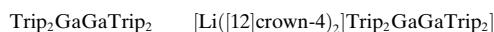


**Ga-Ga-Mehrfachbindungscharakter in
Na₂[Ga(GaTrip₂)₃] und ein Vergleich mit dem
neutralen Ga(GaTrip₂)₃ (Trip = 2,4,6-iPr₃C₆H₂)****

Rudolf J. Wehmschulte und Philip P. Power*

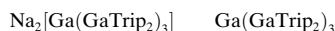
Die Synthesen und Strukturen des neutralen Digallans(4) **1** (*d*(Ga-Ga) = 2.515(3) Å; Trip = 2,4,6-iPr₃C₆H₂) und des Salzes **2** (*d*(Ga-Ga) = 2.343(2) Å) mit dem entsprechenden einfach reduzierten Anion wurden 1993 beschrieben.^[1] Die strukturellen und spektroskopischen Daten der reduzierten Verbindung waren im Einklang mit der Bildung einer Ga-Ga- π -Bindung mit einer formalen Bindungsordnung von 0.5.



1

2

Das zusätzliche Elektron besetzt ein π -MO, das durch die Überlappung je eines p-Orbitals beider Galliumatome entsteht. Versuche, **2** in Diethylether zum zweifach negativ geladenen Anion [Trip₂GaGaTrip₂]²⁻ zu reduzieren, das eine Ga-Ga- π -Bindung mit einer formalen Bindungsordnung von 1 haben sollte, waren nicht erfolgreich, wahrscheinlich wegen der Zersetzung des Dianions.^[1a] Untersuchungen von Uhl und Mitarbeitern^[2] nach führt die weitere Reduktion des verwandten Radikalaniions [R₂AlAlR₂]⁻ (R = CH(SiMe₃)₂) in 1,2-Dimethoxyethan zur Bildung von Etherspaltprodukten ohne Al-Al-Bindungen. In Anbetracht der Reaktivität der Aluminium- und Galliumdianionen gegenüber Ethern versuchten wir, **1** in weniger reaktionsfähigen Lösungsmitteln wie Triethylamin zu reduzieren, um die zweifach reduzierte Verbindung mit einer Mehrfachbindung zu erhalten. Wir beschreiben hier Ergebnisse dieser Untersuchungen, die zur Isolierung des neuartigen Dianions **3** und seines neutralen Analogons **4** führten.



3

4

Das dunkelrote Dianion **3** wurde durch die Umsetzung von **1** in Triethylamin mit einem zehnfachen Überschuß an Natrium bei Raumtemperatur in ca. drei Tagen hergestellt. Große, schwarze Kristalle der Zusammensetzung **3** · 3C₆H₆, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten in Benzol gezüchtet werden. Der Röntgenstrukturanalyse^[3] zufolge enthalten die Moleküle von **3** ein zentrales Galliumatom (Ga(1)), das an drei GaTrip₂-Einheiten gebunden ist. Die Struktur (Abb. 1) wird vervollständigt durch zwei Natriumionen, die zwischen Trip-Gruppen eingeklemmt sind. Beide Trip-Gruppen an Ga(2) und je eine an Ga(3) und Ga(4) nehmen an der Komplexierung der Natriumionen teil. Die Koordinationsumgebung an allen vier Galliumatomen ist planar, aber die Winkel weichen deutlich von 120° ab. Der Ga(3)-Ga(1)-Ga(4)-Winkel ist z. B. mit 107.66(4)° mindestens

