

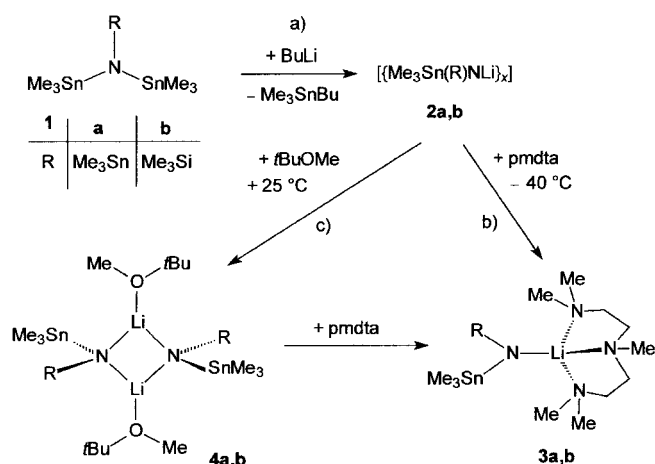
- [2] a) S. Bräse, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2741–2743; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2545–2547; b) A. de Meijere, H. Nüske, M. Es-Sayed, T. Labahn, M. Schroen, S. Bräse, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3881–3884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3669–3672.
- [3] Bicyclopropyliden **1** ist in drei Stufen leicht zugänglich: A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Späth, *Org. Synth.* **2000**, *78*, 142–151.
- [4] Alle neuen Verbindungen wurden mittels IR, MS, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR sowie HR-MS und/oder Elementaranalyse vollständig charakterisiert.
- [5] a) R. C. Larock, K. Takagi, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3457–3460; b) R. C. Larock, S. Varaparthi, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3432–3435.
- [6] a) V. Farina, S. R. Baker, D. A. Benigni, C. Sapino, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5739–5742; b) M. Cavicchioli, D. Bouysy, J. Goré, G. Balme, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1429–1432; c) K. J. Szabó, *Organometallics* **1996**, *15*, 1128–1133.
- [7] a) A. Stolle, J. Salaün, A. de Meijere, *Synlett* **1991**, 327–330; b) A. Stolle, J. Ollivier, P. P. Piras, J. Salaün, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4051–4067.
- [8] Repräsentative Vorschrift: 1-Cyclopropyliden-1-phenyl-2-morpholinopropan **15i**: Zu 11.2 mg (50.0 μmol , 5 Mol-%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 23.2 mg (100 μmol , 10 Mol-%) TFP, 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol **2** und 160 mg (2.00 mmol) Bicyclopropyliden **1** in 0.5 mL DMF gab man 261 mg (3.00 mmol) Morpholin **14i** und rührte die Mischung noch 1.5 h bei 80 °C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung in Wasser (10 mL) gegossen, die Mischung mit Diethylether (5 \times 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen getrocknet (MgSO_4). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand chromatographiert (25 g Kieselgel, Säule 2 \times 20 cm, Pentan/Diethylether 5/1): Ausbeute 240 mg (99 %) **15i**, gelbliches Öl, R_f = 0.55. IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3052, 2971, 2851, 2805 (C–H), 1598, 1494, 1447, 1373, 1261, 1118, 1071, 926, 762, 698 cm^{-1} ; ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.21–1.43 (m, 4H; cPr-H), 1.28 (d, 3J = 6.7 Hz, 3H; 3-H), 2.42–2.63 (m, 4H; CH_2NCH_2), 3.58 (q, 3J = 6.7 Hz, 1H; 2-H), 3.69–3.78 (m, 4H; CH_2OCH_2), 7.23 (dd, 3J = 7.0, 4J = 1.1 Hz, 1H; 4'-H), 7.32 (dd, 3J = 7.0, 3J = 7.2 Hz, 2H; 3'-H, 5'-H), 7.82 (dd, 3J = 7.2, 4J = 1.1 Hz, 2H; 2'-H, 6'-H); ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , DEPT): δ = 2.74 (–, cPr-C), 3.74 (–, cPr-C), 15.77 (+, C-3), 50.73 (–, C-2', C-6'), 64.99 (+, C-2), 67.36 (–, C-3', C-5'), 123.76 (C_{quart} , cPr-C), 126.35 (+, C-4'), 127.23 (+, Ar-C), 127.77 (+, Ar-C), 128.59 (C_{quart} , Ar-C), 139.99 (C_{quart} , C-1); MS (70 eV), m/z (%): 243 (12) [M^+], 228 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 198 (1) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$], 156 (1) [$\text{M}^+ - \text{Morpholinyl} - \text{H}$], 128 (6) [$\text{M}^+ - \text{Morpholinyl} - \text{C}_2\text{H}_4$], 114 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_4\text{H}_4$]; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}$ (243.4): C 78.97, H 8.70, N 5.76; gef. C 79.20, H 8.69, N 5.92.
- [9] M. J. O'Donnell, X. Yang, M. Li, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5135–5138.
- [10] K. Voigt, A. Stolle, J. Salaün, A. de Meijere, *Synlett* **1995**, 226–228.
- [11] a) R. Tamura, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3727–3729; b) J. P. Genêt, M. Balabane, J. E. Bäckvall, J. E. Nyström, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2745–2748.
- [12] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-162027“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] a) P. S. Manchand, H. S. Wong, J. F. Blount, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4769–4774; b) D. P. Grant, N. W. Murrall, A. J. Welch, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 403–414; c) C.-C. Su, J.-T. Chen, G.-H. Lee, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4999–5000; d) P. von Matt, G. C. Lloyd-Jones, A. B. E. Minidis, A. Pfaltz, L. Macko, M. Neuburger, M. Zehnder, H. Rüegger, P. S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 265–284.
- [14] Unseres Wissens ist dies die erste Kristallstrukturanalyse eines π -Allylpalladium-Komplexes mit einem unsymmetrisch substituierten sekundär- bzw. tertiär terminierten Allylliganden. Komplexe mit einem unsymmetrisch substituierten primär- bzw. sekundär terminierten Allylliganden wurden bereits strukturell charakterisiert: N. W. Murrall, A. J. Welch, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, 109–130.
- [15] Y. I. Gol'dfarb, L. I. Belen'kii, *Russ. Chem. Rev.* **1960**, *29*, 214–235.

