

che Verhältnisse wurden bereits in $[\text{Ni}_3\text{Se}_2(\text{PEt}_3)_3]^{2-}$ und $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-E})_2]$ ($\text{E} = \text{S, Te, PPh}$) beobachtet^[7, 8].

Abbildung 2 gibt die Molekülstruktur von **2b** wieder^[4]. Danach enthält **2b** ($\overline{1}$ -Symmetrie) vier NiCp-Einheiten, die durch μ_3 -Te-Liganden verbrückt werden, zwei Ni-Atome (Ni1,Ni1') sind zusätzlich an PPh₃ gebunden, und die Ni-Te-Bindungen sind unterschiedlich lang. Das diamagnetische **2b** enthält 72 Valenzelektronen und folgt der 18-Elektronenregel. Dementsprechend bestehen zwischen den Ni-Atomen dieses Clusters keine bindenden Wechselwirkungen (Ni1 · · · Ni2 398, Ni2 · · · Ni2' 362 pm).

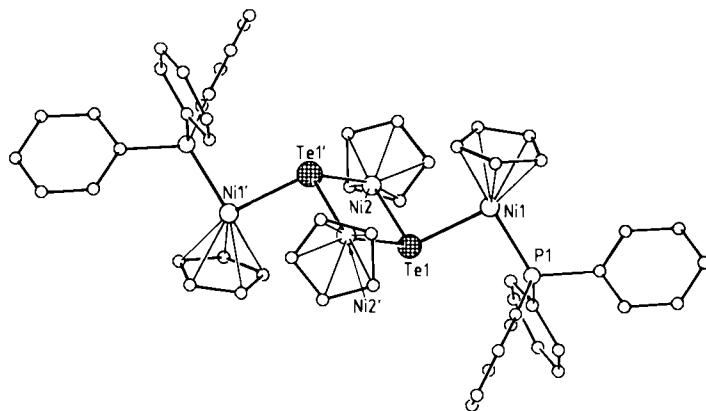


Abb. 2. Struktur von **2b** im Kristall (ohne THF-Moleküle). Wichtige Abstände [pm] und Bindungswinkel [$^{\circ}$]: Ni1-Tel 251.9(1), Ni2-Tel 245.7(1), Ni1-P1 214.5(2), Tel- \cdots Tel' 327.7(1), P1-C 183.7-184.2(4), Ni-C(Cp) 208.3-216.3(5), C(Cp)-C(Cp) 138.0-142.0(9); Pl-Ni1-Tel 93.1(1), Tel-Ni2-Tel' 83.7(1), Ni2-Tel-Ni1 107.5(1), Ni2-Tel-Ni' 95.7(1), Ni1-Tel-Ni' 106.6(1).

Ebenso wie in **1a** deuten auch in **2b** ($\text{Te}\cdots\text{Te}$ 327.7(1) pm) und im isostrukturellen **2a** ($\text{Se}\cdots\text{Se}$ 311.7(1) pm) die Abstände zwischen den verbrückenden E-Liganden auf bindende Wechselwirkungen.

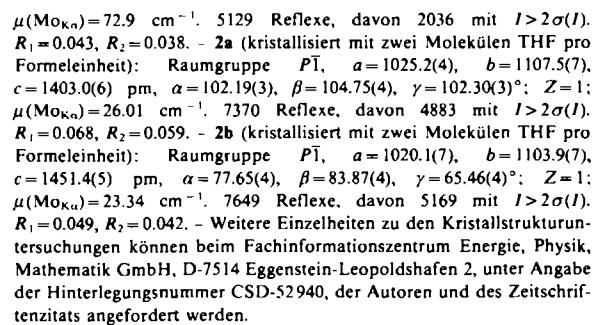
Die Bildung von 2 bei der Reaktion von PPh_3 mit dem Ni_4 -Cluster von 1 entspricht einer Clusteröffnung, für die bereits an anderen mehrkernigen Komplexen Beispiele gefunden wurden^[9]. So reagiert $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)_2]$ unter Öffnung einer Ru-Ru-Bindung mit CO zu $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}(\text{PPh}_3)_2]$ ^[10].

