

(1,3- η :2,4- η)-*trans,trans*-Tetradehydrobutadien-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 Octatetraen-Ligand läßt sich folgendermaßen beschreiben: Zwei „Zickzack-Octadiene“ bilden das substituierte und intakte „Zickzack-Octatetraen“ mit alternierenden C-C-Einfach- und -Doppelbindungen [für beide Tetradehydrobutadien-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(α -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 ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden von **2**, **5** und **8** in [D₈]THF und von **6** in [D₆]Benzol an einem Bruker-ARX-400-Gerät bei *T* = 297 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°C gegeben. Die Lösung nahm eine grüne Farbe an und wurde bei –30°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°C; C,H-Analyse für C₃₄H₃₈Si₂Ti₂ (598.62): ber.: C 68.22, H 6.40; gef.: C 67.65, H 6.50; ¹H-NMR: δ = 0.28 (s, 18H, SiMe₃), 5.53 (s, 20H, Cp); ¹³C-NMR: δ = 108.2 (Cp), 110.1, 113.8 (CSi), 146.0, 198.6 (C \equiv C); IR (Nujol): $\bar{\nu}$ = 2077 cm⁻¹ (unkomplexierte C \equiv C); MS (70 eV): *m/z* 227 ([1–Me]⁺), 178 ([Cp₂Ti]⁺).

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 gelbbraun nach grün, und nach 24 h Rühren bei 40°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°C fielen dunkelrote Nadeln aus, die mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet eine Ausbeute von 200 mg (85%) ergaben. Schmp. >250°C; C,H-Analyse für C₅₄H₅₈Si₂Ti₄ (954.75): ber.: C 67.9, H 6.12; gef.: C 66.65, H 6.15; ¹H-NMR: δ = 0.31 (s, 18H, SiMe₃), 5.34 (s, 40H, Cp); ¹³C-NMR: δ = 1.8 (SiMe₃), 104.6 (Cp), 132.7, 140.4, 208.5, 236.6 (C \equiv C); IR (Nujol): $\bar{\nu}$ = 1816, 1784 (koordinierte C \equiv C), 1242 cm⁻¹ (δ (SiCH₃)); MS (70 eV): *m/z* 275 ([Cp₂Ti–C₂SiMe₃]⁺), 178 ([Cp₂Ti]⁺).

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°C; C,H-Analyse für C₅₄H₅₈Si₂Zr₄ (1128.11): ber.: C 57.49, H 5.18; gef.: C 57.51, H 5.28; ¹H-NMR: δ = 0.44 (s, 18H, SiMe₃), 5.42, 5.50 (s, je 20H, Cp); ¹³C-NMR: δ = 1.8 (SiMe₃), 102.9, 103.6 (Cp), 143.6, 151.0, 216.8, 240.1 (C \equiv C); IR (Nujol): $\bar{\nu}$ = 1797, 1731 (koordinierte C \equiv C), 1242 cm⁻¹ (δ (SiCH₃)); MS (70 eV): *m/z* 318 ([Cp₂Zr–C₂SiMe₃]⁺), 221 ([Cp₂Zr]⁺).

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 eingengt 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°C; C,H-Analyse für C₅₆H₅₈Ti₄ (922.60): ber.: C 72.90, H 6.34; gef.: C 72.13, H 6.42; ¹H-NMR: δ = 1.40 (s, 18H, CMe₃), 5.61 (s, 40H, Cp); ¹³C-NMR: δ = 33.4 (CMe₃), 43.0 (CMe₃), 107.4 (Cp), 133.9, 135.3, 210.2, 230.7 (C \equiv C); MS (70 eV): *m/z* 259 ([Cp₂Ti–C₂CMe₃]⁺), 178 ([Cp₂Ti]⁺).

