

(1,3- $\eta$ :2,4- $\eta$ )-*trans,trans*-Tetrahydrobutadien-Einheiten zwischen zwei Titanocenrumpfen, die beide nahezu planar und durch eine C-C-Einfachbindung [C28-C28 1.424(6) Å] verbunden sind. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen beträgt etwa 68.6°. Der Octatetrain-Ligand lässt sich folgendermaßen beschreiben: Zwei „Zickzack-Butadiene“ bilden das substituierte und intakte „Zickzack-Octatetraen“ mit alternierenden C-C-Einfach- und -Doppelbindungen [für beide Tetrahydrobutadien-Einheiten: C24-C25 1.515(5), C25-C26 1.313(5), C26-C27 1.503(5), C27-C28 1.315(4) Å]. Auch die gefundenen Winkel entsprechen denen von konjugierten Alkenen [C24-C25-C26 130.6(4), C25-C26-C27 128.6(3), C26-C27-C28 128.2(3), C27-C28-C28 134.8(3)°]. Auffällig ist, daß die C-Atome in der Mitte und an den Enden der C-Kette größere Winkel aufweisen.

Untersuchungen zur Übertragung des Reaktivitätsmusters auf andere Verbindungen wie substituierte Bis( $\sigma$ -butadiinyl)-Metallkomplexe sowie Tris- und Hexakis(butadiinyl)benzol sind derzeit im Gange.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. **1** wurde nach Literaturvorschrift [8b], **7** in Anlehnung an Lit. [12] hergestellt. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden von **2**, **5** und **8** in  $[\text{D}_6]\text{THF}$  und von **6** in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  an einem Bruker-ARX-400-Gerät bei  $T = 297\text{ K}$  aufgenommen.

**3:** Zu einer Lösung von 161 mg (0.46 mmol) **2** in 10 mL *n*-Hexan wurden 55 mg (0.23 mmol) **1** bei  $-40^\circ\text{C}$  gegeben. Die Lösung nahm eine grüne Farbe an und wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  belassen. Nach 12 h hatten sich aus der nun gelbbraunen Lösung 120 mg (87%) **3** gebildet, dessen die Daten den angegebenen [5] weitgehend entsprechen: Schmp.  $> 250^\circ\text{C}$ ; C,H-Analyse für  $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Si}_2\text{Ti}_2$  (598.62): ber.: C 68.22, H 6.40; gef.: C 67.65, H 6.50;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.28$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 5.53 (s, 20H, Cp);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 0.28$  (Cp), 110.1, 113.8 (CSi), 146.0, 198.6 (C≡C); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2077\text{ cm}^{-1}$  (unkomplexierte C≡C); MS (70 eV):  $m/z$  227 ( $[\text{1}-\text{Me}]^+$ ), 178 ( $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$ ).

**5:** Zu einer Lösung von 345 mg (0.99 mmol) **2** in 20 mL THF wurden 60 mg (0.248 mmol) **1** gegeben. Die Farbe änderte sich sofort über gelbgrün nach grün, und nach 24 h Röhren bei  $40^\circ\text{C}$  war sie rotbraun. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt waren, wurde der Rückstand in 5 mL THF aufgenommen und mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen bei  $0^\circ\text{C}$  fielen dunkelrote Nadeln aus, die mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet eine Ausbeute von 200 mg (85%) ergaben. Schmp.  $> 250^\circ\text{C}$ ; C,H-Analyse für  $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{Si}_2\text{Ti}_4$  (954.75): ber. C 67.9, H 6.12; gef. C 66.65, H 6.15;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.31$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 5.34 (s, 40H, Cp);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 1.8$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 104.6 (Cp), 132.7, 140.4, 208.5, 236.6 (C≡C); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1816, 1784$  (koordinierte C≡C), 1242  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{SiCH}_3)$ ); MS (70 eV):  $m/z$  275 ( $[\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}_2\text{SiMe}_3]^+$ ), 178 ( $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$ ).

**6:** Analog zu **5** aus 461 mg (0.99 mmol) **4** und 60 mg (0.248 mmol) **1** in THF. Goldgelbe Kristalle, Ausbeute: 220 mg (79%); Schmp.  $> 250^\circ\text{C}$ ; C,H-Analyse für  $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{Si}_2\text{Zr}_4$  (1128.11): ber. C 57.49, H 5.18; gef. C 57.51, H 5.28;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.44$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 5.42, 5.50 (s, je 20H, Cp);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 1.8$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 102.9, 103.6 (Cp), 143.6, 151.0, 216.8, 240.1 (C≡C); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1797, 1731$  (koordinierte C≡C), 1242  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{SiCH}_3)$ ); MS (70 eV):  $m/z$  318 ( $[\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{C}_2\text{SiMe}_3]^+$ ), 221 ( $[\text{Cp}_2\text{Zr}]^+$ ).

