

- M. Schültz, L. Seijo, L. Serrano-Andres, P. E. M. Siegbahn, P.-O. Widmark, *MOLCAS*, Version 3 und 4, Universität Lund (Schweden), **1997**; Erweiterungen: a) T. J. Lee, J. E. Rice, J. A. P. Rendell, *TITAN*, ein Closed-shell-coupled-cluster-Programm, NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA, **1990**; b) Pseudopotentialroutinen: M. Pelissier, N. Komihara, J. P. Daudey, *J. Comput. Chem.* **1988**, 9, 298–302.
- [15] a) R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, D. C. Comeau, M. Pepper, H. Lischka, P. G. Szalay, R. Ahlrichs, F. B. Brown, J. G. Zhao, *Int. J. Quantum. Chem.* **1989**, 22, 149–165; b) Spin-Bahn-Komponente: R. M. Pitzer, N. W. Winter, *COLUMBUS*, Ohio State University, Columbus, OH, **1990**.
- [16] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, M. Nooijen, N. Oliphant, S. A. Perera, P. G. Szalay, W. L. Lauderdale, S. R. Gwaltney, S. Beck, A. Balková, D. E. Bernholdt, K.-K. Baeck, H. Sekino, R. J. Bartlett, *ACESII*, University of Florida, Gainesville, FL, **1995**.
- [17] H. Stoll, M. Dolg, H. Preuss, *Pseudopotential parameters and basis sets*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **1997**.
- [18] Die folgenden DFC-energieoptimierten Basissätze für das Element 114 wurden verwendet: für alle unkorrelierten Rechnungen ein dualer (26s25p18d12f)/[11s16p11d4f]-Basissatz für die große Komponente (LC) und ein (25s26p25d18f12g)/[10s15p17d11f4g]-Basissatz für die kleine Komponente (SC) sowie LC-(25s25p18d12f)/[10s16p11d5f]- und SC-(25s25p25d18f12g)/[10s14p17d11f5g]-Basissätze für die korrelierten Rechnungen (CCSD(T)). In allen DFC-Rechnungen wurden die (SS|SS)-Integrale vernachlässigt und durch die Visscher-Coulomb-Korrektur ersetzt.<sup>[20]</sup> Die endliche Kernaussdehnung wurde durch eine Gauß-Verteilung beschrieben. Für H wurde ein LC-(7s2p)/[4s2p]- und SC-(2s7p2d)/[2s4p2d]-Basissatz in den DFC-Rechnungen verwendet,<sup>[20]</sup> der für die Coupled-cluster-Rechnungen weiter reduziert wurde auf LC-(5s2p)/[3s2p] und SC-(2s5p2d)/[2s3p2d]. Ähnliche Basissätze wurden für die DFC-Rechnungen an  $\text{EH}_n$ -Molekülen verwendet ( $\text{E} = \text{C, Si, Ge, Sn, Pb}$ ;  $n = 2, 4$ ) und unter Berücksichtigung des Atomic-balance-Schemas kontrahiert. Die nichtrelativistischen Allelektronenrechnungen wurden mit einem (24s21p17d11f)/[14s13p10d5f]-Basissatz für Element 114 durchgeführt. Die nichtrelativistischen (NR) und skalar relativistischen Pseudopotential-Geometrien wurden numerisch ermittelt. In den DFC-Korrelationsrechnungen wurden nur die 6d7s7p-Elektronen korreliert und alle virtuellen Orbitale mit einer Energie von  $> 10$  a.u. wurden vernachlässigt. In den Allelektronen-HF-Rechnungen wurden nur die 5f6s6p6d7s7p-Orbitale korreliert und alle virtuelle Orbitale wurden aktiv gewählt. Für die Fluoride und Chloride waren keine Allelektronenrechnungen mehr möglich. Die folgenden Basissätze wurden für alle Pseudopotentialrechnungen verwendet: für H eine (10s3p1d)/[8s3p1d]-Basis;<sup>[21, 22]</sup> für F und Cl ein aug-cc-PVTZ-Basissatz von Dunning.<sup>[23]</sup> Der [1s2s2p]-Rumpf im Cl-Atom wurde in allen Korrelationsrechnungen inaktiv belassen. Nullpunktsschwingungskorrekturen wurden vernachlässigt. Die unkorrelierten HF- und DF-Ergebnisse für  $\text{SiH}_n$ ,  $\text{GeH}_n$ ,  $\text{SnH}_n$  und  $\text{PbH}_n$  sind identisch mit denen aus Lit. [19]. Alle Basissätze sind von HF- oder DF-Limit-Qualität.
- [19] K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 1210–1217.
- [20] L. Visscher, P. J. C. Aerts, O. Visser, W. C. Nieuwpoort, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1991**, 25, 131–139.
- [21] Für die Exponenten siehe: G. C. Lie, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, 1275–1287.
- [22] Für die Exponenten siehe: S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1293–1302.
- [23] a) T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007–1023; b) R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796–6806.
- [24] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, US GPO, Washington, **1958**.
- [25] H. Hotop, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, 14, 731–752.
- [26] Dies geht auch aus einem Vergleich der atomaren DF- und HF-Daten hervor.
- [27] D. R. Stull, H. Prophet, *JANAF Thermochemical Tables*, 2. Aufl., NSRDS-NBS-Bericht Nr. 37, US-GPO, Washington, **1971**.
- [28] M. Kaupp, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1061–1073.
- [29] O. L. Keller, Jr., J. L. Burnett, T. A. Carlson, C. W. Nestor, Jr., *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 1127–1134.

