

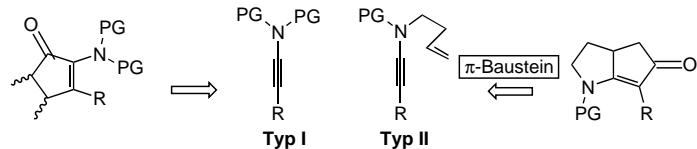
- [7] Typische Arbeitsvorschrift für die Katalyse: In einem Reaktionsgefäß aus Pyrex-Glas werden 5.2 mg (0.02 mmol)  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  und 45.0 mg (0.12 mmol)  $\text{Ph}_4\text{PCl}$  eingewogen; das Gefäß wird dreimal evakuiert (Ölpumpe) und mit Argon gespült. Unter Argon werden dann 164.0 mg (2.0 mmol) wasserfreies Natriumacetat, 112.6 mg (1.0 mmol) **1a** und 130.2 mg (1.25 mmol) **2** hinzugefügt. Nach Zugabe von 1 mL NMP (oder DMF) wird das Gefäß verschlossen, und das Gemisch wird zunächst 30 min bei 120 °C und dann 12 h bei 150 °C gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung wird das Gemisch gas-chromatographisch untersucht. Im Falle von DMG als Additiv wird die Reaktion analog durchgeführt.
- [8] M. Sakamoto, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1995**, 1101.
- [9] a) Y. Hirusawa, M. Oku, K. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1957**, 30, 667; b) L. Horner, G. Mummenthey, H. Moser, P. Beck, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 2782; c) C. B. Ziegler, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2941; d) T. Migita, T. Nagai, K. Kiuchi, M. Kosugi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 2869; e) L. Cassar, M. Foà, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 74, 75.
- [10] Es wurden unterschiedliche anionische Pd-Spezies als Zwischenstufen bei Heck-Reaktionen postuliert:<sup>[11]</sup> a) W. J. Scott, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3033; b) C. Amatore, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **1992**, 11, 3009; c) E. Negishi, T. Takahashi, K. Akiyoshi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1338.
- [11] a) Diese Verbindung sowie lösliche Derivate wurden erstmals von Anderson durch Reaktion von  $[\text{PdCl}(\mu\text{-Cl})(\text{PR}_3)_2]$  mit  $\text{Ar}_2\text{Hg}$  in Ausbeuten von 20–40% hergestellt: G. K. Anderson, *Organometallics* **1983**, 2, 665; b) siehe auch: G. López, J. Ruiz, G. García, C. Vicente, J. M. Martí, M. D. Santana, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 393, C53; c) die Umsetzung von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  mit 2 Äquiv.  $\text{Ph}_4\text{PCl}$  in DMF bei 25–60 °C führt lediglich zu löslichen Addukten des Typs  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{Cl}_2]$ , während die gleiche Reaktion in Gegenwart stöchiometrischer Mengen an Ethanol die Bildung eines unlöslichen, fahlgelben Feststoffs zur Folge hat. Die Elementaranalyse ist mit der Zusammensetzung  $[\text{PdCl}(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Ph})_n]$  in Einklang.
- [12] a) D. Hellwinkel, *Top. Curr. Chem.* **1983**, 109, 1. b) Wir danken Prof. Hellwinkel für eine Probe von **6b**. Verbindung **6a** wurde durch Ionenaustausch hergestellt.
- [13] Scramblingprodukte bei der klassischen Heck-Reaktion unter Verwendung von Phosphanen  $\text{PAr}_3$  als Liganden und  $\text{Ar}_2\text{X}$  als Arylierungsmittel sind gängig:<sup>[11]</sup> a) K.-C. Kong, C.-H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6313; b) D. K. Morita, J. K. Stille, J. R. Norton, *ibid.* **1995**, 117, 8576; c) W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, M. Beller, H. Fischer, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 103, 133.
- [14] Heitz et al. haben gezeigt, daß bei der  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -katalysierten Reaktion von Brombenzol **1b** mit Styrol **2** und anderen Olefinen die Art der Base und des Phosphans die Regioselektivität beeinflussen: S. Klingelhöfer, C. Schellenberg, J. Pommerehne, H. Bässler, A. Greiner, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1511.
- [15] M. Beller, A. Tafesh, W. A. Herrmann (Hoechst AG), EP 725049 A1, **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, 125, 221376].
- [16] Auch aktivierte Chlorarene wie *p*-Chlorbenzaldehyd **7b** können mit Palladacylen als Katalysatoren kaum umgesetzt werden, es sei denn, man arbeitet mit  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  im Überschuß (Jeffery-Bedingungen<sup>[1e]</sup>).<sup>[3]</sup>

