

- für Amine: X. Ouyang, R. W. Armstrong, M. M. Murphy, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1027–1032; c) photolabiler Benzylsulfid-Linker: F. W. Forman, I. Sucholeiki, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 523–528; d) „traceless linker“ für Carbonsäuren: P. Garibay, J. Nielsen, T. Hoeg-Jensen, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2207–2210; e) P. Conti, D. Demont, J. Cals, H. C. J. Ottenheijm, D. Lesen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2915–2918; f) C. R. Johnson, B. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9253–9256; g) Sulfone als Linker: L. M. Gayo, M. J. Suto, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 211–214; h) „spurloser“ aliphatischer C-H-Linker: X. Zhao, K. W. Jung, K. D. Janda, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 977–980; X. Zhao, K. W. Jung, K. D. Janda, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6645–6652; K. W. Jung, X. Zhao, K. D. Janda, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6491–6494; i) weitere Linker: I. Hughes, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7595–7598; j) R. Brown, D. C. Rees, Z. Rankovic, J. R. Morphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3288–3295; k) X. Zhao, K. D. Janda, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5437–5440; l) S. W. Kim, S. Y. Ahn, J. S. Koh, J. H. Lee, S. R. Ro, H. Y. Cho, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4603–4606; m) A. K. Szardenings, T. Burkoth, H. H. Lu, D. W. Tien, D. A. Campbell, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6573–6593; n) M. R. Gowravaram, M. A. Gallop, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6973–6976; o) A. D. Piscopio, J. F. Miller, K. Koch, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7143–7146; p) F. E. K. Kroll, R. Morphy, D. Rees, D. Gani, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8573–8576; q) Abspaltung durch Metathese: J. U. Peters, S. Blechert, *Synlett* **1997**, 348–350; r) ein enzymlabiler Linker: B. Sauerbrei, V. Jungmann, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1187–1190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1143–1146.
- [6] a) A. Engel, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed. 1952–, Vol. E16a, **1990**, S. 1182–1226; b) K. C. Nicolaou, C. N. C. Boddy, S. Natarajan, T.-Y. Yue, H. Li, S. Bräse, J. M. Ramanjulu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3412–3422, zit. Lit.; c) S. Bräse, J. Köbberling, D. Enders, R. Lazny, J. Poplawski, *Tetrahedron Lett.*, eingereicht; d) S. Bräse, J. Köbberling, D. Enders, M. Wang, R. Lazny, *Tetrahedron Lett.*, eingereicht.
- [7] a) P. J. Das, S. Khound, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 9107–9112; b) J. C. Nelson, J. K. Young, J. S. Moore, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8160–8168.
- [8] Die modifizierten Harze wurden durch C,H,N-Analysen charakterisiert.
- [9] Die hergestellten Harze sind mit Ausnahme der iodhaltigen auch lichtbeständig.
- [10] S. Bräse, A. de Meijere in *Metal-catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 99–167, zit. Lit.
- [11] a) Für Beispiele an fester Phase: V. Yedida, C. C. Leznoff, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1144–1150; b) L. F. Tietze, T. Hippe, A. Steinmetz, *Synlett* **1996**, 1043–1044; c) thermische Diels-Alder-Reaktionen mit Zimtsäurederivaten benötigen in der Regel höhere Temperaturen.
- [12] a) H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483–2547; b) H. Han, K. D. Janda, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1835–1837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1731–1733.
- [13] L. F. Tietze, T. Hippe, A. Steinmetz, *Chem. Commun.* **1998**, 793–794, zit. Lit.
- [14] a) N. Kornblum, *Org. React.* **1944**, *2*, 262; b) N. Kornblum, A. E. Kelly, G. D. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3074–3076, zit. Lit.
- [15] Derartige Effekte, in denen sich Reaktionen an der Festphase und in Lösung unterscheiden, sind bereits beschrieben worden.<sup>[1]</sup> Dementsprechend sind Ergebnisse zwischen beiden Systemen nicht zwingend übertragbar. Im vorliegenden Fall findet vermutlich eine Meerwein-Reduktion des intermediär zurückgebildeten Diazoniumsalzes statt, wobei das Harz diesen radikalischen Mechanismus gegenüber ionischen Alternativen zu begünstigen scheint.
- [16] Bei längerer Reaktionszeit (>10 min) oder höherer Temperatur (>50 °C) entstehen Lösungsmittelpolymere (Polyether), die durch Festphasenextraktion leicht abgetrennt werden können. Bekannte Verbindungen wurden durch Vergleich der spektroskopischen Daten und durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Alle neuen Verbindungen weisen passende spektroskopische Daten (IR, MS, NMR) auf.
- [17] Die Reinheit der Produkte ist sehr gut reproduzierbar. Bei unzureichender Ausbeute führt eine nochmalige Abspaltung zu weiterem Produkt.
- [18] S. Bräse, D. Enders, J. Köbberling, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] N. Satyamurthy, J. R. Barrio, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4394–4396.

