

- 5-H^{NeuNac}), 4.24 (d, $J_{1,2} = 7.3$ Hz, 1H, α -H^{Ala}), 4.29 (m, 1H, 4-H^{NeuNac}), 4.34 (dd, $J_{3,2} = 9.5$, $J_{3,4} = 3.9$ Hz, 1H, 3-H^{Gal}), 4.59 (d, 1H, 1-H^{Gal}), 4.62 (dd, 1H, α -H^{Asp}), 5.1 (d, $J_{1,2} = 4$ Hz, 1H, 1-H^{Fuc}), 5.13 (d, $J_{1,2} = 8.2$ Hz, 1H, 1-H^{GluNac}), 5.35 (dd, $J_{4,3} = 4.2$ Hz, 1H, 4-H^{Gal}); ¹³C-NMR (75.4 MHz, D₂O): $\delta = 17.99$ (6-C^{Fuc}), 19.93 (β -H^{Ala}), 24.9, 25.04 (NHAc), 101.53 (1-C^{Fuc}), 103.67 (1-C^{Gal}).
- [26] **14**: ¹H-NMR (300 MHz, D₂O): $\delta = 1.19$ (d, $J_{6,5} = 6.56$ Hz, 3H, 6-H^{Fuc}), 1.37 (d, $J_{6,4} = 6.72$ Hz, 3H, β -H^{Ala}), 1.71 (m, 1H, γ -H^{Arg}), 1.8 (dd, $J_{3ax,3aq} = 12.3$ Hz, 1H, 3-H^{NeuNac}), 1.97 (m, 1H, β -H^{Arg}), 1.99, 2.04 (2s, 6H, NHAc), 2.68 (m, 2H, β -H^{Asp}), 2.76 (dd, $J_{3ax,3ax} = 12.3$, $J_{3ax,4} = 4.35$ Hz, 1H, 3-H^{NeuNac}), 3.25 (dd, $J = 6.6$ Hz, 2H, δ -H^{Arg}), 3.54 (dd, $J_{2,1} = 7.8$, $J_{2,3} = 9.6$ Hz, 1H, 2-H^{Gal}), 3.71 (m, 1H, 4-H^{NeuNac}), 4.09 (dd, 1H, 3-H^{Gal}), 4.12 (dd, 1H, α -H^{Arg}), 4.25 (d, $J_{1,2} = 7.2$ Hz, 1H, α -H^{Ala}), 4.58 (dd, 1H, α -H^{Asp}), 5.11 (d, $J_{1,2} = 4.21$ Hz, 1H, 1-H^{Fuc}); ¹³C-NMR (75.4 MHz, D₂O): $\delta = 18.15$ (6-C^{Fuc}), 19.34 (β -H^{Ala}), 101.48 (1-C^{Fuc}), 102.56 (2-C^{NeuNac}), 104.55 (1-C^{Gal}); FAB-MS: $m/z = 1219.5$ ($M + H^+$).
- [27] A. Aruffo, W. Kolanus, G. Walz, P. Fredman, B. Seed, *Cell* **1991**, *67*, 35–44; Testsystem in Analogie zu: B. M. C. Chan, M. J. Elices, E. Murthy, M. E. Hemler, *J. Biol. Chem.* **1992**, *267*, 8366–8370.
- [28] Ein analoges, nicht glycosyliertes RGD-Peptid, das als Kontrolle im Zelladhäsionstest untersucht wurde, lieferte IC₅₀-Werte > 800 μ M für P- und E-Selektin.

