

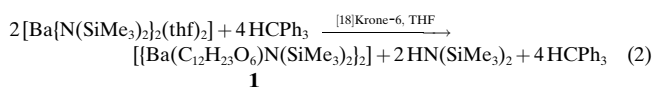
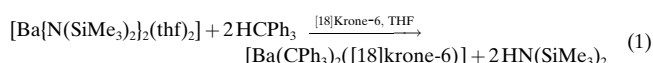
Bariumtriphenylmethanid: Untersuchung der Anionenbasizität**

Jacob S. Alexander und Karin Ruhlandt-Senge*

Bei den gut charakterisierten metallorganischen Calcium-, Strontium- und Bariumverbindungen handelte es sich bisher in der Hauptsache um solche mit Metall- π -Wechselwirkungen, wie Cyclopentadienyl-, Fluorenyl- und Indenylkomplexe.^[1a] Dagegen gibt es nur wenige metallorganische Verbindungen dieser Metalle mit Metall-C- σ -Bindungen, was größtenteils auf ihre hohe Reaktivität zurückzuführen ist.^[2] Ihre Anwendung als effiziente Polymerisationsinitiatoren,^[3] in der Synthese von funktionalisierten Polymeren^[4] sowie in der organischen Synthese macht den Bedarf an intensiven Untersuchungen deutlich.^[5] Beispiele für strukturell charakterisierte Organometallverbindungen mit Metall-C- σ -Bindungen beschränken sich hauptsächlich auf Calciumverbindungen, wohingegen Strontium- und Bariumverbindungen dieser Art kaum bekannt sind.^[1b] Strukturell aufgeklärte Verbindungen schließen die von uns beschriebenen Acetylide $[M(\text{CCSiPh}_3)_2(\text{[18]krone-6})]$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$),^[6] eine Bariumspezies mit einer Barium-Alkenyl-Bindung sowie eine Bariumverbindung mit Dibenzylphosphonium-Anionen ein.^[7, 8]

Unsere Forschungsbemühungen konzentrierten sich in letzter Zeit auf die Verwendung von Triphenylmethan als Kohlenwasserstoffquelle. Frühere Arbeiten mit dem Triphenylmethan-Anion und Alkalimetallen ergaben eine Reihe von monomeren Kontaktionenpaaren, in denen das Anion nicht mehr vollkommen planar ist.^[9–13] $[\text{Mg}(\text{CPh}_3)\text{Br}(\text{OEt}_2)_2]$ ist das einzige strukturell aufgeklärte Erdalkalimetalltriphenylmethanid.^[14]

Zunächst untersuchten wir die Transaminierung in Gegenwart eines Kronenethers, eine bekanntermaßen günstige Synthesemethode für die oben erwähnten Acetylide^[6] [Gl. (1)]. Diese Reaktion lieferte allerdings nicht die gewünschte Verbindung, sondern infolge einer Etherspaltung wurde das neuartige heteroleptische Vinylether-Amid **1** erhalten [Gl. (2)].

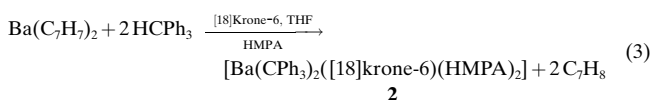


Die Ringöffnung des Kronenethers durch ein stark basisches Anion ist eine unerwünschte, aber häufig beobachtete Reaktion. Verbindung **1** ist eines der wenigen Beispiele für

eine Verbindung, die strukturell aufgeklärt werden konnte und somit Rückschlüsse auf den Bildungsmechanismus ermöglicht (siehe Abbildung 1).

Betrachtet man die Komponenten dieser Reaktion genauer, so erwartet man eine Deprotonierung des Triphenylmethans durch das Bis(bissilylamid) und die Bildung einer Metall-C-Bindung mit einem pyramidalen zentralen Kohlenstoffatom. Aus dieser günstigen Position heraus deprotoniert das hochreaktive, quasi-pyramidale Anion den Kronenether, was zur Rückbildung des Triphenylmethans und zur Bildung des beobachteten Produkts führt. Die pK_a -Werte des Amid- ($-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) und des Ph_3C^- -Anions sind sehr ähnlich, beide Anionen können den Kronenether deprotonieren. Wie anhand der reproduzierbaren Isolierung von HCPH_3 deutlich wird, wird der Kronenether in dieser Reaktion durch das Ph_3C^- -Ion deprotoniert. Dieser Schluss wird auch durch die beobachtete tiefrote Farbe der Lösung bestätigt, die auf die zwischenzeitliche Bildung des Ph_3C^- -Ions hindeutet. Dieses Ergebnis stützt Arbeiten von Bradley et al., die aufgrund ^1H -NMR-spektroskopischer Befunde eine Spaltung des Kronenethers bei dessen Umsetzung mit dem Bariumamid $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ in THF unter Freisetzung des Amins $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ postulierten.^[23]