Arbeitsvorschrift

1a/2a: 1.5 g (3.5 mmol) $[\text{NiCp}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ werden in 40 mL THF gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0.38 mL (1.75 mmol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 mL THF versetzt. Innerhalb weniger Minuten färbt sich die Lösung dunkelbraun. Nach 1 d filtriert man 0.4 g **1a** (68% Ausbeute) ab. Behandlung des Rückstandes mit 30 mL THF und Überschichtung mit Heptan ergibt kristallines **1a**. Das Filtrat der Reaktionslösung wird mit Hexan überschichtet. Dabei kristallisiert 0.30 g **2a** (29% Ausbeute) aus.

1b und **2b** erhält man analog durch Reaktion von 2.8 g (6.6 mmol) $[\text{NiCp}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ mit 0.91 g (3.3 mmol) $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ in 40 mL THF.

Eingegangen am 20. Januar 1988 [Z 2582]



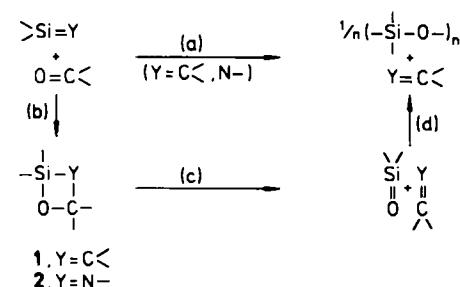
- [5] M. S. Paquette, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6621; H. Vahrenkamp, V. A. Uchtmann, L. F. Dahl, *ibid.* **90** (1968) 3272; J. C. Calabrese, L. F. Dahl, A. Cavalieri, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *ibid.* **96** (1974) 2616.
 - [6] E. H. Henninger, R. C. Buschert, L. Heaton, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 586; R. K. McMullan, D. J. Prince, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1749.
 - [7] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 3802.
 - [8] R. C. Ryan, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6904; C. H. Wei, L. F. Dahl, *Cryst. Struct. Commun.* **4** (1975) 583.
 - [9] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 169; G. Huttner, J. Schneider, H. D. Müller, G. Mohr, J. von Seyerl, L. Wohlfahrt, *Angew. Chem.* **91** (1979) 82; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 76; M. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2311; J. Schneider, L. Zsolnai, G. Huttner, *ibid.* **115** (1982) 989.
 - [10] J. S. Field, R. J. Haines, D. N. Smit, K. Natarajan, O. Scheidsteiger, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **240** (1982) C 23; J. S. Field, R. J. Haines, D. N. Smit, *ibid.* **224** (1982) C 49.

„Wittig-Reaktionen“ ungesättigter Siliciumverbindungen $>\text{Si}=\text{Y}$: Isolierung und Struktur möglicher Zwischenprodukte**

Von *Nils Wiberg**, *Klaus Schurz*, *Gerhard Müller** und
Jürgen Riede

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Werden ungesättigte Siliciumverbindungen $>\text{Si}=\text{Y}$ des Typs $>\text{Si}=\text{C}<$ (Silaethene) oder $>\text{Si}=\text{N}-$ (Silanimine) in Anwesenheit nicht-enolisierbarer Aldehyde oder Ketone erzeugt, so bilden sich – möglicherweise in einer „pseudo-Wittig-Reaktion“ auf dem Weg über 1 bzw. 2 sowie $>\text{Si}=\text{O}$ (Silanone) – unter gegenseitigem Austausch von Y und O in den Edukten Polysiloxane sowie Ethene $>\text{C}=\text{C}<$ bzw. Ketimine $>\text{C}=\text{N}-$ (Schema 1)^[2-4].

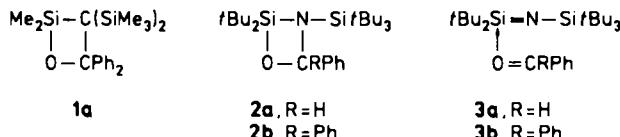


Schema 1

- [*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dr. K. Schurz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2
Dr. G. Müller, J. Riede
Anorganisch-chemisches Institut der
Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Ungesättigte Siliciumverbindungen, 29. Mitteilung, sowie Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen, 81. Mitteilung. – 28. bzw. 80. Mitteilung: [1].