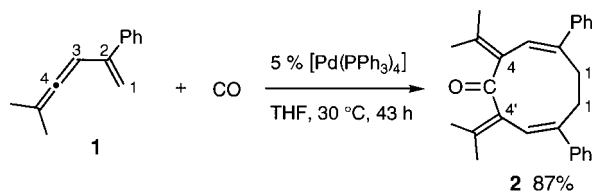
## Einstufiger Aufbau neungliedriger Kohlenstoffringe durch eine neue [4+4+1]-Cycloaddition\*\*

Masahiro Murakami,\* Kenichiro Itami und Yoshihiko Ito\*

An Kohlenstoffringen mittlerer Größe (d. h. mit acht bis elf Ringatomen) besteht großes Interesse, denn sie sind häufig wichtige Strukturelemente von Verbindungen mit interessanten biologischen Eigenschaften. Im Hinblick auf ihre Synthese ist der Aufbau mittelgroßer Ringsysteme aber aufgrund des ungünstigen Entropieterms sowie der Energiebarrieren erschwert, die von der Winkelspannung, der Pitzer-Spannung und den transanularen Wechselwirkungen herrühren.<sup>[1, 2]</sup> Vor allem für die Herstellung neungliedriger Kohlenstoffringe gibt es nur wenige Synthesemethoden,<sup>[3]</sup> weshalb deren Entwicklung eine große Herausforderung der Organischen Chemie bleibt.

Vinylallen ist eine vielseitige Quelle für C<sub>4</sub>-Einheiten in metallkatalysierten [4+1]-<sup>[4]</sup> und [4+2]-Cycloadditionsreaktionen.<sup>[5]</sup> Wir gingen davon aus, daß ein Metallkatalysator mit der Fähigkeit, gleichzeitig mehrere Vinylallen-Moleküle zu koordinieren, es ermöglichen sollte, zwei oder mehr Vinylallen-Einheiten simultan in ein Molekülgerüst einzubauen. Wir berichten hier über eine Palladium-katalysierte [4+4+1]-Cycloaddition, die einen neuen Zugang zur Synthese von neungliedrigen Kohlenstoffringen ermöglicht. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel einer [4+4+1]-Cycloaddition.<sup>[6]</sup> Obwohl unsere Methode momentan noch auf ein bestimmtes Substitutionsmuster des Substrats angewiesen ist, glauben wir, daß diese neue Reaktion zu einer nützlichen Strategie zum Aufbau neungliedriger Kohlenstoffringe führen wird.

Eine Lösung von Vinylallen **1** in THF wurde bei 30 °C in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre in Gegenwart von 5 Mol-% eines Palladium(0)-Katalysators gerührt. Nach 43 h war das gesamte Vinylallen unter Bildung eines einzigen Produkts verbraucht. Aus spektroskopischen Daten schlossen wir, daß es sich bei diesem Produkt um das neungliedrige Keton **2** handelt (Schema 1). Die cyclische Verbindung **2**, die in 87 % Ausbeute isoliert wurde, setzt sich aus zwei Mole-



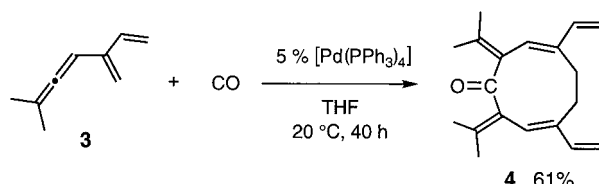
Schema 1. Palladium-katalysierte [4+4+1]-Cycloaddition von **1** und Kohlenmonoxid.