Eingegangen am 25. Juni 1997 [Z10599]

Stichwörter: Alkinkomplexe • C-C-Aktivierung • Octatetraene • Titan • Zirkonium

- [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. Fetouhi, 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**: C₅₄H₅₈Si₂Ti₄ (954.75), *P*₂/1, *a* = 8.683(1), *b* = 17.574(3), *c* = 17.503(3) Å, β = 91.13(1)°, *V* = 2670.4(8) Å³, *Z* = 2, ρ_{ber} = 1.232 g cm⁻³, 7999 gemessene Reflexe, 7880 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 3183 als beobachtet eingestuft (*I* > 2 σ (*I*)), 561 verfeinerte Parameter, *R* = 0.063, *wR* = 0.176 (alle Daten), Restelektronendichte 0.503 e Å⁻³ [13].
- [7] Kristalldaten von **6**: C₅₄H₅₈Si₂Zr₄ (1128.11), *P*₂/1, *a* = 8.883(1), *b* = 17.872(2), *c* = 17.808(2) Å, β = 91.35(1)°, *V* = 2826(3) Å³, *Z* = 2, ρ_{ber} = 1.368 g cm⁻³, 8507 gemessene Reflexe, 8411 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 4009 als beobachtet eingestuft (*I* > 2 σ (*I*)), 561 verfeinerte Parameter, *R* = 0.062, *wR* = 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**: C₅₆H₅₈Ti₄ (922.60), *C*2/*c*, *a* = 27.380(5), *b* = 9.291(2), *c* = 19.012(4) Å, β = 109.23(3)°, *V* = 4566.6(16) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber} = 1.342 g cm⁻³, 6654 gemessene Reflexe, 3678 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2277 als beobachtet eingestuft (*I* > 2 σ (*I*)), 271 verfeinerte Parameter, *R* = 0.050, *wR* = 0.137 (alle Daten), Restelektronendichte 0.272 e Å⁻³ [13].
- [12] F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 657.
- [13] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) 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@chemcrs.cam.ac.uk).

Synthese, Struktur und Bindungscharakteristika von Indacen-Dianionen**

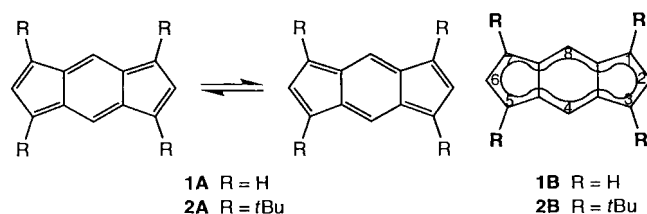
Douglas R. Cary, Jennifer C. Green und Dermot O'Hare*

Die Aromatizität hat in der Organischen Chemie seit den Anfängen der chemischen Forschung eine große Rolle gespielt,^[1] 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.^[2,3] 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.^[4] große Aufmerksamkeit auf sich. Als stabile, nichtalternierende, antiaromatische Verbindung^[5] wurde **2** eingehend mit spektroskopischen Methoden untersucht. Die Ergebnisse stützen größtenteils die Formulierung als **2B** mit delokalisiertem π -Elektronensystem.^[4,6–11]



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.^[8,10,12,13] Nach neueren ab-initio- und Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen auf höherem Niveau ist jedoch **1B** favorisiert.^[14,15] 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 (≤ 8 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,^[16–18] stellten wir überrascht fest, daß die Synthese von Dianionen mehrfach alkylierter *s*-Indacene Schwierigkeiten bereitete.^[17,18] Üblicherweise werden Übergangsmetall-Indacen-Komplexe durch zweifache Deprotonierung der Dihydroindacene und anschließende Salzmetathese mit den entsprechenden Metallhalogeniden erhalten.^[19–22] 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 [CpCo(C₂H₄)₂] als Metallquelle gelang uns die Synthese eines Bis(cyclopentadienylcobalt)-Komplexes.^[23] Basierend auf den Arbeiten von Jonas, der [CpFe(dien)]²⁻-Verbindungen synthetisierte,^[24] 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 [(Li⁺)₂(2²⁻)(thf)₄]. Das Dianion von **2** entsteht auch bei der Reduktion von **2** mit Kalium in Gegenwart von [18]Krone-6, bei der [(K⁺)₂(2²⁻)([18]krone-6)₂] in Form dunkelroter Kristalle erhalten wird.

Die Isolierung dieser Indacen-Dianionen war überraschend, da die Stammverbindung [(Li⁺)₂(1²⁻)], 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.^[11] Mit LiAlH₄ läßt sich **2** unter Standard-Reaktionsbedingungen zu Dihydro-**2** reduzieren.^[4] Unter Inertgas können die überaus empfindlichen Dianionen, die als aromatische Analoga von **2** klassifiziert werden können (14 π -Elektronen), isoliert und untersucht werden.