Die Suche nach den postulierten Zwischenprodukten 1 bzw. 2 (Oxasila- bzw. Oxaazasilacyclobutane) blieb zunächst erfolglos^[5,6]. Mit 1a erhielten wir dann vor einigen Jahren erstmals ein Oxasilacyclobutan als [2+2]-Cycloaddukt von Benzophenon an das instabile Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[7]. Durch Reaktion des sterisch überladenen und deshalb metastabilen Silanimins $\text{iBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}(\text{Bu})_3$ ^[11] mit Benzaldehyd in Pentan bei -125°C konnten wir nun mit 2a auch ein Oxaazasilacyclobutan gewinnen^[12].



Es stellte sich die Frage nach dem Mechanismus der Bildung von **1** und **2** (Gl. b in Schema 1)^[13]. [2 + 2]-Cycloadditionen von Carbonylverbindungen mit $\text{Si}=\text{Y}$ -Verbindungen können ein- oder zweistufig verlaufen^[2,3], wobei der einleitende Schritt im zweiten Fall die Knüpfung einer Bindung zwischen Si und O oder zwischen Y und C sein könnte. Einen Hinweis auf den zweistufigen Mechanismus mit primärer Knüpfung einer Si—O-Bindung erhielten wir durch Isolierung einer potentiellen Vorstufe von **2** bei der Umsetzung von $\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}\text{Bu}_3$ ^[11] mit Benzophenon in Diethylether. Sie hat nach der Kristallstrukturanalyse (siehe unten) die Konstitution **3b**.

Das in Diethylether gut, in Pentan und Benzol mäßig, in Tetrahydrofuran (THF) nur unter Austausch von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ gegen THF lösliche, sehr hydrolyseempfindliche Addukt 3b fällt aus Pentan bei -78°C in Form dunkelroter Kristalle aus^[14]. Daß 3b, abweichend von anderen, selbst bei tiefsten Temperaturen augenblicklich in [2+2]-Cycloaddukte übergehenden Additionsverbindungen wie $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ oder 3a^[15], bei Raumtemperatur hinsichtlich der Umwandlung in das [2+2]-Cycloaddukt 2b stabil ist, hat ursächlich sterische Ursachen.

Beim gelindnen Erwärmen (60–80°C) einer dunkelroten benzolischen Lösung von **3b** dissoziiert dieses unter Farbaufhellung der Lösung in die Edukte $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}(\text{Bu}_3)_2$ (blaßgelb) und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$, wodurch sich **3b** einer Umlagerung in das [2+2]-Cycloaddukt **2b** entzieht. Beim Abkühlen der Lösung bildet sich **3b** zurück. In Benzophenon als Solvens läßt sich die thermische Dissoziation von **3b** zurückdrängen, so daß solche Lösungen selbst bei 90°C zunächst dunkelrot bleiben. Da sich **3b** unter diesen Bedingungen jedoch langsam zu bisher nicht näher charakterisierten Folgeprodukten umsetzt, hellen sich auch Benzophenon-Lösungen von **3b** in einigen Stunden auf; die dunkelrote Farbe kehrt beim Abkühlen des Reaktionsgemisches dann nicht mehr zurück.

Die Röntgenstrukturanalyse^[16] weist **3b** als lockeres Benzophenon-Addukt an das ungesättigte Si-Atom des Silanims $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}(\text{Bu})_3$ aus (Abb. 1). Dies folgt vor allem aus der ungewöhnlich langen Si-O-Bindung (1.927(2) Å; normaler Bereich 1.55–1.75 Å^[17]), dem vergleichsweise kurzen C-O-Abstand (1.254(3) Å; in $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ 1.231 Å^[18]) und der nicht vollständig erreichten Tetraedergeometrie des im freien Silanimin^[11] trigonal-planaren ungesättigten Si-Atoms Si1. Die Addition ist mit einer geringfügigen Verlängerung der N=Si1-Bindung verbunden (von 1.568(3) Å auf 1.601(2) Å), während die N–Si2-Bindung etwas verkürzt wird. Der Valenzwinkel am N-Atom verkleinert sich zugleich von 177.8(2)° auf 169.3(2)°.