## N-Funktionalisierte 1-Alkinylamide: neue Bausteine für übergangsmetallinduzierte inter- und intramolekulare [2 + 2 + 1]-Cycloadditionen<sup>\*\*</sup>

Bernhard Witulski\* und Thomas Stengel

Funktionalisierte Alkine sind wertvolle Synthesebausteine übergangsmetallinduzierter Cycloadditions- und Cyclisierungsreaktionen.<sup>[1]</sup> Eine Ausnahme bilden die 1-Alkinylamine (Inamine).<sup>[2]</sup> Diese elektronenreichen Acetylenlderivate haben zwar als Reaktionspartner elektrophiler Reagenzien und als Dienophile in Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf Bedeutung erlangt,<sup>[2,3]</sup> fanden jedoch als Synthesebausteine wenig Beachtung.<sup>[4]</sup> Dies ist auf eine fehlende Funktionalisierung am Stickstoff zurückzuführen, da bisher nur „einfache“ N,N-alkyl- oder -arylsubstituierte 1-Alkinylamine zugänglich waren.<sup>[2a]</sup>

Wir berichten hier über die Synthese N-funktionalisierter und elektronisch modulierbarer 1-Alkinylamine/1-Alkinylamide des Typs **I** und **II** (Schema 1) sowie über deren Einsatz in regio- und stereoselektiven inter- und intramolekularen [2 + 2 + 1]-Cycloadditionen. Den Schutzgruppen (PGs) dieser Verbindungen wird eine doppelte Funktion zugeschrieben: Zum einen kann durch sie eine temporäre Maskierung der primären oder sekundären Aminfunktion erreicht werden, zum anderen sollte durch ein Tuning ihrer Elektronenacceptoreigenschaften – Überführen des Amins in ein Carb-, Toluolsulfon- oder Trifluorsulfonamid – auch eine Modulation von Elektronendichte und Reaktivität der benachbarten Dreifachbindung möglich sein.



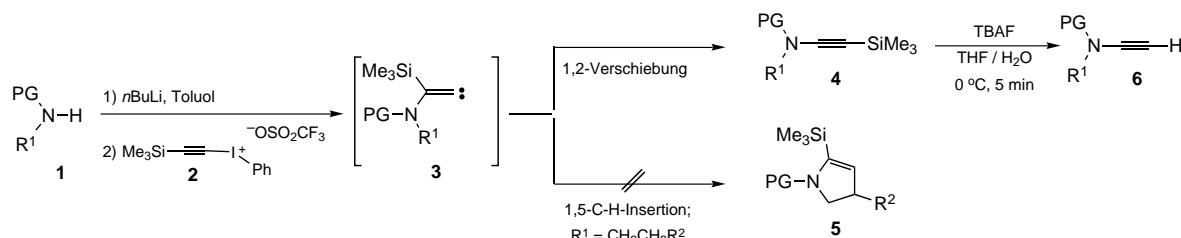
PG:  $\text{PhCH}_2$ ,  $\text{TolSO}_2$ ,  $\text{PhCO}$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_2$ , ... EWG ...  
R: H,  $\text{SiMe}_3$ , ...

Schema 1. 1-Alkinylamin/1-Alkinylamid-Synthesebausteine des Typs **I** und **II**. EWG = elektronenanziehende Gruppe.