Spektroskopische und strukturelle Charakteristika von [(Li⁺)₂(2²⁻)(thf)₄] und [(K⁺)₂(2²⁻)([18]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 ¹H-NMR-Verschiebungen der Methin-Protonen an C-2,6 und C-4,8 von [(Li⁺)₂(2²⁻)(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 ¹³C{¹H}-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 [D₈]THF geringen Löslichkeit der Ka-Verbindung sind deren NMR-Spektren wenig aussagekräftig.

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung von [(Li⁺)₂(2²⁻)(OEt₂)₂(thf)₂] und [(K⁺)₂(2²⁻)([18]krone-6)₂] – den ersten kristallographisch charakterisierten Indacen-Dianionen. Beim Umkristallisieren von [(Li⁺)₂(2²⁻)(thf)₄] aus Diethylether entsteht [(Li⁺)₂(2²⁻)(OEt₂)₂(thf)₂], das sich aus zwei Solvaten, [(Li⁺)₂(2²⁻)(OEt₂)₄] und [(Li⁺)₂(2²⁻)(thf)₄], zusammensetzt. Am interessantesten sind die Strukturparameter des Inda-

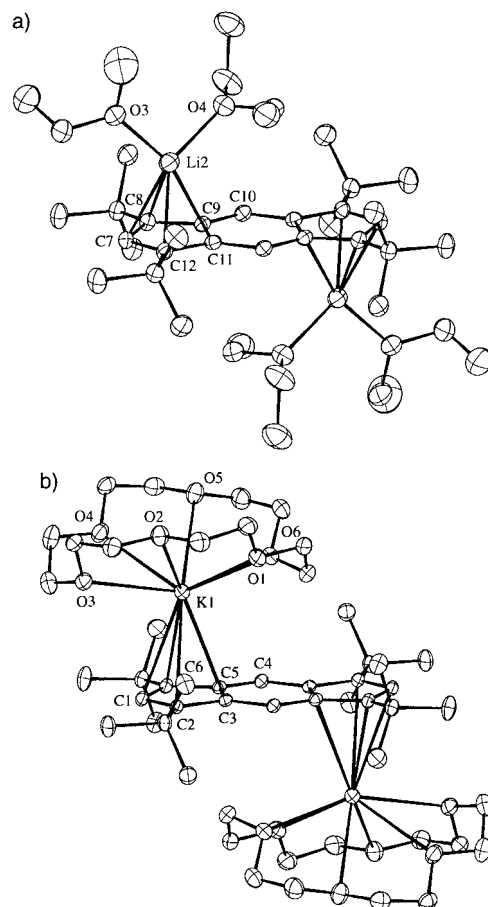


Abb. 1. Molekülstrukturen von a) [(Li⁺)₂(2²⁻)(OEt₂)₂(thf)₂] und b) [(K⁺)₂(2²⁻)([18]krone-6)₂] im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] (und -winkel [°]) für [(Li⁺)₂(2²⁻)(OEt₂)₂]/[(Li⁺)₂(2²⁻)(thf)₄] (nicht im Bild gezeigt): Li2/O3 1.2033(4)/1.962(4), Li2/O4 2.2057(4)/1.979(4), Li2/C7 1.2333(4)/2.259(4), Li2/C8 2.2337(4)/2.269(4), Li2/C9 2.2356(4)/2.323(4), Li2/C11 2.2352(4)/2.338(4), Li2/C12 2.2336(4)/2.288(4); für [(Li⁺)₂(2²⁻)(thf)₄]: O1-Li1-O2 96.1(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] 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 $[(\text{Li}^+)_2(2^{2-})(\text{OEt}_2)_4]$ diskutiert. Analog zu **2** ist 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.^[16,19,20,25] 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.^[26–29] Wegen der elektrostatischen Abstoßung der Lithium-Kationen binden diese erwartungsgemäß *trans* an das Indacen-Fragment.