Siliciumanaloga von Grignard-Verbindungen: Direktsynthese und Strukturen aminstabilisierter Trimethylsilylmagnesiumhalogenide**

Richard Goddard, Carl Krüger, Nazmi A. Ramadan und Alfred Ritter*

Professor Hubert Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet

Schon seit längerem wird vermutet^[1], daß bei der Umsetzung von Halogen(triorgano)silanen mit elementarem Magnesium zu Hexaorganodisilanen Triorganosilyl-Grignard-Verbindungen als Zwischenprodukte eine Rolle spielen. Sämtliche Versuche, Mitglieder dieser Verbindungsklasse in Analogie zur klassischen Herstellungsweise von Kohlenstoff-Grignard-Verbindungen zu synthetisieren, sind jedoch bislang fehlgeschlagen.

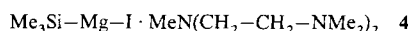
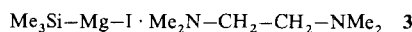
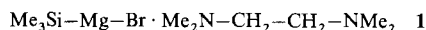
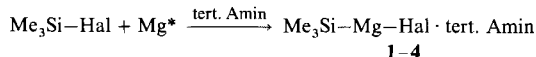
Ein indirekter Nachweis für die Existenz von Triorganosilylmagnesiumhalogeniden in Ether gelang vor kurzem Oehme et al.^[2] bei der Ummetallierung von Tris(trimethylsilyl)silyllithium (Me₃Si)₃SiLi · 3 THF mit Magnesiumbromid. Das hierbei als Zwischenprodukt vermutete Tris(trimethylsilyl)silylmagnesiumbromid (Me₃Si)₃SiMgBr wurde jedoch nicht isoliert, sondern in Ether unmittelbar weiter umgesetzt.

Wir konnten nunmehr Grignard-analoge Trimethylsilylmagnesiumverbindungen als Komplexe mit Aminchelatligenanden leicht durch Direktsynthese aus Halogen(trimethyl)silanen und Magnesium synthetisieren. Hierbei verwendeten wir hochreaktives pyrophores Magnesium (Mg*) nach Bogdanović et al.^[3]

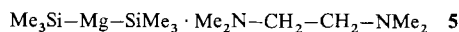
Nach unseren bisherigen Untersuchungen lassen sich unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen nur Brom(trimethyl)silan Me₃SiBr und Iod(trimethyl)silan Me₃SiI, nicht jedoch das gebräuchlichere Chlor(trimethyl)silan zu Trimethylsilyl-

Grignard-Verbindungen umsetzen. Im Gegensatz zur klassischen Grignard-Synthese sind sauerstoffhaltige Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran oder Diethylether wegen quantitativer Etherspaltung im Reaktionsverlauf nicht geeignet. Aus diesem Grunde wurden die Umsetzungen in wasserfreiem Toluol unter Zugabe von Tetramethylethylendiamin oder Pentamethyldiethylentriamin als Komplexliganden durchgeführt.

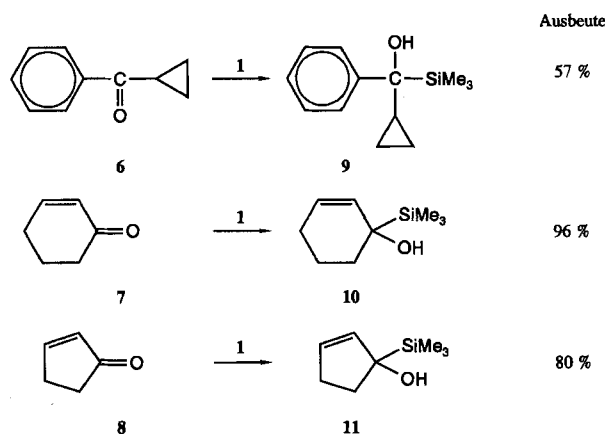
Unter diesen Bedingungen gelang es, die Trimethylsilylmagnesiumverbindungen **1–4** als Festkörper zu synthetisieren und zu isolieren. Von **1** und **2** ließen sich für eine Kristallstrukturanalyse brauchbare Kristalle erhalten.



