

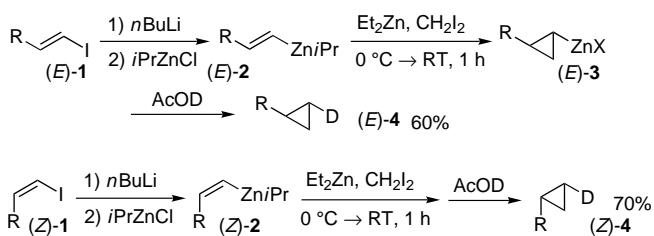
- M. Schültz, L. Seijo, L. Serrano-Andres, P. E. M. Siegbahn, P.-O. Widmark, *MOLCAS*, Version 3 und 4, Universität Lund (Schweden), **1997**; Erweiterungen: a) T. J. Lee, J. E. Rice, J. A. P. Rendell, *TITAN*, ein Closed-shell-coupled-cluster-Programm, NASA Ames Research Center, Moffet Field, CA, **1990**; b) Pseudopotentialroutinen: M. Pelissier, N. Komiha, 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 (2s₂p₁d₁₂f)/[1s₁p₁d₄f]-Basissatz für die große Komponente (LC) und ein (2s₂p₂d₁₈f₁₂g)/[10s₁p₁d₁₁f₄g]-Basissatz für die kleine Komponente (SC) sowie LC-(2s₂p₁d₁₂f)/[10s₁p₁d₅f]- und SC-(2s₂p₂d₁₈f₁₂g)/[10s₁p₁d₁₁f₅g]-Basissätze für die korrelierten Rechnungen (CCSD(T)). In allen DFC-Rechnungen wurden die (SS|SS)-Integrale vernachlässigt und durch die Visscher-Coulomb-Korrektur ersetzt.^[20] Die endliche Kernausdehnung wurde durch eine Gauß-Verteilung beschrieben. Für H wurde ein LC-(7s₂p)/[4s₂p]- und SC-(2s₇p₂d)/[2s₄p₂d]-Basissatz in den DFC-Rechnungen verwendet,^[20] 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 EH_n-Molekülen verwendet (E = C, Si, Ge, Sn, Pb; n = 2, 4) und unter Berücksichtigung des Atomic-balance-Schemas kontrahiert. Die nichtrelativistischen Allelektronenrechnungen wurden mit einem (24s₂p₁d₁₁f)/[14s₁p₁₀d₅f]-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 virtuellen 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;^[21, 22] für F und Cl ein aug-cc-PVTZ-Basissatz von Dunning.^[23] Der [1s₂s₂p]-Rumpf im Cl-Atom wurde in allen Korrelationsrechnungen inaktiv belassen. Nullpunktsschwingungskorrekturen wurden vernachlässigt. Die unkorrelierten HF- und DF-Ergebnisse für SiH_n, GeH_n, SnH_n und 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 Reagenzien 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.^[1, 2] Die bekannten Methoden zur Synthese von Cyclopropanhalogeniden^[3] sind jedoch sehr langwierig und wenig effizient. Die Entwicklung einer bequemeren und direkten Herstellung von Cyclopropylmetallverbindungen sollte ihren Nutzen für die Synthese steigern. Zwar wurde die direkte Cyclopropanierung einiger 1-Alkenylmetallverbindungen^[4] (B, Al, Si, Sn) durch die Simmons-Smith-Reaktion^[5] 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^[6] mit einem 1-Alkenyllithiumreagens hergestellt, das aus dem entsprechenden 1-Iod-1-alken und Butyllithium in Hexan erhalten wurde (Schema 1).^[7] Zum



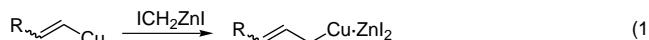
Schema 1. Stereospezifische Cyclopropanierung von Alkenylzinkverbindungen. R = n-C₁₀H₂₁; X = I, iPr.

[*] 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

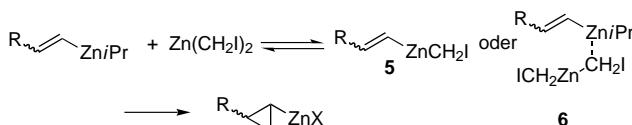
[**] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

resultierenden Zinkreagens fügt man Diethylzink und Diodmethan hinzu und röhrt 1 h bei Raumtemperatur. Nach der Zugabe von AcOD entsteht stereoselektiv das *trans*-1-Deuteriocyclopropan (*E*)-**4** in 67 % Ausbeute. Die Cyclopropanierung der Alkenylzinkverbindung verläuft stereospezifisch: Ausgehend von einer *cis*-1-Alkenylzinkverbindung wurde ausschließlich das entsprechende *cis*-1-Deuteriocyclopropan (*Z*)-**4** erhalten.

Knochel et al. berichten, daß die Reaktion einer 1-Alkenylkupferverbindung mit Iodmethylzink zur homologen Allylkupferspezies führt [Gl. (1)].^[8] Wir dagegen konnten bei unseren Untersuchungen die Bildung entsprechender Allylzinkverbindungen nicht feststellen.