[\*] Prof. M. Murakami, Prof. Y. Ito, Dr. K. Itami  
Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry  
Kyoto University, Yoshida, Kyoto 606-8501 (Japan)  
Fax: (+81) 75-753-5668  
E-mail: murakami@sbchem.kyoto-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde von Monbusho (Grant-in-aid for Scientific Research on Priority Areas, Nr. 283: Innovative Synthetic Reactions) gefördert. K.I. dankt der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft für ein Doktorandenstipendium.

külen Vinylallen **1** und einem Molekül Kohlenmonoxid zusammen. Die Kopf-Kopf-Verknüpfung von **1** in Position 1 ergab die beiden C<sub>4</sub>-Einheiten. Der cheletrope Einbau von Kohlenmonoxid zwischen den beiden 4-Positionen führt zum neungliedrigen Keton **2** als [4+4+1]-Cycloaddukt.

Auch das Vinylallen **3** ging eine analoge [4+4+1]-Cycloaddition ein. Hierbei wurde **4** als Festsubstanz in 61 % Ausbeute erhalten (Schema 2). Obwohl sich das Keton an Licht langsam zersetzte, konnten wir durch vorsichtiges Umkristallisieren aus einem Ether/Hexan-Gemisch für die Kristallstruk-



Schema 2. Synthese des neungliedrigen cyclischen Ketons **4**.

turbestimmung<sup>[7]</sup> geeignete Einkristalle erhalten, aus der sich die neungliedrige Ringstruktur zweifelsfrei ergibt (Abb. 1). Während NMR-spektroskopische Daten von **4** auf eine symmetrische Struktur hinweisen, wurde im Festkörper eine

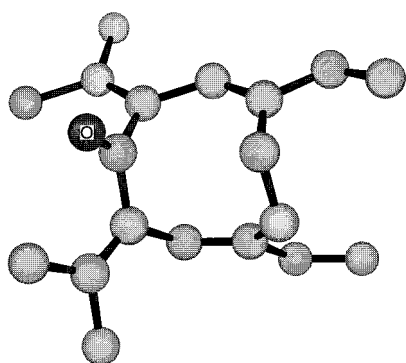
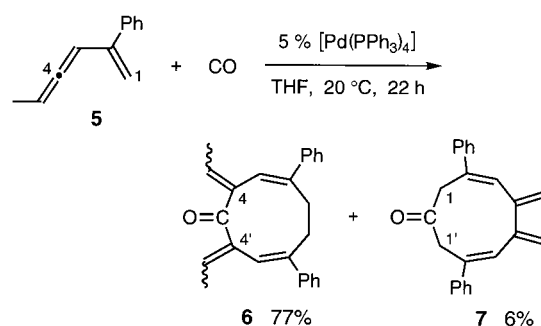


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

deutliche Verzerrung gefunden: Auf einer Seite der Carbonylgruppe (in der oberen Hälfte von Abb. 1) liegt das Triengerüst in einer Ebene und ist somit vollständig konjugiert; diese Ebene weicht aber stark von der Parallelität mit der Ebene ab, in der sich die Carbonylgruppe befindet. Auf der anderen Seite (in der unteren Hälfte von Abb. 1) ist die Trieneinheit bezüglich der Konjugation in das exocyclische  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylsystem und ein 1,3-Dien-System unterteilt. Wahrscheinlich verringert diese Deformation die sterische Hinderung im Bereich der Carbonylgruppe.