**8:** Eine Lösung von 697 mg (2.00 mmol) **2** in 10 mL THF wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 107 mg (0.51 mmol) **7** in 10 mL THF versetzt, einige Tage bei Raumtemperatur belassen, auf 5 mL eingeengt und mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach drei Tagen bei Raumtemperatur fielen dunkelgrüne Nadeln aus, die mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet eine Ausbeute von 328 mg (71%) ergaben. Schmp.  $> 250^\circ\text{C}$ ; C,H-Analyse für  $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{Ti}_4$  (922.60): ber.: C 72.90, H 6.34; gef. C 72.13, H 6.42;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.40$  (s, 18H,  $\text{CMe}_3$ ), 5.61 (s, 40H, Cp);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 33.4$  ( $\text{CMe}_3$ ), 43.0 ( $\text{CMe}_3$ ), 107.4 (Cp), 133.9, 135.3, 210.2, 230.7 (C≡C); MS (70 eV):  $m/z$  259 ( $[\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}_2\text{CMe}_3]^+$ ), 178 ( $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$ ).

Eingegangen am 25. Juni 1997 [Z10599]

**Stichwörter:** Alkinkomplexe • C-C-Aktivierung • Octatetraine • Titan • Zirconium

- [1] a) „Oligoacetylenes“: F. Diederich in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich) VCH, Weinheim, 1995, S. 43; b) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101; c) R. Gleiter, D. Kratz, *ibid.* **1993**, *105*, 884 bzw. **1993**, *32*, 842.
- [2] a) W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923; b) U. Bunz, *ibid.* **1996**, *108*, 1047 bzw. **1996**, *35*, 969; c) H. Lang, *ibid.* **1994**, *106*, 569 bzw. **1994**, *33*, 547; d) N. Pirio, D. Touchard, P. H. Dixneuf, M. Fettouhi, L. Ouahab, *ibid.* **1992**, *104*, 664 bzw. **1992**, *31*, 651; e) W. Weng, T. Bartik, M. Brady, B. Bartik, A. M. A. Ramsden, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7129; f) H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *140*, 435.
- [3] U. Bunz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1073.
- [4] a) A. Ohff, S. Pulst, C. Lefebvre, N. Peulecke, P. Arndt, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Synlett* **1996**, *111*; b) E. D. Jemmis, K. T. Giju, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 606.
- [5] J. Teuben, (Groningen), persönliche Mitteilung.
- [6] Kristalldaten von **5**:  $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{Si}_2\text{Ti}_4$  (954.75),  $P_{2_1}$ ,  $a = 8.683(1)$ ,  $b = 17.574(3)$ ,  $c = 17.503(3)$  Å,  $\beta = 91.13(1)^\circ$ ,  $V = 2670.4(8)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.232\text{ g cm}^{-3}$ , 7999 gemessene Reflexe, 7880 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 3183 als beobachtet eingestuft ( $I > 2\sigma(I)$ ), 561 verfeinerte Parameter,  $R1 = 0.063$ ,  $wR2 = 0.176$  (alle Daten), Restelektronendichte 0.503 e Å $^{-3}$  [13].
- [7] Kristalldaten von **6**:  $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{Si}_2\text{Zr}_4$  (1128.11),  $P_{2_1}$ ,  $a = 8.883(1)$ ,  $b = 17.872(2)$ ,  $c = 17.808(2)$  Å,  $\beta = 91.35(1)^\circ$ ,  $V = 2826(3)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.368\text{ g cm}^{-3}$ , 8507 gemessene Reflexe, 8411 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 4009 als beobachtet eingestuft ( $I > 2\sigma(I)$ ), 561 verfeinerte Parameter,  $R1 = 0.062$ ,  $wR2 = 0.160$  (alle Daten), Restelektronendichte 0.667 e Å $^{-3}$  [13].
- [8] a) B. F. Coles, P. B. Hitchcock, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 442; b) F. Waugh, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 45.
- [9] M. Brady, W. Weng, Y. Zhou, J. W. Seyler, A. J. Amoroso, A. M. Arif, M. Böhme, G. Frenking, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 775.
- [10] B. E. Woodworth, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 829.
- [11] Kristalldaten von **8**:  $\text{C}_{56}\text{H}_{88}\text{Ti}_4$  (922.60),  $C2/c$ ,  $a = 27.380(5)$ ,  $b = 9.291(2)$ ,  $c = 19.012(4)$  Å,  $\beta = 109.23(3)^\circ$ ,  $V = 4566.6(16)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.342\text{ g cm}^{-3}$ , 6654 gemessene Reflexe, 3678 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 2277 als beobachtet eingestuft ( $I > 2\sigma(I)$ ), 271 verfeinerte Parameter,  $R1 = 0.050$ ,  $wR2 = 0.137$  (alle Daten), Restelektronendichte 0.272 e Å $^{-3}$  [13].
- [12] F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 657.
- [13] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no CCDC-100516“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

## Synthese, Struktur und Bindungscharakteristika von Indacen-Dianionen\*\*

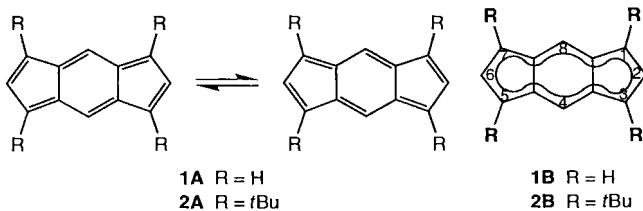
Douglas R. Cary, Jennifer C. Green und Dermot O'Hare\*