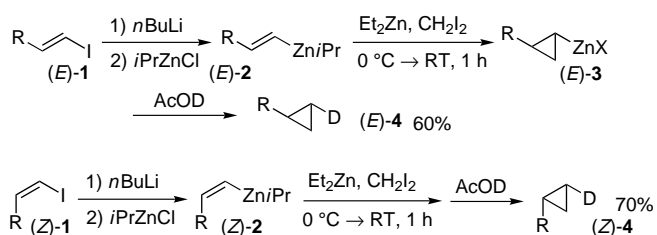
- [30] P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Nature* **1977**, 266, 336–337.
- [31] E. Eliav, U. Kaldor, P. Schwerdtfeger, B. Hess, Y. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73, 3203–3206.
- [32] E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 52, 2765–2769.
- [33] E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, M. Seth, P. Pyykkö, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 53, 3926–3933.
- [34] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563–594.

## Einfache Herstellung von Cyclopropylzink- aus 1-Alkenylzinkverbindungen und Umsetzung mit Elektrophilen\*\*

Kentaro Yachi, Hiroshi Shinokubo und Koichiro Oshima\*

Cyclopropylmetallverbindungen sind nützliche Reagentien für die Synthese von Cyclopropanderivaten. Die gebräuchlichste Methode zur Herstellung dieser Organometallverbindungen ist die Umsetzung von Cyclopropanhalogeniden mit Metallen oder metallorganischen Verbindungen, z.B. mit Lithium, Magnesium oder Butyllithium.<sup>[1, 2]</sup> Die bekannten Methoden zur Synthese von Cyclopropanhalogeniden<sup>[3]</sup> sind jedoch sehr langwierig und wenig effizient. Die Entwicklung einer bequemen und direkten Herstellung von Cyclopropylmetallverbindungen sollte ihren Nutzen für die Synthese steigern. Zwar wurde die direkte Cyclopropanierung einiger 1-Alkenylmetallverbindungen<sup>[4]</sup> (B, Al, Si, Sn) durch die Simmons-Smith-Reaktion<sup>[5]</sup> beschrieben, doch weisen die erhaltenen Cyclopropylmetallverbindungen eine geringe Reaktivität gegenüber Elektrophilen auf; direkte Reaktionen mit Kohlenstoffelektrophilen sind überhaupt nicht erwähnt. Wir beschreiben hier die Herstellung von Cyclopropylzink- aus 1-Alkenylzinkverbindungen und die Umsetzung mit Elektrophilen in einer Eintopfreaktion.

Die 1-Alkenylzinkverbindung wurde durch Umsetzung von Isopropylzinkchlorid<sup>[6]</sup> mit einem 1-Alkenyllithiumreagens hergestellt, das aus dem entsprechenden 1-Iod-1-alken und Butyllithium in Hexan erhalten wurde (Schema 1).<sup>[7]</sup> Zum



Schema 1. Stereospezifische Cyclopropanierung von Alkenylzinkverbindungen.  $\text{R} = n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ ;  $\text{X} = \text{I, Pr}$ .