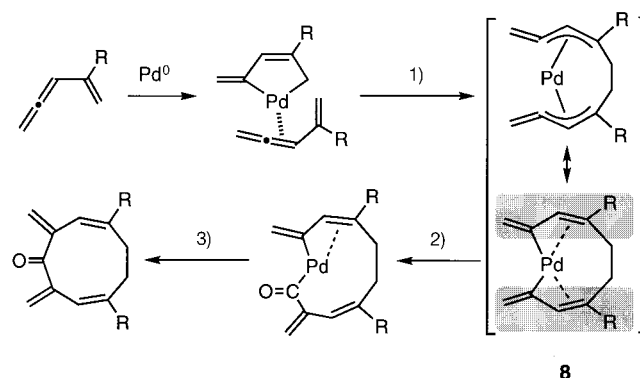
Ausgehend vom Vinylallen **5** wurden die [4+4+1]-Cycloaddukte als Gemisch der Regio- und Stereoisomere erhalten (Schema 3). Im hauptsächlich gebildeten Regioisomer **6**, welches in 77% Ausbeute isoliert wurde, wurde Kohlenmonoxid in Analogie zu **2** und **4** zwischen den sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen (den 4-Positionen) eingebaut. **6** lag als Gemisch dreier Stereoisomere vor, die sich bezüglich



Schema 3. Synthese der neungliedrigen cyclischen Ketone **6** und **7**.

der Orientierung der beiden Methylgruppen an den exocyclischen Doppelbindungen unterscheiden (außen-außen, außen-innen und innen-innen im Verhältnis 5:92:3).<sup>[8]</sup> Neben dem überwiegenden Regioisomer **6** wurde das Regioisomer **7** als Nebenprodukt (6% Ausbeute) erhalten, in welchem Kohlenmonoxid zwischen die sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatome (den 1-Positionen) inseriert wurde. Interessanterweise zeigen beide Methylgruppen in **7** nach außen, was vermutlich auf sterischen Wechselwirkungen beruht.

Schema 4 zeigt einen Mechanismus, der die Bildung der neungliedrigen cyclischen Ketone **2**, **4** und **6** plausibel macht. Zunächst wird durch die Reaktion eines Vinylallen-Moleküls

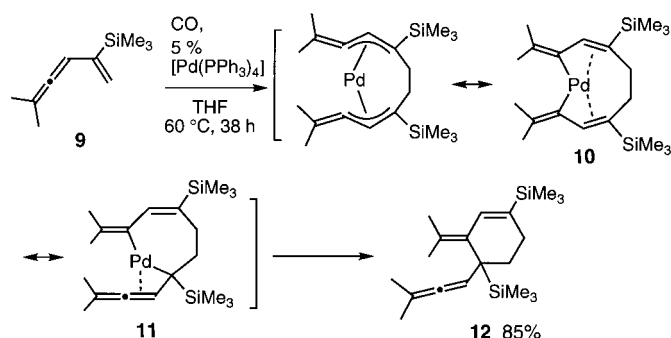


Schema 4. Vorgeschlagener Mechanismus der [4+4+1]-Cycloaddition (Substituenten am Allenylterminus sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt): 1) Knüpfung der C–C-Bindung; 2) Insertion von CO; 3) reduktive Eliminierung. Die grau unterlegten Molekülabschnitte weisen Konjugation auf.

mit Palladium(0) ein fünfgliedriger Palladacyclus gebildet. Daraufhin wird ein weiteres Vinylallen-Molekül über die innere Doppelbindung des Allens an das Palladiumzentrum koordiniert. Zwischen den 1-Positionen wird dann eine C-C-Bindung geknüpft, was zur Bildung einer Bis( $\pi$ -allyl)palladium-Zwischenstufe führt.<sup>[5a]</sup> Unter den möglichen Resonanzstrukturen überwiegt die  $\sigma$ -Di(alkenyl)palladium-Form **8**, da sie durch die ausgedehnte Konjugation von der exocyclischen über die endocyclische Doppelbindung bis hin zum ungesättigten Substituenten R (Phenyl oder Vinyl) stärker stabilisiert wird. Insertion von Kohlenmonoxid in die Pd-C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-Bindung und nachfolgende reduktive Eliminierung liefern das neungliedrige cyclische Keton.