Neue Bausteine in der Amidchemie: *N*-Lithiumbis(trimethylstannyl)amid und *N*-Lithiumtrimethylstannyl(trimethylsilyl)amid**

Christine Neumann, Thomas Seifert, Wolfgang Storch,*
Martina Vosteen und Bernd Wrackmeyer*

Das herausragende präparative Potential von *N*-Lithium-silylamiden, insbesondere von *N*-Lithiumbis(trimethylsilyl)-amid $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$,^[1] ist ausführlich dokumentiert worden.^[2] Dagegen sind die verwandten Zinnverbindungen bisher unbekannt, und *N*-Lithiumstannylamiden wurde generell wenig Beachtung geschenkt.^[3] Dies lässt sich vermutlich auf die im Vergleich zur Si-N-Bindung deutlich erhöhte Reaktivität der Sn-N-Bindung^[4] zurückführen. Diese erhöhte Reaktivität ist jedoch in der Chemie der Metallamide besonders erwünscht, um weitere Syntheseschritte zu ermöglichen. Die schonende und auch selektive Herstellung von Amidien, die eine oder zwei Trimethylstannylgruppen am Stickstoffatom tragen, ist daher ein attraktives Ziel. Uns gelang erstmalig die Herstellung von *N*-Lithiumbis(trimethylstannyl)amid $[\text{LiN}(\text{SnMe}_3)_2]$ **2a** und *N*-Lithiumtrimethylsilyl(trimethylstannyl)amid $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)]$ **2b** über die 1:1-Umsetzung von Tris(trimethylstannyl)amin $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$ **1a**^[5] bzw. Trimethylsilylbis(trimethylstannyl)amin $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NSiMe}_3$ **1b**^[6] mit Butyllithium (Schema 1). Die geringe Löslichkeit von **2a,b** deutet auf eine Oligomerenmischung hin ($x \approx \infty$ in Schema 1).

Setzt man **1a** oder **1b** mit BuLi in Hexan (Schema 1 a) um, werden farblose, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche



Schema 1. Synthese von **2a,b**, **3a,b** und **4a,b**. $x = 1, 2$.