Die Aromatizität hat in der Organischen Chemie seit den Anfängen der chemischen Forschung eine große Rolle gespielt,<sup>[1]</sup> und immer noch hält die Suche nach neuen hochkonjugierten Molekülen an. Wegen ihres Potentials, Metall-Metall-Wechselwirkungen zu begünstigen, interessieren ausgedehnte konjugierte Systeme auch als Liganden in der Anorganischen Chemie, um Materialien mit nützlichen elektronischen Eigenschaften herzustellen.<sup>[2,3]</sup> Aus diesen Gründen zog die Synthese von 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-s

[\*] Dr. D. O'Hare, Dr. D. R. Cary, Dr. J. C. Green  
Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford  
South Parks Road, Oxford OX1 3QR (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 1865/272690  
E-mail: Dermot.Ohare@icl.ox.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das EPSRC gefördert.

indacen **2** durch Hafner et al.<sup>[4]</sup> große Aufmerksamkeit auf sich. Als stabile, nichtalternierende, antiaromatische Verbindung<sup>[5]</sup> wurde **2** eingehend mit spektroskopischen Methoden untersucht. Die Ergebnisse stützen größtenteils die Formulierung als **2B** mit delokalisiertem  $\pi$ -Elektronensystem.<sup>[4,6-11]</sup>



Die Mehrzahl der theoretischen Untersuchungen von *s*-Indacen **1** dagegen legt eine Beschreibung der Struktur des Grundzustandes mit den beiden  $C_{2h}$ -symmetrischen interkonvertierenden Isomeren **1A** nahe.<sup>[8,10,12,13]</sup> Nach neueren ab initio- und Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen auf höherem Niveau ist jedoch **1B** favorisiert.<sup>[14,15]</sup> Die Mehrzahl der Untersuchungen über Substituenteneffekte am *s*-Indacen zeigt, daß die Barriere für die Valenztautomerisierung bei 1,3,5,7-Tetraalkyl-*s*-indacenen sehr niedrig ist ( $\leq 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Bei *tert*-Butyl-Substituenten resultieren Strukturen, die stärker als bei Methyl-Substituenten der experimentell beobachteten  $D_{2h}$ -Struktur ähneln.

Bei unseren Untersuchungen zweikerniger Übergangsmetallkomplexe mit Indacenliganden, die eine Metall-Metall-Wechselwirkung erleichtern sollten,<sup>[16-18]</sup> stellten wir überrascht fest, daß die Synthese von Dianionen mehrfach alkylierter *s*-Indacene Schwierigkeiten bereitete.<sup>[17,18]</sup> Üblicherweise werden Übergangsmetall-Indacen-Komplexe durch zweifache Deprotonierung der Dihydroindacene und anschließende Salzmetathese mit den entsprechenden Metallhalogeniden erhalten.<sup>[19-22]</sup> Mit **2** dagegen steht ein neutrales Indacen als Ligand für die Synthesen zur Verfügung, das mit niedervalenten Metallkomplexen zu den zweikernigen Spezies umgesetzt werden kann. Mit  $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  als Metallquelle gelang uns die Synthese eines Bis(cyclopentadienylcobalt)-Komplexes.<sup>[23]</sup> Basierend auf den Arbeiten von Jonas, der  $[\text{CpFe}(\text{dien})]^2-$ -Verbindungen synthetisierte,<sup>[24]</sup> versuchten wir, ein Eisenanalogon unseres Cobaltkomplexes durch Reduktion von Ferrocen mit Lithium in Gegenwart von **2** herzustellen. Überraschenderweise enthielt das Produkt kein Eisen. Statt dessen handelte es sich bei den schwarzorangefarbenen Kristallen um  $[(\text{Li}^+)_2(\text{2}^{2-})(\text{thf})_4]$ . Das Dianion von **2** entsteht auch bei der Reduktion von **2** mit Kalium in Gegenwart von [18]Krone-6, bei der  $[(\text{K}^+)_2(\text{2}^{2-})([18]\text{krone-6})_2]$  in Form dunkelroter Kristalle erhalten wird.

Die Isolierung dieser Indacen-Dianionen war überraschend, da die Stammverbindung  $[(\text{Li}^+)_2(\text{1}^{2-})]$ , vermutlich wegen ihrer Unlöslichkeit sowie Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit, immer nur *in situ* eingesetzt wird. Darüber hinaus wurde in früheren Untersuchungen lediglich das Radikal-Anion spektroskopisch nachgewiesen, das durch *in situ*-Reduktion von **2** mit Kalium entsteht, nicht aber ein zweiter Reduktionsschritt.<sup>[11]</sup> Mit  $\text{LiAlH}_4$  läßt sich **2** unter Standard-Reaktionsbedingungen zu Dihydro-**2** reduzieren.<sup>[4]</sup> Unter Inertgas können die überaus empfindlichen Dianionen, die als aromatische Analoga von **2** klassifiziert werden können (14  $\pi$ -Elektronen), isoliert und untersucht werden.

