [12] C. J. Elsevier, H. Kleijn, J. Boersma, P. Vermeer, *Organometallics* **1986**, 5, 716.
- [13] Übersichtsartikel: J. Tsuji, T. Mandai, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2589.
- [14] Umpolung von Allenyl-/Propargylpalladium(II)-Komplexen durch Diethylzink(II): Y. Tamaru, S. Goto, A. Tanaka, M. Shimizu, M. Kimura, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 962; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 878.
- [15] Übersichtsartikel: a) H. B. Kagan, J. L. Namy, *Tetrahedron* **1986**, 42, 6573; b) J. Inanaga, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1989**, 47, 200; c) H. B. Kagan, *New J. Chem.* **1990**, 14, 453; d) G. A. Molander in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, 1996, S. 251;

- e) D. P. Curran, T. L. Fevig, C. P. Jasperse, M. J. Totleben, *Synlett* **1992**, 943; f) N. E. Brandukova, Y. S. Vygodskii, S. V. Vinogradova, *Russ. Chem. Rev.* **1994**, 63, 345; g) T. Imamoto, *Lanthanides in Organic Synthesis*, Academic Press, 1994, S. 21; h) G. A. Molander, *Org. React.* **1994**, 46, 211; i) G. A. Molander, C. R. Harris, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 307.

- [16] K. Mikami, A. Yoshida, S. Matsumoto, F. Feng, Y. Matsumoto, A. Sugino, T. Hanamoto, J. Inanaga, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 907.
- [17] K. Mikami, A. Yoshida, Y. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8515.

- [18] a) K. Mikami, M. Terada, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3949; b) *ibid.* **1989**, 111, 1940.

- [19] (*R*)-(−)-Pantolacton als chirale Protonenquelle: U. Gerlach, S. Hüning, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1283.

## Hexamere Aggregate in kristallinem (Pentamethylcyclopentadienyl)gallium(I) bei 200 K\*\*

Dagmar Loos, Elke Baum, Achim Ecker, Hansgeorg Schnöckel\* und Anthony J. Downs

Professor Hans Bürger zum 60. Geburtstag gewidmet

Verbindungen einwertiger Metalle der Gruppe 13 mit organischen Liganden haben in letzter Zeit sowohl durch ihr synthetisches Potential als auch durch ihre ungewöhnliche Aggregation und ihre Strukturen Beachtung gefunden.<sup>[1]</sup> Erst 1992 konnten erste Verbindungen wie  $[GaCp]$  ( $Cp = C_5H_5$ )<sup>[2]</sup> und  $[Ga_4\{-C(SiMe_3)_3\}_4]$ <sup>[3]</sup> synthetisiert und charakterisiert werden. Darüber hinaus lassen sich mit dem Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ( $Cp^*$ ), der Metalle in niedrigen Oxidationsstufen stabilisieren kann, mehr oder weniger beständige Verbindungen  $[MCp^*]$  mit  $M = Al$ ,<sup>[4]</sup>  $Ga$ ,<sup>[5]</sup>  $In$ <sup>[6]</sup> oder  $Tl$  erhalten.<sup>[7]</sup> All diese Verbindungen sind in der Gasphase monomer und haben ein  $MC_{10}$ -Skelett mit  $C_5$ -Symmetrie ( $M = Al$ ,<sup>[8]</sup>  $Ga$ ,<sup>[9]</sup>  $In$ ,<sup>[6]</sup> oder  $Tl$ ).<sup>[10]</sup> Im Festkörper liegt die Aluminiumverbindung als Tetramer mit einem zentralen  $Al_4$ -Tetraeder vor, der vergleichsweise kurze Al-Al-Abstände aufweist;<sup>[4]</sup> die Indiumverbindung besteht aus „Hexameren“ mit einer nahezu oktaedrischen  $In_6$ -Anordnung mit außerordentlich langen In-In-Abständen,<sup>[6]</sup> im Gegensatz dazu bildet die Thalliumverbindung polymere Zick-Zack-Ketten mit besonders langen  $Tl \cdots Tl$ -Abständen.<sup>[7]</sup> Wir beschreiben hier die Kristallstruktur der in dieser Reihe fehlenden Verbindung  $[GaCp^*]$ .