Als Schlüsselschritt zur Synthese dieser neuen Substanzklasse bot sich eine Ethinylierung der Amide **1a–j** mit dem leicht zugänglichen Trimethylsilylethinyliodoniumtriflat<sup>[5]</sup> **2** an. Über Additionen von Stickstoffnucleophilen an Alkinyl-iodoniumsalze, wobei über Alkylidencarbene und intramolekulare 1,5-C-H-Insertionen 2,3-Dihydropyrrole entstanden, wurde kürzlich von Feldman et al. berichtet.<sup>[6]</sup> Für die hier betrachteten Fälle ist jedoch, in Einklang mit sehr schnell verlaufenden 1,2-Verschiebungen von Silylgruppen auf car-

[\*] Dr. B. Witulski, Dipl.-Chem. T. Stengel  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern  
Telefax: Int. + 631/205-3921  
E-mail: Bernhard@chemie.uni-kl.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. B.W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium und Prof. Dr. M. Regitz für Unterstützung.

Schema 2. Synthese funktionalisierter 1-Alkinylamide **6** (siehe Tabelle 1).

benoide Zentren wie **3**,<sup>[7]</sup> mit einer bevorzugten Bildung von 1-Alkinylaminen und -amiden zu rechnen (Schema 2). Tatsächlich werden nach Deprotonierung von **1a–j** mit *n*-Butyllithium in Toluol und anschließender Zugabe von **2** bei 20 °C ausschließlich die Alkine **4a–j** erhalten (Tabelle 1).<sup>[8]</sup>

Tabelle 1. Ethinylierung von **1** mit **2** zu **4** und dessen Desilylierung zu **6** (Schema 2)

Nr.	<b>1</b>	PG	R <sup>1</sup>	<b>4</b>	Ausb. [%]	<b>6</b>	Ausb. [%]
1	<b>a</b>	TolSO <sub>2</sub>	<i>n</i> Bu	<b>a</b>	86	<b>a</b>	95
2	<b>b</b>	TolSO <sub>2</sub>	PhCH <sub>2</sub>	<b>b</b>	75	<b>b</b>	95
3	<b>c</b>	CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	PhCH <sub>2</sub>	<b>c</b>	65	<b>c</b>	55 <sup>a</sup>
4	<b>d</b>	CF <sub>3</sub> CO	PhCH <sub>2</sub>	<b>d</b>	77	<b>d</b>	— <sup>b</sup>
5	<b>e</b>	PhCO	PhCH <sub>2</sub>	<b>e</b>	81	<b>e</b>	98
6	<b>f</b>	TolSO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	<b>f</b>	89	<b>f</b>	93
7	<b>g</b>	TolSO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CH(CHPh)CH <sub>2</sub>	<b>g</b>	70	<b>g</b>	78
8	<b>h</b>	TolSO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH(Ph)	<b>h</b>	28	<b>h</b>	89
9	<b>i</b>	TolSO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH( <i>n</i> Bu)	<b>i</b>	50	<b>i</b>	91
10	<b>j</b>	TolSO <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH	<b>j</b>	43	<b>j</b>	83

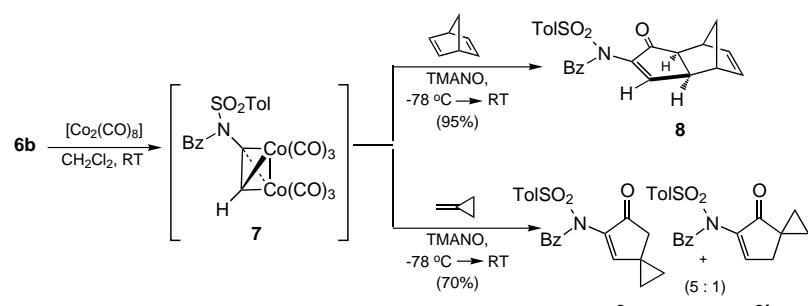
[a] Bezogen auf eingesetztes **1c**. [b] Nicht bestimmt