[*] Dr. W. Storch, C. Neumann, Dr. T. Seifert, Dr. M. Vosteen
Department Chemie der Universität München
Butenandtstraße 5–13, Haus D, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-21807337
E-mail: wst@cup.uni-muenchen.de
Prof. Dr. B. Wrackmeyer
Laboratorium für Anorganische Chemie
Universität Bayreuth
95440 Bayreuth (Deutschland)
Fax: (+49) 921-552157
E-mail: b.wrack@uni-bayreuth.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Pulver isoliert, die längere Zeit unter Argon stabil sind. Nach Zugabe von *N,N,N'*-Pentamethyldiethylentriamin ($\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ (pmdta) zu einer Suspension von **2a** in Hexan bei -40°C , erhält man monomeres, kristallines $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NLi}(\text{pmdta})]$ **3a** (Schema 1b). Wird **2a** in *t*BuOMe ohne Zusatz von pmdta gelöst, bildet sich ein anderes kristallines Produkt, das Dimer $\{[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NLi}(\text{tBuOMe})]_2\}$ **4a** (Schema 1c). Aus **2b** in *t*BuOMe entsteht analog $\{[(\text{Me}_3\text{Sn}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NLi}(\text{tBuOMe}))]_2\}$ **4b** (Schema 1c). Versetzt man eine Lösung von **4b** in *t*BuOMe mit pmdta, so erhält man den einkernigen Komplex $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NLi}(\text{pmdta})]$ **3b** in guter Ausbeute.

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die Molekülstrukturen von **3a**^[7] bzw. **4a**^[8] im Kristall. Die sterisch anspruchsvolle

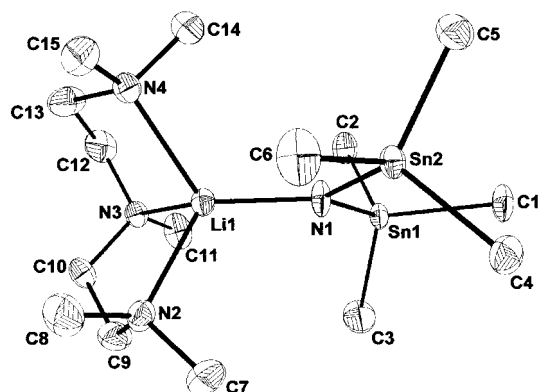


Abbildung 1. Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NLi}(\text{pmdta})]$ **3a** im Kristall (ORTEP; die thermischen Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [$^\circ$]: Li1-N1 1.92(1), Sn1-N1 1.994(5), Sn2-N1 1.995(5), Li1-N2 2.15(1), Li1-N3 2.18(1), Li1-N4 2.22(1), Sn1-C1 2.179(7), Sn1-C2 2.145(8), Sn1-C3 2.145(9), Sn2-C4 2.148(7), Sn2-C5 2.162(8), Sn2-C6 2.157(8); Sn1-N1-Sn2 115.5(2), Sn1-N1-Li1 123.8(4), Sn2-N1-Li1 120.6(4), N1-Li1-N2 116.1(5), N1-Li1-N3 129.4(6), N1-Li1-N4 120.2(6), C2-Sn1-C3 108.2(4), C1-Sn1-C2 103.7(3), N1-Sn1-C1 115.8(3).

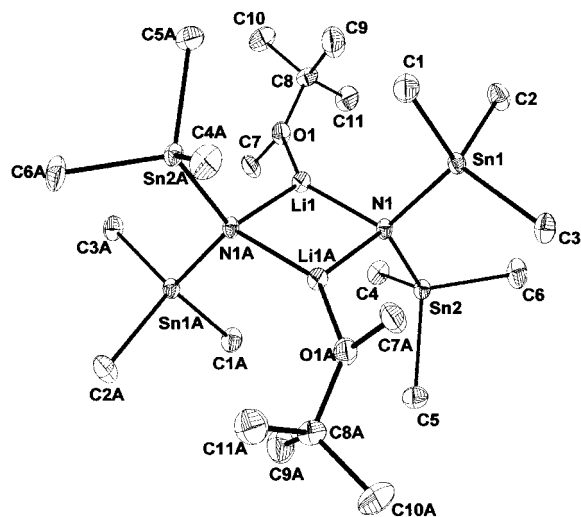


Abbildung 2. Molekülstruktur von $\{[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NLi}(\text{tBuOMe})]_2\}$ **4a** im Kristall (ORTEP; die thermischen Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [$^\circ$]: Li1-N1 2.001(5), Li1A-N1 2.022(5), Sn1-N1 2.032(2), Sn2-N1 2.032(2), Li1-O1 1.987(6), O1-C8 1.437(5), Sn1-C1 2.153(3), Sn1-C2 2.164(3), Sn1-C3 2.160(3), Sn2-C6 2.167(3); Sn1-N1-Sn2 111.0(1), Sn1-N1-Li1 115.4(2), Sn2-N1-Li1 120.2(2), N1-Li1-N1A 103.9(2), Li1-N1-Li1A 76.1(2), N1-Sn1-C1 107.4(1), N1-Sn2-C6 114.4(1).