Arbeiten von Power et al. zufolge führt die koordinative Sättigung des Kations zu einem Ionenpaar mit einem resonanzstabilisierten, planaren Triphenylmethan-Anion.^[15] Es darf angenommen werden, dass diese Stabilisierung den basischen Charakter des Anions herabsetzt und so die Spaltung des Ethers verhindert. Diese Erkenntnis veranlasste uns, Hexamethylphosphoramid (HMPA) als Zusatz zum Kronenether einzusetzen, um die Bildung eines ionisch aufgebauten Komplexes zu ermöglichen. Allerdings wurde auch unter diesen Bedingungen das Produkt **1** der Etherspaltung erhalten. Erst bei Verwendung des kürzlich erhaltenen Dibenzylbariums als Ausgangsverbindung konnte schließlich das gewünschte Produkt, die monomere Bariumtriphenylmethanid-Verbindung **2**, isoliert werden [Gl. (3)].^[18]



Sehr wahrscheinlich ist die höhere thermodynamische Triebkraft dieser Reaktion mit Triphenylmethan darauf zurückzuführen, dass sich die pK_a -Werte des Benzyl- und des Amid-Anions deutlicher unterscheiden als die des Amid- und des Ph_3C^- -Anions. Im letzteren Fall ist der Unterschied zu gering, sodass es zu häufigen Protonenaustauschreaktionen kommen kann und in der Folge dann auch zur Etherspaltung.^[22]

Das zentrale Bariumatom in **1** ist siebenfach koordiniert (Abbildung 1): durch zwei μ_2 -Oxo-Brücken, vier Ether-Sauerstoffatome und den Amidliganden. Die verbrückenden Sauerstoffatome sind leicht asymmetrisch angeordnet, mit Metall-O-Abständen von 2.611 und 2.573 Å, einem Ba1-O1-Ba1A-Bindungswinkel von 105.32° und einem O1-Ba1-O1A-Bindungswinkel von 74.68°. Die Abstände zwischen dem Metallzentrum und den Ether-Sauerstoffatomen nehmen entlang der Kette leicht zu und betragen 2.860–2.954 Å.

[*] Prof. Dr. K. Ruhlandt-Senge, J. S. Alexander
Department of Chemistry
1-014 Center for Science and Technology
Syracuse University
Syracuse, NY 13244-4100 (USA)
Fax: (+1) 315-443-4070
E-mail: kruhland@syr.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-97-02246) gefördert. Die Anschaffung des Einkristall-Diffraktometers wurde durch Mittel der NSF (CHE-95-27898), der W. M. Keck Foundation und der Syracuse University ermöglicht.

Kristalle, $0.40 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$; 6288 unabhängige Reflexe ($3.6 \leq 2\theta \leq 50.00^\circ$); $R_1 = 0.0447$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.1208$ (alle Daten). Die Kristalle wurden wie in Lit. [19] beschrieben auf dem Diffraktometer platziert und die Daten mit einem Bruker-SMART-System gesammelt (CCD-Detektor).^[20] Beide Kristallstrukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und durch Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methoden gegen F^2 verfeinert.^[21] Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-157686 und -157687 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

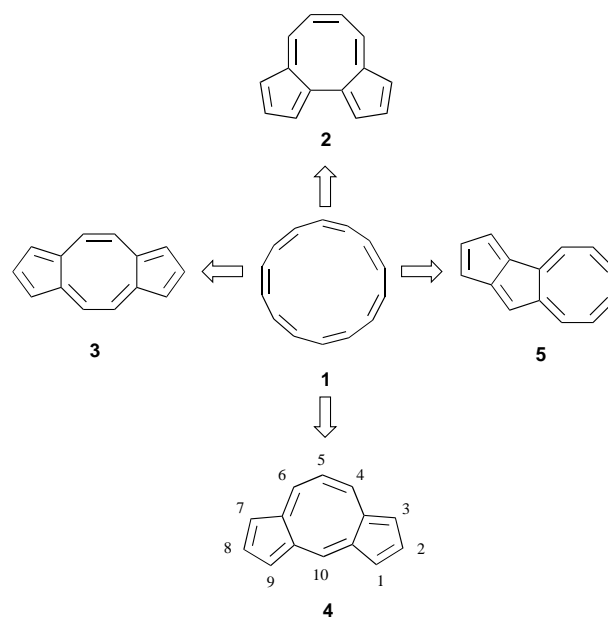
Eingegangen am 14. Februar 2001 [Z16613]