Dihydropyrrole **5** konnten nicht nachgewiesen werden. Die Methode ist kompatibel mit weiteren funktionellen Gruppen (Alkenyl-, Alkinyl-, Alkoxy carbonyl-Resten etc.). Lediglich bei einigen  $\alpha$ -verzweigten Amiden (**1h–j**) wurden geringere Ausbeuten verzeichnet, was in Einklang mit einer sterischen Hinderung der nucleophilen Addition von **1** an **2** steht. Durch Desilylierung mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in wäßrigem THF ließen sich die 1-Alkinylamide **6a–j** in Ausbeuten von 78–98% gewinnen (Tabelle 1). Die Acetylenderivate **6** sind meist kristalline, weitgehend luft- und hydrolysestabile Verbindungen, die im Gegensatz zu ihren N,N-dialkylsubstituierten Analoga einer wäßrigen Aufarbeitung ebenso wie der chromatographischen Reinigung mit Kieselgel standhalten. Sowohl diese Stabilität, als auch die für Inamine atypischen <sup>13</sup>C-NMR-Daten<sup>[9]</sup> sind Resultate der elektronenziehenden Eigenschaften der Schutzgruppe PG, die sich auf die Alkineinheit auswirken. Um die Effizienz dieser neuen Synthesebausteine in übergangsmetallvermittelten Transformationen auszuloten, haben wir sie in inter- und intramolekularen Pauson-Khand-Reaktionen<sup>[10]</sup> eingesetzt; diese [2+2+1]-Cycloadditionen, die in einem Reaktionsschritt drei Bindungen und bis zu zwei Stereozentren simultan

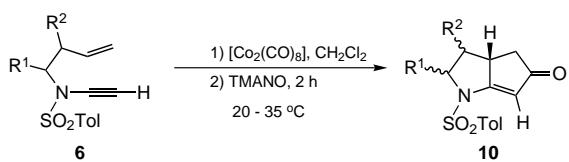
aufbauen, haben als verlässliche Fünfringsynthesen breite Anerkennung gefunden.

Der [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>]-Alkinylamid-Komplex **7** entsteht nahezu quantitativ durch Zugabe von **6b** zu einer Lösung von [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] (1.1 Äquiv.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Der Komplex **7** ist zwar isolierbar, er wurde jedoch direkt durch Zugabe der Olefinkomponente (Norbornadien oder Methylencyclopropan, –78 °C bis RT, Schema 3) und Trimethylamin-N-oxid (TMA-NO) als Reaktionsbeschleuniger<sup>[11]</sup> zum [2+2+1]-Cycloaddukt umgesetzt. Alternativ ließ sich die intermolekulare Cycloaddition auch ohne Reaktionsbeschleuniger durch Erhitzen auf 80–90 °C einleiten. Die Pauson-Khand-Reaktionen mit **6b** ergaben Ausbeuten von 95% für Norbornadien (nur *exo*-Addukt **8**) und 70% für Methylencyclopropan (Regiosomerenverhältnis **9a:9b** = 5:1). Sie sind äußerst regioselektiv bezüglich des 1-Alkinylamids **6b**, und es entstehen nur  $\alpha,\beta$ -ungesättigte  $\alpha$ -Amidocyclopentenone. Regio- und Stereoselektivitäten bezüglich der Olefinkomponente ähneln denen anderer Pauson-Khand-Reaktionen.<sup>[9b, 12]</sup>

Für die Verwendung eines Bausteins vom Typ **II** in *intramolekularen* [2+2+1]-Cycloadditionen sind die sterischen

Schema 3. [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>]-vermittelte intermolekulare [2+2+1]-Cycloadditionen von **6b** mit Norbornadien und Methylencyclopropan.

und elektronischen Faktoren, welche die Regioselektivität der *intermolekularen* Variante steuern, ungünstig. Dennoch wurden in den intramolekularen Reaktionsvarianten die Cycloadditionsprodukte **10** in Ausbeuten von 40–60% nach Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid erhalten,<sup>[13]</sup> wenn die Reaktionen mit TMANO als Beschleuniger durchgeführt wurden (Schema 4, Tabelle 2). Überraschenderweise waren die intramolekularen Cycloadditionen sowohl für  $\beta$ -verzweigte (**6g**) als auch für  $\alpha$ -verzweigte 1-Alkinylamide (**6h–j**) ausgesprochen diastereoselektiv – es wurde jeweils nur ein Diastereomer gebildet. Die Strukturzuordnung von **10b** gelang durch NMR-Spektroskopie und eine Röntgen-



Schema 4. [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>]-vermittelte intramolekulare [2+2+1]-Cycloadditionen von **6f**–**6j** (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Intramolekulare [2+2+1]Cycloadditionen

Nr.	6	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	10	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>
1	<b>6f</b>	H	H		40 <sup>[b]</sup>
2	<b>6g</b>	H	Ph		60
3	<b>6h</b>	Ph	H		45
4	<b>6i</b>	nBu	H		54
5	<b>6j</b>		H		50

