

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Aluminium • Bindungstheorien • Elementstrukturen • Indium

- [1] J. Donohue, *The Structure of the Elements*, Wiley, New York, **1974**.
 [2] V. Heine, D. Weaire, *Solid State Phys.* **1970**, *24*, 249.
 [3] J. Hafner, V. Heine, *J. Phys. F* **1983**, *13*, 2479.
 [4] P. Söderlind, O. Eriksson, B. Johansson, J. M. Wills, A. M. Boring, *Nature (London)* **1995**, *374*, 524; R. Ahuja, O. Eriksson, J. M. Wills, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 280; S. I. Simak, U. Häussermann, I. A. Abrikosov, O. Eriksson, J. M. Wills, S. Lidin, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 1333.
 [5] a) Programmpaket WIEN97: P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, *Program WIEN97: A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties* (K. Schwarz, Technische Universität Wien, Österreich), **1999** (ISBN 3-9501031-0-4); b) J. M. Wills, unveröffentlicht; J. M. Wills, B. R. Cooper, *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 3809; c) J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244; d) L. Hedin, B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* **1971**, *4*, 2064.
 [6] D. G. Pettifor, *Bonding and Structure of Molecules and Solids*, Clarendon Press, Oxford, **1995**.
 [7] U. Häussermann, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, S. Lidin, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 904.
 [8] Für die Berechnung der Bandstrukturen verwendeten wir eine bct-Elementarzelle mit dem *c/a*-Verhältnis $\sqrt{2}$. Folglich sind beide Nächstenachbarnabstände, d_1 und d_2 (Abbildung 1), gleich der Gitterkonstanten a , und im reziproken Raum sind die Richtungen Γ -Z und Γ -X entartet (Abbildung 5).
 [9] J. K. Burdett, *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
 [10] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, National Bureau of Standards, Washington, DC, **1949**. ϵ_p wurde gleich der negativen experimentellen Ionisierungsenergie des p-Orbitals gesetzt; ϵ_s wurde aus ϵ_p durch Subtraktion der niedrigsten s \rightarrow p-Anregungsenergie unter Erhaltung der Spinnultiplizität errechnet.
 [11] J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* **1973**, *12*, 311.
 [12] R. Ahuja, S. I. Simak, unveröffentlichte Ergebnisse.

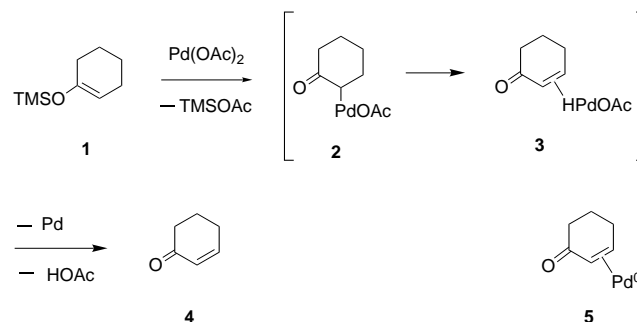
Einblick in den Mechanismus der Saegusa-Oxidation: Isolierung eines neuartigen Palladium(0)-Tetraolefin-Komplexes

Stefanie Porth, Jan W. Bats, Dirk Trauner, Gerald Giester und Johann Mulzer*

Dr. Gerd Sauer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Saegusa-Oxidation^[1] ist eine Standardmethode für die Umwandlung eines Silylenolethers **1** in das entsprechende α,β -Enon **4**. Das als Oxidationsmittel verwendete Palladium(II)-acetat wird in stöchiometrischer Menge eingesetzt. In Analogie zum Mechanismus der Wacker-Oxidation^[2] wird

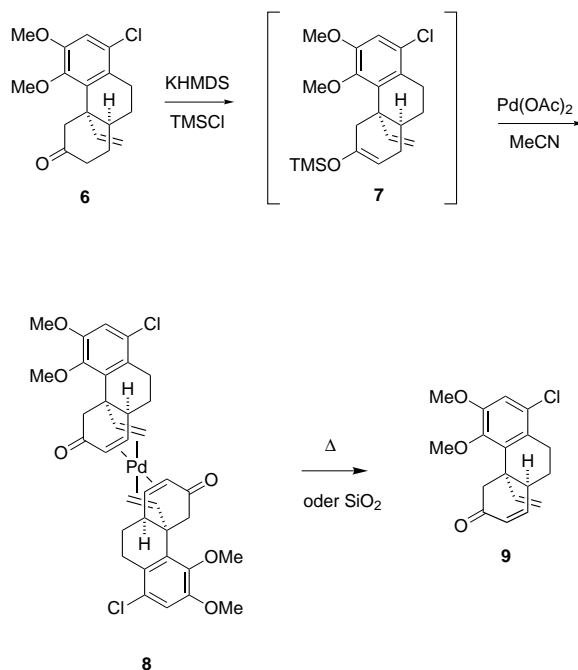
die Bildung eines Palladiumacetat-Addukts **2** postuliert, aus dem unter Abspaltung von HPdOAc der Komplex **3** und anschließend das Enon **4** gebildet werden (Schema 1). Wie