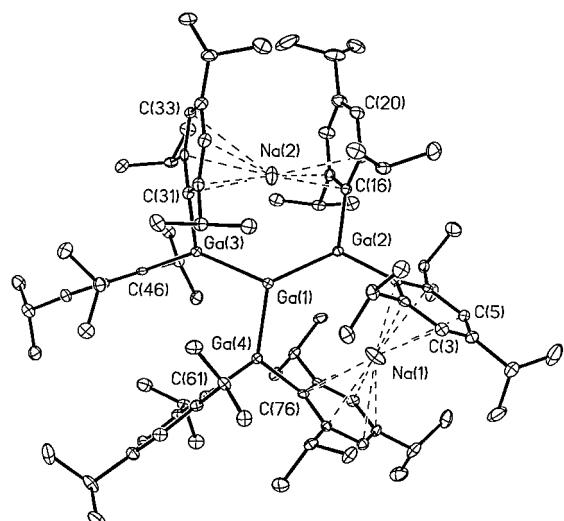


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga(1)-Ga(2) 2.3641(10), Ga(1)-Ga(3) 2.4062(10), Ga(1)-Ga(4) 2.3981(10), Ga(2)-C(1) 2.044(5), Ga(2)-C(16) 2.051(5), Ga(3)-C(31) 2.060(5), Ga(3)-C(46) 2.023(5), Ga(4)-C(61) 2.019(5), Ga(4)-C(76) 2.058(5); Ga(2)-Ga(1)-Ga(3) 128.96(3), Ga(2)-Ga(1)-Ga(4) 123.18(4), Ga(3)-Ga(1)-Ga(4) 107.66(4).

15° enger als die anderen beiden. Die kleinsten C-Ga-C-Winkel sind die an den äußeren Galliumatomen; an Ga(3) und Ga(4) ist der Ga(1)-Ga(3/4)-C(*ipso*)-Winkel bei den Ringen, die an der Komplexierung der Na⁺-Ionen teilnehmen, 9 bis 13° kleiner als der Ga(1)-Ga(3/4)-C(*ipso*)-Winkel bei den nichtkomplexierenden Ringen. Die Ga(1)-Ga(2)-Bindung (2.3641(1) Å) ist ca. 0.04 Å kürzer als die Ga(1)-Ga(3)-(2.4061(1) Å) und die Ga(1)-Ga(4)-Bindung (2.3981(1) Å). Der kleinere Ga(1)-Ga(2)-Abstand ist damit im Einklang, daß die Torsionswinkel (17.7°) zwischen den Koordinationsebenen an Ga(1) und Ga(2) kleiner sind als die Winkel zwischen den Koordinationsebenen an Ga(1) und Ga(3) sowie an Ga(1) und Ga(4) (32.2° bzw. 28.5°).

Trotz dieser Verzerrungen, die auf sterische Anprüche der Substituenten oder auf die Na⁺-Komplexierung zurückzuführen sind, sind die Strukturparameter mit der Bildung einer Zwei-Elektronen- π -Bindung im Einklang, die über das Ga₄-Gerüst delokalisiert ist; somit hat die Ga-Ga-Bindung eine Bindungsordnung von 1.33.^[4] Der durchschnittliche Ga-Ga-Abstand in **3** (2.389(17) Å) ist länger als der im Radikalaniion [Trip₂GaGaTrip₂]⁻ (2.343(2) Å; formale Bindungsordnung 1.5),^[1a] aber kürzer als die in den cyclischen Verbindungen M₂[Ga(2,6-Mes₂C₆H₃)₃] (ca. 2.44 Å; formale Ga-Ga Bindungsordnung 1.33; M = Na oder K; Mes = Mesityl).^[5] Ein weiteres Merkmal der Struktur von **3** ist, daß alle Trip-Ringe, die Na⁺ komplexieren, in Richtung der Ionen verbogen sind (Abb. 1). Die Verbiegung, die mit der Abweichung der Ga-C(*ipso*)-Bindungen von den Ebenen der aromatischen Ringe quantifiziert werden kann, beträgt zwischen 9.6 und 14.3°, für die nicht komplexierenden Ringe nur 2.4 und 3.4°. Die offensichtlich starke Komplexierung der Na⁺-Ionen ist im Einklang mit den zuvor beschriebenen Verzerrungen. Außerdem stimmt die Verkürzung der Ga(1)-Ga(2)-Bindung mit neueren theoretischen Rechnungen an reduzierten Organo-galliumkomplexen überein, denen zufolge eine Na⁺-Komple-

[*] Prof. P. P. Power, Dr. R. J. Wehmschulte
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Fax: (+1) 530-752-8995
E-mail: pppower@ucdavis.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.