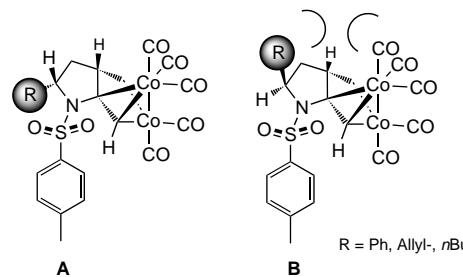
[a] Ausbeuten nach Chromatographie mit Alox III/N. [b] Reaktion bei –78 bis 25 °C.

strukturanalyse,<sup>[14]</sup> die der Bicyclen **10c–e** durch H,H- und C,H-COSY-NMR-Experimente<sup>[15]</sup> sowie durch Analyse der ausgeprägten NOE-Beziehungen zwischen den pseudoaxialen Protonen der Pyrroleinheit (Tabelle 2).

Den erfolgreichen inter- und intramolekularen Einsatz der Typ-I- und Typ-II-Bausteine in der oftmals gegenüber elektrisch polarisierten Acetylenen und Olefinen sensiblen Pauson-Khand-Reaktion<sup>[16]</sup> werten wir als Indiz für eine gelungene elektronische Modulation der hier vorgestellten 1-Alkinylamide. Die bevorzugte *exo*-Orientierung des Phenylsubstituenten in **10b** entspricht der in carbocyclischen Analoga.<sup>[17]</sup> Die Selektivität ist hingegen bemerkenswert und sollte auf zusätzliche sterische Effekte der Toluolsulfonylgruppe zurückzuführen sein. Für das ausschließliche Auftreten der Diastereomere **10c–e** werden ähnliche Argumente geltend gemacht.

Pseudoaxiale Wechselwirkungen zwischen dem  $\alpha$ -Substituenten und dem Cobaltcarbonylfragment im postulierten Reaktionsintermediat **B** scheinen selektivitätsbestimmend (Schema 5).

Die Synthese funktionalisierter und elektronisch modulierbarer 1-Alkinylamide sowie deren Verwendung in intramolekularen [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>]-vermittelten [2+2+1]-Cycloadditionen ist ein grundlegend neuer stereoselektiver Weg zu Stickstoffheterocyclen. Das Konzept sollte sich auch auf andere Übergangsmetallvermittelte Cyclisierungen und Cycloadditionen übertragen lassen.



Schema 5. Vermutete Reaktionsintermediate **A** und **B**.

### Experimentelles

**4g:** Zu einer Lösung von **1g** (1.3 g, 4.3 mmol) in wasserfreiem Toluol (60 mL) wird unter Argon bei 0 °C *n*BuLi (5.19 mmol, 3.25 mL einer 1.6 M Lösung in Hexan) langsam zugegeben. Anschließend erwärmt man auf RT und gibt Iodoniumsalz **2** (1.13 g, 2.5 mmol) portionsweise hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 12 h gerührt und anschließend über wenig Kieselgel filtriert. Durch säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Petrolether: Diethylether = 9:1 (v/v)) kann **4g** (1.19 g, 3.0 mmol, 70%) analysenrein erhalten werden. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  = 0.15 (s, 9H), 2.42 (s, 3H), 3.42–3.80 (m, 3H), 5.06–5.14 (m, 2H), 5.88–6.05 (m, 1H), 7.14–7.33 (m,  $J$  = 8.1 Hz, 7H), 7.67 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 144.41 (s), 140.1 (s), 137.53 (d), 134.46 (s), 129.44 (d), 128.60 (d), 127.94 (d), 127.74 (d), 126.98 (d), 117.11 (t), 94.86 (s), 73.93 (s), 55.22 (t), 48.06 (d), 21.58 (q), 0.14 (q); C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>SiS (397.6): ber. C 66.46, H 6.84, N 3.52; gef. C 66.85, H 6.60, N 3.44.