Bei der Synthese von **1** trat als alleiniges Nebenprodukt das bereits bekannte, an der Luft selbstentzündliche Bis(trimethylsilyl)magnesium · Tetramethylethylendiamin **5** auf^[4]. Auch mit anderen Komplexliganden war Bis(trimethylsilyl)magnesium bereits erhalten worden^[5]. **5** entsteht hier offensichtlich als Folge eines Schlenk-Gleichgewichtes^[6].



Als erste Anwendungsbeispiele von **1–4** sind Umsetzungen von **1** mit dem Keton **6** und den Enonen **7** und **8** in Toluol bei –70 °C durchgeführt worden; bei der Hydrolyse resultieren die Verbindungen **9**, **10**^[7] bzw. **11**. Beim Ersatz von **1** durch Trimethylsilyllithium Me₃SiLi wird **7** nicht in **10**, sondern ausschließlich in 3-(Trimethylsilyl)cyclohexanon überführt^[8].



Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von **1** sind in Abbildung 1 zusammengefaßt^[15]. Besonders auffallend ist, daß **1** im Kristall weder monomer noch als symmetrisch Br-verbrücktes Dimer, sondern als Assoziationskomplex vorliegt. Der Komplex hat ein kristallographisches Inversionszentrum; im Gegensatz zu anderen bisher untersuchten Strukturen von Br-verbrückten Grignard-Verbindungen im Kristall^[9–13] weichen die beiden unabhängigen Mg-Br-Abstände in **1** jedoch wesentlich voneinander ab. Während eine der Mg-Br-Bindungslängen mit 2.534(4) Å zwischen dem Wert in der monomeren Verbindung Ethyl((–)α-isosparteine)magnesiumbromid (2.506 Å)^[14] und

[*] Dr. A. Ritter, Prof. Dr. N. A. Ramadan
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Postfach 10 13 65, D-45413 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/306-3951

Dr. R. Goddard, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
D-45470 Mülheim an der Ruhr

[**] Wir danken Herrn Prof. Dr. M. Demuth und Herrn Dr. J. Leitch für wertvolle Diskussionen, Herrn P. Bayer und Herrn K. H. Claus für die experimentelle Mithilfe sowie Herrn Prof. Dr. K. Schaffner für seine freundliche Unterstützung. N. A. R. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Zuwendung für seine Gastaufenthalte.

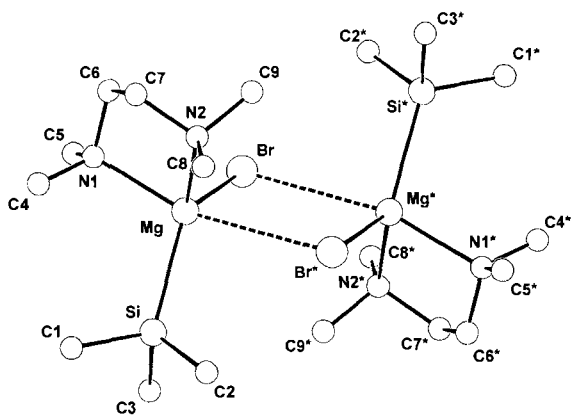


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°]: Mg–Si 2.630(4), Mg–Br 2.534(4), Mg–Br* 3.220(4), Mg–N1 2.265(8), Mg–N2 2.190(9), Si–C1 1.87(1), Si–C2 1.81(2), Si–C3 1.91(2), N1–C4 1.37(2), N1–C5 1.42(2), N1–C6 1.49(2), N2–C7 1.48(2), N2–C8 1.47(2), N2–C9 1.49(2), C6–C7 1.54(3); Br–Mg–Br* 81.0(1), Mg–Br–Mg* 99.0(1), Br–Mg–Si 128.7(2), Si–Mg–Br* 86.7(1), Br–Mg–N1 95.2(3), Br–Mg–N2 107.5(3), Si–Mg–N1 106.5(2), Si–Mg–N2 121.0(3), N1–Mg–N2 82.1(4), Si–Mg–Br–Br* –78.4(4) [15].

