

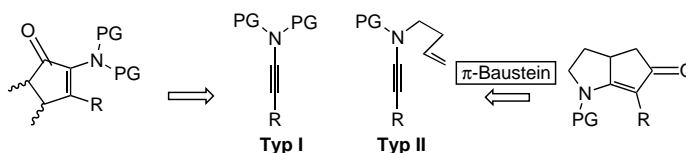
- [7] Typische Arbeitsvorschrift für die Katalyse: In einem Reaktionsgefäß aus Pyrex-Glas werden 5.2 mg (0.02 mmol) $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ und 45.0 mg (0.12 mmol) Ph_4PCl eingewogen; das Gefäß wird dreimal evakuiert (Ölpumpe) und mit Argon gespült. Unter Argon werden dann 164.0 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 gaschromatographisch 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. Mummmenthey, 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:^[1] 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 Ar_2Hg 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. Ph_4PCl 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 $[\text{PdCl}(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Ph})_2]$ 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 PAR^1_3 als Liganden und Ar^2X als Arylierungsmittel sind gängig:^[1] 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 Palladacyclen als Katalysatoren kaum umgesetzt werden, es sei denn, man arbeitet mit Bu_4NBr im Überschuß (Jeffery-Bedingungen^[1e]).^[3]

N-Funktionalisierte 1-Alkynylamide: neue Bausteine für übergangsmetallinduzierte inter- und intramolekulare [2 + 2 + 1]-Cycloadditionen**

Bernhard Witulski* und Thomas Stengel

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

Wir berichten hier über die Synthese N-funktionalisierter und elektronisch modulierbarer 1-Alkynylamine/1-Alkynylamide 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.



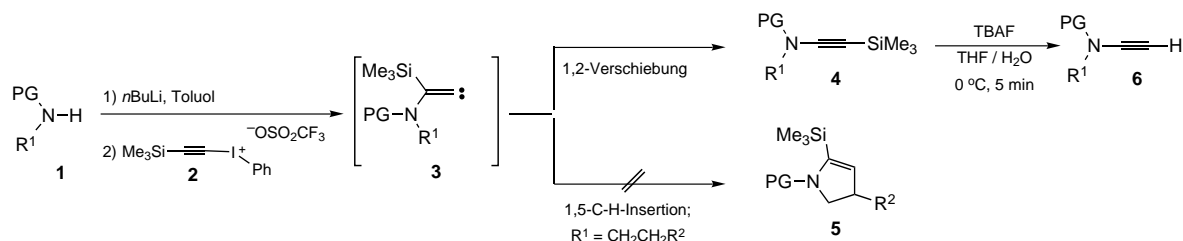
PG: PhCH_2 , ToSO_2 , PhCO , CF_3CO , CF_3SO_2 , ... EWG ...
R: H, SiMe_3 , ...

Schema 1. 1-Alkynylamin/1-Alkynylamid-Synthesebausteine des Typs **I** und **II**. EWG = elektronenziehende Gruppe.

Als Schlüsselschritt zur Synthese dieser neuen Substanzklasse bot sich eine Ethinylierung der Amide **1a–j** mit dem leicht zugänglichen Trimethylsilylethynyliodoniumtriflat^[5] **2** an. Über Additionen von Stickstoffnucleophilen an Alkynyliodoniumsalze, wobei über Alkylidencarbene und intramolekulare 1,5-C-H-Insertionen 2,3-Dihydropyrrole entstanden, wurde kürzlich von Feldman et al. berichtet.^[6] 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-Alkinyllamide **6** (siehe Tabelle 1).

benoide Zentren wie **3**,^[7] mit einer bevorzugten Bildung von 1-Alkinyllaminen 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).^[8]

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

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

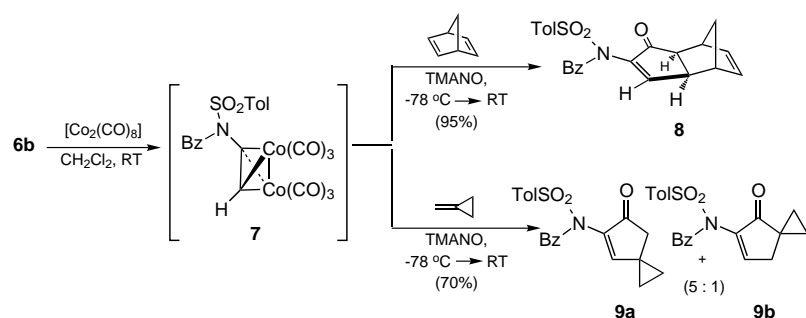
[a] Bezogen auf eingesetztes **1c**. [b] Nicht bestimmt

Dihydropyrrole **5** konnten nicht nachgewiesen werden. Die Methode ist kompatibel mit weiteren funktionellen Gruppen (Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy-carbonyl-Resten etc.). Lediglich bei einigen α -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-Alkinyllamide **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 ¹³C-NMR-Daten^[9] 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^[10] 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.