**10b:** Eine Suspension von [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] (116 mg, 0.34 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird mit **6g** (92 mg, 0.28 mmol) versetzt und auf 20–36 °C erhitzt. Die vollständige Bildung des Cobaltcarbonyl-**6g**-Komplexes wird dünnenschichtchromatographisch verfolgt ( $R_f$ -Wert: 0.48, SiO<sub>2</sub>, Petrolether: Ethylacetat = 8:2 (v/v)). Anschließend erfolgt die Zugabe einer Lösung von Trimethylamin-N-oxid (115 mg, 1.53 mmol) in 8 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> über eine Spritzenpumpe innerhalb von 2 h. Nach der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf wenig Alox III/N gegeben und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ethylacetat eluiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Alox III/N, Petrolether: Diethylether = 1:1 (v/v)) kann **10b** (60 mg, 0.17 mmol, 60%) analysenrein erhalten werden: farblose Plättchen, Schmp. 176–177 °C; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  = 2.21 (dd,  $J$  = 16.7 Hz,  $J$  = 4.9 Hz, 1H), 2.47 (s, 3H), 2.58 (dd,  $J$  = 16.7 Hz,  $J$  = 6.7 Hz, 1H), 3.00–3.08 (m,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 3.28–3.34 (m,  $J$  = 2.1 Hz,  $J$  = 14.0 Hz,  $J$  = 4.9 Hz,  $J$  = 6.7 Hz, 1H), 3.85 (dd,  $J$  = 10.6 Hz,  $J$  = 10.6 Hz, 1H), 4.30 (dd,  $J$  = 10.6 Hz,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 5.86 (d,  $J$  = 2.07 Hz, 1H), 7.15–7.39 (m, 7H), 7.81 (m, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 205.58 (s), 175.26 (s), 145.63 (s), 136.43 (s), 134.22 (s), 130.31 (d), 129.11 (d), 128.02 (d), 127.26 (d), 126.89 (d), 106.15 (d), 59.1 (t), 49.15 (d), 47.91 (d), 40.31 (t), 21.71 (q); C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>S (353.4): ber. C 67.97, H 5.42, N 3.96; gef. C 67.52, H 5.39, N 3.93.

Eingegangen am 29. September 1997 [Z 10986]

**Stichwörter:** Alkine • Carbene • Cobalt • Cycloadditionen • Heterocyclen

[1] a) H.-W. Fröhlauf, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 523–596; b) M. Lautens, W. Klute, W. Tam, *ibid.* **1996**, 96, 49–92; c) D. F. Harvey, D. M. Sigano, *ibid.* **1996**, 96, 271–288; d) E. Negishi, C. Copéret, S. Ma, S.-Y. Liou, F. Liu, *ibid.* **1996**, 96, 365–393; e) I. Ojima, M. Tzamarioudaki, Z. Li, R. J. Donovan, *ibid.* **1996**, 96, 635–662; f) *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Dieterich), VCH, Weinheim **1995**; g) N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1081–1119.

[2] a) G. Himbert, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, **1993**, Vol. E15, S. 3267–3461; b) J. Collard-Motte, Z. Janousek, *Top. Curr. Chem.* **1986**, 130, 89–132; c) G. Pitacco, E. Valentin in *The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and their Derivatives, Supplement F, Part 1* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, Großbritannien, **1982**, S. 624–714; d) J. Ficini, *Tetrahedron* **1976**, 32, 1448–1486.