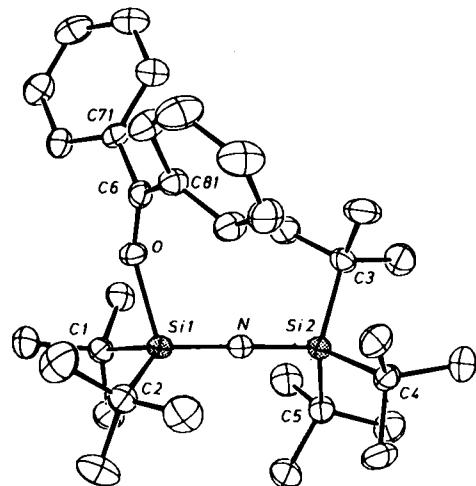


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome). Die Silylgruppe Si2 ist geringfügig nach hinten aus der Bildebene versetzt (Si1-N-Si2 169.3(2) $^{\circ}$). Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^{\circ}$]: Si1-N 1.60(2), Si2-N 1.678(2), Si1-O 1.927(2), Si1-C1 1.930(3), Si1-C2 1.923(3), Si2-C3 1.950(3), Si2-C4 1.961(3), Si2-C5 1.961(3), O-C6 1.254(3), O-Si1-N 106.9(1), O-Si1-C1 91.3(1), O-Si1-C2 102.5(1), N-Si1-C1 120.4(1), N-Si1-C2 117.5(1), C1-Si1-C2 112.4(1), Si1-O-C6 153.7(2).

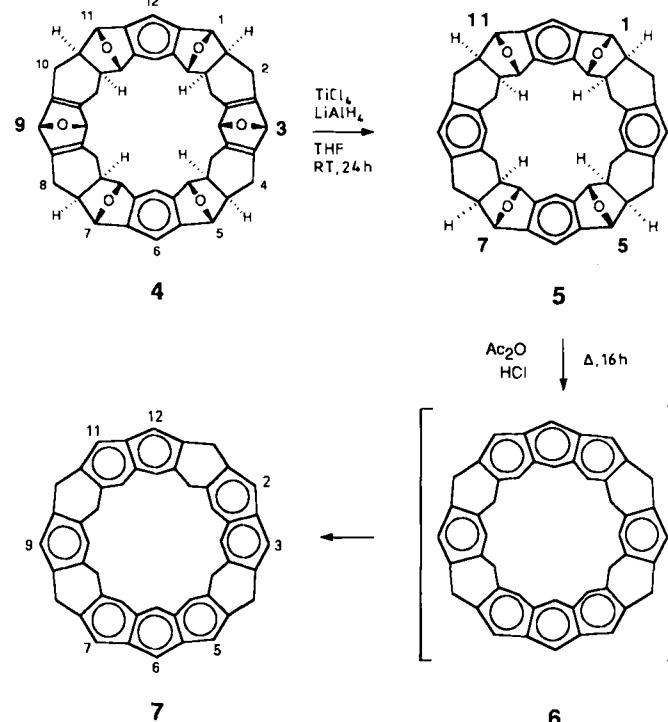
Eingegangen am 18. Dezember 1987,
veränderte Fassung am 12. Februar 1988 [Z 2546]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] N. Wiberg, K. Schurz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 581.
 - [2] Übersichten: L. E. Gusein'nikov, N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, *Acc. Chem. Res.* **8** (1975) 18; L. E. Gusein'nikov, N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* **79** (1979) 529; G. Raabe, J. Michl, *ibid.* **85** (1985) 419.
 - [3] Silaethene + Oxoerbindungen: D. N. Roark, L. H. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **66** (1974) 29; R. D. Bush, C. M. Golino, G. D. Homer, L. H. Sommer, *ibid.* **80** (1974) 37.
 - [4] Silanimine + Oxoerbindungen: C. M. Golino, R. D. Bush, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 614; D. R. Parker, L. H. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **110** (1976) C1.
 - [5] Übersicht: T. J. Barton, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 615.
 - [6] T. J. Barton, G. P. Hussmann, *Organometallics* **2** (1983) 692.
 - [7] Eine später als **1a** [8] dargestellte und fälschlicherweise als erstes Oxasilacyclobutan vorgestellte Verbindung [9] wurde inzwischen von anderer Seite in Frage gestellt [6]. Bezuglich weiterer bekannt gewordener Oxasilacyclobutane vgl. [10].
 - [8] Vorläufige Mitteilung: N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3518.
 - [9] W. Ando, A. Sekiguchi, T. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6830.
 - [10] G. Märkl, M. Horn, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 1477; A. G. Brook, W. J. Chatterton, J. F. Sawyer, D. W. Hughes, K. Vorspohl, *Organometallics* **6** (1987) 1246.
 - [11] N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 591.
 - [12] **2a**: $F_p = 104^\circ C$; Zers. $> 150^\circ C$; 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.10$ (s, $SiBu_3$), 1.36/1.41 (s/s, $SiBu_2$), 6.58 (s, CH), 7.12/7.77 (m, Ph); ^{13}C [1H]-NMR (C_6D_6): $\delta = 23.9$ (3 CM_3), 26.1/28.4 (2 CM_3), 29.1/30.8 (2 CM_3), 31.8 (3 CM_3), 95.0 (CH), 127.7/129.1/129.8/145.3 (Ph); ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.40$ ($SiBu_3$), 26.2 ($SiBu_2$).
 - [13] Bemerkung zum Mechanismus des Zerfalls von **1** und **2**: Zunehmende Sperrigkeit der Substituenten von **1** und **2** erhöht deren Beständigkeit, was gegen eine intermediente Bildung von Silanonen bei der Umwandlung von **1** und **2** in Polysiloxane spricht. N. Wiberg, K. Schurz, unveröffentlicht.
 - [14] **3b**: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.14$ (s, $SiBu_2$), 1.36 (s, $SiBu_3$), 7.08/7.69 (m/m, 2 Ph); ^{13}C [1H]-NMR (C_6D_6): $\delta = 23.5$ (5 CM_3), 29.6 (2 CM_3), 31.5 (3 CM_3), 128.3/130.2/132.1/138.3 (2 Ph), 196.0 (CO); ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = -9.6$ ($SiBu_3$), 54.2 ($SiBu_2$).
 - [15] Auf die Bildung einer Zwischenstufe **3a** bei der Umsetzung von $tBu_2Si=N-SiBu_3$ mit $PhHC=O$ weist die tiefblaue Farbe hin, die nach Zugabe des ersten Tropfens $PhHC=O$ zu einer auf $-125^\circ C$ gekühlten Lösung des Silanimins in Pentan spontan auftritt und kurz nach Zugabe des letzten Tropfens wieder verschwindet.
 - [16] Kristallstrukturdaten: C_3H_5NOSi , monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 13.247(2)$, $b = 15.689(2)$, $c = 17.073(2)$ Å, $\beta = 110.53(1)^\circ$, $V = 3323.0$ Å 3 .