Es gelang uns, Einkristalle durch Kühlung einer geschmolzenen, reinen, frisch kondensierten Probe bei ca. + 4 °C in einer Pyrex-Kapillare zu züchten, was aus Lösung bislang nicht möglich war.<sup>[11]</sup> Unter diesen Bedingungen bildeten sich aus dem Öl farblose Kristalle, die der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$  angehören, wobei sich 18  $[GaCp^*]$ -Einheiten in der hexagonalen „Dreifach-Zelle“ befinden;<sup>[12]</sup> festes  $[GaCp^*]$  ist daher isomorph mit  $[InCp^*]$ .<sup>[6]</sup> Die Struktur dieser Galliumverbindung bei 200 K besteht also aus diskreten hexameren Aggregaten (Abb. 1) mit einem von einer Schale aus  $Cp^*$ -Liganden umhüllten

[\*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dr. E. Baum, Dr. A. Ecker  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/608-4854  
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

Prof. A. J. Downs, Dr. D. Loos  
Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde in Deutschland von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch ein Post-Doktoranden-Stipendium für D. L. und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, in Großbritannien vom EPSRC. Auszüge der hier beschriebenen Resultate wurden bereits auf der XVIIth International Conference on Organometallic Chemistry, Brisbane, im Juli 1996 vorgestellt.

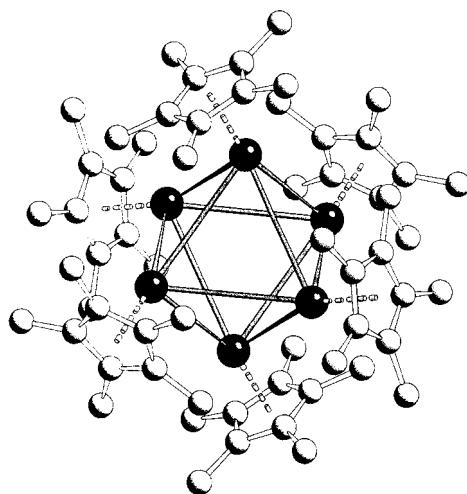


Abb. 1. Struktur von hexamerem (Pentamethylcyclopentadienyl)gallium(1) im Kristall: Ga (dunkel);  $d(M \cdots M)$  = 407.3/417.2 pm;  $d(Ga\text{-Ring})$  = 208.1 pm.

ten  $\text{Ga}_6$ -Kern. Die  $\text{Ga}_6$ -Einheit ist nicht regelmäßig oktaedisch, sondern in Richtung einer  $C_3$ -Achse gestaucht, was zu zwei gleichartigen gegenüberliegenden  $\text{Ga}_3$ -Einheiten führt; die  $\text{Ga} \cdots \text{Ga}$ -Abstände innerhalb und zwischen diesen Einheiten betragen 417.3(3) bzw. 407.3(2) pm (dies impliziert eine gegenüber  $[\text{In}_6\text{Cp}_6^*]$ <sup>[6]</sup> größere Verzerrung, denn die  $\text{In} \cdots \text{In}$ -Abstände betragen hier 396.3(1) bzw. 394.2(1) pm). In den  $\text{GaCp}^*$ -Einheiten selbst, aus welchen das Hexamer besteht, sind die  $\text{Cp}^*$ -Liganden  $\eta^5$  gebunden; die  $\text{Ga-C}$ -Abstände reichen von 238.0(9) bis 242.1(9) pm, d. h. durchschnittlich 240.0 pm. Dies entspricht einem  $\text{Ga-Ring}$ -Abstand von 208.1 pm. Die entsprechenden Abmessungen im Monomer, wie sie durch Elektronenbeugung in der Gasphase bei 60 °C bestimmt wurden, liegen für  $d(\text{Ga-C})$  bei 240.5(4) und für  $d(\text{Ga-Ring})$  bei 208.1(5) pm.<sup>[9]</sup> Die  $\text{Ga-Ring}$ -Vektoren zeigen, ganz wie in festem  $[\text{InCp}^*]$ ,<sup>[6]</sup> nicht zum Zentrum des hexameren Clusters, sondern sie sind deutlich in Richtung auf die Flächen des Clusters geneigt, so daß eine Anordnung mit  $S_3$ -Symmetrie resultiert. Im Gegensatz dazu weisen die Al-Ring-Vektoren von tetramerem  $[\text{Al}_4\text{Cp}_4^*]$  auf das Zentrum des  $\text{Al}_4$ -Tetraeders.<sup>[4]</sup>