dem im symmetrisch Br-verbrückten dimeren Ethylmagnesiumbromid-Triethylamin-Komplex^[11] (gemittelt 2.567 Å) liegt, ist der andere Abstand Mg–Br* hier mit 3.220(4) Å deutlich länger. Er ist 0.6 Å größer als die Summe der Ionenradien von Mg^{2+} und Br^- (2.60 Å) und deutet damit auf keine Wechselwirkung zwischen diesen Atomen hin. Betrachtet man jedoch die lokale Umgebung des Mg-Atoms, so stellt man fest, daß die Geometrie der monomeren Untereinheit signifikant von der erwarteten idealisierten C_s -Symmetrie des freien Monomers abweicht. Das Mg-Atom liegt 0.27 Å außerhalb der Ebene durch Br, Si und dem Mittelpunkt zwischen N1 und N2 zum Br* hin. Neben möglichen sterischen Einflüssen der Substituenten an dem Magnesiumzentrum kann ein Einfluß des benachbarten Br-Atoms auf die Geometrie der Anordnung der Liganden um das Mg-Atom nicht vernachlässigt werden. Ob die Tendenz zur Dimerisierung auf das Acceptorvermögen des Si-Atoms am Mg zurückzuführen ist, läßt sich ohne weitere Informationen über die Struktur einer entsprechenden Alkyl-Grignard-Verbindung nicht beurteilen. Von [η^5 -1,2,4-Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]magnesiumbromid · Tetramethylethylenediamin^[16] und dem entsprechenden (η^5 -Cyclopentadienyl)magnesium-Tetramethylethylenediamin-Komplex^[17], die jeweils einen π -gebundenen Cyclopentadienylliganden enthalten, liegen Strukturen im Kristall vor, nicht jedoch von entsprechenden Alkyl-Grignard-Verbindungen mit Tetramethylethylenediamin als Ligand. Ethyl((–)- α -isopartein)magnesiumbromid^[14] ist allerdings im Kristall monomer, was auf den sperrigen Isoparteinliganden zurückgeführt wird. Interessanterweise weist das Dimer Bis[(μ_2 -bromo)(2-methoxymethyl-*o*-phenyl-*C,O*)(tetrahydrofuran-*O*)-magnesium]^[13], in dem das Mg-Atom pentakoordiniert vorliegt, unterschiedlich lange Mg–Br-Abstände (2.509(3) und 2.705(2) Å) auf, aber der Unterschied in den Bindungslängen ist hier deutlich geringer als der in **1**. Der Mg–Si-Abstand in **1** ist mit 2.630(4) Å ähnlich dem in Bis(trimethylsilyl)magnesium · Tetramethylethylenediamin^[4]. Hier betragen die Bindungslängen 2.624(4) und 2.631(4) Å (gemittelt 2.628(5) Å). In **1** ist der Si–Mg–Br-Winkel (128.7(2)°) deutlich größer als der Si–Mg–Si-Winkel im Bis(trimethylsilyl)magnesiumkomplex **5** (115.3(1)°)^[4].

Die Molekülstruktur von **2** ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Das Molekül liegt im Kristall als Monomer vor und weist eine exakte Spiegelebene auf, die durch die Atome Mg, Br, Si, C1, N2