Spektroskopische und strukturelle Charakteristika von  $[(\text{Li}^+)_2(\text{2}^{2-})(\text{thf})_4]$  und  $[(\text{K}^+)_2(\text{2}^{2-})([18]\text{krone-6})_2]$  lassen sich am sinnvollsten im Vergleich mit **2** diskutieren. NMR-Unter-

suchungen legen für beide Verbindungen eine auf der NMR-Zeitskala delokalisierte Struktur nahe: Die  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen der Methin-Protonen an C-2,6 und C-4,8 von  $[(\text{Li}^+)_2(\text{2}^{2-})(\text{thf})_4]$  sind  $\delta = 6.77$  bzw. 8.28. Damit sind diese Protonen beträchtlich stärker entschirmt als in **2** ( $\delta = 5.29$  bzw. 6.90), was vermutlich auf einen verstärkten Ringstrom zurückzuführen ist. Auch bei den *tert*-Butyl-Substituenten ist dieser Effekt vorhanden, wenn auch in geringerem Ausmaß ( $\delta = 1.90$  gegenüber 1.18). Erwartungsgemäß sind die  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Signale der Li-Verbindung gegenüber denen von **2** wegen der höheren Elektronendichte hochfeldverschoben ( $\delta = 103.7, 108.4, 111.7$  und 122.8 gegenüber 124.9, 129.1, 132.0 und 164.3 bei **2**). Wegen der sogar in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  geringen Löslichkeit der Ka-Verbindung sind deren NMR-Spektren wenig aussagekräftig.

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung von  $[(\text{Li}^+)_2(\text{2}^{2-})(\text{OEt}_2)_2(\text{thf})_2]$  und  $[(\text{K}^+)_2(\text{2}^{2-})([18]\text{krone-6})_2]$  – den ersten kristallographisch charakterisierten Indacen-Dianionen. Beim Umkristallisieren von  $[(\text{Li}^+)_2(\text{2}^{2-})(\text{thf})_4]$  aus Diethylether entsteht  $[(\text{Li}^+)_2(\text{2}^{2-})(\text{OEt}_2)_2(\text{thf})_2]$ , das sich aus zwei Solvaten,  $[(\text{Li}^+)_2(\text{2}^{2-})(\text{OEt}_2)_4]$  und  $[(\text{Li}^+)_2(\text{2}^{2-})(\text{thf})_4]$ , zusammensetzt. Am interessantesten sind die Strukturparameter des Inda-

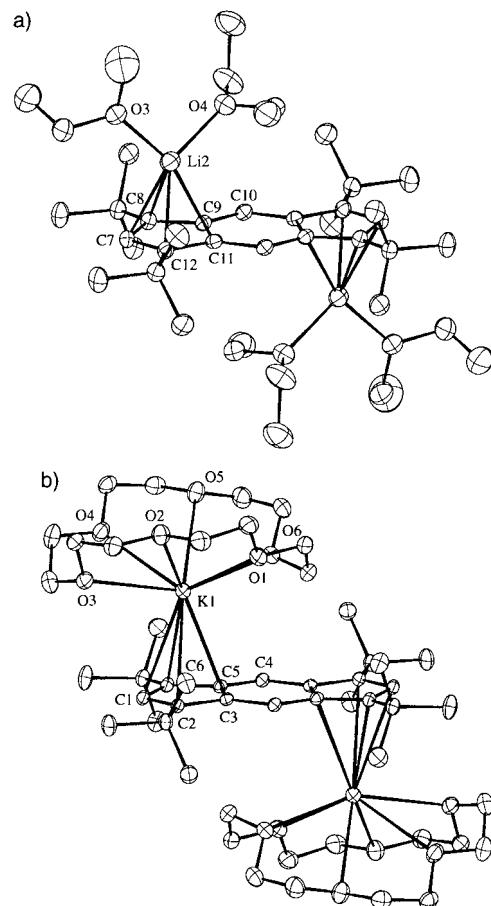


Abb. 1. Molekülstrukturen von a)  $[(\text{Li}^+)_2(\text{2}^{2-})(\text{OEt}_2)_2(\text{thf})_2]$  und b)  $[(\text{K}^+)_2(\text{2}^{2-})([18]\text{krone-6})_2]$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] (und -winkel [ $^\circ$ ]) für  $[(\text{Li}^+)_2(\text{2}^{2-})(\text{OEt}_2)_4]/[(\text{Li}^+)_2(\text{2}^{2-})(\text{thf})_4]$  (nicht im Bild gezeigt): Li2-O3/1 2.033(4)/1.962(4), Li2-O4/2 2.057(4)/1.979(4), Li2-C7/1 2.333(4)/2.259(4), Li2-C8/2 2.337(4)/2.269(4), Li2-C9/3 2.356(4)/2.323(4), Li2-C11/5 2.352(4)/2.338(4), Li2-C12/6 2.336(4)/2.288(4); für  $[(\text{Li}^+)_2(\text{2}^{2-})(\text{thf})_4]$ : O1-Li1-O2 96.1(2). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für das Kaliumsalz: K1-O1 2.8836(9), K1-O2 3.1054(9), K1-O3 2.8937(9), K1-O4 3.0045(9), K1-O5 3.2372(9), K1-O6 2.7455(9), K1-C1 3.092(1), K1-C2 3.107(1), K1-C3 3.111(1), K1-C5 3.108(1), K1-C6 3.093(1).