xierung eine deutliche Verkürzung der Ga-Ga-Bindungslänge bewirken kann.^[6] Die Na⁺-Ionen sind allerdings nicht in gleichem Maße an alle Kohlenstoffatome der Trip-Ringe gebunden ($d(\text{Na}-\text{C})=2.548(5)-2.824(6)$; $d(\text{Na}-\text{Ringmittelpunkt})=2.464-2.771 \text{ \AA}$), sondern am stärksten an die *ipso*-Kohlenstoffatome. Die Na⁺-Ionen befinden sich 0.25 und 0.55 Å (Na(1) bzw. Na(2)) ober- und unterhalb der Ga₄-Ebene.

Die neutrale Verbindung **4** wurde bei der Umsetzung von **3** mit einem Äquivalent O₂ in Form orangefarbener Kristalle erhalten. Der Röntgenstrukturanalyse von **4** zufolge (Abb. 2) liegen zwei unabhängige Molekülhälften in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle vor, wobei in beiden eine

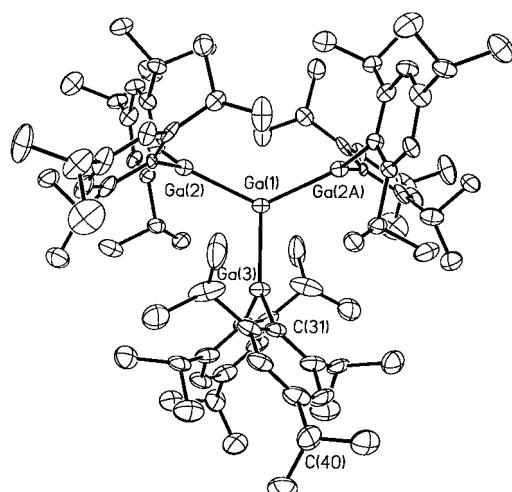


Abb. 2. Struktur eines der beiden Moleküle von **4** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] beider Moleküle: Ga(1)-Ga(2) 2.4813(17), Ga(1)-Ga(3) 2.465(3), Ga(2)-C(1) 1.961(13), Ga(2)-C(16) 1.992(11), Ga(3)-C(31) 1.987(12), Ga(4)-Ga(5) 2.4813(17), Ga(4)-Ga(6) 2.467(3), Ga(5)-C(46) 1.996(14), Ga(5)-C(61) 1.993(14), Ga(6)-C(76) 2.010(12); Ga(2)-Ga(1)-Ga(3) 116.17(5), Ga(2)-Ga(1)-Ga(2A) 127.65(10), Ga(5)-Ga(4)-Ga(6) 115.34(5), Ga(5)-Ga(4)-Ga(5A) 129.32(10).

zweizählige Drehachse durch eine der Ga-Ga-Bindungen geht. Die Struktur von **4** ähnelt weitgehend der von **3** (abgesehen von den Na⁺-Ionen). Der interessanteste Unterschied beider Strukturen ist, daß die Ga-Ga-Bindungen in **4** mit durchschnittlich 2.476(7) Å deutlich länger (um ca. 0.08 Å) sind. Dies ist im Einklang mit einer Bindungsordnung von 1 für die Ga-Ga-Bindung. Die Ga-Ga-Bindungslänge liegt im erwarteten Bereich für Einfachbindungen zwischen dreifach koordinierten Galliumzentren;^[7] sie ist etwas kürzer als die in **1** (2.515(3) Å), im Einklang mit der Struktur von In(InTrip)₃, die auch kürzere In-In-Bindungen (2.696(2) Å) aufweist als Trip₂InInTrip₂ (2.775(2) Å).^[8] Ein weiteres Merkmal der Struktur von **4** ist, daß die Torsionswinkel zwischen den Ebenen an den äußeren Galliumatomen Ga(2) und Ga(3) auf 81.4 und 72.9° aufgeweitet sind. Demzufolge liegt in **4** keine Ga-Ga-π-Bindung vor. Die längeren Ga-Ga-Bindungen ermöglichen eine sterisch entspanntere Struktur; dies spiegelt sich auch darin wider, daß der durchschnittliche C-Ga-C-Winkel in **4** deutlich weiter als in **3** ist.