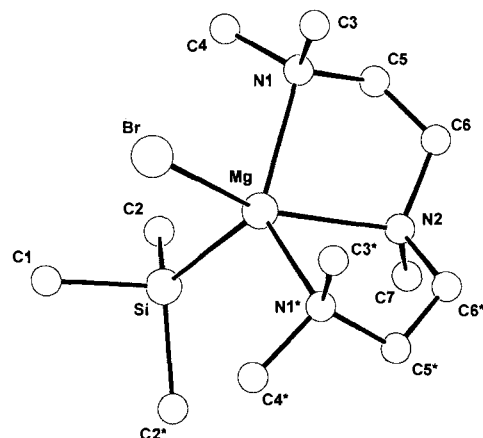


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mg–Si 2.651(6), Mg–Br 2.599(4), Mg–N1 2.251(8), Mg–N2 2.35(1), Si–C1 1.81(2), Si–C2 1.85(1), N1–C3 1.49(1), N1–C4 1.49(2), N1–C5 1.41(2), N2–C6 1.44(2), N2–C7 1.46(2), C5–C6 1.47(2); Si–Mg–Br 105.0(2), Br–Mg–N1 92.8(3), Br–Mg–N2 151.8(4), Si–Mg–N1 113.4(2), Si–Mg–N2 103.2(4), N1–Mg–N2 76.0(4), N1–Mg–N1* 129.5(4) [18].

und C7 verläuft. Das Mg-Atom ist pentakoordiniert, wobei drei Koordinationsstellen durch den Pentamethyldiethylentriaminliganden besetzt sind. Die Mg–Br- und Mg–Si-Abstände mit 2.599(4) bzw. 2.651(6) Å sind geringfügig länger als die entsprechenden Bindungen in **1**, aber der Si–Mg–Br-Winkel ist beträchtlich verringert (105.0(2)°). Dies mag auf den höheren sterischen Anspruch des Triaminliganden zurückzuführen sein. **1** und **2** sind die ersten Beispiele von Kristallstrukturen Si-analoger Grignard-Verbindungen.

Experimentelles

Für die Synthese von **1** werden 4.4 g (0.183 mmol) pyrophores Mg^* [3], das durch Dehydrieren von katalytisch gewonnenem (Ti-Kat.) MgH_2 hergestellt wurde, unter Argon in einem mit Rückflußkühler, Schwanzhahn, Tropftrichter und Magnetührstab versehenen Dreihalskolben eingebracht und mit 30 mL wasserfreiem Toluol überschichtet. Dann werden 28.1 g (0.184 mol) Brom(trimethyl)silan (Fluka) in 65 mL wasserfreiem Toluol unter Rühren zugegeben. Im Verlauf von ca. 2 h wird mit dem Tropftrichter eine Lösung von 21.3 g (0.184 mol) Tetramethylethylenediamin in 65 mL wasserfreiem Toluol zugegeben. Man hält die Reaktionsmischung 24 h auf 50 °C und danach weitere 110 h auf 70 °C. Der sich bildende voluminöse, tief graue Niederschlag aus $MgBr_2 \cdot \text{Amin}$ wird unter Argon über eine Glasfrittenutsche abgesaugt und dreimal mit 20 mL wasserfreiem Toluol nachgewaschen; die vereinigten Filtrate werden im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingedampft. Durch mehrfaches Eluieren des Trockenrückstandes mit wasserfreiem Pentan und Eindampfen zur Trockne erhält man 7.06 g (13.5%) **5** als weiße, an der Luft selbstentzündliche Festsubstanz. Der durch Elution mit Pentan von **5** befreite Trockenrückstand der Toluollösung ist 20.41 g (38%) analysenreines **1** mit Schmp. 135 °C [19]. An feuchter Luft zerfällt **1** unter Abspaltung von Trimethylsilan Me_3SiH . – Korrekte Elementaranalysenwerte. – MS (70 eV): m/z 219 ($M - SiMe_3$), 213 ($M - Br$), 116, 73, 58. – 1H -NMR (400 MHz, $[D_8]Toluol$): δ = 0.35 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 1.8–2.1 (br. s bei 1.83, 1.92, 2.0, 16H, $N-CH_2$, $N-CH_3$). – ^{13}C -NMR (100 MHz, $[D_8]Toluol$): δ = 6.1 ($Si(CH_3)_3$), 46.67–46.78 (br. d, $N(CH_3)_2$), 55.91 ($N-CH_2$).