Die Orientierung der  $\text{Cp}^*$ -Liganden bezüglich des  $\text{M}_6$ -Kerns von  $[\text{M}_6\text{Cp}_6^*]$  ( $\text{M} = \text{Ga}$  oder  $\text{In}$ ) ist tatsächlich in Einklang mit einem Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung, der die Metall  $\cdots$  Metall-Wechselwirkung verstärkt.<sup>[13]</sup> Dies impliziert einen stereochemischen Einfluß der Elektronen, die formal das

$ns$ -Valenzorbital des Metalls besetzen. Dennoch sind  $\text{M} \cdots \text{M}$ -Abstände um 400 pm (in Ga- und In-Metall betragen die  $\text{M-M}$ -Abstände 245–307 bzw. 325 pm<sup>[14]</sup>) Ausdruck für allenfalls sehr schwache Metall  $\cdots$  Metall-Wechselwirkungen mit marginalem Einfluß auf die Struktur. Aus den im folgenden angeführten Gründen schlagen wir vor, daß die Strukturen dieser Verbindungen hauptsächlich von van-der-Waals-Effekten der organischen Hülle herrühren und daß  $\text{M}^1 \cdots \text{M}^1$ -Wechselwirkungen, wenn überhaupt, nur einen geringen Einfluß auf die Gleichgewichtsgeometrie haben: 1) Unter Berücksichtigung der verschiedenen Meßtemperaturen haben die Elementarzellen von festem  $[\text{GaCp}^*]$  und  $[\text{InCp}^*]$  trotz der Tatsache, daß der Metall-Ring-Abstand in der Indium-Verbindung wie erwartet 22.1 pm (11%) länger ist, sehr ähnliche Volumina (siehe Tabelle 1). 2) Signifikant ist außerdem der Befund, daß die entsprechenden Metall  $\cdots$  Metall-Abstände in festem  $[\text{GaCp}^*]$  um 13 bzw. 21 pm länger sind als jene in  $[\text{InCp}^*]$ .<sup>[6]</sup> 3) Die geringe Wechselwirkung der  $\text{GaCp}^*$ -Moleküle untereinander zeigt sich auch in der vergleichsweise hohen Flüchtigkeit der Verbindung,<sup>[9]</sup> den spektroskopischen Eigenschaften der Lösungen bei tiefen Temperaturen,<sup>[11]</sup> und der Tatsache, daß die Atomabstände der  $\text{GaCp}^*$ -Einheiten in den hexameren Aggregaten nur unwesentlich von denen des Moleküls in der Gasphase abweichen.<sup>[9, 15]</sup>

Zwei weitere Beispiele von isomorphen Cyclopentadienyl-Derivaten einwertiger Metalle der Gruppe 13 sind erwähnenswert,  $[\text{InCp}^B]$  und  $[\text{TICp}^B]$  ( $\text{Cp}^B = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5$ ). Beide Feststoffe enthalten dimere Aggregate mit identischen, sehr langen  $\text{M}^1 \cdots \text{M}^1$ -Abständen (363 pm).<sup>[16]</sup> Um ein besseres Verständnis der Eigenschaften dieser und anderer Derivate der Metalle der Gruppe 13 zu entwickeln, sind noch weitere Strukturanalysen und umfassendere quantenchemische Rechnungen notwendig. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß in dieser kugelförmigen Anordnung von regenschirmartigen<sup>[13]</sup>  $\text{MCp}^*$ -Einheiten den Packungseffekten der Liganden gegenüber den Metall  $\cdots$  Metall-Wechselwirkungen besonderes Gewicht beizumessen ist.

#### Experimentelles

$[\text{GaCp}^*]$  wurde wie beschrieben hergestellt [5]. Die Entfernung des Lösungsmittels und von  $\text{Cp}^*\text{H}$  gelang durch fraktionierende Kondensation in All-Glass-Apparaturen bei Drücken von  $\leq 10^{-4}$  Torr [17]: die  $[\text{GaCp}^*]$ -Fraktion, die etwas weniger flüchtig als die anderen Komponenten ist, wurde in einer Kühlgefalle bei –30 °C zurückgehalten. Die Reinheit des Produktes wurde NMR-[5] und schwingungsspektroskopisch überprüft.

Eingegangen am 29. Oktober 1996 [Z 9698]

**Stichworte:** Festkörperstrukturen · Gallium · Niedervalente Verbindungen

Tabelle 1. Eigenschaften von Cyclopentadienid-Derivaten einwertiger Gruppe-13-Metalle.