Die zweifache Reduktion von Trip₂GaGaTrip₂ führt also zu Na₂[Ga(GaTrip₂)₃] über einen bislang unbekannten Reaktionsweg. Sicher ist, daß bei der Umlagerung Ga-C-Bindungen gespalten werden, und die Reaktion könnte durch Gleichung (1) beschrieben werden. Der erste Schritt dieser



Reaktion könnte die zweifache Reduktion zu Na₂[Trip₂GaGaTrip₂] sein, aus dem dann ein Äquivalent NaTrip eliminiert wird unter Bildung von Na[TripGaGaTrip₂]. Eine neutrale Verbindung ähnlicher Zusammensetzung, RGaGaR₂ (R = Si(*t*Bu)₃), wurde von Wiberg und Mitarbeitern beschrieben.^[9] Die weiteren Schritte der Reduktion, die zu **3** führen, sind aber noch unbekannt.

Versuche, die Stärke der Ga-Ga-π-Bindung in **3** durch ¹H-NMR-Spektroskopie bei unterschiedlichen Temperaturen zu bestimmen, haben noch nicht zu eindeutigen Ergebnissen geführt; bei den NMR-Spektren von **3** und **4** wurde dynamisches Verhalten festgestellt.^[10] Für **3** wurden zwei dynamische Prozesse mit Barrieren von 14 und 18 kcal mol⁻¹ ermittelt, für **4** ein Prozeß mit einer Barriere von ca. 18 kcal mol⁻¹. Dieser Wert könnte auf gehinderte Rotation der Trip-Ringe zurückzuführen sein, und es ist möglich, daß dies auch für den entsprechenden Prozeß in **3** gilt. Der andere Prozeß (14 kcal mol⁻¹) bei **3** könnte dann die Rotation um die Ga-Ga-Bindungen sein. Weil dabei auch die nichtkovalenten Na⁺-Trip-Wechselwirkungen aufgehoben werden, die recht stark sein können,^[11] ist die Stärke der Ga-Ga-π-Bindung sicherlich deutlich geringer als dieser Betrag.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschuß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt.

3·3C₆H₆: Natrium (0.21 g, 9.1 mmol) wurde in Form kleiner Stücke zu einer Lösung von **1** (0.92 g, 0.96 mmol) in NEt₃ (40 mL) bei Raumtemperatur gegeben. Nach 3 d Röhren wurde das Lösungsmittel der tief rotgrünen Lösung entfernt und der fast schwarze Rückstand mit 80 mL *n*-Hexan extrahiert. Die rotgrüne Lösung wurde filtriert, auf ca. 10 mL eingeengt und auf -20°C gekühlt, woraufhin sich kleine, schwarze Kristalle bildeten. Umkristallisieren aus Benzol (3–4 mL) bei 6°C lieferte 0.21 g größere (bis zu 6 mm), schwarze Kristalle von **3·3C₆H₆**. Ausbeute: 25% [gemäß Gl. (1)]. Schmp. 190–200°C. Ein Teil des cokristallisierten Benzols geht bei der Isolierung verloren. UV/Vis (*n*-Hexan): $\lambda (\varepsilon)=850$ (9000), 422 nm (sh, 9000); ¹H-NMR (C₇H₈, 60°C): $\delta=7.08$ (br.s; *m*-H), 6.68 (br.s; *m*-H), 4.63 (br.s; *o*-CH), 3.19 (br.s; *o*-CH), 2.65 (sept, ³J = 6.6 Hz; *p*-CH), 1.63, 1.42, 1.27, 0.98, 0.79 (br.s; *o*-CH₃), 1.14 (d, ³J = 6.6 Hz; *p*-CH₃).