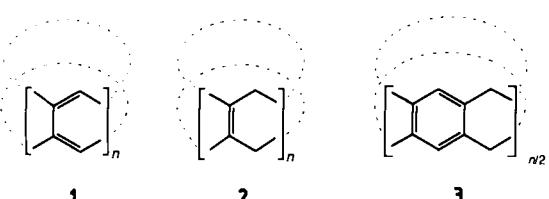
$\rho_{\text{rel}} = 1.075 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.3 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 4$, 5179 unabhängige Reflexe bis $(\sin \theta/\lambda) = 0.571$, davon 3789 mit $F_0 \geq 2.0\sigma(F_0)$ (Enraf-Nonius CAD-4, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $T = -45^\circ\text{C}$). Lösung durch direkte Methoden (SHELXS-86). $R(R_\text{w}) = 0.050$ (0.039), $w = 1/\sigma^2(F_0)$ für 379 verfeinerte Parameter (anisotrop, H konstant, CH_3 als starre Gruppen, SHELX-76). $\Delta\rho_{\text{fin}} = \pm 0.27 \text{ e \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggendorf-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52884, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[17] Vgl. hierzu N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* 271 (1984) 381, zit. Lit.

[18] E. B. Fleischer, N. Sung, S. Hawkinson, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 4311.



Schema 1. Synthese von 7 aus 4 über 5 und (wahrscheinlich) 6.



1

2

3

($n = 12$)^[6]. Wir berichten hier über die Synthese des Octahydro[12]cyclacens 7, eines unmittelbaren Vorläufers von 1–3 ($n = 12$), der in zwei Stufen (Schema 1) aus 4^[7] über das Didesoxyderivat 5 hergestellt werden kann. Zusätzlich diskutieren wir die Struktur des Addukts aus 5 und Wasser.