Verb. [a]	Farbe	Struktur	Feststoffe			Monomere (Gas)		
			Zellvolumen $V/10^6 \text{ pm}^3$ (T/K)	Volumen pro monomeres Molekül/ $10^6 \text{ pm}^3$	Kürzester $M \cdots M$ - Abstand [b]/pm	$M\text{-Ring-}$ Abstand [c]/pm	$M\text{-Ring-}$ Abstand [c, d]/pm	
InCp	farblos	Zick-Zack-Kette	531.98 (297) [e]	133.0 [e]	398.6 [e]	271 [e]	232.2 [e]	
TICp	farblos	Zick-Zack-Kette	535.36 (295) [f]	133.8 [f]	638 [f]	319 [f]	241 [g]	
AlCp <sup>*</sup>	gelb	tetramer	2010.6 (295) [h]	251.3 [h]	276.9 [h]	201.5 [h]	206.3 [i]	
GaCp <sup>*</sup>	farblos	hexamer	4531.9 (200) [j]	251.8 [j]	407.3/417.2 [j]	208.1 [j]	208.1 [k]	
InCp <sup>*</sup>	goldgelb	hexamer	4739 (297) [l]	263.3 [l]	394.2/396.3 [l]	230.2 [l]	228.8 [l]	
TICp <sup>*</sup>	honiggelb	Zick-Zack-Kette	1617 (–) [m]	269.5 [m]	541 [m]	271 [m]	237.2 [n]	
InCp <sup>B</sup>	farblos	dimer	3014.6 (140) [o]	753.7 [o]	363.1 [o]	238.2 [o]	–	
TICp <sup>B</sup>	gelb	dimer	3081.1 (–) [o]	770.3 [o]	363.2 [o]	249.0 [o]	–	
TICp <sup>B</sup>	gelb	dimer	3054.0 (135) [o]	763.5 [o]	737 [o]	249.4 [o]	–	

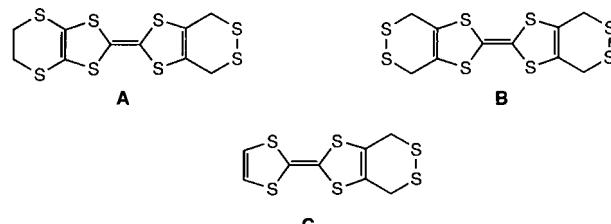
[a]  $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ;  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{Cp}^B = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5$ . [b]  $\text{M} = \text{Metall}$ . Die entsprechenden Abstände der elementaren Metalle betragen: Al 286.2; Ga 244.9; In 325.2; Ti 340.8 pm [14]. [c] Abstand zwischen Metall und Zentrum des  $\text{C}_5$ -Ringes. [d] Sofern nicht anders angegeben, durch Elektronenbeugung bestimmt. [e] O. T. Beachley, Jr., J. C. Pazik, T. E. Glassman, M. R. Churchill, J. C. Fettinger, R. Blom, *Organometallics* **1988**, 7, 1051–1059. [f] J. F. Berar, G. Calvarin, C. Pommier, D. Weigel, *J. Appl. Crystallogr.* **1975**, 8, 386–387. [g] J. K. Tyler, A. P. Cox, J. Sheridan, *Nature* **1959**, 183, 1181–1183. Mikrowellenspektren. [h] Lit. [4]. [i] Lit. [8]. [j] Diese Arbeit. [k] Lit. [9]. [l] Lit. [6]. [m] Lit. [7]. [n] Lit. [10]. [o] Lit. [16].