Zum Vergleich wurde eine analoge Reaktion mit dem Vinylallen **9** durchgeführt, welches eine Trimethylsilylgruppe als Substituenten R trägt, die eine ausgedehnte Konjugation

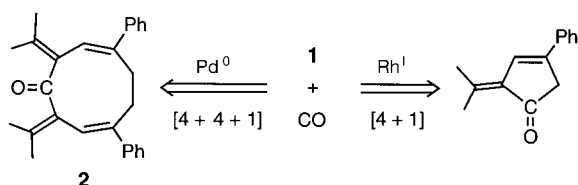
unterbinden sollte. Bei der Reaktion von **9** wurde kein neungliedriger Kohlenstoffring gebildet, sondern ausschließlich das sechsgliedrige [4+2]-Cycloaddukt **12** (Schema 5).<sup>[5a]</sup>



Schema 5. Palladium-katalysierte [4+2]-Cycloaddition von **9** und CO. Der Reaktionsschritt von **11** zu **12** verläuft unter reduktiver Eliminierung.

In diesem Fall liegt die  $\sigma$ -Dialkenylpalladium-Form **10** nur zu einem sehr kleinen Anteil vor, da sie nicht so gut durch Konjugation stabilisiert wird. Gleichzeitig geht die andere Resonanzform **11** leicht eine reduktive Eliminierung unter Bildung eines stabilen Sechsrings ein, bevor Kohlenmonoxid inseriert. Dieses Ergebnis, welches in offensichtlichem Unterschied zu den entsprechenden Reaktionen der Vinylallene **1**, **3** und **5** steht, unterstützt die mechanistische Deutung, daß die ausgedehnte Konjugation mit dem Substituenten R unabdingbar für die Bildung des neungliedrigen Kohlenstoffrings ist.

Bei diesen präzedenzlosen [4+4+1]-Cycloadditionen durch Palladium(0)-katalysierte Carbonylierung von Vinylallen ohne koordinierende Heteroatom-Funktionalitäten dient Palladium(0) als Templat, welches die drei Komponenten für die Cycloaddition zusammenbringt, die ansonsten nicht stattfinden kann. Die Nützlichkeit dieser neuen Reaktion wird dadurch unterstrichen, daß bislang schwer zugängliche, neungliedrige Kohlenstoffringe in einer einzigen chemischen Umsetzung aufgebaut werden. Zudem wird dies mit einer ausgesprochen guten Atomökonomie erreicht. Dieses Konzept<sup>[9]</sup> hat wachsendes Interesse in der organischen Synthese erlangt. Obwohl das gesamte Potential der hier vorgestellten neuen Cycloaddition noch auszubauen ist, wurde eindeutig gezeigt, daß der [4+4+1]-Modus ein gangbarer Reaktionsweg ist. Schließlich sollte darauf hingewiesen werden, daß diese Reaktion mit Palladium(0) in bemerkenswertem Unterschied zur Rhodium(I)-katalysierten Reaktion steht.<sup>[4d,e]</sup> Die Verwendung von Palladium(0) ermöglicht die [4+4+1]-Cycloaddition unter Bildung eines neungliedrigen Addukts, während mit Rhodium(I) dasselbe Vinylallen mit Kohlenmonoxid eine [4+1]-Cycloaddition eingeht, die ein fünfgliedriges Addukt liefert (Schema 6).



Schema 6. Unterschiedlicher Verlauf von Pd<sup>0</sup>- und Rh<sup>I</sup>-katalysierten Cycloadditionen.

## Experimentelles

**2:** Eine Mischung von [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (54 mg, 47  $\mu$ mol) und 5-Methyl-2-phenyl-1,3,4-hexatrien **1** (160 mg, 940  $\mu$ mol) in THF (3 mL) wurde 43 h bei 30 °C in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über eine kurze Florisil-Säule filtriert, um unlösliche Bestandteile abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Ether/Hexan, 1/10). Man erhielt **2** (150 mg, 87%) als farblosen Feststoff. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.88 (s, 6H), 2.04 (s, 6H), 2.80 (s, 4H), 6.47 (s, 2H), 7.15–7.30 (m, 10H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 22.4, 22.5, 30.2, 126.6, 127.0, 128.3, 136.3, 141.1, 141.3, 144.5, 203.1; IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1670, 1590 cm<sup>-1</sup>; HR-MS:  $m/z$ : ber. für C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O: 368.2140, gef.: 368.2121; C,H-Analyse (%): ber. für C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O: C 88.00, H 7.66; gef.: C 87.74, H 7.71.