cendiid-Fragments, die für beide Solvate nahezu identisch sind. Exemplarisch wird daher die Molekülstruktur von  $[(\text{Li}^+)_2(\mathbf{2}^2-)(\text{OEt}_2)_4]$  diskutiert. Analog zu  $\mathbf{2}$  ist  $\mathbf{2}^2-$  planar und liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Die Alkalimetall-Kationen sind relativ symmetrisch an alle fünf Kohlenstoffatome der endständigen Indacen-Fünfringe gebunden (durchschnittlicher Li-C-Abstand: 2.34 Å für das Diethyletheraddukt). Dagegen ist in fast allen Übergangsmetall-*s*-Indacen-Komplexen das Metall nicht über dem Zentrum des Fünfrings positioniert.<sup>[16,19,20,25]</sup> Die symmetrische Lage im Lithiumkomplex ist vermutlich auf den vorwiegend elektrostatischen Charakter der Metall-Ligand-Wechselwirkung zurückzuführen, obgleich andere Dianionen polycyclischer Kohlenwasserstoffe ein weit weniger symmetrisches Koordinationsmuster zeigen.<sup>[26-29]</sup> Wegen der elektrostatischen Abstoßung der Lithium-Kationen binden diese erwartungsgemäß *trans* an das Indacen-Fragment.

In Abbildung 2 sind die Geometrien von  $\mathbf{2}$  und  $\mathbf{2}^2-$ , die überraschend ähnlich sind, im Vergleich gezeigt. Die größte

beobachtete Symmetrie ist, können wir jedoch nicht ausschließen.

Um diese überraschenden Ergebnisse zu verstehen, haben wir DFT-Rechnungen für  $[(\text{Li}^+)_2(\mathbf{1}^2-)]$  und  $[(\text{Li}^+)_2(\mathbf{1}^2-)(\text{OMe}_2)_2]$  unter Verwendung eines verallgemeinerten Gradientenverfahrens (generalized gradient approximation, GGA), wie es im Amsterdamer Dichtefunktionalprogramm implementiert ist, durchgeführt.<sup>[30]</sup> Zuerst wurde  $[(\text{Li}^+)_2(\mathbf{1}^2-)]$  unter  $C_1$ -Symmetrievorgabe optimiert. Da die Endgeometrie jedoch nahezu  $C_{2h}$ -symmetrisch war, wurde es ebenso wie  $[(\text{Li}^+)_2(\mathbf{1}^2-)(\text{OMe}_2)_2]$  anschließend unter  $C_{2h}$ -Symmetrievorgabe optimiert. Dies entspricht einer  $D_{2h}$ -Symmetrie des  $\mathbf{1}^2$ -Fragments in beiden Molekülen und damit einem Liganden mit Elektronendelokalisierung. Ausgewählte Bindungsängen und -winkel sind für  $[(\text{Li}^+)_2(\mathbf{1}^2-)(\text{OMe}_2)_2]$  in Abbildung 2 mit aufgeführt; sie sind in Einklang mit den experimentellen Befunden für  $\mathbf{2}^2-$ . Für beide Modellverbindungen wurden nahezu identische  $\mathbf{1}^2$ -Geometrien erhalten; die Koordination der Ethermoleküle wirkt sich vorwiegend auf die Metall-Kohlenstoff-Abstände aus (2.178 Å ohne  $\text{OMe}_2$ , 2.305 Å mit  $\text{OMe}_2$ ). Für das nackte Dianion  $\mathbf{1}^2-$  wurden größere C-C-Abstände berechnet. Die Grenzorbitale entsprechen denjenigen, die mit Hückel-, semiempirischen, ab-initio- und DFT-Rechnungen für *s*-Indacen erhalten wurden.<sup>[12,14,25]</sup>  $\pi$ -Elektronendichte findet sich im HOMO an C-1,3,4,5,7,8, d.h., Knotenebenen verlaufen durch die Brückenkopf-Kohlenstoffatome und entlang der Moleküllängsachse. Hieraus resultiert ein nahezu nichtbindendes Orbital, das sich entlang der kurzen Moleküllachse ausdehnt.

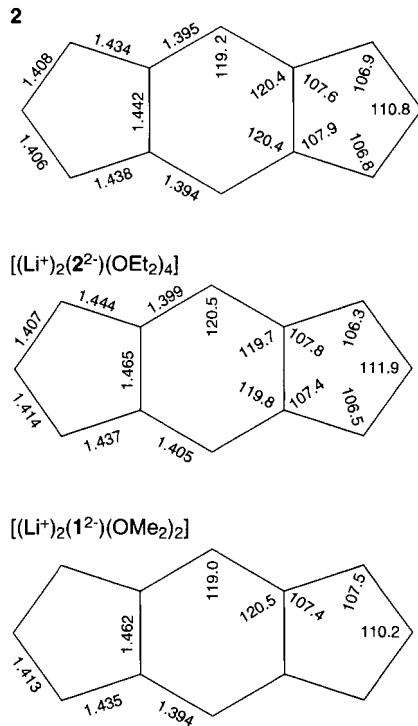


Abb. 2. Ausgewählte Strukturdaten (Bindungsängen in Å und Winkel in °) von  $\mathbf{2}$  ( $T=100\text{ K}$ )<sup>[6]</sup>, dem Indaciid-Fragment von  $[(\text{Li}^+)_2(\mathbf{2}^2-)(\text{OEt}_2)_4]$  ( $T=150\text{ K}$ ) und für die berechnete Struktur von  $[(\text{Li}^+)_2(\mathbf{1}^2-)(\text{OMe}_2)_2]$ . Geschätzte Standardabweichungen in der letzten Stelle für die Bindungsängen und -winkel von  $[(\text{Li}^+)_2(\mathbf{2}^2-)(\text{OEt}_2)_4]$ : 3 bzw. 2.