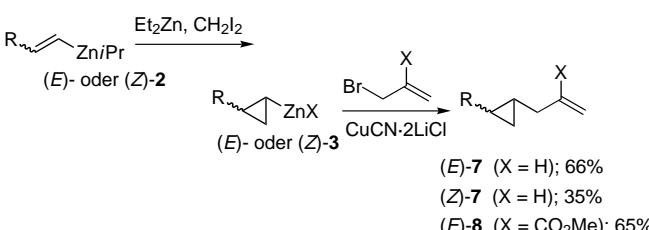


Der Cyclopropanierung verläuft bei der Alkenylzinkverbindung sehr rasch und unter milder Bedingungen als bei anderen Alkenylmetallverbindungen. Auch bei -15°C war die Reaktion nach 1 h vollständig, und das entsprechende Cyclopropan wurde nach Zugabe von wäßriger HCl in 65 % Ausbeute erhalten. Die selektive Cyclisierung der 1-Dodecenylyzinkverbindung trat auch in Gegenwart von 5-Triisopropylsiloxy-1-penten auf, wobei das Penten vollständig zurückgehalten wurde. Wir schließen daraus, daß diese schnelle Cyclopropanierung nach einem intramolekularen Mechanismus abläuft. Die Ligandenaustauschreaktion zwischen der Alkenylisopropylzinkverbindung und Bis(iodmethyl)zink führt zu **5**, das sich intramolekular zur entsprechenden Cyclopropylzinkverbindung umlagert (Schema 2). Alternativ könnte auch ein gemischtes Aggregat aus der Alkenylzinkverbindung und Bis(iodmethyl)zink wie **6** auftreten.



Schema 2. Ligandenaustauschreaktion zwischen der Alkenylisopropylzinkverbindung und Bis(iodmethyl)zink. X = I, iPr.

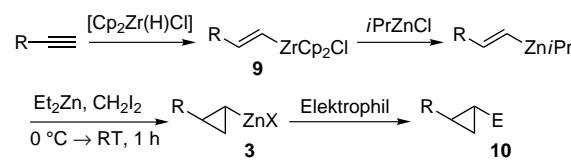
Die intermediäre Cyclopropylzinkverbindung reagiert mit Allylbromiden in Gegenwart von CuCN · 2LiCl^[9] zu den Cyclopropylallylderivaten **7** und **8** (Schema 3).^[10] Wegen der sterischen Hinderung war das *cis*-Isomer (*Z*)-**3** weniger reaktiv als das *trans*-Isomer (*E*)-**3**.



Schema 3. Umsetzung der intermediären Cyclopropylzinkverbindung mit Allylbromiden in Gegenwart von CuCN · 2LiCl. R = n-C₁₀H₂₁.

Nun konzentrierten wir uns auf die Eintopfsynthese von Cyclopropylzinkverbindungen aus 1-Alkinen. 1-Alkenylzinkverbindungen können durch Ummetallierung von aus 1-Alkinen und [Cp₂Zr(H)Cl] hergestellten 1-Alkenylzirconiumverbindungen mit Alkylzinkverbindungen erhalten werden.^[11] Die Cyclopropanierung dieser Zinkverbindungen verlief glatt und hoch stereoselektiv unter Bildung von intermediären *trans*-Cyclopropylzinkverbindungen **3**. Deren direkte Umsetzungen mit einigen Elektrophilen sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Zinkverbindungen mit einem Heteroatom reagierten wegen der stabilisierenden Koordination des Sauerstoffatoms kaum mit Allylbromid (20–28 %).^[12]

Tabelle 1. Reaktion von aus 1-Alkinen erhaltenen Cyclopropylzinkverbindungen **3** mit Elektrophilen.



R	Elektrophil	Ausb. (10) [%]
n-C ₁₀ H ₂₁	AcOD	65
n-C ₁₀ H ₂₁	CH ₂ =CHCH ₂ Br ^[a]	69
BnOCH ₂ CH ₂	AcOD	63
BnOCH ₂ CH ₂	CH ₂ =CHCH ₂ Br ^[a]	20
EtO ₂ C(CH ₂) ₈	AcOD	65
EtO ₂ C(CH ₂) ₈	CH ₂ =CHCH ₂ Br ^[a]	28

[a] In Gegenwart von CuCN · 2LiCl.