Schema 1. Postulierter Mechanismus der Saegusa-Oxidation. TMS = Trimethylsilyl.

wir jetzt fanden, kann jedoch bei geeigneter Substitution das Palladium im oxidierten Substrat als stabiler Pd⁰-Olefin-Komplex (**5**) gebunden bleiben. Wir berichten hier über die erstmalige Isolierung und Charakterisierung eines solchen Komplexes (**8**).

Im Zusammenhang mit Synthesestudien zu Hasubanan-Alkaloiden^[3] wandelten wir das Keton **6** in den Silylenolether **7** um und setzten diesen den Bedingungen der Saegusa-Oxidation aus (Schema 2). Aus der Reaktionsmischung ließ



Schema 2. Bildung des Komplexes **8** bei der Saegusa-Oxidation von **7**.

sich der Palladiumkomplex **8** in reiner, kristalliner Form isolieren und durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie (siehe *Experimentelles*) sowie durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisieren^[4] (siehe Abbildung 1). Bemerkenswerterweise entstand **8** nur in Form des C₂-symmetrischen Diastereomers. Beim Erhitzen oder Be-

[*] Prof. Dr. J. Mulzer, Dr. D. Trauner
 Institut für Organische Chemie der Universität Wien
 Währinger Straße 38, A-1090 Wien (Österreich)
 Fax: (+43) 1-31367-2290
 E-mail: mulzer@felix.orc.univie.ac.at
 Dipl.-Chem. S. Porth, Dr. J. W. Bats
 Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt
 Dr. G. Giester
 Institut für Kristallographie der Universität Wien

handeln mit Kieselgel zerfiel **8** erwartungsgemäß in das Enon **9**.

Im Vergleich zu anderen d^{10} -Pd⁰-Alkenkomplexen verhält sich **8** ungewöhnlich, da solche Spezies sonst instabil sind und unter Ligandendissoziation und Oxidation zu den Pd^{II}-Komplexen zerfallen.^[5] Folglich brauchen Pd⁰-Alkenkomplexe zur Stabilisierung elektronenarme Liganden mit starker d- π -Rückbindung wie Dibenzylidenacetone, *p*-Benzochinon oder Maleinsäureanhydrid. Die Zahl der koordinierten C-C-Doppelbindungen ist selten höher als drei, und die Geometrie des Komplexes ist normalerweise trigonal oder planar-quadratisch. Es gibt nur wenige η^8 -Pd⁰-Alkenkomplexe (z. B. das instabile [Pd(cod)₂]^[6] oder [Pd(benzochinon)(cod)];^[7] cod = Cyclooctadien), von denen jedoch keine Kristallstrukturanalysen vorliegen. Somit ist **8** das erste Beispiel eines stabilen tetraedrischen Pd⁰-Tetraolefin-Komplexes, dessen Struktur im Kristall vollständig aufgeklärt wurde (Abbildung 1).

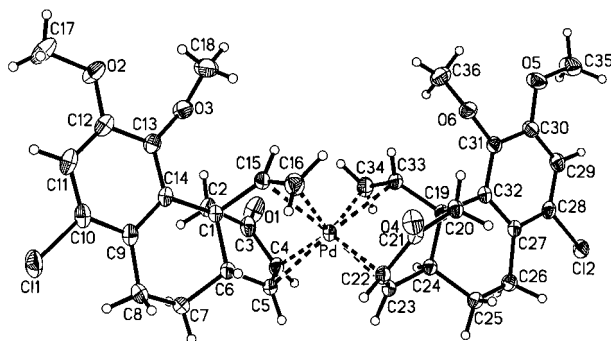


Abbildung 1. Struktur von **8** im Kristall.