Stannylgruppe hat besonderen Einfluss auf die Bindungsverhältnisse in diesen Metallamiden. Die Bindungslänge Li1-N1 (1.92(1) Å) in **3a** ist die bisher kürzeste für eine Bindung mit einem vierfach koordinierten Lithiumatom (vgl. $d(\text{Li-N}) = 1.98(2)$ Å in $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}(\text{pmdta})]$).^[9, 10] Die Bindungen Sn1-N1 (1.994(5) Å) und Sn2-N2 (1.995(5) Å) im Produkt **3a** sind die bislang kürzesten Sn-N-Einfachbindungen (vgl. **1a**: $d(\text{Sn-N}) = 2.037(6)$ Å (Mittelwert)^[11]). Dennoch ist der Sn-N-Sn-Winkel (115.5(2) $^\circ$) kleiner als in den bekannten Bis(trimethylstannyl)amin-Spezies mit dreifach koordiniertem Stickstoffatom. Dagegen weist das Siliciumhomologe von **3a**, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}(\text{pmdta})]$, einen deutlich größeren Si-N-Si-Winkel auf (125.3(2) $^\circ$).^[9, 10] Obwohl dieser große Winkel vor allem durch abstoßende Wechselwirkungen der Silylgruppen verursacht sein kann, müssen zur Beschreibung der Molekülstrukturen auch die unterschiedlichen elektronischen Verhältnisse der Si-N- und Sn-N-Bindungen in Betracht gezogen werden. Das Stickstoffatom in **3a** ist trigonal-planar umgeben.

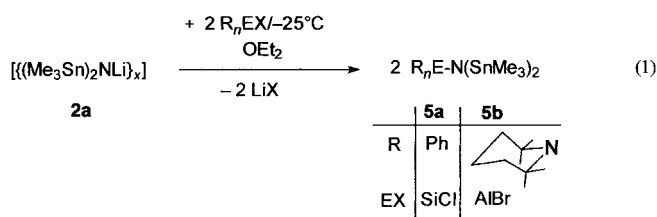
Die Lithiumatome im Dimer **4a** sind dreifach koordiniert, der zentrale N_2Li_2 -Ring ist planar. Die Li-N-Abstände sind größer als die in **3a**, aber kleiner als die im Dimer $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}(\text{Et}_2\text{O})]_2\}$.^[12] Die N1-Li1-N1A- und die C7-O1-C8-Ebene in **4a** bilden einen Winkel von ca. 40° . Sowohl der N-Li-N- (103.9(2) $^\circ$) als auch der Li-N-Li-Winkel (76.1(2) $^\circ$) ähneln denen der entsprechenden Disilylderivate. Der kleine Sn-N-Sn-Winkel (111.0(1) $^\circ$) in **4a** (der noch kleiner als der in **3a** ist) unterscheidet sich jedoch auffällig vom Si-N-Si-Winkel (121.9(4) $^\circ$).^[12]

Die vergleichende Untersuchung der Bindungsverhältnisse in Festkörperstrukturen von Lithiumamiden^[13] und der Grad ihrer Assoziation in Lösung^[14] ist besonders durch das Studium von ^6Li - und ^{15}N -markierten bzw. -angereicherten Verbindungen möglich. So wurden die Reaktionen von ^{15}N -angereichertem (ca. 12%) **1a** und **1b** mit ^6Li -markiertem (99%) MeLi in *t*BuOMe ^6Li -, ^{15}N - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch untersucht. Bei der quantitativen Umsetzung von **1a** mit MeLi in *t*BuOMe entsteht neben Me_4Sn nur **4a**. Das Dimer **4a** konnte durch das typische Signalmuster im ^{15}N -NMR-Spektrum (Kopplung eines ^{15}N -Kerns mit zwei äquivalenten ^6Li -Kernen) und durch die Intensitäten der ^{15}N -Satelliten im ^6Li -NMR-Spektrum (entsprechend dem Grad der ^{15}N -Anreicherung) identifiziert werden. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **4a** zeigt ein einziges Signal mit ^{15}N - und ^{117}Sn -Satelliten in den erwarteten Intensitäten. Dies bedeutet, dass die Struktur des Dimers **4a** bei tiefen Temperaturen auch in Lösung erhalten bleibt. Gibt man pmdta zu einer Lösung von **4a** in *t*BuOMe, werden im Wesentlichen zwei Spezies, **3a** und **4a**, gebildet, daneben findet sich in geringer Menge eine weitere, nicht identifizierte Verbindung.