- [3] a) A. Padwa, Y. Gareau, B. Harrison, A. Rodriguez, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3540–3545; b) D. L. Boger, M. Patel, *Prog. Heterocycl. Chem.* **1988**, *1*, 30–60.
- [4] a) J. Ficini, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *177*, 265–272; b) K. H. Dötz, I. Pruskil, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2059–2063; c) J. Ficini, J. d'Angelo, S. Falou, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1645–1648; d) J. Ficini, *ibid.* **1979**, 1499–1502.
- [5] a) P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1123–1178; b) Synthesevorschrift: P. J. Stang in [1 f], S. 67–98.
- [6] a) K. S. Feldman, M. M. Bruendl, K. Schildknegt, A. C. Bohnstedt, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5440–5452; b) K. Schildknegt, A. C. Bohnstedt, K. S. Feldman, A. Sambandam, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7544–7545.
- [7] a) W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1212–1218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1164–1170; b) R. Walsh, S. Untiedt, M. Stohlmeier, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 637–642; c) J. J. W. McDouall, H. B. Schlegel, J. S. Francisco, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4622–4627.
- [8] Alle neuen Verbindungen wurden durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR- sowie IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, C,H,N-Analyse und/oder hochauflösende Massenspektrometrie charakterisiert.
- [9] Ausgewählte <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen ( $\text{CDCl}_3$ ) der Acetylenkohlenstoffatome in 1-Alkinylamiden: **4b**:  $\delta = 95$  (s), 74 (s); **4c**:  $\delta = 91$  (s), 76 (s); **4d**:  $\delta = 92$  (s), 78 (s); **4e**:  $\delta = 98$  (s), 76 (s); zum Vergleich Trimethylsilyl-N,N-dialkyl-1-alkinylamine:  $\delta = 111$  (s), 61 (s). **6b**:  $\delta = 76$  (s), 60 (d); **6e**:  $\delta = 79$  (s), 62 (d); zum Vergleich N-Methyl-N-Phenyl-1-alkinylamin:  $\delta = 84$  (s), 56 (d).
- [10] Übersichten: a) N. E. Schore in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1037–1064; b) N. E. Schore, *Org. React.* **1991**, *40*, 1–90; c) P. L. Pauson in *Organometallics in Organic Synthesis* (Hrsg.: A. de Meijere, H. tom Dieck), Springer, Berlin, **1988**, S. 233; katalytische Pauson-Khand-Reaktionen: d) B. L. Pagenkopf, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2285–2286; e) B. Y. Lee, Y. K. Chung, N. Jeong, Y. Lee, S. H. Hwang, *ibid.* **1994**, *116*, 8793–8794; f) N. Jeong, S. H. Hwang, Y. Lee, Y. K. Chung, *ibid.* **1994**, *116*, 3159–3160; Naturstoffsynthesen: g) J. Tormo, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. Riera, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4851–4856; h) C. Johnstone, W. J. Kerr, U. Lange, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 457–458; i) T. F. Jamison, S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5505–5506; j) E. Exon, P. Magnus, *ibid.* **1983**, *105*, 2477–2478.
- [11] a) A. R. Gordon, C. Johnstone, W. J. Kerr, *Synlett* **1995**, 1083–1084; b) N. Jeong, Y. K. Chung, B. Y. Lee, S. H. Lee, S.-E. Yoo, *ibid.* **1991**, 204–206; c) S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5289–5292.
- [12] W. A. Smit, S. L. Kireev, O. M. Nefedov, V. A. Tarasov, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4021–4024.
- [13] In allen Fällen haben wir eine vollständige Umsetzung der Edukte beobachtet. Die Produkte sind labil gegenüber Kieselgel und neigen zur Hydrolyse.
- [14] Einzelheiten der Röntgenstrukturanalyse (U. Bergsträßer, B. Witulski, Universität Kaiserslautern, **1997**) werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [15] Für die Durchführung von NOE- und 2D-NMR-Experimenten danken wir Prof. Dr. L. Ernst (Technische Universität Braunschweig).
- [16] a) M. Costa, A. Mor, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2867–2870; b) T. R. Hoye, J. A. Suriano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1154–1156; c) M. E. Kraft, R. H. Romero, I. L. Scott, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5277–5278; d) F. Camps, J. M. Moretó, R. Ricart, J. M. Viñas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1540–1542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1470–1472; e) M. E. Kraft, C. A. Juliano, I. L. Scott, C. Wright, M. D. McEachin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1693–1703; f) I. U. Khand, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 379.
- [17] a) N. Jeong, B. Y. Lee, S. M. Lee, Y. K. Chung, S.-G. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4023–4026; b) P. Magnus, L. M. Prince, *ibid.* **1985**, *26*, 4851–4854.