4: Eine Lösung von 0.15 g (0.1 mmol) **3** in ca. 10 mL Toluol wurde bei 0°C über mehrere Stunden mit 11 mL trockener Luft in Portionen von 2 mL behandelt (ca. 0.1 mmol O₂). Die dann rote Lösung wurde auf ca. 1–2 mL eingeengt und 3 d auf -20°C gekühlt, wobei sich kleine, hellorange-farbene Kristalle bildeten, die mit *n*-Hexan (2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 50 mg (33%). Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus einer konzentrierten Benzollösung bei 6°C gezüchtet; Schmp. 210–212°C (Zers); ¹H-NMR (C₇D₈): $\delta=7.04$ (s; *m*-H), 6.95 (s; *m*-H), 3.03 (sept, ³J = 6.6 Hz; *o*-CH), 2.77 (sept, ³J = 6.6 Hz; *o*/*p*-CH), 1.48 (d, ³J = 6.6 Hz; *o*-CH₃), 1.25 (d, ³J = 6.6 Hz; *o*-CH₃), 1.23 (d, ³J = 6.6 Hz; *p*-CH₃), 0.97 (d, ³J = 6.6 Hz; *o*-CH₃), 0.60 (d, ³J = 6.6 Hz; *o*-CH₃); UV/Vis (*n*-Hexan): $\lambda (\varepsilon)=348$ nm (1200).

Eingegangen am 30. Juni 1998 [Z12073]

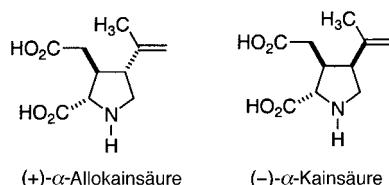
Stichwörter: Gallium · Mehrfachbindungen · π -Wechselwirkungen

- [1] a) X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 717; b) ähnliche Reduktionen zu den Anionen $[R_2MMR_2]^-$ ($R = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$; $M = \text{Al}$ oder Ga) und $[\text{TripAlAlTrip}_2]^-$: C. Pluta, K.-R. Pörschke, C. Krüger, K. Hildenbrand, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 388; c) W. Uhl, A. Vester, W. Kaim, J. Poppe, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 9; d) W. Uhl, U. Schutz, W. Kaim, E. Waldhör, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 79; e) R. J. Wehmschulte, K. Ruhlandt-Senge, M. M. Olmstead, H. Hope, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2983.
- [2] a) W. Uhl, A. Vester, D. Fenske, G. Baum, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 23; b) W. Uhl, R. Gerding, A. Vester, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 163; c) W. Uhl, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 132.
- [3] Kristallstrukturanalysen: Datensammlung auf einem Syntex-P2₁- (3·3C₆H₆) oder Siemens-P4-RA-Diffraktometer (4) bei 130 K; Cu_{Kα} ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). **3**·3C₆H₆: $C_{108}H_{156}\text{Ga}_4\text{Na}_2$, $M_r = 1779.2$, $a = 13.203(3)$, $b = 30.381(6)$, $c = 25.928(5) \text{ \AA}$, $\beta = 103.26(3)^\circ$, $V = 10.123(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, Raumgruppe $P2_1/n$, $R1 = 0.057$ für 9826 ($I > 2\sigma(I)$); **4**: $C_{90}H_{138}\text{Ga}_4$, $M_r = 1498.9$, $a = 23.577(5)$, $b = 14.672(3)$, $c = 24.513(4) \text{ \AA}$, $\beta = 91.09(2)^\circ$, $V = 8478(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, Raumgruppe $P2/c$, $R1 = 0.121$ für 7384 ($I > 2\sigma(I)$). Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-102712, CCDC-102713“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [4] Eine vereinfachte Analyse der π -Orbitale, unter der Annahme von ungefährer D_3 -Symmetrie für das Ga₄-Gerüst, ergibt zwei MOs (ein bindendes und ein antibindendes) mit A_2 -Symmetrie und zwei entartete, nichtbindende Orbitale mit E -Symmetrie. In **3** ist das bindende A_2 -Orbital mit einem Elektronenpaar besetzt, in **4** ist es unbesetzt.
- [5] X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7578; X.-W. Li, Y. Xie, K. D. Gripper, R. C. Crittenden, C. F. Campana, H. F. Schaefer III, G. H. Robinson, *Organometallics* **1996**, *15*, 3798.
- [6] F. A. Cotton, A. H. Cowley, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1795.
- [7] P. J. Brothers, P. P. Power, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 1.
- [8] P. J. Brothers, K. Hübler, U. Hübler, B. C. Noll, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2355.
- [9] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schwenk, W. Kaim, A. Klein, T. Scheiring, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1213.
- [10] D. Kost, E. H. Carlson, M. Raban, *Chem. Commun.* **1971**, 656.
- [11] Rechnungen zu verwandten Li-Aryl- π -Wechselwirkungen ergaben, daß diese bis zu 21 kcal mol⁻¹ betragen können: M. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 537.