Abweichung tritt bei der Bindung zwischen C-3a und C-8a (Numerierung gemäß **2B**) auf, die im Dianion ca. 0.02 Å länger ist. Auch alle anderen C-C-Bindungen sind in  $\mathbf{2}^2-$  länger, jedoch in geringerem Ausmaß; die C-C-C-Winkel werden nur wenig beeinflusst. Dies ist eine völlig andere Situation als bei den Übergangsmetallkomplexen, die in unserem Arbeitskreis bisher untersucht wurden. Diese zeigten ohne Ausnahme eine beträchtliche Verlängerung aller C-C-Bindungen sowie in vielen Fällen auch eine leichte Abwinkelung des Liganden.<sup>[16,23]</sup>  $\mathbf{2}^2-$  ist im wesentlichen  $D_{2h}$ -symmetrisch mit Bindungsängen, die keine Trennung in Einfach- und Doppelbindungen zulassen. Die Möglichkeit, daß eine Fehlordnung im Kristall die Ursache für die

## Experimentelles

$[(\text{Li}^+)_2(\mathbf{2}^2-)(\text{thf})_4]$ : Zu einer Lösung von  $\mathbf{2}$  (520 mg, 1.38 mmol) in 30 mL THF wurde Lithium in kleinen Stücken (298 mg, 42.9 mmol) gegeben. Dabei entstanden im Verlauf von 24 h eine orangefarbene Lösung und ein orangefarbener Niederschlag. Nach 48 h Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der orangefarbene Niederschlag mit Toluol extrahiert, um das Produkt von den Lithiumresten abzutrennen, die Lösung eingeengt und auf  $-45^\circ\text{C}$  gekühlt. Die resultierenden schwarzorangefarbenen Kristalle wurden abfiltriert (271 mg, 29%); unbefriedigende Elementaranalyse wegen der extremen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindung.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta=8.28$  (s, 2H), 6.77 (s, 2H), 2.95 (m, 16H), 1.90 (s, 36H), 0.99 (s, 16H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=122.8$  (C-1,3,5,7 oder C-3a,4a,7a,8a), 111.7 (C-2,6 oder C-4,8), 108.4 (C-2,6 oder C-4,8), 103.7 (C-3a,4a,7a,8a oder C-1,3,5,7), 68.2 (THF), 33.4 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.6 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.3 (THF); IR (KBr/Nujol):  $\nu=1311\text{ w, 1294 w, 1262 w, 1248 w, 1221 m, 1191 m, 1175 s, 1074 m, 1049 m, 1029 m, 999 m, 945 w, 917 w, 889 m, 825 s, 727 \text{ cm}^{-1}$ .

$[(\text{Li}^+)_2(\mathbf{2}^2-)(\text{OEt}_2)_4(\text{thf})_2]$ : Durch Auflösen von  $[(\text{Li}^+)_2(\mathbf{2}^2-)(\text{thf})]$  in Diethylether und anschließendes Umkristallisieren aus Toluol erhält man  $[(\text{Li}^+)_2(\mathbf{2}^2-)(\text{OEt}_2)_4(\text{thf})_2]$ .  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=8.28$  (s, 2H), 6.78 (s, 2H), 2.89 (m, 16H), 1.90 (s, 36H), 0.96 (m, 8H), 0.77 (t, 12H).

$[(\text{K}^+)_2(\mathbf{2}^2-)([18]\text{krone-6})_2]$ : Zu einer Lösung von  $\mathbf{2}$  (482 mg, 1.28 mmol) in 30 mL THF wurden Kalium in kleinen Stücken (100 mg, 2.56 mmol) und [18]Krone-6 (675 mg, 2.55 mmol) gegeben. Innerhalb von 2 h bildete sich eine dunkelrote Lösung. Nach 3 h Rühren wurde die Lösung filtriert und vorsichtig mit Pentan überschichtet. Durch langsame Solvensdiffusion bildeten sich dunkelrote Kristalle (495 mg, 39%); unbefriedigende Elementaranalyse wegen der extremen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindung.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $[\text{D}_8]\text{JTHF}$ ):  $\delta=1.73$  (s, 36H), 3.24 (s, 48H), 6.00 (s, 2H), 7.13 (s, 2H); IR (KBr/Nujol):  $\nu=1582\text{ w, 1322 w, 1298 w, 1251 m, 1222 w, 1187 w, 1110 s, 960 s, 862 w, 831 m, 803 w, 723 \text{ cm}^{-1}$ .