Experimentelles

Eine Suspension von [Cp₂Zr(H)Cl]^[13] (387 mg, 1.5 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde bei 25 °C mit 1-Dodecen (166 mg, 1.0 mmol) versetzt. Nach 20 min wurde bei 0 °C eine Lösung von iPrZnCl (1.1 mmol) in Hexan zugefügt. Nach weiteren 30 min wurden Et₂Zn (2.0 mmol, 1.0 M Hexanlösung, 2.0 mL) und CH₂I₂ (0.32 mL, 4.0 mmol) in Diethylether (4 mL) bei 0 °C hinzugefügt. Man ließ die Mischung auf 25 °C erwärmen. Nach 1 h wurden das Lösungsmittel und Et₂Zn unter verminderter Druck entfernt. Der Rückstand wurde bei -10°C mit THF (5 mL) sowie einer Lösung von CuCN · 2LiCl (1.1 mmol) und danach bei -78°C mit Allylbromid (0.26 mL, 3.0 mmol) versetzt. Nach 12 h unter langsamem Erwärmen auf 25 °C wurde das Reaktionsgemisch in eine gesättigte, wäßrige ammoniakalische NH₄Cl-Lösung gegossen und das Gemisch mit Hexan (3 × 10 mL) extrahiert. Die chromatographische Reinigung an Silicagel liefert *trans*-1-Allyl-2-decyldicyclopropan (153 mg, 0.69 mmol) in 69 % Ausbeute.

Eingegangen am 20. April 1998 [Z 11754]

Stichwörter: Alkine • Carbenoide • Cyclopropane • Kupfer • Zink • Zirconium

- [1] B. J. Wakefield, *Organolithium Method*, Academic Press, London, 1988; B. J. Wakefield, *Organomagnesium Methods in Organic Synthesis*, Academic Press, London, 1995.
- [2] Zur Synthese von Cyclopropylmetallverbindungen durch Carbometallierung von Cyclopropen siehe: A. T. Stoll, E. Negishi, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 5671–5674; E. Nakamura, M. Isaka, S. Matsuzawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1297–1298; M. Isaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7428–7430; K. Kubota, M. Nakamura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5867–5868; M. Nakamura, M. Arai, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1179–1180; E. Nakamura, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 123–130.

- [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. 1* **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. Luithle, 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 $ZnCl_2$ statt $iPrZnCl$ 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 Pd^0 -Katalyse (30% Ausbeute).^[14]
- [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.

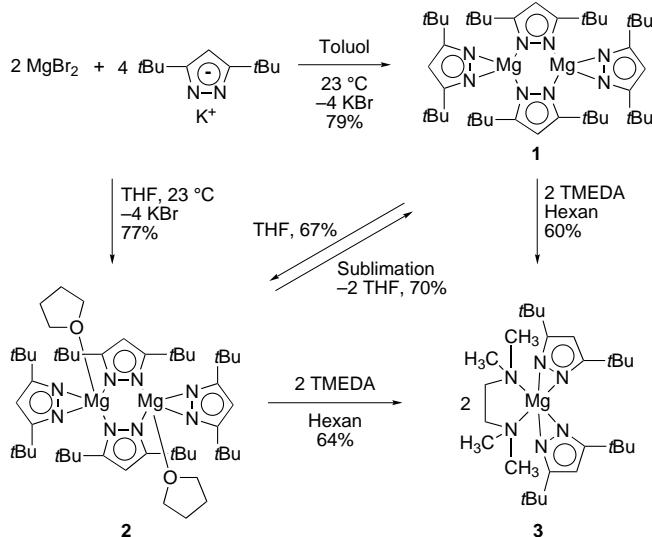
Magnesiumkomplexe mit η^2 -Pyrazolatoliganden**

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

Pyrazolatoliganden werden in der Regel bei Komplexen der mittleren bis späten d-Übergangsmetalle eingesetzt; sie sind entweder η^1 -artig an ein Metallion gebunden oder bilden eine Brücke zwischen zwei Metallzentren.^[1] 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 η^2 -Bindung des Pyrazolats auf.^[2] Wir haben einige Titan(IV)- und Tantal(V)-Komplexe mit η^2 -Pyrazolatoliganden beschrieben und gezeigt, daß diese Bindungsart der η^1 -Bindung deutlich vorgezogen wird, falls die Koordinationssphäre nicht sterisch überfüllt ist.^[3–5] Kürzlich berichteten wir über die Kristallstruktur eines hexameren Pyrazolatokaliumkomplexes mit verbrückenden η^2 -Pyrazola-

toliganden.^[6] Da beim Kaliumkomplex die η^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 Dampfabscheidung (CVD) zu entwickeln, beschäftigten wir uns mit den Pyrazolatokomplexen. 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-Diketonatoliganden.^[7] Das Vorliegen von Sauerstoff macht jedoch Diketonat-Vorstufen für die Abscheidung nichttoxischer Materialien wie Magnesium-dotiertes Galliumnitrid ungeeignet.^[8] Wir berichten hier über die Synthese, Struktur und Reaktivität einiger Pyrazolatomagnesiumkomplexe, die sich hierfür eignen sollten. Überraschenderweise ist der Pyrazolatoligand bei diesen Komplexen trotz der geringen Größe des Magnesiumions η^2 -koordiniert. Die vorliegende Untersuchung liefert die erste Beschreibung endständiger η^2 -Pyrazolatoliganden 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^[6] (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'*-tetramethylenthylendiamin)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.