Die Koordinationsgeometrie von **8** lässt sich am besten als verzerrt tetraedrisch beschreiben, wobei an den Tetraederecken die Olefine liegen. Bemerkenswerterweise sind die Pd-C(Vinyl)-Abstände 150–200 pm länger als die Pd-C(Enon)-Abstände (Tabelle 1). Die Länge der Enon-C-C-Doppelbindungen sind 139.5 und 139.6 pm in **8** und 133.4 pm in **9**, woraus

Tabelle 1. Palladium-Kohlenstoff-Abstände [Å] in **8**.^[4]

Pd-C(4): 2.233(2)	Pd-C(22): 2.242(1)
Pd-C(5): 2.153(2)	Pd-C(23): 2.166(1)
Pd-C(15): 2.400(2)	Pd-C(33): 2.345(2)
Pd-C(16): 2.399(2)	Pd-C(34): 2.352(2)

sich für **8** eine beträchtliche d- π -Rückbindung vom Metall zum Enon ableiten lässt. In der Tat beträgt $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1629 \text{ cm}^{-1}$ in **8** und 1675 cm^{-1} in **9**. Die Überlagerung der Strukturen von **8** und **9** (Abbildung 2) lässt erkennen, daß beide Moleküle ähnliche Konformationen einnehmen, insbesondere im Bereich des Cyclohexenon-Segmentes; demnach wird das Palladium vom Liganden eingefangen, sobald es aus dem Intermediat **3** freigesetzt wird. Das Enon ist offensichtlich konformativ so vororientiert, daß es dem Palladium als idealer Wirt dient. Insofern dürfte es sich bezüglich des Mechanismus der Saegusa-Oxidation eher um einen Spezialfall handeln, der jedoch neue Informationen zum Zerfall von Komplexen des Typs **3** liefert.

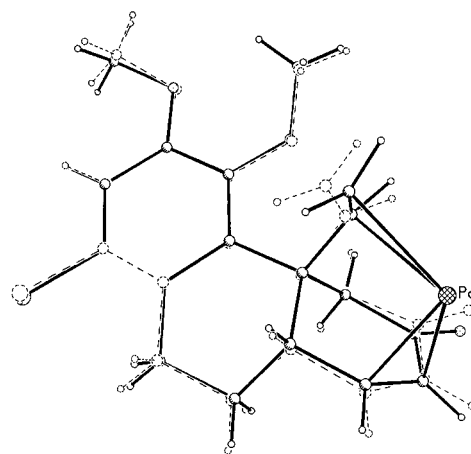


Abbildung 2. Überlagerung der Strukturen von **8** und **9**.

Experimentelles

Zu einer Lösung von **6** (500 mg, 1.56 mmol) in THF (15 mL) fügte man KHMDS (4 mL einer 0.5 M Lösung in Toluol, 2.34 mmol) bei -78°C zu und rührte 1 h bei -78°C . Dann wurde TMSCl (0.4 mL, 3.12 mmol) zugegeben und die Mischung auf Raumtemp. erwärmt. Nach 1 h gab man bei 0°C Triethylamin (0.65 mL, 4.68 mmol), Diethylether (20 mL) und Phosphatpuffer (pH 7, 50 mL) zu. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde in Acetonitril (15 mL) aufgenommen und mit Palladium(II)-acetat (420 mg, 1.87 mmol) versetzt. Die Mischung wurde 2 h bei 50°C und 12 h bei Raumtemp. gerührt, filtriert und eingengt. Dabei schied sich ein brauner Niederschlag ab, der abgesaugt und aus Chloroform umkristallisiert wurde; man erhielt schwach gelbe Nadeln von **8** (464 mg, 80%). Das überschüssige Palladiumacetat verblieb in der Mutterlauge.