Kristallstrukturdaten von  $[(\text{Li}^+)_2(\mathbf{2}^2-)(\text{OEt}_2)_2(\text{thf})_2]$ :  $\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{Li}_2\text{O}_4$ ,  $P\bar{1}$ ,  $a=9.782(1)$ ,  $b=14.594(1)$ ,  $c=15.640(1)$  Å,  $\alpha=74.999(2)$ ,  $\beta=81.977(2)$ ,  $\gamma=83.417(2)^\circ$ ,  $V=2128.34$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ ,  $\rho_{\text{ber}}=1.07$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu=0.060$  mm<sup>-1</sup>,  $T=150\text{ K}$ ; Kristalldimension ca. 0.25 × 0.50 × 0.50 mm, 90 Rahmen, 26428 gemessene (8101 unabhängige) Reflexe,  $R=0.0472$  und  $R_w=0.0475$  für 5823 Reflexe mit  $I>6\sigma(I)$ ; max/min Restelektronendichte in der letzten Differenz-Fourier-Synthese: 0.58/-0.42 e Å<sup>-3</sup>. Für die Strukturverfeinerung wurden alle Reflexe gleich gewichtet. Die asymmetrische Einheit setzt sich aus einem halben Molekül  $[(\text{Li}^+)_2(\mathbf{2}^2-)(\text{OEt}_2)_4]$  und einem halben Molekül  $[(\text{Li}^+)_2(\mathbf{2}^2-)(\text{thf})_4]$  zusammen; beide Moleküle liegen auf Inversionszentren.

Kristallstrukturdaten von  $[(K^+)_2(2^{2-})_2([18]kronen-6)_2]$ :  $C_{26}H_{88}K_2O_{12}$ ,  $P2_1/n$ ,  $a = 13.959(1)$ ,  $b = 10.403(1)$ ,  $c = 19.733(1)$  Å,  $\beta = 107.376(1)$ °,  $V = 2740.31$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{br}} = 1.19$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 0.22$  mm $^{-1}$ ,  $T = 150$  K; Kristalldimension ca.  $0.20 \times 0.25 \times 0.40$  mm, 90 Rahmen, 29555 gemessene (6266 unabhängige) Reflexe,  $R = 0.0422$  und  $R_w = 0.0464$  für 5403 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ ; max./min. Restelektronendichte in der letzten Differenz-Fourier-Synthese:  $0.36/-0.23$  e Å $^{-3}$ . Für die Strukturverfeinerung wurde ein Gewichtungsschema, das auf einem optimierten Dreikoeffizienten-Chebyshev-Polynom beruht, verwendet [31].

Allgemeine Informationen zu den Kristallstrukturanalysen: Die Daten wurden auf einem Enraf-Nonius-DIP-2000-Diffraktometer mit Flächendetektor unter Verwendung graphitmonochromatisierter Mo $K\alpha$ -Strahlung (2°-Schritte zwischen den Rahmen,  $\theta_{\text{max}} = 26$ °) gemessen; Korrekturen für Lorentz- und Polarisationseffekte [32]. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden unter Verwendung des Programm paketes SIR92 [33] gelöst und nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix verfeinert. Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit einem Reitermodell verfeinert; Korrekturen für die Effekte anomaler Dispersion und isotroper Extinktion (mittels eines Gesamtintektionskoeffizienten [34]) in den letzten Cycles der Verfeinerung; keine Korrektur für Absorptionseffekte. Alle kristallographischen Berechnungen wurden mit den in CRYSTALS [35] enthaltenen Routinen auf einem Indigo-R4000-Computer von Silicon Graphics durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als supplementary publication no. CCDC-100693 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

eingegangen am 10. Juni 1997 [Z10530]

**Stichwörter:** Alkalimetalle • Aromatizität • Dichtefunktionalrechnungen • Festkörperstrukturen • Indacen

- [1] Siehe: P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209–218.
- [2] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637–670.
- [3] a) *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. L. Bruce, D. O'Hare), 2. Aufl., Wiley, New York, 1997; b) P. Cassoux, L. Valade in Lit. [3a], Kap. 1; c) O. Kahn, Y. Pei, Y. Journaux in Lit. [3a], Kap. 2; d) G. E. Kellogg, J. G. Gaudiello in Lit. [3a], Kap. 7.
- [4] K. Hafner, B. Stowasser, H. P. Krimmer, S. Fischer, M. C. Bohm, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 630–632.
- [5] K. Hafner, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 1041–1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 165–173.
- [6] J. D. Dunitz, C. Krüger, H. Irngartinger, Y. Wang, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 415–418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 387–389.
- [7] R. Klann, R. J. Bäuerle, F. Laermer, T. Elsaesser, M. Niemeyer, W. Lüttke, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *169*, 172–178.
- [8] C. Gellini, G. Cardini, P. R. Salvi, G. Marconi, K. Hafner, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1286–1293.
- [9] C. Gellini, P. R. Salvi, K. Hafner, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8152–8157.
- [10] C. Gellini, L. Angeloni, P. R. Salvi, G. Marconi, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 85–93.
- [11] R. Bachmann, F. Gerson, G. Gescheidt, K. Hafner, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, S60–S65.
- [12] E. Heilbronner, Z.-Z. Yang, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 360.
- [13] M. Kataoka, *J. Chem. Res. Synop.* **1993**, 104–105.
- [14] R. H. Hertwig, M. C. Holthausen, W. Koch, Z. B. Maksić, *Int. J. Quantum Chem.* **1995**, *54*, 147–159.
- [15] R. H. Hertwig, M. C. Holthausen, W. Koch, Z. B. Maksić, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1252–1254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1192–1194.
- [16] D. R. Cary, C. G. Webster, M. J. Drewitt, S. Barlow, J. C. Green, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **1997**, 953–954.
- [17] S. Barlow, M. J. Drewitt, D. R. Cary, D. O'Hare, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- [18] S. Barlow, D. O'Hare, *Organometallics* **1996**, *15*, 3483–3485.
- [19] J. M. Manríquez, M. D. Ward, W. M. Reiff, J. C. Calabrese, N. L. Jones, P. J. Carroll, E. E. Bunel, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6182–6193.
- [20] W. L. Bell, C. J. Curtis, C. W. Eigenbrot, Jr., C. G. Pierpont, J. L. Robbins, J. C. Smart, *Organometallics* **1987**, *6*, 266–273.
- [21] S. Iijima, I. Motoyama, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 3180–3183.
- [22] T. J. Katz, V. Balough, J. Schulmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 734–739.
- [23] D. R. Cary, C. G. Webster, M. J. Drewitt, D. O'Hare, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [24] K. Jonas, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, *19*, 97–122.
- [25] M. T. Garland, J.-Y. Saillard, I. Chávez, B. Oelkers, J.-M. Manríquez, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1997**, *390*, 199–208.
- [26] J. J. Stezowski, H. Hoier, D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1263–1264.