Die monomere Struktur von **3a** (-40°C) folgt aus dem 1:1:1-Triplett ($^1J(^{15}\text{N}, ^6\text{Li}) = 7.5$ Hz) im ^{15}N -NMR-Spektrum, demzufolge nur ein ^6Li -Atom an das zentrale Stickstoffatom gebunden ist. Das ^6Li -NMR-Spektrum (-40°C) zeigt ein Singulett, das von Satellitensignalen mit Kopplungskonstanten von $^1J(^{15}\text{N}, ^6\text{Li}) \approx 7.5$ Hz und $^2J(^{119/117}\text{Sn}, ^6\text{Li}) \approx 7.5$ Hz begleitet wird. Das ^{119}Sn -NMR-Signal des Monomers **3a** ist bei Raumtemperatur breit, unterhalb von -20°C spaltet es in zwei verbreiterte Signale gleicher Intensität auf. Hier zeigen

sich wiederum ^{15}N - sowie ^{119}Sn - (AB-Spinsystem) und ^{117}Sn -Satelliten (AX-Spinsystem). Dies deutet darauf hin, dass die beiden ^{119}Sn -NMR-Signale zu Zinnatomen desselben Moleküls gehören. Offensichtlich ist die Rotation um die Li-N-(SnMe_3)₂-Bindung gehindert ($\Delta G^\ddagger = 43.1 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$), ein Phänomen, das hier zum ersten Mal beobachtet werden konnte. Wir schließen daraus, dass sich die Molekülstruktur in Lösung von der im Festkörper nur unwesentlich unterscheidet. Ganz ähnliche Befunde liefern die NMR-Spektren von **3b** und **4b** mit den zusätzlichen Signalen, die durch das ^{29}Si -Isotop hervorgerufen werden. Die Tieftemperatur-NMR-Spektren sind wegen des Vorliegens von zwei Isomeren im Fall von **4b** und von zwei Rotameren im Fall von **3b** noch komplizierter.^[15]

Die präparative Anwendung der neuen Synthesebausteine wird durch zwei Extrembeispiele belegt. Die Umsetzungen von **2a** mit sterisch anspruchsvoll substituierten Silicium- und Aluminiumhalogeniden [Gl. (1)] liefern unter milden Bedin-



gungen (-25°C) die erwarteten Produkte in guten Ausbeuten. Diese Synthesen können mit dem in Diethylether gelösten Rohprodukt **2a** durchgeführt werden. Analoge Umsetzungen mit **1a** statt **2a** führten auch unter drastischeren Reaktionsbedingungen nicht zum Erfolg. Nach unserer Kenntnis gibt es bisher keinen ähnlich einfachen Reaktionsweg zur Einführung des Distannylaminbausteins.^[15]

Experimentelles

[LiN(SnMe₃)₂] **2a**, [(Me₃Sn)₂NLi(pmdta)] **3a** und [(Me₃Sn)₂NLi(MeO-*t*Bu)]₂ **4a**: Zu einer auf -50°C gekühlten Lösung von **1a** (2.53 g, 5 mmol) in 20 mL Hexan wurden unter kräftigem Rühren in 15 min 3.1 mL BuLi (1.6 M in Hexan) getropft. Nach langsamem Auftauen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur (15 h) wurde der farblose Niederschlag abfiltriert, und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum (10^{-3} Torr, 4 h) entfernt. Das farblose, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Pulver **2a** wurde in 20 mL Hexan suspendiert, die Suspension auf -40°C gekühlt und mit 1.0 mL pmdta (0.87 g, 5.0 mmol) versetzt. Die farblose Flüssigkeit wurde 30 d bei -78°C aufbewahrt, währenddessen 1.80 g **3a** (69 %; Schmp. $>128^\circ\text{C}$ (Zersetzung)) in Form farbloser Prismen auskristallisierten. Nach Auflösen von **2a** in 15 mL *t*BuOMe und Kühlen der Lösung auf -20°C kristallisierten in 10 d 1.66 g des Dimers **4a** (76 %; Schmp. $>260^\circ\text{C}$ (Zersetzung)). Die Verbindungen **2b**, **3b** und **4b** wurden analog erhalten.^[15]