Komplex **8**: $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{Pd}$, $M = 744.02 \text{ g mol}^{-1}$, $R_f = 0.10$ (Hexan:EtOAc 1:1), Schmp. $160-163^\circ\text{C}$ (Zers.). C,H-Analyse: ber.: C 58.12, H 5.15; gef.: C 58.06, H 5.19; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): die Numerierung der H-Atome entspricht nicht der Numerierung der C-Atome in Abbildung 1, sondern es liegt die des Phenanthrengrundgerüsts zugrunde): $\delta = 1.69$ (m, 1 H; H-10), 1.94 (m, 1 H; H-10), 2.60 (m, 1 H; H-9), 2.44 (d, 1 H; $J = 17.9 \text{ Hz}$, H-4), 2.98 (m, 1 H; H-9), 2.91 (d, 1 H; $J = 17.9 \text{ Hz}$, H-4), 3.66 (d, 1 H, $J = 9.1 \text{ Hz}$; H-12), 3.79 (s, 6 H; OMe), 4.28 (d, 1 H, $J = 15.7 \text{ Hz}$; H-12), 4.45 (br. s, 1 H; H-1), 4.79 (d, 1 H, $J = 7.4 \text{ Hz}$; H-2), 5.56 (dd, 1 H, $J = 15.5, 9.8 \text{ Hz}$; H-11), 6.84 (s, 1 H; H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.69, 29.25, 38.88, 42.46, 45.29, 55.91, 60.43, 74.69, 82.71, 91.27, 112.72, 118.29, 125.43, 128.62, 138.10, 146.05, 151.30, 195.80$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2936$ (m), 1629 (vs), 1467 (s), 1245 (s), 1216 (m) cm^{-1} ; MS (MALDI, Sinapininsäure, gepuffert mit Ammoniumcitrat): m/z (%) = 744 (5) [M^+], 424 (15) [Pd+Enon], 357 (38) [Enon+K⁺], 318 (51) [Enon], 254 (100), 108 (55) [Pd].

Eingegangen am 25. Januar 1999 [Z12957]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2015–2016

Stichwörter: Alkenkomplexe • Enone • Oxidationen • Palladium • Silylenolether

[1] Y. Ito, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 1011–1016.

[2] Zur Wacker-Oxidation siehe: S. G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, **1982**, S. 305.

[3] D. Trauner, S. Porth, J. W. Bats, G. Giester, J. Mulzer, *Synthesis* **1998**, 653–664.

[4] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-111931 (*rac-8*) und CCDC-114053 (*rac-9*) 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). Kristalldaten: **rac-8**: $C_{36}H_{38}Cl_2O_6Pd \cdot 3 CDCl_3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.4311(1)$, $b = 14.244(3)$, $c = 14.519(2)$ Å, $\alpha = 76.895(8)$, $\beta = 88.470(8)$, $\gamma = 78.4181^\circ$, $V = 2255.0(7)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.623$ g cm⁻³. Kristallabmessungen $0.28 \times 0.50 \times 0.85$ mm³, SIEMENS-SMART-Diffraktometer, MoK α -Strahlung. Eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm SADABS ergab einen effektiven Transmissionsbereich von 0.76 bis 1.00. 35023 Reflexe bis $2\theta = 61^\circ$ wurden gemessen, davon 11388 unabhängige Reflexe mit $R(I)_{\text{int}} = 0.015$; 10991 Reflexe mit $I > 0$ wurden verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXL bestimmt. Die Wasserstoffatome wurden durch Fourier-Differenzsynthese bestimmt und wurden mit isotropen thermischen Parametern verfeinert. $R(F) = 0.031$, $wR(F) = 0.036$, $S = 1.38$ für 679 verfeinerte Parameter. Min./max. Elektronendichte $-0.10/+0.84$ e Å⁻³. **rac-9**: Ein Kristall von **rac-9**, $C_{18}H_{19}ClO_3$, mit den ungefähren Abmessungen $0.35 \times 0.25 \times 0.20$ mm³ wurde auf einem NONIUS-Kappa-CCD-Diffraktometer (MoK α -Strahlung) zwischen 293 und 100 K vermessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-97) und anschließender Fourier- und Differenz-Fourier-Synthese gelöst. Die Wasserstoffatome wurden mit isotropen thermischen Parametern verfeinert. Die Verfeinerungen (276 Parameter) wurden mit SHELXL-97 durchgeführt. Der Text bezieht sich auf Daten bei 293 K. 293 K: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 6.794(1)$, $b = 10.359(2)$, $c = 11.332(2)$ Å, $\alpha = 98.60(3)$, $\beta = 93.86(3)$, $\gamma = 96.89(1)^\circ$, $V = 779.9(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.357$ g cm⁻³. 5799 Reflexe wurden gemessen bis $2\theta = 53^\circ$, 2921 unabhängige Reflexe, 2406 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, $R(I)_{\text{int}} = 0.015$ wurden verwendet. $R(F) = 0.040$, $wR(F^2) = 0.114$, $S = 1.052$. Min./max. Restelektronendichte $-0.32/+0.16$ e Å⁻³. 100 K: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 6.721(1)$, $b = 10.035(2)$, $c = 11.421(2)$ Å, $\alpha = 98.62(3)$, $\beta = 94.53(3)$, $\gamma = 96.98(1)^\circ$, $V = 752.3(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.407$ g cm⁻³. 6068 Reflexe wurden gemessen bis $2\theta = 57^\circ$, 3065 unabhängige Reflexe, 2747 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, $R(I)_{\text{int}} = 0.015$ wurden verwendet. $R(F) = 0.032$, $wR(F^2) = 0.090$, $S = 1.096$. Min./max. Restelektronendichte $-0.22/+0.33$ e Å⁻³.