- [27] W. E. Rhine, J. H. Davis, G. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *134*, 139–149.
- [28] W. E. Rhine, J. Davis, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2079–2085.
- [29] J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7346–7351.
- [30] Die Rechnungen wurden mit den Dichtefunktionalmethoden des Amsterdam-Density-Functional (ADF)-Codes, Version 2.0.1 (B. te Velde, E. J. Baerends, Vrije Universiteit, Amsterdam, 1995) durchgeführt. Dabei wurden der Double-zeta-STO-Basisatz plus Polarisationsfunktionen (2p für H, 3d für Li, C und O), die „Frozen-core“-Näherung (1s von Li, C und O), ein lokales Austauschkorrelationspotential (S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200) sowie Korrekturen für nichtlokale Austausch nach Becke (A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 2398) und für nichtlokale Korrelation nach Perdew (J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822; *ibid.* **1986**, *34*, 7046) angewendet.
- [31] J. R. Carruthers, D. J. Watkin, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1979**, *35*, 698–699.
- [32] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Matthews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 351–359.
- [33] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343–350.
- [34] A. C. Larson, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 664–665.
- [35] J. R. Carruthers, D. J. Watkin, *CRYSTALS User Manual*, Oxford University Computing Centre, Oxford, 1975.

## Hochenantioselektive katalytische 1,4-Addition und kombinierte 1,4-Addition/Aldolreaktion von Organozinkreagentien an Enone \*\*

Ben L. Feringa,\* Mauro Pineschi, Leggy A. Arnold, Rosalinde Imbos und André H. M. de Vries

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Obwohl etliche Katalysatoren für die asymmetrische C-C-Verknüpfung bekannt sind,<sup>[1]</sup> gibt es noch keine effiziente enantioselektive katalytische Variante der 1,4-Addition von metallorganischen Verbindungen an Enone.<sup>[2]</sup> In letzter Zeit wurden mit chiralen Katalysatoren auf der Grundlage von Cu<sup>I</sup>-, Ni<sup>II</sup>-, Zn<sup>II</sup>- und Co<sup>II</sup>-Komplexen mit unterschiedlichen Liganden Enantioselektivitäten von bis zu 90% bei der 1,4-Addition von Grignard-, Organolithium- und Dialkylzinkverbindungen erreicht.<sup>[3]</sup> Aus den bisherigen Resultaten ist leider nicht ersichtlich, was der Schlüssel zu einer vollständigen Stereokontrolle bei der 1,4-Addition sein könnte; offensichtlich sind einige dieser katalytischen Systeme sehr kompliziert.<sup>[4]</sup> Kürzlich haben wir gezeigt, daß Kupferkomplexe mit chiralen Phosphoramidit-Liganden zu recht hohen Enantiomerenüberschüssen (ee) bei der 1,4-Addition von R<sub>2</sub>Zn an cyclische und acyclische Enone führen.<sup>[5]</sup> Hier berichten wir über die ersten katalytischen asymmetrischen 1,4-Additionen von metallorganischen Verbindungen an Enone mit vollständiger Stereokontrolle sowie über die hochenantioselektive 1,4-Addition mit anschließender Aldolreaktion. Bei der Entwicklung der katalytischen 1,4-Addition haben wir uns die folgenden Fragen gestellt: 1) Ist eine

[\*] Prof. Dr. B. L. Feringa, Dr. M. Pineschi,<sup>[+]</sup> L. A. Arnold, R. Imbos, A. H. M. de Vries  
Department of Organic and Molecular Inorganic Chemistry  
University of Groningen  
Nijenborgh 4, NL-9747 AG Groningen (Niederlande)  
Telefax: Int. +50/3634296  
E-mail: Feringa@chem.rug.nl

[+] Derzeitige Adresse: Dipartimento di Chimica Bioorganica  
Università di Pisa  
Via Bonanno 33, I-56126 Pisa (Italien)

[\*\*] Wir danken Prof. Dr. P. Knochel, Marburg, für die hilfreichen Mitteilungen zur Herstellung von Organozinkverbindungen. M. P. dankt der EU für ein Postdoktorandenstipendium (Nr. ERBFMBICT 961635).