3a: ^1H -, ^{13}C -, ^6Li -, ^{15}N - und ^{119}Sn -NMR (C₆D₆ oder [D₈]Toluol): $\delta(^1\text{H}) = 0.37$ (s, $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 48.8 \text{ Hz}$, 18H; SnMe₃), 1.68–1.72 (br., 15H; NMe, NMe₂), 2.01–2.18 (br., 8H; CH₂); $\delta(^{13}\text{C}) = -0.2$ ($^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 297.3 \text{ Hz}$, SnMe₃), 46.2 (NMe₂), 53.7 (NMe), 57.1, 58.4 (CH₂); bei -40°C : $\delta(^6\text{Li}) = 2.7$ ($^1J(^{15}\text{N}, ^6\text{Li}) = 7.5$, $^2J(^{119}\text{Sn}, ^6\text{Li}) = 7.5 \text{ Hz}$); $\delta(^{15}\text{N}) = -359.6$ (1:1-t, $^1J(^{15}\text{N}, ^6\text{Li}) = 7.5 \text{ Hz}$); $\delta(^{119}\text{Sn}) = 49.3$ (br., $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{15}\text{N}) = 148$, $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 470 \text{ Hz}$), 54.4 (br., $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{15}\text{N}) = 146$, $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 470 \text{ Hz}$).

4a: ^1H -, ^{13}C -, ^6Li -, ^{15}N - und ^{119}Sn -NMR ([D₈]Toluol): $\delta(^1\text{H}) = -0.69$ (s, $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 49.2 \text{ Hz}$, 36H; SnMe₃), 1.02 (s, 18H; *t*Bu), 3.05 (s, 6H; Me); $\delta(^{13}\text{C}) = -1.83$ ($^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 320.6 \text{ Hz}$, SnMe₃), 27.2 (C(CH₃)₃), 50.2

(OMe), 75.0 (OC); bei -40°C : $\delta(^6\text{Li}) = 3.1$ ($^1J(^{15}\text{N}, ^6\text{Li}) = 4.5 \text{ Hz}$); $\delta(^{15}\text{N}) = -366.2$ (1:2:3:2:1-quint., $^1J(^{15}\text{N}, ^6\text{Li}) = 4.5 \text{ Hz}$); $\delta(^{119}\text{Sn}) = 63.0$ (br., $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{15}\text{N}) = 143.5$, $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 467 \text{ Hz}$).

Eingegangen am 26. März 2001 [Z16847]