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

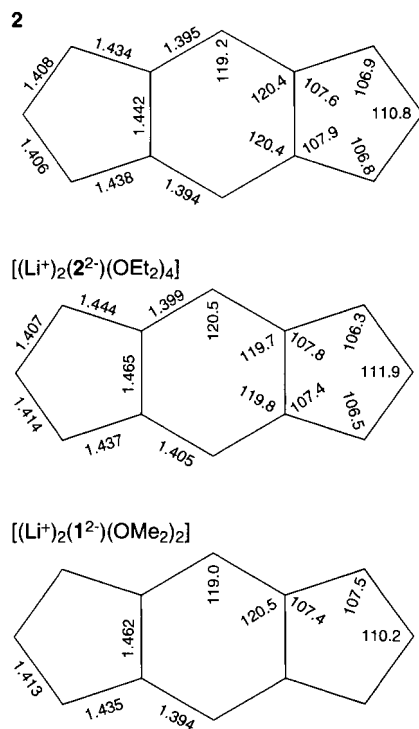


Abb. 2. Ausgewählte Strukturdaten (Bindungslängen in Å und Winkel in °) von **2** ($T = 100$ K)^[6], dem Indacendiid-Fragment von $[(\text{Li}^+)_2(2^{2-})(\text{OEt}_2)_4]$ ($T = 150$ K) und für die berechnete Struktur von $[(\text{Li}^+)_2(1^{2-})(\text{OMe}_2)_2]$. Geschätzte Standardabweichungen in der letzten Stelle für die Bindungslängen und -winkel von $[(\text{Li}^+)_2(2^{2-})(\text{OEt}_2)_4]$: 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 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.^[16,23] 2^{2-} ist im wesentlichen D_{2h} -symmetrisch mit Bindungslängen, die keine Trennung in Einfach- und Doppelbindungen zulassen. Die Möglichkeit, daß eine Fehlordnung im Kristall die Ursache für die

beobachtete Symmetrie ist, können wir jedoch nicht ausschließen.

Um diese überraschenden Ergebnisse zu verstehen, haben wir DFT-Rechnungen für $[(\text{Li}^+)_2(1^{2-})]$ und $[(\text{Li}^+)_2(1^{2-})(\text{OMe}_2)_2]$ unter Verwendung eines verallgemeinerten Gradientenverfahrens (generalized gradient approximation, GGA), wie es im Amsterdamer Dichtefunktionalprogramm implementiert ist, durchgeführt.^[30] Zuerst wurde $[(\text{Li}^+)_2(1^{2-})]$ unter C_i -Symmetrievorgabe optimiert. Da die Endgeometrie jedoch nahezu C_{2h} -symmetrisch war, wurde es ebenso wie $[(\text{Li}^+)_2(1^{2-})(\text{OMe}_2)_2]$ anschließend unter C_{2h} -Symmetrievorgabe optimiert. Dies entspricht einer D_{2h} -Symmetrie des 1^{2-} -Fragments in beiden Molekülen und damit einem Liganden mit Elektronendelokalisierung. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind für $[(\text{Li}^+)_2(1^{2-})(\text{OMe}_2)_2]$ in Abbildung 2 mit aufgeführt; sie sind in Einklang mit den experimentellen Befunden für 2^{2-} . Für beide Modellverbindungen wurden nahezu identische 1^{2-} -Geometrien erhalten; die Koordination der Ethermoleküle wirkt sich vorwiegend auf die Metall-Kohlenstoff-Abstände aus (2.178 Å ohne OMe_2 , 2.305 Å mit OMe_2). Für das nackte Dianions 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.^[12,14,25] π -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 Molekülachse ausdehnt.

Experimentelles

$[(\text{Li}^+)_2(2^{2-})(\text{thf})_4]$: Zu einer Lösung von **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°C gekühlt. Die resultierenden schwarzorangefarbenen Kristalle wurden abfiltriert (271 mg, 29%); unbefriedigende Elementaranalyse wegen der extremen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindung. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_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, C_6D_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- $(\text{CH}_3)_3$), 32.6 (C- $(\text{CH}_3)_3$), 25.3 (THF); IR (KBr/Nujol): $\tilde{\nu} = 1311$ 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 cm^{-1} s.

$[(\text{Li}^+)_2(2^{2-})(\text{OEt}_2)_2(\text{thf})_2]$: Durch Auflösen von $[(\text{Li}^+)_2(2^{2-})(\text{thf})_4]$ in Diethylether und anschließendes Umkristallisieren aus Toluol erhält man $[(\text{Li}^+)_2(2^{2-})(\text{OEt}_2)_2(\text{thf})_2]$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_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).