Die Verbindungen **2**, **3** und **4** wurden analog **1** synthetisiert, jedoch betrug die Reaktionszeit für **3** und **4** 20 h und die Reaktionstemperatur 40 °C. – **2**: Ausb. 15%; Schmp. 159–161 °C [19]. – Korrekte Elementaranalysenwerte. – MS (70 eV): m/z 276 ($M - SiMe_3$), 270 ($M - Br$), 73. – **2** zeigt komplizierte temperaturabhängige NMR-Spektren, welche auf dynamische Vorgänge und Gleichgewichte zwischen mehreren Spezies hinweisen. 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.3–0.75 (br.), 0.48 (s, $Si(CH_3)_3$), 1.6–2.5 (mehrere Multipletts unterschiedlicher Intensität, u.a. ein starkes breites Singulett bei 2.31 ($N-CH_3$, $N-CH_2$)). – ^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6 , BB-entkoppelt und DEPT): δ = 4.0–6.0 (br. und 7.25 (s, $Si(CH_3)_3$), 44.0–48.0 (br., $N-CH_3$), 56.3, 56.5 (jeweils s, $N-CH_2$).

3: Ausb. 39%; Schmp. 100–102 °C [19]. – Korrekte Elementaranalysenwerte. – MS (70 eV): m/z 340 (M^+), 325 ($M - 15$), 267 ($M - SiMe_3$), 73. – 1H -NMR (400 MHz, $[D_8]Toluol$): δ = 0.32 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 1.97–2.01 (br., 16H, $N-CH_3$, $N-CH_2$). – ^{13}C -NMR (100 MHz, $[D_8]Toluol$): δ = 5.55 ($Si(CH_3)_3$), 47.23 ($N-CH_3$), 56.39 ($N-CH_2$).

4: Ausb. ca. 10%; Schmp. 220–225 °C (Zersetzung) [19]. – MS (70 eV): m/z 324 ($M - SiMe_3$), 73.

9: MS (70 eV): m/z 219 ($M - H$), 205 ($M - CH_3$), 147 ($M - SiMe_3$), 77, 75, 73. Die Konstitution folgt aus Analysen, NMR-Spektren (1H , ^{13}C -BB, -DEPT, -gated, C/H-COSY), insbesondere im aliphatischen Bereich aus den C-H-Kopplungskonstanten von 147–163 Hz und den geminalen H-H-Kopplungskonstanten von 4.8 Hz, welche das Vorliegen des Cyclopropanrings beweisen.

11: MS (70 eV): m/z 155 ($M - H$), 83 ($M - SiMe_3$), 73. Die Konstitution folgt aus Analysen, NMR-Spektren (1H , ^{13}C -BB, -DEPT, -gated, C/H-COSY).

Sämtliche NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

Eingegangen am 19. Dezember 1994 [Z 7554]