- [1] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1540–1547.
- [2] a) M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood/Wiley, Chichester, **1980**, S. 689–691; b) P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 1–95; c) D. C. Bradley, J. S. Ghotra, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *13*, 11–16; d) T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2271–2276; e) H. Cheng, R. A. Bartlett, H. V. Rasika Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4338–4345.
- [3] T. Seifert, W. Storch, M. Vosteen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1343–1349.
- [4] Yu. I. Dergunov, V. F. Gerega, O. S. D'yachkovskaya, *Usp. Khim.* **1977**, *46*, 2139; *Russ. Chem. Rev.* **1977**, *46*, 1132.
- [5] K. Sisido, S. Kozima, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 907–909.
- [6] H. W. Roesky, H. Wietzer, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3186–3190.
- [7] a) Kristallstrukturanalysen: Siemens/Bruker-P4-Diffraktometer, CCD-Flächenzähler mit Siemens-LT2-Tieftemperatureinheit; MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71063 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator; Einkristalle, bedeckt mit sauerstofffreiem Perfluorpolyetherol, wurden auf einem Glasfaden montiert. Die Kristalldaten wurden bestimmt und die Intensitätsdaten bei 193 K aufgezeichnet. Die Datenreduktion wurde mit dem Programm SAINT, die Strukturlösung mit der Patterson-Methode und die Verfeinerung mit dem SHELXTL-System^[16] durchgeführt; abschließende Verfeinerung gelang mit den SHELXL-97-Programmen.^[17] Alle Atome, ausgenommen die Wasserstoffatome, wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren beschrieben, alle Wasserstoffpositionen wurden geometrisch gesetzt ($d(\text{CH}) = 0.96 \text{ \AA}$) und nach dem Reitermodell mit fixiertem U_{ij} verfeinert. b) Kristallstrukturdaten von **3a**: $M_r = 521.84$; farblose Rhomben; Größe $0.20 \times 0.20 \times 0.30 \text{ mm}$, monoklin; Raumgruppe $P2(1)/n$, $Z = 4$, $a = 9.671(1)$, $b = 15.367(3)$, $c = 17.007 \text{ \AA}$, $\beta = 101.73(1)^\circ$, $V = 2474.82(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.401 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 2.020 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1048$. Datensammlung: 10248 Reflexe in $-10 \leq h \leq 10$, $-17 \leq k \leq 12$, $-18 \leq l \leq 18$, 2θ -Bereich 13.64 – 46.50° ; 3078 unabhängige Reflexe; $R_{\text{int}} = 0.0366$, 2331 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, semiempirische Absorptionskorrektur, max./min. Transmission $1.000/0.787$; GOF = 1.117; 210 Variable, $R = 0.040$, $wR^2 = 0.0919$, max. Restelektronendichte 0.921 e \AA^{-3} . c) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-159571 (**3a**), -159570 (**4a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] Kristallstrukturdaten von **4a** (allgemeine Angaben siehe Lit. [7a]): $M_r = 436.68$; farblose Prismen; Größe $0.20 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}$, monoklin; Raumgruppe $P2(1)/n$, $Z = 4$, $a = 9.912(2)$, $b = 17.966(4)$, $c = 10.925(3) \text{ \AA}$, $\beta = 112.12(1)^\circ$, $V = 1802.4(7) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.609 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 2.756 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 856$. Datensammlung: 8637 Reflexe in $-10 \leq h \leq 11$, $-21 \leq k \leq 21$, $-12 \leq l \leq 12$, 2θ -Bereich 13.64 – 49.42° ; 2709 unabhängige Reflexe; $R_{\text{int}} = 0.0271$, 2412 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, semiempirische Absorptionskorrektur, max./min. Transmission $0.6087/0.6087$; GOF = 1.109, 196 Variable, $R = 0.0262$, $wR^2 = 0.0580$, max. Restelektronendichte 0.605 e \AA^{-3} .^[7c]
- [9] H. Zhang, I. L. Atwood, R. S. Rowe, M. F. Lappert, University of Sussex, Brighton, **1987**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] Kristallstrukturanalyse von [(Me₃Si)₂NLi([12]krone-4)]: P. P. Power, X. Xiaojie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 358–361.
- [11] A. Appel, C. Kober, C. Neumann, H. Nöth, M. Schmidt, W. Storch, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 175–189.
- [12] a) M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302–304; b) L. M. Engelhardt, A. S. May, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc.* **1983**, 1671–1673.
- [13] a) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167–209; b) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 339–345; c) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47–142.

- [14] a) J. L. Rutherford, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 199–202; b) P. C. Andrews, P. J. Duggan, G. D. Fallon, T. D. McCarthy, A. C. Peatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1937–1945; c) K. B. Aubrecht, B. J. Licht, D. B. Collum, *Organometallics* **1999**, *18*, 2981–2987; d) M. A. Nichols, D. Waldmüller, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1153–1154.
- [15] Einzelheiten zur Synthese und zu den Strukturen von **3b** und **4b** werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [16] SHELXTL Plus, PC-Version, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, WI, **1980**.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.

Elektrochemische Regenerierung niedervalenter Indium(I)-Spezies als Katalysatoren zur C-C-Bindungsknüpfung**

Gerhard Hilt* und Konstantin I. Smolko

Professor Martin F. Semmelhack
zum 60. Geburtstag gewidmet

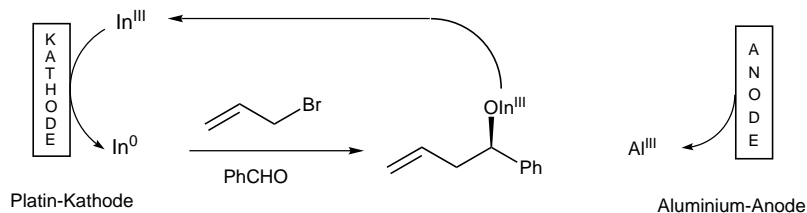
In den letzten Jahren erlangte die Chemie des Indiums, die auch in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt werden kann, immer mehr das Interesse organisch-präparativ arbeitender Chemiker. In mehreren Übersichtsartikeln ist die Chemie des Metalls, als auch seiner Salze zur C-C-Bindungsknüpfung zusammengefasst.^[1] Es fällt auf, dass es sich dabei nahezu durchgehend um stöchiometrische Anwendungen des Metalls handelt, und nur in einigen Fällen konnte das metallische Indium durch Zugabe stöchiometrischer Mengen eines Reduktionsmittels regeneriert werden.^[2] Zudem ist die Chemie der Indium(I)-Salze, die zwar kommerziell erhältlich, aber doch recht teuer sind, nur wenig untersucht.^[3]