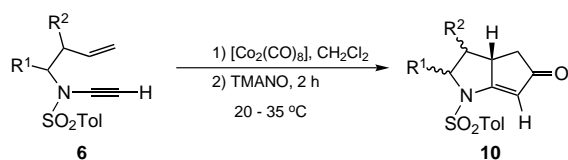
Der [Co₂(CO)₈]-Alkinyllamid-Komplex **7** entsteht nahezu quantitativ durch Zugabe von **6b** zu einer Lösung von [Co₂(CO)₈] (1.1 Äquiv.) in CH₂Cl₂. Der Komplex **7** ist zwar isolierbar, er wurde jedoch direkt durch Zugabe der Olefin-komponente (Norbornadien oder Methylencyclopropan, –78 °C bis RT, Schema 3) und Trimethylamin-*N*-oxid (TMA-NO) als Reaktionsbeschleuniger^[11] 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 (Regioisomerenverhältnis **9a**:**9b** = 5:1). Sie sind äußerst regioselektiv bezüglich des 1-Alkinyllamids **6b**, und es entstehen nur α,β -ungesättigte α -Amidocyclopentenone. Regio- und Stereoselektivitäten bezüglich der Olefin-komponente ähneln denen anderer Pauson-Khand-Reaktionen.^[9b, 12]

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



Schema 3. [Co₂(CO)₈]-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,^[13] wenn die Reaktionen mit TMA-NO als Beschleuniger durchgeführt wurden (Schema 4, Tabelle 2). Überraschenderweise waren die *intramolekularen* Cycloadditionen sowohl für β -verzweigte (**6g**) als auch für α -verzweigte 1-Alkinyllamide (**6h–j**) ausgesprochen diastereoselektiv – es wurde jeweils nur ein Diastereomer gebildet. Die Strukturzuordnung von **10b** gelang durch NMR-Spektroskopie und eine Röntgen-



Schema 4. $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ -vermittelte intramolekulare $[2+2+1]$ -Cycloadditionen von **6f–6j** (siehe Tabelle 2).

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

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

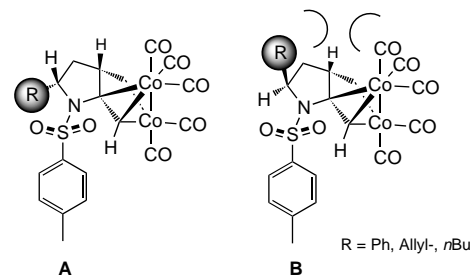
[a] Ausbeuten nach Chromatographie mit Alox III/N. [b] Reaktion bei –78 bis 25 °C.

strukturanalyse,^[14] die der Bicyclen **10c–e** durch H,H- und C,H-COSY-NMR-Experimente^[15] 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 elektronisch polarisierten Acetylenen und Olefinen sensitiven Pauson-Khand-Reaktion^[16] werten wir als Indiz für eine gelungene elektronische Modulation der hier vorgestellten 1-Alkynylamide. Die bevorzugte *exo*-Orientierung des Phenylsubstituenten in **10b** entspricht der in carbocyclischen Analoga.^[17] 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 α -Substituenten und dem Cobaltcarbonylfragment im postulierten Reaktionsintermediat **B** scheinen selektivitätsbestimmend (Schema 5).