Stichworte: Grignard-Verbindungen · Magnesiumverbindungen · Strukturaufklärung

- [1] H. J. Eméleus, A. G. Maddock, C. Reid, *J. Chem. Soc.* **1941**, 353; E. R. Van Artsdalen, J. Gavis, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3196; C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2755; T. G. Selin, R. West, *Tetrahedron* **1959**, 5, 97; W. Steudel, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6129; L. Rösch, W. Erb, H. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1976**, 31, 281.
- [2] C. Krempner, H. Reinke, H. Oehme, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 106, 1615.
- [3] E. Bartmann, B. Bogdanović, N. Janke, S. Liao, K. Schlichte, B. Splithoff, J. Treber, U. Westeppe, U. Wilczok, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1517.
- [4] D. W. Goebel, Jr., J. L. Hencher, J. P. Oliver, *Organometallics* **1983**, 2, 746.
- [5] A. R. Claggett, W. H. Ilsley, T. J. Anderson, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1797; L. Rösch, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 247; L. Rösch, J. Pickardt, S. Imme, U. Börner, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 1523.
- [6] W. Schlenk, W. Schlenk, Jr., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, 62, 920.
- [7] G. Altnau, L. Rösch, G. Jas, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 45.
- [8] W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 3063.
- [9] P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 147.
- [10] P. R. Markies, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. J. M. Duisenberg, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, 11.
- [11] J. Toney, G. D. Stucky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 1168.
- [12] A. L. Spek, P. Voorbergen, G. Schat, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 77, 147.
- [13] P. R. Markies, G. Schat, S. Griffioen, A. Villena, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1991**, 10, 1531.
- [14] H. Kageyama, K. Miki, Y. Kai, N. Kasai, Y. Okamoto, H. Yuki, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1982**, B38, 2264; H. Kageyama, K. Miki, Y. Kai, N. Tanaka, N. Kasai, Y. Okamoto, H. Yuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 1319.
- [15] Kristallstrukturanalyse von **1**: $[C_{10}H_{22}BrMgN_2Si]_2$, Molmasse 587.2 g mol⁻¹, Kristallgröße $0.16 \times 0.29 \times 0.40$ mm³, $a = 13.094(3)$, $b = 7.963(1)$, $c = 16.200(3)$ Å, $\beta = 108.01(1)^\circ$, $V = 1606.3(5)$ Å³, $T = 293$ K, $\rho_{\text{ver}} = 1.21$ g cm⁻³, $\mu = 26.2$ cm⁻¹, $F(000) = 616$ e, $Z = 2$, monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, Meßmethode ω - 2θ , 8136 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.65$ Å⁻¹, analytische Absorptionskorrektur (min.: 1.504; max.: 2.112), 3671 unabhängige ($R_{\text{gem.}} = 0.07$) und 1638 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], 212 verfeinerte Parameter; Schweratom-Methode, H-Atom-Positionen berechnet, verzwillingt (Zwillingsverhältnis: 0.67/0.33, Transformationsmatrix: $[100.0-10.001]$), $R = 0.089$, $wR = 0.234$ ($\Sigma w[F_o^2 - F_c^2]^2$ minimiert), $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.167(F_o^2 + 2F_c^2)/3^2 + 0.431(F_o^2 + 2F_c^2)/3)]$, $S = 1.02$, $\Delta/\sigma = 0.00$, $-1.25 \leq \rho \leq 0.74$ e/Å³ [18 b].
- [16] C. P. Morley, P. Jutz, C. Krüger, J. M. Wallis, *Organometallics* **1987**, 6, 1084.
- [17] C. Johnson, J. Toney, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 40, C11.
- [18] a) Kristallstrukturanalyse von **2**: $C_{12}H_{32}BrMgN_3Si$, Molmasse 350.7 g mol⁻¹, Kristallgröße $0.22 \times 0.30 \times 0.24$ mm³, $a = 8.895(1)$, $b = 13.558(2)$, $c = 16.549(2)$ Å, $V = 1995.8(4)$, $T = 293$ K, $\rho_{\text{ver}} = 1.17$ g cm⁻³, $\mu = 21.2$ cm⁻¹, $F(000) = 744$ e, $Z = 4$, orthorhombisch, $Pnma$ (Nr. 62), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, Meßmethode ω - 2θ , 5469 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.70$ Å⁻¹, analytische Absorptionskorrektur (min.: 1.485; max.: 1.780), 1595 unabhängige ($R_{\text{gem.}} = 0.07$) und 787 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], 91 verfeinerte Parameter; Schweratom-Methode, H-Atom-Positionen berechnet, $R = 0.094$, $wR = 0.199$ ($\Sigma w[F_o^2 - F_c^2]^2$ minimiert), $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.029(F_o^2 + 2F_c^2)/3)^2 + 14.505(F_o^2 + 2F_c^2)/3]$, $S = 1.13$, $\Delta/\sigma = 0.00$, $-0.84 \leq \rho \leq 0.30$ e/Å³. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58892 angefordert werden.
- [19] Sämtliche Schmelzpunkte wurden unter Argon im geschlossenen Rohr bestimmt.