Eingegangen am 6. Juli 1998 [Z12096]

**Stichwörter:** Carbonylierungen • Cycloadditionen • Palladium • Synthesemethoden • Vinylallene

- [1] M. B. Smith in *Organic Synthesis*, McGraw-Hill, New York, **1994**, S. 52–58.
- [2] E. L. Eliel, S. H. Wilen in *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, S. 675–685.
- [3] a) B. M. Trost, T. R. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1595; b) T. Onuma, N. Hata, N. Miyachi, T. Wakamatsu, Y. Ban, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 219; c) B. M. Trost, P. R. Seoane, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 615; d) P. A. Wender, M. Harmata, D. Jeffrey, C. Mukai, J. Suffert, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 909; e) P. A. Wender, J. A. McKinney, C. Mukai, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5369; f) C. G. Kreiter, K. Lehr, M. Leyendecker, W. S. Sheldrick, R. Exner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 3; g) T. V. Lee, J. R. Porter, F. S. Roden, *Tetrahedron*, **1991**, *47*, 139; h) T. Doi, T. Takahashi, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3465; i) K. Iida, M. Hiram, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10310; j) S. Ma, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6345; k) C.-J. Li, D.-L. Chen, Y.-Q. Lu, J. X. Haberman, J. T. Mague, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4216; l) J. H. Rigby, K. R. Fales, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1525; m) F. Matsuda, T. Sakai, N. Okada, M. Miyashita, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 863.
- [4] a) M. S. Sigman, B. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11783; b) T. Mandai, J. Tsuji, Y. Tsujiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5865; c) C. Darcel, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Synlett* **1996**, 218; d) M. Murakami, K. Itami, Y. Ito, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2691; e) M. Murakami, K. Itami, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2950.
- [5] a) H. Siegel, H. Hopf, A. Germer, P. Binger, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3112; b) T. Mandai, S. Suzuki, A. Ikawa, T. Murakami, M. Kawada, J. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7687; c) M. Murakami, K. Itami, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7163; d) M. Murakami, M. Ubukata, K. Itami, Y. Ito, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2248.
- [6] Übersichtsartikel zu Übergangsmetall-vermittelten Cycloadditionen: M. Lautens, W. Klute, W. Tam, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 49.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **4**: C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O,  $M_r$  = 268.4, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $a$  = 11.295(7),  $b$  = 15.972(8),  $c$  = 10.006(6) Å,  $\beta$  = 113.72(3)°,  $V$  = 1652.7(5) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.08 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 0.601 cm<sup>-1</sup>. Intensitätsdaten wurden auf einem DIP2000-Diffraktometer (Mac Science) mit Graphit-monochromatisierter MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 71.069 pm) unter Verwendung eines Image-plate-Detektors im Oszillationsmodus gesammelt. Von 16928 gemessenen Reflexen wurden 2796 symmetrieunabhängige mit dem MAC-DENZO-Programm prozessiert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst; die Verfeinerung nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren ergab  $R$ -Werte von  $R_1$  = 0.066 und  $R_w$  = 0.073 für 1169 beobachtete Reflexe [ $I > 3.0\sigma(I)$ ] unter Verwendung des Crysan-GM-Programmpakets. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden auf beobachteten oder berechneten Positionen (Auslenkungsparameter C–H = 0.96 Å) isotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurde als „supplementary publication“.

no. CCDC-102096“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[8] Die drei Stereoisomere wurden durch HPLC getrennt, und die Konfiguration wurde mit Kern-Overhauser-Effekt(NOE)- $^1\text{H}$ -NMR-Experimenten aufgeklärt.

[9] B. M. Trost, *Science* **1991**, 254, 1471.