[\*] Prof. Dr. K. Oshima, K. Yachi, Dr. H. Shinokubo  
Department of Material Chemistry  
Graduate School of Engineering, Kyoto University  
Kyoto 606-8501 (Japan)  
Fax: (+81) 75-761-8846

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.



- [3] J. R. A. Dulayymi, M. S. Baird, I. G. Bolesov, V. Tveresovsky, M. Rubin, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8933–8936; J. T. Groves, K. W. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6527–6529; C. W. Jefford, D. Kirkpatrick, F. Delay, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8905–8907.
- [4] B: a) T. Imai, H. Mineta, S. Nishida, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4986–4988; b) P. Fontani, B. Carboni, M. Vaultier, G. Maas, *Synthesis* **1991**, 605–609; c) X.-Z. Wang, M.-Z. Deng, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I* **1996**, 2663–2664; d) J. P. Hildebrand, S. P. Marsden, *Synlett* **1996**, 893–894; e) J. Pietruszka, M. Widenmeyer, *Synlett* **1997**, 977–979; f) J. E. A. Luthle, J. Pietruszka, *Liebigs Ann.* **1997**, 2297–2302; Al: G. Zweifel, G. M. Clark, C. C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1305–1307; Si: K. Hirabayashi, A. Mori, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 461–464; Sn: D. Seyferth, H. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 913–916.
- [5] a) H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick, C. M. Hoiness, *Org. React.* **1973**, 20, 1–131; b) J. Furukawa, N. Kawabata, J. Nishimura, *Tetrahedron* **1968**, 24, 53–58.
- [6] Mit  $\text{ZnCl}_2$  statt  $i\text{PrZnCl}$  wurde (*E*)-**4** in 37% Ausbeute erhalten.
- [7] H. Shinokubo, H. Miki, T. Yokoo, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron* **1995**, 51, 11681–11692.
- [8] A. Sidduri, M. J. Rozema, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2694–2713; A. Sidduri, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7579–7581.
- [9] P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2390–2392; L. Micouin, P. Knochel, *Synlett* **1997**, 327–328; P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2117–2188; P. Knochel, *Synlett* **1995**, 393–403.
- [10] (*E*)-**3** reagierte auch mit Acetylchlorid unter  $\text{Pd}^0$ -Katalyse (30% Ausbeute).<sup>[14]</sup>
- [11] P. Wipf, W. Xu, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 5197–5200.
- [12] A. Vaupel, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5743–5753.
- [13] J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 402–409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 333–340; J. A. Labinger in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 8 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 667–702.
- [14] T. Harada, T. Katsuhira, K. Hattori, A. Oku, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2958–2965.

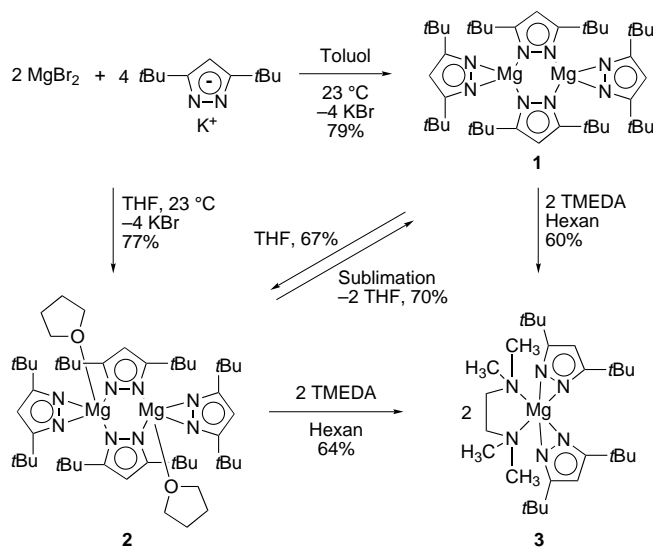
## Magnesiumkomplexe mit $\eta^2$ -Pyrazolatloliganden\*\*