- [1] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129–149.
- [2] D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1362–1364.
- [3] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364–1366.
- [4] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564–565. Der Al-Al-Abstand ist nur 4% länger als in  $\text{Al}_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_4$  (W. Uhl, Z. *Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113–1118).
- [5] D. Loos, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 37–40.
- [6] O. T. Beachley, Jr., R. Blom, M. R. Churchill, K. Faegri, Jr., J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, *8*, 346–356. Der In-In-Abstand ist ca. 40% länger als in  $\text{In}_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_4$  (W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 139–154).
- [7] H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, C57–C60. Der Ti-Ti-Abstand ist ca. 85% länger als in  $\text{Ti}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]_4$  (S. Henkel, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 681–683).
- [8] A. Haaland, K.-G. Martinsen, S. A. Shlykov, H. V. Volden, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *Organometallics* **1995**, *14*, 3116–3119.
- [9] A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, D. Loos, H. Schnöckel, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 172–174.
- [10] R. Blom, H. Werner, J. Wolf, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 293–299.
- [11] Höhere Reinheit steigert die thermische Stabilität von  $[\text{GaCp}^*]$  bei Raumtemperatur nicht; es wird gelb, Zersetzung begleitet von der Abscheidung metallischer Partikel setzt ein. Raman- und NMR-Spektren der Lösungen bei Temperaturen zwischen –40 und +20 °C weisen auf ein Gleichgewicht mit zwei Spezies hin, möglicherweise vom Typ  $[\text{GaCp}^*]_n \rightleftharpoons n[\text{GaCp}^*]$ . Beide Serien von Spektren können mit der Präsenz von sowohl Hexameren als auch Monomeren interpretiert werden. Raman-Spektren:  $(\text{GaCp}^*)_6$  mit tiefliegenden  $\alpha_1$ -Schwingungen bei  $158 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Ga}_6$ ), bei  $130 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Cp}^*$ ) und eine Ring-Kipp-Schwingung gemischt mit der out-of-plane-Mode von fünf  $\text{CH}_3$ -Liganden des  $\text{Cp}^*$ -Rings bei  $331 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{GaCp}^*$ -Monomer-Gerüstschwingungen bei  $318 \text{ cm}^{-1}$  und  $180 \text{ cm}^{-1}$  (Schulter). In beiden Normalmoden sind Ga-Cp\*-Streck- und Out-of-plane-Schwingungen der  $\text{CH}_3$ -Reste stark gemischt. NMR-Spektren: Das bei –50 °C breite Singulett im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei  $\delta = 1.738$  wird bei auf 10 °C steigender Temperatur schärfer und zu hohem Feld verschoben ( $\delta = 1.672$ ); ein zusätzliches Signal, das zunächst als Schulter beobachtet wird ( $\delta = 1.803$ , –30 °C) zeigt sich bei 10 °C bei  $\delta = 1.741$  als scharfes Signal. Erstere kann man einem Hexamer, letzteres einem Monomer zuordnen. Jedoch lässt sich mit beiden spektroskopischen Untersuchungen die Bildung eines tetrameren statt eines hexameren Clusters nicht zweifelsfrei ausschließen.
- [12] Röntgenstrukturanalyse: Stoe-Stadi-IV-Diffraktometer,  $\text{MoK}_{\alpha}$ -Strahlung. Dimensionen der Elementarzelle (200 K):  $a = b = 1993.3(3)$ ,  $c = 1317.0(3)$  pm,  $\alpha = \beta = 90.00^\circ$ ,  $\gamma = 120.00^\circ$ ,  $V = 4531.9(13) \times 10^6 \text{ pm}^3$ , Raumgruppe  $R\bar{3}$  (Nr. 148),  $Z = 18$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.352 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $F(000) = 1908$ ,  $\omega$ -Scan,  $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 2.671 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 36.96^\circ$ , 2240 gemessene Reflexe, davon 751 symmetrieeinabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.1050$ ); 621 Reflexe mit  $|F| > 4\sigma(|F|)$  wurden als beobachtet betrachtet. Rechnung mit SHELXS, 105 Parameter verfeinert, H-Atome mit Riding-Modell platziert,  $R1 = 0.0869$ ,  $wR2 = 0.0872$  (alle Daten), finale  $\Delta F$ -Synthese-Maximum und -Minimum +0.389 bzw. –0.326  $\times 10^{-6} \text{ epm}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (BRD), unter der Hinterlegungsnummer CSD-406387 angefordert werden.
- [13] C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5924–5946.
- [14] *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium* (Hrsg.: A. J. Downs), Blackie, Glasgow, 1993.
- [15] Ebenso ändern sich die Strukturparameter von monomerem  $[\text{InCp}^*]$  nicht signifikant mit der Aggregation [6]. Im Gegensatz dazu verursacht die Aggregation eine geringfügige Verkürzung des Metall-Ring-Abstandes in  $[\text{AlCp}^*]$  (was zu  $[\text{Al}_2\text{Cp}^*]$  führt) [4, 8] und eine erhebliche Aufweitung des Abstandes in  $[\text{TCp}^*]$  (was zu polymerem  $[\text{TCp}^*]_x$  führt) [7, 10].
- [16] H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 243–251; H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, K. Börner, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 789–790. Es gibt eine zweite Modifikation von  $[\text{TCp}^B]$ , in welcher das  $\text{TiCp}^B$ -Molekül in nahezu linearen Ketten angeordnet sind (H. Schumann, C. Janiak, M. A. Khan, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 7–13).
- [17] Siehe z. B. A. J. Downs, C. R. Pulham, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 171–232.