## $\text{Ca}_5\text{Cl}_3(\text{C}_2)(\text{CBC})$ : eine Verbindung mit Schichtstruktur und einer ungewöhnlichen Anionenkombination\*\*

Olaf Reckeweg und Hans-Jürgen Meyer\*

Berichte über „Calciummonochlorid“<sup>[1]</sup> waren vor einigen Jahren für uns der Anlaß, Reaktionen in und mit Calciumchloridschmelzen zu untersuchen. Die farblosen Präparate von „Calciummonochlorid“ stellten sich als  $\text{CaHCl}$ ,<sup>[2]</sup> die roten als  $\text{Ca}_3\text{Cl}_2\text{C}_3$ <sup>[3]</sup> heraus. Das Synthesepotential von Calciumchloridschmelzen als Lösungsmittel für Graphit oder metallisches Calcium ist seit langem bekannt. Beim Auflösen von  $\text{CaC}_2$  in einer  $\text{CaCl}_2$ -Schmelze bildet sich  $\text{Ca}_3\text{Cl}_2\text{C}_3$  mit dem  $\text{C}_3^{4-}$ -Ion. Bei Reaktionen von Calcium mit den Elementen Bor, Kohlenstoff und Stickstoff in bestimmten Kombinationen in Calciumchloridschmelzen entstehen Verbindungen wie  $\text{Ca}_3\text{Cl}_2\text{CBN}$  mit  $\text{CBN}^{4-}$ -Ionen,<sup>[4]</sup>  $\text{Ca}_2\text{ClBN}_2$ <sup>[5]</sup> und  $\text{Sr}_3(\text{BN}_2)_2$ <sup>[6]</sup> mit  $\text{BN}_2^{3-}$ -Ionen oder die Titelverbindung  $\text{Ca}_5\text{Cl}_3(\text{C}_2)(\text{CBC})$ .<sup>[7]</sup>

Bei Versuchen zur Herstellung von „ $\text{Ca}_4\text{Cl}_3\text{BC}_2$ “ aus einer Calciumchloridschmelze entstand die neue Verbindung  $\text{Ca}_5\text{Cl}_3(\text{C}_2)(\text{CBC})$ , die Acetylid- und Dicarbidborat-Ionen enthält. Ein charakteristisches Merkmal der Struktur von  $\text{Ca}_5\text{Cl}_3(\text{C}_2)(\text{CBC})$  sind gewellte Schichten mit der Abfolge Cl-Ca-Ca. Auch am Habitus der Kristalle, die stets dünn und häufig miteinander verwachsen sind, erkennt man den schichtartigen Aufbau. Innerhalb der Doppelschichten aus Calciumionen liegen  $\text{C}_2^{2-}$ - und  $\text{CBC}^{5-}$ -Ionen (Abb. 1). Die  $\text{C}_2^{2-}$ -Ionen sind verzerrt oktaedrisch von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen umgeben. Den ersten Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse zufolge befindet sich das  $\text{C}_2^{2-}$ -Ion auf der speziellen Lage 8f (in der Spiegelebene bei  $x=0$ ) und weist eine extrem kurze C-C-Bindungslänge von 108 pm auf. Eine ähnlich kurze C-C-Bindungslänge von 109.5 pm liegt in  $\text{Ca}_{15}(\text{CBN})_6(\text{C}_2)_2\text{O}$  vor,<sup>[8]</sup> bei dem der kleine C-C-Abstand als virtuelle Verkürzung durch thermische Bewegung oder statistische Fehlordnung erklärt wurde. Auch bei  $\text{Ca}_5\text{Cl}_3(\text{C}_2)(\text{CBC})$  liegt die Annahme nahe,

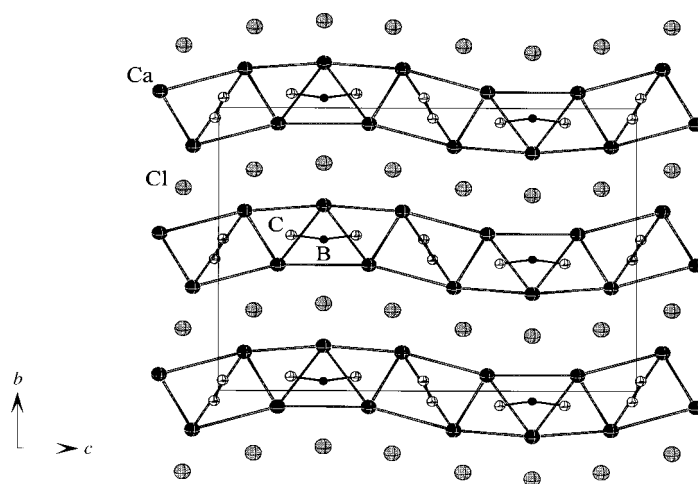


Abb. 1. Projektion der Struktur von  $\text{Ca}_5\text{Cl}_3(\text{C}_2)(\text{CBC})$ . Zur Verdeutlichung der Doppelschichten sind die Calciumionen durch Linien verbunden.