Nickel- und Palladiumkatalyse bei der stereoselektiven Synthese funktionalisierter Pyrrolidine: enantioselektive formale Synthese von (+)- α -Allokainsäure**

Maxim V. Chevliakov und John Montgomery*

(+)- α -Allokainsäure und (-)- α -Kainsäure sind Verbindungen aus der kainoiden Familie neuroexzitatorischer Aminosäuren, die als konformativ eingeschränkte Glutamatanaloga biologisch wirksam sind (Schema 1).^[1] Nach ausgedehnten Struktur-Aktivitäts-Untersuchungen ist die C4-Isopropylgruppe die entscheidende Substruktur, an der Abwandlungen



Schema 1. Kainoide Naturstoffe.

ohne Verlust der neuroexzitatorischen Aktivität möglich sind.^[2] Angesichts der pharmakologischen Bedeutung dieser Naturstoffe begannen wir damit, einen synthetischen Einstieg zu ihnen zu entwickeln, der auch auf einer späteren Synthesestufe noch leicht Änderungen des C4-Substituenten gestattet und der den Zugang sowohl zur Kainsäure- als auch zur Allokainsäure-Konfiguration ermöglicht.^[3] Wir berichten hier über unsere ersten Untersuchungen auf diesem Gebiet mit der direkten und hochstereoselektiven formalen Totalsynthese der (+)- α -Allokainsäure. Unsere Strategie verwendet zwei Metallkatalysen als Schlüsselschritte: die nickelkatalysierte Cyclisierung eines Alkinyenon-Derivats von D-Serin mit Trimethylaluminium und eine palladiumkatalysierte reduktive Allyl-Carbonat-Verschiebung (Schema 2).

D-Serin-Methylester (D-Ser-OMe) wurde in rationeller und einfacher Weise zum Cyclisierungssubstrat **4** umgesetzt (Schema 2): Die Kondensation von D-Ser-OMe mit Triphosgen^[4] und die nachfolgende N-Propargylierung mit dem Iodid **1** und KHMDS lieferten **2** in 49% Ausbeute über beide Stufen. Die chemoselektive Reduktion der Estergruppe mit NaBH₄,^[5] Swern-Oxidation und Wittig-Olefinition mit dem Tetrahydroooxazolon **3** lieferten **4** (74% aus **2**).

Die Cyclisierung von **4** mit MeLi/ZnCl₂ und 10 Mol-% [Ni(cod)₂] unter bewährten Bedingungen^[7, 8] verlief zwar mit hohen Ausbeuten, jedoch mit nur mäßigen Diastereoselektivitäten (ca. 3:1). Käufliches Trimethylaluminium oder

[*] Prof. J. Montgomery, M. V. Chevliakov

Department of Chemistry, Wayne State University

Detroit, MI 48202-3489 (USA)

Fax: (+1)313-577-1377

E-Mail: jwm@chem.wayne.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert. J.M. dankt für ein National Science Foundation CAREER Award, einen Camille Dreyfus Teacher-Scholar Award und einen 3M Pharmaceuticals New Faculty Award. M.V.C. dankt für einen Graduate Research Assistantship Award der Wayne State University. Die Autoren danken Hélène Fain für hilfreiche Diskussionen.