## **Si<sub>6</sub>-, Si<sub>14</sub>- und Si<sub>22</sub>-Ringe in Silicidiodiden der Seltenerdmetalle\*\***

Hansjürgen Mattausch und Arndt Simon\*

Metallreiche Halogenide der Seltenerdmetalle  $\text{MX}_n\text{A}$  ( $n \leq 2$ ) konnten mit den interstitiellen Atomen  $\text{A} = \text{H}, \text{C}, \text{N}, \text{O}$  in großer Zahl dargestellt und charakterisiert werden.<sup>[1–3]</sup> Vor kurzem berichteten wir über Borid- und Boridcarbidhalogenide.<sup>[4–6]</sup> Aufgrund des elektropositiven Charakters der Seltenerdmetalle M liegen die interstitiellen Atome anionisch gebunden vor, und man findet für Kohlenstoff formal neben isolierten  $\text{C}^{4-}$ -Ionen auch  $\text{C}_2^{6-}$ - und  $\text{C}_2^{4-}$ -Einheiten.<sup>[1]</sup> In  $\text{M}_4\text{X}_5\text{B}_4$ <sup>[6]</sup> bilden die Boratome  $\text{B}_4$ -Rauten, die zu Ketten verknüpft sind.

Die Art der interstitiellen Spezies wird von mehreren Faktoren bestimmt: der Zahl der Elektronen, die vom  $\text{MX}_n$ -Gerüst übertragen werden können<sup>[7]</sup> und die Bildung von A-A-Bindungen bestimmen, der elektronischen Balance zwischen M-M-, M-A- und A-A-Bindungen und nicht zuletzt der Abmessung der Lücken und deren Zuordnung innerhalb des Metallatomgerüstes.

Mit Si als interstitiellem Atom sind bislang lediglich die beiden Verbindungen  $\text{Gd}_4\text{I}_5\text{Si}$  und  $\text{Gd}_3\text{I}_3\text{Si}$  bekannt.<sup>[8]</sup> Si zentriert als isoliertes Atom innerhalb des Gd-Gerüstes die Oktaederlücken ähnlich wie C in den analogen Carbidhalogeniden. Bei binären M-Siliciden gibt es Strukturen mit Si-Si-Bindungen, z. B.  $\text{MSi}$ <sup>[9]</sup> mit Si-Si-Zickzackketten und  $\text{MSi}_2$  mit einem dreidimensionalem Si-Netz.<sup>[10]</sup> Silicidhalogenide bieten gegenüber binären und auch ternären Metallsiliciden<sup>[11]</sup> über die Variation des Halogenidanteils eine zusätzliche Möglichkeit zur Feineinstellung der Valenzelektronenkonzentration und damit die Festlegung des zu erwartenden Si-Zintl-Anions. Der bei den Halogeniden verminderte Elektronentransfer auf die Si-Einheiten führt bei entsprechenden geometrischen Voraussetzungen zu größeren Anionenketten.

Wir haben MISi mit  $\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{La}_4\text{I}_3\text{Si}_4$  und  $\text{La}_5\text{I}_3\text{Si}_5$  präpariert. Die Verbindungen werden in Form metallisch glänzender Nadeln oder Latten durch mehrtägiges Tempern stöchiometrischer Gemenge aus  $\text{MI}_3$ , M, und Si erhalten.<sup>[12]</sup> Sie sind äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und reagieren explosionsartig unter Feuererscheinung mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Nach Messung der elektrischen Leitfähigkeit an Pulverpresslingen oder Sinterproben zwischen Raumtemperatur und 5 K (Van-der-Pauw-Methode<sup>[14]</sup>) zeigen alle Verbindungen metallisches Verhalten.

In Abbildung 1 sind die charakteristischen M-Si-Baueinheiten wiedergegeben, die in den Strukturen von  $\text{CeISi}$ ,  $\text{La}_4\text{I}_3\text{Si}_4$  und  $\text{La}_5\text{I}_3\text{Si}_5$  auftreten.<sup>[15]</sup> In allen drei Strukturen liegen Si-Ringe vor, die durch Fettdruck hervorgehoben sind:  $\text{CeISi}$  enthält  $\text{Si}_6$ -Ringe, die um weniger als 7° von der Planarität abweichen, in  $\text{La}_4\text{I}_3\text{Si}_4$  sind ebene  $\text{Si}_6$ - mit stark gewinkelten  $\text{Si}_{14}$ -Ringen kondensiert, und schließlich liegen in

[\*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. H. Mattausch  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart  
Telefax: Int. + 711/689/1642  
E-mail: hansm@vaxff2.mpi-stuttgart.mpg.de

[\*\*] Wir danken C. Hochrathner für die Anfertigung der Strukturzeichnungen, R. Eger für die Hilfe bei der Präparation, H. Gärtling für die Diffraktometermessungen.