Sauerstoffabspaltung^[8] (Schema 1) aus 4 in den 3⁰⁰- und 9⁰⁰-Positionen^[9] lieferte^[10] 5 in 43% Ausbeute. Die Röntgenstrukturanalyse^[11] von 5 (Abb. 1) zeigt erwartungsgemäß, daß die vier Sauerstoffatome bei 1⁰⁰, 5⁰⁰, 7⁰⁰ und 11⁰⁰ auf der Außenseite des Makropolyzyclus liegen, während die vier Paare von Methinwasserstoffatomen bei 1³⁰, 4³⁰,

7³⁰ und 10³⁰ zum Zentrum des starren Molekülfäigs gerichtet sind. Das auffälligste Merkmal dieser Struktur ist der einem keltischen Kreuz ähnelnde Hohlraum, in dem sich das Wassermolekül befindet. Dieser Hohlraum hat einen annähernd quadratischen Querschnitt mit Abständen von 8.9 Å und 9.6 Å zwischen den mittleren Ebenen der parallel angeordneten aromatischen Ringe in 3⁰⁰/9⁰⁰- bzw. 6⁰⁰/12⁰⁰-Position. 5 hat also keinen ovalen Hohlraum wie kristallines 4^[7], bei dem die entsprechende Entfernung zwischen 6⁰⁰ und 12⁰⁰ 7.9 Å beträgt. Das Wassermolekül im kristallographischen Symmetriezentrum in der Mitte des Makropolyzyclus 5 bildet keine Wasserstoffbrückenbindung; die Wasserstoffatome der H₂O-Moleküle sind mehr als 2.7 Å von potentiellen Wechselwirkungsorten im Hohlraum entfernt^[12].

Dehydratisierung^[13] von 5 in den Positionen 1⁰⁰, 5⁰⁰, 7⁰⁰ und 11⁰⁰ (Schema 1)^[9] gab ein Gemisch isomerer Kohlenwasserstoffe (Molekül-Ionen bei m/z 608, EI-MS), aus dem nach Chromatographie an viel Kieselgel mit viel^[14] Benzol 7 als Hauptkomponente isoliert wurde. Die Konstitution von 7, das eine Benzol-, eine Anthracen- und zwei Naphthalin-Einheiten enthält, wurde folgendermaßen gesichert: 1. Im ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₆H₅CD₃) treten Signale von vier anisochromen AB-Systemen auf ($\delta_{A1} = 3.94$, $\delta_{B1} = 3.49$; $\delta_{A2} = 3.73$, $\delta_{B2} = 3.37$; $\delta_{A3} = 3.68$, $\delta_{B3} = 3.31$; $\delta_{A4} = 3.63$, $\delta_{B4} = 3.35$)^[15], die von vier konstitutionsheterotopen 1,4-Cyclohexadien-Einheiten, wie sie nur in 7 vorhanden sind^[16], herrühren. 2. Die ¹H-NMR-Signale (400 MHz, CD₂Cl₂) bei $\delta = 6.91$ und 7.77 konnten den Protonen des Benzolrings bei 9⁰⁰ und denen^[17] am mittleren Ring der Anthracen-Einheit in 7 zugeordnet werden.

Der Kohlenwasserstoff 6, höchstwahrscheinlich Primärprodukt der Wasserabspaltung aus 5, isomerisiert säurekatalysiert^[18] zum thermodynamisch stabileren Octahydro[12]cyclacen 7. Dieses ist aufgrund einer höheren Resonanz-^[16] und niedrigeren Spannungsenergie stabiler als

[*] Dr. J. F. Stoddart, P. R. Ashton, Dr. F. H. Kohnke [†], Dr. C. M. Spencer
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. N. S. Isaacs
Department of Chemistry, The University
Whiteknights, PO Box 224
Reading RG6 2AD (Großbritannien)
A. M. Z. Slawin, Dr. D. J. Williams
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (Großbritannien)

[†] Permanente Adresse:
Dipartimento di Chimica Organica e Biologica
dell'Università di Messina
Contrada Papardo, Salita Sperone, I-98100 Messina (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von den britischen Agriculture and Food sowie Science and Engineering Research Councils sowie von der Universität von Messina in Italien gefördert.