daß die Verkürzung durch die großen Ellipsoide der thermischen Schwingungen vorgetäuscht wird. Durch die Verfeinerung einer Splitlage (Halbbesetzung der allgemeinen Lage 16h) resultiert eine C-C-Bindungslänge von 119(2) pm. Diese liegt im Bereich des Erwartungswertes für eine  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung ( $d_{\text{C-C}}(\text{CaC}_2) = 119 \text{ pm}^{[9]}$ ). Demnach ist die virtuelle Lage (1) des  $\text{C}_2^{2-}$ -Ions in der Spiegelebene eine Superposition der Splitlage (2) (Abb. 2).

Jedes  $\text{BC}_2^{5-}$ -Ion ist von einem zweifach überdachten, trigonalen Prisma aus Calciumionen umgeben. Das Boratom befindet sich nahezu im Prismenzentrum. Die beiden an das Boratom gebundenen Kohlenstoffatome liegen je über einer rechteckigen Prismenfläche, die von je einem Calciumion überdacht ist. Damit sind die Kohlenstoffatome der  $\text{BC}_2$ -Einheit etwa quadratisch-pyramidal von Calciumionen umgeben. Die Doppelschichten aus Calciumionen werden durch zwei kristallographisch unabhängige Chloridionen miteinander verknüpft. Das Cl(1)-Ion ist verzerrt tetraedrisch ( $\bar{d} = 281.4 \text{ pm}$ ) und das Cl(2)-Ion stark verzerrt oktaedrisch von Calciumionen umgeben ( $\bar{d} = 308.4 \text{ pm}$ ).

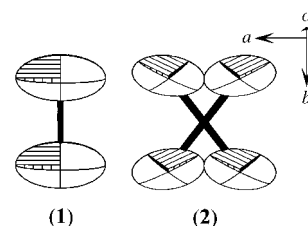


Abb. 2. Virtuelle (1) und reale Lage (2, Splitlage) des  $\text{C}_2^{2-}$ -Ions in  $\text{Ca}_5\text{Cl}_3(\text{C}_2)(\text{CBC})$ .

Gemäß der formalen Ladungszuweisung  $(\text{Ca}^{2+})_5(\text{Cl}^-)_3(\text{C}_2^{2-})(\text{BC}_2^{5-})$  ist  $\text{Ca}_5\text{Cl}_3(\text{C}_2)(\text{CBC})$  eine salzartige Verbindung. Dafür spricht auch die Transparenz der sehr hydrolyseempfindlichen, orangebraunen Kristalle. Ungewöhnlich ist die Abweichung des C-B-C-Winkels der  $\text{BC}_2^{5-}$ -Einheit ( $164.0(7)^\circ$ ) von der Linearität. Allgemein wird für  $\text{CO}_2$ -analoge (isoelektronische) Ionen mit 16 Elektronen wie  $\text{C}_3^{4-}$ ,  $\text{CBN}^{4-}$ ,  $\text{BN}_3^{3-}$  und  $\text{BC}_2^{5-}$  eine lineare Anordnung erwartet. Eine gewinkelte Anordnung dieser dreiatomigen Ionen könnte durch Packungs- oder elektronische Effekte verursacht werden.<sup>[10]</sup> Die Änderung der Energiezustände und der Molekülorbitale einer isolierten CBC-Einheit wurde in Abhängigkeit vom C-B-C-Winkel untersucht.<sup>[11]</sup> Die winkelab-

[\*] Prof. Dr. H.-J. Meyer, Dr. O. Reckeweg  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen  
Fax: (+49) 7071-295702  
E-mail: juergen.meyer@uni-tuebingen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der DFG gefördert. Für die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren danken wir Herrn Dipl.-Chem. A. Baumann und Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Mayer (Universität Tübingen), für die Raman-Messungen Herrn Dr. F. Meyer und Prof. Dr. G. Thiele (Universität Freiburg).