$[(\text{K}^+)_2(2^{2-})([18]\text{krone-6})_2]$: Zu einer Lösung von **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, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 1.73$ (s, 36H), 3.24 (s, 48H), 6.00 (s, 2H), 7.13 (s, 2H); IR (KBr/Nujol): $\tilde{\nu} = 1582$ w, 1322 w, 1298 w, 1251 m, 1222 w, 1187 w, 1110 s, 960 s, 862 w, 831 m, 803 w, 723 cm^{-1} m.

Kristallstrukturdaten von $[(\text{Li}^+)_2(2^{2-})(\text{OEt}_2)_2(\text{thf})_2]$: $\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{Li}_2\text{O}_4$, $P\bar{1}$, $a = 9.782(1)$, $b = 14.594(1)$, $c = 15.640(1)$ Å, $\alpha = 74.999(2)$, $\beta = 81.977(2)$, $\gamma = 83.417(2)^\circ$, $V = 2128.34$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.07$ g cm⁻³, $\mu = 0.060$ mm⁻¹, $T = 150$ K; Kristalldimension ca. $0.25 \times 0.50 \times 0.50$ 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. Restelektrendichte in der letzten Differenz-Fourier-Synthese: $0.58/-0.42$ e Å⁻³. Für die Strukturverfeinerung wurden alle Reflexe gleich gewichtet. Die asymmetrische Einheit setzt sich aus einem halben Molekül $[(\text{Li}^+)_2(2^{2-})(\text{OEt}_2)_4]$ und einem halben Molekül $[(\text{Li}^+)_2(2^{2-})(\text{thf})_4]$ zusammen; beide Moleküle liegen auf Inversionszentren.

Kristallstrukturdaten von $[(K^+)_2(2^{2-})_2]([18\text{krone-6}]_2)$: $C_{26}H_{88}K_2O_{12}$, $P2_1/n$, $a = 13.959(1)$, $b = 10.403(1)$, $c = 19.733(1)$ Å, $\beta = 107.376(1)^\circ$, $V = 2740.31$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.19$ g cm⁻³, $\mu = 0.22$ mm⁻¹, $T = 150$ K; Kristalldimension ca. $0.20 \times 0.25 \times 0.40$ mm, 90 Rahmen, 29 555 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 Gewichtungschema, 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 MoK_{α} -Strahlung (2° -Schritte zwischen den Rahmen, $\theta_{\text{max}} = 26^\circ$) gemessen; Korrekturen für Lorentz- und Polarisations-effekte [32]. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden unter Verwendung des Programmpaketes 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 Gesamtextinktionskoeffizienten [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 Strukturaktoren) 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@chemcrs.cam.ac.uk).

Eingegangen am 10. Juni 1997 [Z 10530]

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. Böhm, 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. Maksic, *Int. J. Quantum Chem.* **1995**, 54, 147–159.
- [15] R. H. Hertwig, M. C. Holthausen, W. Koch, Z. B. Maksic, *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. Manriquez, 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. Oelckers, J.-M. Manriquez, *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 (1 s von Li, C und O), ein lokales Austauschkorrelationspotential (S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200) sowie Korrekturen für nichtlokalen 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, 882; *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,^[1] gibt es noch keine effiziente enantioselektive katalytische Variante der 1,4-Addition von metallorganischen Verbindungen an Enone.^[2] In letzter Zeit wurden mit chiralen Katalysatoren auf der Grundlage von Cu^I-, Ni^{II}-, Zn^{II}- und Co^{II}-Komplexen mit unterschiedlichen Liganden Enantioselektivitäten von bis zu 90 % bei der 1,4-Addition von Grignard-, Organolithium- und Dialkylzinkverbindungen erreicht.^[3] 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.^[4] Kürzlich haben wir gezeigt, daß Kupferkomplexe mit chiralen Phosphoramidit-Liganden zu recht hohen Enantiomerenüberschüssen (*ee*) bei der 1,4-Addition von R₂Zn an cyclische und acyclische Enone führen.^[5] 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,^[+] 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).