Dirk Pfeiffer, Mary Jane Heeg und Charles H. Winter\*

Pyrazolatloliganden werden in der Regel bei Komplexen der mittleren bis späten d-Übergangsmetalle eingesetzt; sie sind entweder  $\eta^1$ -artig an ein Metallion gebunden oder bilden eine Brücke zwischen zwei Metallzentren.<sup>[1]</sup> Infolge des im Vergleich zu den d-Nebengruppenmetallen stärker ionischen Charakters der Bindung und der größeren räumlichen Ausdehnung der Metallzentren tritt bei Lanthanoid(III)-Komplexen im allgemeinen eine  $\eta^2$ -Bindung des Pyrazolats auf.<sup>[2]</sup> Wir haben einige Titan(IV)- und Tantal(V)-Komplexe mit  $\eta^2$ -Pyrazolatloliganden beschrieben und gezeigt, daß diese Bindungsart der  $\eta^1$ -Bindung deutlich vorgezogen wird, falls die Koordinationssphäre nicht sterisch überfüllt ist.<sup>[3–5]</sup> Kürzlich berichteten wir über die Kristallstruktur eines hexameren Pyrazolatlkaliumkomplexes mit verbrückenden  $\eta^2$ -Pyrazola-

toliganden.<sup>[6]</sup> Da beim Kaliumkomplex die  $\eta^2$ -Koordination auftritt, schien es sehr wahrscheinlich, daß man diese Koordinationsart auch bei anderen Komplexen der Hauptgruppenmetalle antreffen würde. Mit dem Ziel, bessere Ausgangsverbindungen für die chemische Dampfabcheidung (CVD) zu entwickeln, beschäftigten wir uns mit den Pyrazolatlkomplexen. Zur Herstellung flüchtiger Metallkomplexe, die in CVD-Prozessen eingesetzt werden, verwendet man weithin, insbesondere bei den Metallen der 2. Hauptgruppe und den Lanthanoiden, 1,3-Diketonatloliganden.<sup>[7]</sup> Das Vorliegen von Sauerstoff macht jedoch Diketonat-Vorstufen für die Abscheidung nichtoxidischer Materialien wie Magnesium-dotiertes Galliumnitrid ungeeignet.<sup>[8]</sup> Wir berichten hier über die Synthese, Struktur und Reaktivität einiger Pyrazolatomagnesiumkomplexe, die sich hierfür eignen sollten. Überraschenderweise ist der Pyrazolatloligand bei diesen Komplexen trotz der geringen Größe des Magnesiumions  $\eta^2$ -koordiniert. Die vorliegende Untersuchung liefert die erste Beschreibung endständiger  $\eta^2$ -Pyrazolatloliganden bei Hauptgruppenmetallen und eröffnet einen neuen Einblick in das Design flüchtiger Verbindungen der 2. Hauptgruppe zur Verwendung als Ausgangsmaterialien für die Abscheidung von Schichten durch CVD-Methoden.

Die Umsetzung von Magnesiumbromid mit Kalium-3,5-di-*tert*-butylpyrazolat<sup>[6]</sup> (2 Äquiv.) in Toluol führte zur Bildung von Bis[bis(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)magnesium] **1** (79%; Schema 1), das nach der Aufarbeitung in Form von farblosen



Schema 1. Synthese und Reaktionen der Pyrazolatomagnesiumkomplexe **1**–**3**.

Kristallen anfiel. Wurde die Reaktion des Magnesiumbromids mit Kalium-3,5-di-*tert*-butylpyrazolat in Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt, wurde nach der Aufarbeitung Bis[bis(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)(tetrahydrofuran)magnesium] **2** (77%) in Form von farblosen Kristallen erhalten. Die Reaktionen von **1** sowie von **2** mit TMEDA (1 Äquiv. bezogen auf Mg) führten zur Bildung von Bis(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)(*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin)magnesium **3** (60–64%). Löst man **1** in THF, so erhält man nach Aufarbeitung **2** (67%), während die Sublimation von **2** bei 150 °C (0.1 torr) unter Verlust der koordinierten THF-Liganden zu **1**

[\*] Prof. Dr. C. H. Winter, D. Pfeiffer, Dr. M. J. Heeg  
Department of Chemistry, Wayne State University  
Detroit, MI 48202 (USA)  
Fax: (+1) 313-577-1377  
E-mail: cwinter@sun.science.wayne.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom US Army Research Office gefördert.