- [1] a) T. P. Hanusa, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 93, 1023; b) T. P. Hanusa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 329, zit. Lit.
- [2] Siehe z. B.: a) G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade, *Organometallic Compounds*, Vol. 1, Methuen, London, **1969**; b) S. T. Ioffe, A. N. Nesmeyanov, *The Organo Compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium, and Barium*, North Holland, Amsterdam, **1967**.
- [3] a) L. C. Tang, C. Mathis, B. Francois, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 359; b) B. De Groof, M. Van Beulen, M. Szwarc, *Macromolecules* **1975**, 8, 396; c) B. De Groof, W. Morteier, M. Van Beulen, M. Szwarc, *Macromolecules* **1977**, 10, 598.
- [4] R. A. O'Brien, T. Chen, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2667.
- [5] a) A. Yanagisawa, S. Habaue, K. Ysaue, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6130; b) A. Yanagisawa, K. Ogasawara, K. Ysaue, H. Yamamoto, *Chem. Commun.* **1996**, 367, zit. Lit.
- [6] D. C. Green, U. English, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 365; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 354.
- [7] M. Westerhausen, M. H. Diesger, H. Nöth, T. Seifert, A. Pfizner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6722.
- [8] S. Harder, M. Lutz, *Organometallics* **1997**, 16, 225.
- [9] J. J. Brooks, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7333.
- [10] R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 1.
- [11] H. Koster, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 168, 273.
- [12] D. Hoffman, W. Bauer, P. von R. Schleyer, U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, 12, 1193.
- [13] H. Viebrock, T. Panther, U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 491, 19.
- [14] L. M. Engelhardt, S. Harvey, C. L. Raston, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 39.
- [15] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2174.
- [16] R. Hoffmann, R. Bissell, D. Farnum, *J. Phys. Chem.* **1969**, 73, 1789.
- [17] B. A. Vaartstra, J. C. Huffman, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 121.
- [18] A. Weeber, S. Harder, H. H. Brintzinger, K. Knoll, *Organometallics* **2000**, 19, 1325.
- [19] H. Hope, *Progr. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 1.
- [20] S. Chadwick, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1768.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXTL Version 5, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, **1994**.
- [22] Ein Gutachter wies darauf hin, dass die Etherspaltung durch Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel unterdrückt werden kann, da Dibenzylbarium in diesen Lösungsmitteln nur mäßig löslich ist. Diesem Vorteil steht allerdings der Nachteil der dann heterogenen Reaktionsbedingungen entgegen.
- [23] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, K. M. Abdul Malik, M. Motevalli, R. Moseler, H. Powell, J. D. Runnacles, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, 9, 2959.
- [24] J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

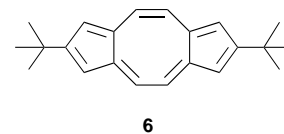
Dicyclopenta[*a,d*]cycloocten: ein [14]Annulen mit zwei überbrückenden Einfachbindungen**

Mitsunori Oda,* Yukinari Sakamoto, Takanori Kajioka, Takuya Uchiyama, Ryuta Miyatake und Shigeyasu Kuroda*

Durch zweifaches Überbrücken von Kohlenstoffatomen im hypothetischen all-*cis*-[14]Annulen **1** mit Einfachbindungen lässt sich gedanklich eine Reihe benzoider und nichtbenzoider tricyclischer Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel $C_{14}H_{10}$ konstruieren. Lässt man nur Konstitutionen mit fünf- und achtegliedrigen Ringen zu, so sind vier nichtalternierende Kohlenwasserstoffe möglich: die Dicyclopentacyclooctene **2–4** und das Cyclooctapentalen **5**.^[1] Anders als im Fall der



benzoiden Isomere mit alternierenden Doppelbindungen, Anthracen und Phenanthren, ist über diese relativ kleinen nichtalternierenden Stammkohlenwasserstoffe nur wenig bekannt. Prinzbach und Mitarbeiter berichteten über Versuche, das [*a,c*]-Isomer **2** herzustellen,^[2] und Hafner et al. beschrieben die Synthese des 2,7-Di(*tert*-butyl)-Derivats **6** vom [*a,e*]-Isomer **3**.^[3] Der Kohlenwasserstoff **6** ist planar und diamagnetisch, besonders bemerkenswert ist sein Absorptionsmaximum ($\lambda_{\text{max}} = 1375 \text{ nm}$) – das längstwellige



[*] Dr. M. Oda, Prof. Dr. S. Kuroda, Y. Sakamoto, Dr. T. Kajioka, T. Uchiyama, Dr. R. Miyatake
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Toyama University
Gofuku 3190, Toyama 930-8555 (Japan)
Fax: (+81) 76-445-6819
E-mail: oda@eng.toyama-u.ac.jp
kuro@eng.toyama-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Kultur und Sport gefördert (Forschungsmittel für M.O. (Nr. 09640631) und S.K. (Nr. 10640513)).