## Untersuchungen des ersten S-Positionsisomers von Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen\*\*

Piétrick Hudhomme,\* Philippe Blanchard,\* Marc Sallé, Soazig Le Moustarder, Amédée Riou, Michel Jubault, Alain Gorgues und Guy Duguay

Seit über 20 Jahren ist man bemüht, das Tetrathiafulvalen (TTF)-Grundgerüst<sup>[1]</sup> zu modifizieren, um eine erhöhte Dimensionalität der abgeleiteten Charge-Transfer(CT)-Salze zu begünstigen.<sup>[2]</sup> Eine der erfolgreichsten Strategien ist die Einführung zusätzlicher Schwefelatome in die Peripherie des TTF-Gerüstes. CT-Salze von Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen (BEDT-TTF) sind die organischen Supraleiter mit der bisher höchsten Sprungtemperatur  $T_c$ .<sup>[3, 4]</sup> Alle diese Salze haben eine zweidimensionale (2D) Struktur (z. B.  $\beta$ - und  $\kappa$ -Phasen). In neuerer Zeit wurde die wichtige Rolle der äußeren Schwefelatome auch in anderen leitfähigen und supraleitenden, von TTF-Derivaten abgeleiteten Salzen erkannt.<sup>[5–7]</sup> Wir berichten hier über die S-Positionsisomere von BEDT-TTF und (Ethylenedithio)tetrathiafulvalen (EDT-TTF) **A**, **B** und **C** als neue Syntheseziele.



Schlüsselreaktionen der Strategie zur Synthese von Disulfiden vom Typ **A**–**C** sind: a) Umwandlung eines vicinalen Bis(hydroxymethyl)-TTFs **1**<sup>[8]</sup> in die entsprechenden neuen Bis(sulfanylmethyl)-TTF-Derivate **2** und b) Bildung der Disulfidbrücke durch einen intramolekularen oxidativen Ringschluss. Wir stellen hier einen einfachen Zugang zu den neuen Verbindungen **3a** und **3b** vor (Schema 1) und berichten über ihre  $\pi$ -Donorfähigkeit. Diese wird durch vorläufige Experimente zur Elektrooxidation unter Bildung der Radikalkationensalze **3a**-PF<sub>6</sub> und **3a**-ClO<sub>4</sub> demonstriert, deren Strukturen – und die von neutralem **3a** – bestimmt wurden.

Die 2,3-Bis(hydroxymethyl)-TTF-Derivate **1a** und **1b** wurden nach unserer Standardprozedur hergestellt.<sup>[8c]</sup> Kreuzkupplung eines 2-Thioxo- und eines 2-Oxo-1,3-dithiols mit Trimethylphosphit erbrachte die unsymmetrischen 2,3-Bismethoxy-carbonylderivate **4a** und **4b**. Die Reduktion der Estergruppen führte zu den 2,3-Bis(hydroxymethyl)-TTFs **1a** und **1b**. Die

[\*] Dr. P. Hudhomme, Prof. G. Duguay  
Laboratoire de Synthèse Organique  
Université de Nantes

2 rue de la Houssinière, F-44072 Nantes Cedex 03 (Frankreich)  
Telefax: Int. + 240 7450 00  
E-mail: hudhomme@chimie.univ-nantes.fr

Dr. P. Blanchard, Dr. M. Sallé, S. Le Moustarder, Prof. A. Riou,  
Prof. M. Jubault, Prof. A. Gorgues  
Ingénierie Moléculaire et Matériaux Organiques  
Université d'Angers  
2 Boulevard Lavoisier, F-49045 Angers Cedex (Frankreich)  
Telefax: Int. + 241 735405  
E-mail: blanchar@univ-angers.fr

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom CNRS gefördert. P. B. dankt dem Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (MESR) für ein Stipendium und S. L. M. der Ville d'Angers für Förderung. Wir danken Dr. S. Jobic, Institut des Matériaux de Nantes, für Extended-Hückel-MO-Rechnungen.