4c/3e-Radikalkationen mit Käfig-gesteuerten Konfigurationen**

Georg Gescheidt*, Rainer Herges*, Helfried Neumann, Jürgen Heinze*, Markus Wollenweber, Markus Etzkorn und Horst Prinzbach*

Professor Paul von Ragué Schleyer
zum 65. Geburtstag gewidmet

Auf der Reaktionskoordinate der symmetrieverbotenen [2 + 2]-Addition von Ethylen an Ethylen^[1] mit vorgegebener D_{2h} -Symmetrie ist Cyclobutan das einzige Minimum ($r = 1.584$ Å, Abb. 1). Was geschieht, wenn man aus dem System ein

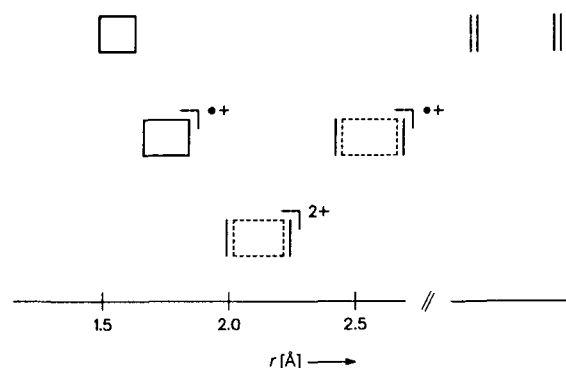


Abb. 1. Minima auf der D_{2h} -Reaktionskoordinate der Cycloadditionen Ethylen/Ethylen, Ethylen/Ethylen⁺ und Ethylen⁺/Ethylen⁺ (ab-initio-3-21G). r = Abstand der Ethyleneinheiten.

Elektron entfernt? Die [2 + 1]-Cycloaddition bleibt symmetrieverboten, die Aktivierungsenergie wird verringert, es existieren jedoch zwei Minima: Eine π -Komplex-ähnliche ($r = 2.6$ Å, „extended“) und eine cyclobutanoide Spezies ($r = 1.75$ Å, „tight“)^[2]. Entfernt man ein zweites Elektron, existiert für die symmetrieeerlaubte [1 + 1]-Addition zweier Ethylen-Radikalkationen nunmehr ein einziges (σ -bishomoaromatisches) Minimum^[3]; mit $r = 2.15$ Å fast exakt dort, wo bei den beiden verbotenen Additionen das Energiemaximum liegt. Diese nicht-klassischen Vier-Zentren-Drei-Elektronen(4c/3e)- und 4c/2e-Konfigurationen sind in Rechnungen ohne Symmetriestriktion keine Energieminima und deshalb nur experimentell beobachtbar, wenn strukturelle Vorkehrungen das Ausweichen in die jeweiligen globalen Minimum-Konfigurationen (offene, lokalisierte Ionen) verhindern^[4].

[*] Dr. G. Gescheidt

Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)
Priv.-Doz. Dr. R. Herges, Dipl.-Chem. H. Neumann
Institut für Organische Chemie der Universität
Henkestrasse 42, D-91054 Erlangen

Prof. Dr. J. Heinze

Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstrasse 21, D-79104 Freiburg

Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. M. Wollenweber, Dipl.-Chem. M. Etzkorn
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstrasse 21, D-79104 Freiburg
Telefax: Int. +761/203-5987

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG gefördert. G. G. dankt der Freiwilligen Akademischen Gesellschaft, Basel, für ein Treubel-Stipendium. Wir danken R. Schmidlin für Tieftemperatur-ESR-Messungen sowie Prof. T. Bally und Prof. E. Haselbach (Universität Fribourg, Schweiz) für den Zugang zur ⁶⁰Co-Quelle.