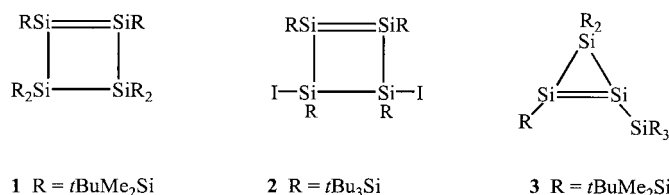
- [5] a) J. A. Davies in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 5 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 291; b) P. M. Maitlis, P. Espinet, M. J. H. Russel in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 243; c) C. F. J. Barnard, M. J. H. Russel in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1980**, S. 1099.
- [6] M. Green, J. A. H. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 449–451.
- [7] M. Hiramatsu, K. Shiozaki, T. Fujinami, S. Sakai, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 246, 203–211.

Chalkogenatetrasilacyclopentene: Fünfringe mit endocyclischen Si-Si-Doppelbindungen**

Andreas Grybat, Sven Boomgaarden, Wolfgang Saak, Heinrich Marsmann und Manfred Weidenbruch*

Professor Gerhard Fritz zum 80. Geburtstag gewidmet

Während acyclische Disilene eine inzwischen gut charakterisierte Verbindungsklasse bilden, deren Chemie in mehreren Übersichtsartikeln dokumentiert wurde,^[1] waren Moleküle mit endocyclischen Si-Si-Doppelbindungen bis vor kurzem unbekannt. Die erste Verbindung mit diesem Strukturelement, das Cyclotetrasilen **1**, erhielten Kira et al. durch Kupplung zweier Oligosilane in einer Reinausbeute von lediglich 1.5 %.^[2] In sehr hoher Ausbeute wurde hingegen von Wiberg et al. das Cyclotetrasilen **2** aus der Reaktion eines *tetrahydro*-Tetrasilans mit Iod isoliert.^[3] Kürzlich wurde die Bildung des Cyclotrisilens **3** mitgeteilt, dessen Konstitution durch spektroskopische Daten wahrscheinlich gemacht wurde.^[4] Wir beschreiben hier nun Herstellung, Eigenschaften und Strukturen der ersten Fünfringe mit Si-Si-Doppelbindungen.



Nach der geglückten Synthese des Tetrasilabutadiens (Tetrasil-1,3-diens) **4**^[5] hatten wir angenommen, daß diese Verbindung aufgrund der sowohl im Festkörper als auch in der Lösung^[6] vorliegenden *s-cis*-Form für [4+2]-Cycloadditionen prädestiniert sein sollte. Bisher verliefen jedoch alle Umsetzungen von **4** mit elektronenarmen und elektronenreichen Olefinen sowie mit Acetylenen ausnahmslos negativ. Der Grund hierfür dürfte in der sterischen Überladung von **4** und ebenso in der großen 1,4-Separierung der Siliciumatome von 540 pm zu sehen sein.

Umso überraschender war es zunächst, daß **4** mit Schwefel in einer formalen [4+1]-Cycloaddition glatt den Fünfring **5** lieferte. Auch Selen und Tellur reagierten mit **4**, allerdings nur bei Zusatz geringer Mengen an Triethylphosphan, in hohen Ausbeuten zu den analogen Ringen **6** und **7**. Im Unterschied zu den Umsetzungen von Disilenen mit Schwefel^[7] oder Selen und Tellur,^[8] die schon bei Raumtemperatur Chalkogenadi-

[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dipl.-Chem. A. Grybat, S. Boomgaarden, Dipl.-Chem. W. Saak
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-26111 Oldenburg
Fax: (+49) 441-79-3352
E-mail: weidenbruch@chemie.uni-oldenburg.de

Prof. Dr. H. Marsmann
Fachbereich Chemie der Universität (GH)
Warburger Straße 100, D-33095 Paderborn

[**] Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 69. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 68. Mitteilung: M. Weidenbruch, S. Olthoff, W. Saak, H. Marsmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1755–1758.