Die Synthese funktionalisierter und elektronisch modulierbarer 1-Alkynylamide sowie deren Verwendung in intramolekularen $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ -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. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 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); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 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); C₂₂H₂₇NO₂SiS (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 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (116 mg, 0.34 mmol) in CH₂Cl₂ wird mit **6g** (92 mg, 0.28 mmol) versetzt und auf 20–36 °C erhitzt. Die vollständige Bildung des Cobaltcarbonyl-**6g**-Komplexes wird dünnsschichtchromatographisch verfolgt (*R_F*-Wert: 0.48, SiO₂, Petrolether: Ethylacetat = 8:2 (v/v)). Anschließend erfolgt die Zugabe einer Lösung von Trimethylamin-*N*-oxid (115 mg, 1.53 mmol) in 8 mL CH₂Cl₂ über eine Spritzenpumpe innerhalb von 2 h. Nach der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf wenig Alox III/N gegeben und mit CH₂Cl₂/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; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 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); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 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); C₂₀H₁₉NO₃S (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 [Z10986]

Stichwörter: Alkine • Carbene • Cobalt • Cycloadditionen • Heterocyclen

- [1] a) H.-W. Frühauf, *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, C. 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. Pittacco, 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. Pruski, *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 ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, C,H,N-Analyse und/oder hochauflösende Massenspektrometrie charakterisiert.
- [9] Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (CDCl_3) der Acetylenkohlenstoffatome in 1-Alkynylaminen: **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-alkynylamine: $\delta = 111$ (s), 61 (s). **6b**: $\delta = 76$ (s), 60 (d); **6e**: $\delta = 79$ (s), 62 (d); zum Vergleich *N*-Methyl-*N*-Phenyl-1-alkynylamin: $\delta = 84$ (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. Hoyer, J. A. Suriano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1154–1156; c) M. E. Krafft, 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. Krafft, 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.

Si₆-, Si₁₄- und Si₂₂-Ringe in Silicidiodiden der Seltenerdmetalle**

Hansjürgen Mattausch und Arndt Simon*

Metallreiche Halogenide der Seltenerdmetalle MX_nA ($n \leq 2$) konnten mit den interstitiellen Atomen $\text{A} = \text{H}, \text{C}, \text{N}, \text{O}$ in großer Zahl dargestellt und charakterisiert werden.^[1–3] Vor kurzem berichteten wir über Borid- und Boridcarbidhalogenide.^[4–6] Aufgrund des elektropositiven Charakters der Seltenerdmetalle M liegen die interstitiellen Atome anionisch gebunden vor, und man findet für Kohlenstoff formal neben isolierten C^{4-} -Ionen auch C_2^{6-} - und C_4^{2-} -Einheiten.^[1] In $\text{M}_4\text{X}_5\text{B}_4$ ^[6] bilden die Boratome B_4 -Rauten, die zu Ketten verknüpft sind.

Die Art der interstitiellen Spezies wird von mehreren Faktoren bestimmt: der Zahl der Elektronen, die vom MX_n -Gerüst übertragen werden können^[7] 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 Metallatomgerüsts.

Mit Si als interstitiellem Atom sind bislang lediglich die beiden Verbindungen $\text{Gd}_4\text{I}_3\text{Si}$ und $\text{Gd}_3\text{I}_3\text{Si}$ bekannt.^[8] Si zentriert als isoliertes Atom innerhalb des Gd-Gerüsts die Oktaederlücken ähnlich wie C in den analogen Carbidhalogeniden. Bei binären M-Siliciden gibt es Strukturen mit Si-Si-Bindungen, z. B. $\text{MSi}^{[9]}$ mit Si-Si-Zickzackketten und MSi_2 mit einem dreidimensionalem Si-Netz.^[10] Silicidhalogenide bieten gegenüber binären und auch ternären Metallsiliciden^[11] 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 MI_3 , M, und Si erhalten.^[12] Sie sind äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und reagieren explosionsartig unter Feuererscheinung mit H_2O . Nach Messung der elektrischen Leitfähigkeit an Pulverpreßlingen oder Sinterproben zwischen Raumtemperatur und 5 K (Van-der-Pauw-Methode^[14]) zeigen alle Verbindungen metallisches Verhalten.

In Abbildung 1 sind die charakteristischen M-Si-Baueinheiten wiedergegeben, die in den Strukturen von CeISi , $\text{La}_4\text{I}_3\text{Si}_4$ und $\text{La}_5\text{I}_3\text{Si}_5$ auftreten.^[15] In allen drei Strukturen liegen Si-Ringe vor, die durch Fettdruck hervorgehoben sind: CeISi enthält Si_6 -Ringe, die um weniger als 7° von der Planarität abweichen, in $\text{La}_4\text{I}_3\text{Si}_4$ sind ebene Si_6 - mit stark gewinkelten 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.