Unsere Versuche, niedervalente Indiumspezies elektrochemisch zu regenerieren, gingen von der Vorstellung aus, dass die Indium(III)-Salze möglicherweise kathodisch zu metallischem Indium reduziert werden können (Schema 1). Wir

stellten jedoch fest, dass die indiumkatalysierte Umsetzung von Benzaldehyd mit Allylbromid als Testreaktion nur in Gegenwart einer Opferanode (bevorzugt wurden Aluminiumfolien eingesetzt)^[4] mit guten Umsatzgeschwindigkeiten in einer ungeteilten Zelle zu bewerkstelligen ist, wohingegen sowohl die Anordnung einer geteilten Zelle (Pt-Kathode und Al-Anode), als auch die einer quasi-geteilten Zelle (Pt-Folien-Kathode und Pt-Draht-Anode)^[5] nur geringe Mengen des gewünschten Produkts ergaben. Wir schlossen daraus, dass die Aluminiumanode eine entscheidende Rolle bei der Umsetzung zum Homoallylalkohol in der ungeteilten Zelle spielt.

Ohne InCl_3 werden die Edukte unter elektrochemischen Bedingungen zwar umgesetzt, aber etwa um den Faktor 10–15 langsamer als in Gegenwart katalytischer Mengen des Indiumsalzes (5 Mol-% InCl_3). Durch die anodische Oxidation der Aluminiumfolie wird die passivierende Oxidschicht auf der als Opferanode polarisierten Aluminiumfolie entfernt, sodass eine metallische Aluminiumoberfläche erhalten wird.^[6] Diese ist offensichtlich trotz der Polarisierung als Anode in der Lage, als effizientes Reduktionsmittel für die Indium(III)-salze zu fungieren. Die Abscheidung metallischen Indiums konnte während der Elektrolysen nicht beobachtet werden, stattdessen wurde ohne Substrate sowie bei geringen Substratkonzentrationen eine orangebraune Substanz an der Anode abgeschieden. Die Raman- sowie atomemissionsspektroskopische Untersuchung dieses Niederschlages legen die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um InAlBr_4 handeln könnte.^[7] Die direkte Reduktion des Indium(III)-Salzes durch die Aluminiumfolie zu den in THF sehr schlecht löslichen Indium(I)-Spezies kann ausgeschlossen werden, da sich ein solcher brauner bis rotbrauner Niederschlag ohne einen angelegten anodischen Strom nicht bildet. Die Bildung solcher Spezies an der Anode verläuft vermutlich so ab, dass die Indiumsalze im ersten Schritt zwar, analog zu Umsetzungen mit anderen unedlen Metallen, zu metallischem Indium reduziert werden, durch die Kombination mit einer anodischen Oxidation wird dieses jedoch sofort zu In^I reoxidiert (Schema 2).^[8] Das derartig gebildete In^I geht eine oxidative Addition mit dem Allylbromid ein und vermittelt anschließend die Knüpfung der neuen C-C-Bindung im Sinne einer indiumkatalysierten Barbier-Reaktion.

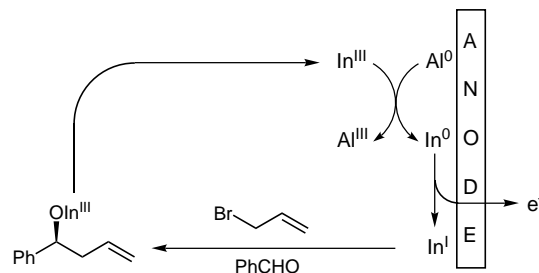
Präparative Umsetzungen mit Carbonylverbindungen unter elektrochemischen Bedingungen ergaben (Schema 3), dass sich aliphatische und aromatische Carbonylverbindungen, darunter auch



Schema 1. Geplante kathodische Reduktion von Indium(III)-Salzen in Gegenwart einer Opferanode.

[*] Dr. G. Hilt, K. I. Smolko
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstraße 5–13 (Haus F), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-7425
E-mail: Gerhard.Hilt@cup.uni-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Prof. W. Schnick, W. Wünschheim sowie S. Rannabauer für die Durchführung der Raman-Messungen.



Schema 2. Bildung von niedervalenten Indiumspezies an der Aluminiumanode durch einen reduktiven anodischen Prozess in der elektrochemischen Allylierung von Benzaldehyd.