

- [8] Übersicht über überbrückte Porphyrine: B. Morgan, D. Dolphin, *Struct. Bonding (Berlin)* 64 (1987) 115. Synthetische Porphyrin-Rezeptoren: a) M. C. Gonzalez, A. C. Weedon, *Can. J. Chem.* 63 (1985) 602; b) A. D. Hamilton, J.-M. Lehn, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5158; c) J. T. Groves, R. Neumann, *ibid.* 111 (1989) 2900; d) J. S. Lindsey, P. C. Kearney, R. J. Duff, P. T. Tjivikua, J. Rebek, Jr., *ibid.* 110 (1988) 6575; e) Y. Aoyama, A. Yamagishi, M. Asagawa, H. Toi, H. Ogoshi, *ibid.* 110 (1988) 4076; f) R. Breslow, A. B. Brown, R. D. McCullough, P. W. White, *ibid.* 111 (1989) 4517; g) Y. Kuroda, T. Hiroshige, T. Sera, Y. Shiroiwa, H. Tanaka, H. Ogoshi, *ibid.* 111 (1989) 1912; h) T. Sasaki, E. T. Kaiser, *ibid.* 111 (1989) 380; i) I. O. Sutherland, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 1547; j) H. L. Anderson, C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 226; k) K. Eshima, Y. Matsushita, E. Hasegawa, H. Nishide, E. Tsuchida, *Chem. Lett.* 1989, 381.
- [9] F. Diederich, *Angew. Chem.* 100 (1988) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 362.
- [10] a) K. Korzekwa, W. Trager, M. Gouberman, D. Spangler, G. H. Loew, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4273; b) C. K. Chang, F. Ebina, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 778; c) J. R. L. Smith, P. R. Sleath, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 1009.
- [11] M. T. Fisher, S. G. Sligar, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5018.
- [12] Elementaranalysen (C, H, N) und spektroskopische Daten (IR, 500 MHz ¹H-NMR, UV/VIS, EI-MS und FAB-MS) stützen die für neue Verbindungen vorgeschlagenen Strukturen; siehe auch Tabelle 1. Das Bis(hydrobromid) 3 wurde als Dihydrat analysiert.
- [13] F. Diederich, K. Dick, D. Griebel, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2273.
- [14] a) J. E. Baldwin, M. J. Crossley, T. Klose, E. A. O'Rear III, M. K. Peters, *Tetrahedron* 38 (1982) 27; b) G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4384.
- [15] G. M. Badger, R. A. Jones, R. L. Laslett, *Aust. J. Chem.* 17 (1964) 1157.
- [16] Die Konzentrationsbereiche in den ¹H-NMR-Titrationen wurden so gewählt, daß der Komplexierungsgrad des in konstanter Konzentration eingesetzten Arens ungefähr 20–90 % betrug. Die Resonanzen der in Abbildung 1 gekennzeichneten Gastprotonen wurden ausgewertet, und die Bindungsdaten in Tabelle 2 sind gemittelte Werte. Beispiel: [1] = 1.16–15.9 mM und [Acenaphthylen] = 5.01 mM: 1-H: $\Delta\delta_{\text{max/beob.}} = 2.51$, $\Delta\delta_{\text{theor.}} = 2.75$; $K_e = 1029$; 4-H: $\Delta\delta_{\text{max/beob.}} = 2.22$, $\Delta\delta_{\text{theor.}} = 2.42$; $K_e = 1075$. $K_e(\text{Mittel}) = 1052 \text{ L mol}^{-1}$.
- [17] Macromodel Version 2.6, Professor W. C. Still, Columbia University, New York.
- [18] In 2,2,2-Trifluorethanol (ROH) liegt Iodosobenzol wahrscheinlich als Ph(OH)OR vor; siehe: T. G. Traylor, J. C. Marsters, Jr., T. Nakano, B. E. Dunlap, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5537.
- [19] Die Hückel-Bindungsordnung der C1-C2-Bindung in Acenaphthylen (0.7956) liegt zwischen der von C-C-Bindungen in Benzol (0.6666) und Ethylen (1.000); E. Heilbronner, P. A. Straub: *Hückel Molecular Orbitals*, Springer, Berlin 1966.
- [20] D. B. Smithrud, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [21] Professor T. G. Traylor, University of California, San Diego, persönliche Mitteilung.

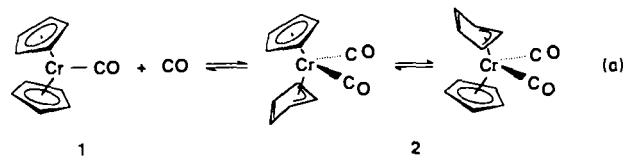
Hochdruck-NMR-Untersuchung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]$; Hinweise auf einen konzertierten Ringaustausch

Von John M. Millar, Rodney V. Kastrup, Suzanne Harris* und István T. Horváth*

Professor György Bor zum 65. Geburtstag gewidmet

Reversibles „Ring-Slippage“ von koordinativ gesättigten Sandwich- und Halbsandwich-Komplexen ist ein möglicher Weg zur Ligandenaktivierung in homogenkatalytischen Reaktionen^[1]. Die reversible Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})]$ 1 mit CO bei erhöhtem Druck [Gl. (a)] wurde kürzlich untersucht^[2]. Auf der Basis von Hochdruck-IR-spektroskopischen Daten wurde die Bildung der ringverschobenen Zwischenstufe $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]$ 2, in Analogie zu dem strukturell charakterisierten Komplex $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2]$ ^[3], angenommen. Wir be-

richten nun, daß in 2 ein konzertierte Ringaustausch mit einer Aktivierungsenergie von $13.5 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ stattfindet, bei dem kein durch CO-Eliminierung induzierter $\eta^3\text{-}\eta^5$ - oder durch CO-Addition induzierter $\eta^5\text{-}\eta^3$ -Ring-Slippage beteiligt ist.



Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}]$ mit CO bei 1.5 atm führt zu ^[14], dessen ¹³C-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur ein Signal bei $\delta = 75.9$ für die C_5H_5 -Liganden und ein weiteres bei $\delta = 263.1$ für den CO-Liganden zeigt (Abb. 1, oben); das ¹H-NMR-Spektrum enthält ein Singulett bei $\delta = 4$ für die C_5H_5 -Liganden. Steigert man den CO-Druck auf 130 atm, nimmt die Intensität des Signals bei $\delta = 75.9$ im ¹³C-NMR-Spektrum ab, und es erscheint ein neues Singulett bei $\delta = 96.9$ (Abb. 1, Mitte); im ¹H-NMR-Spektrum tritt ein

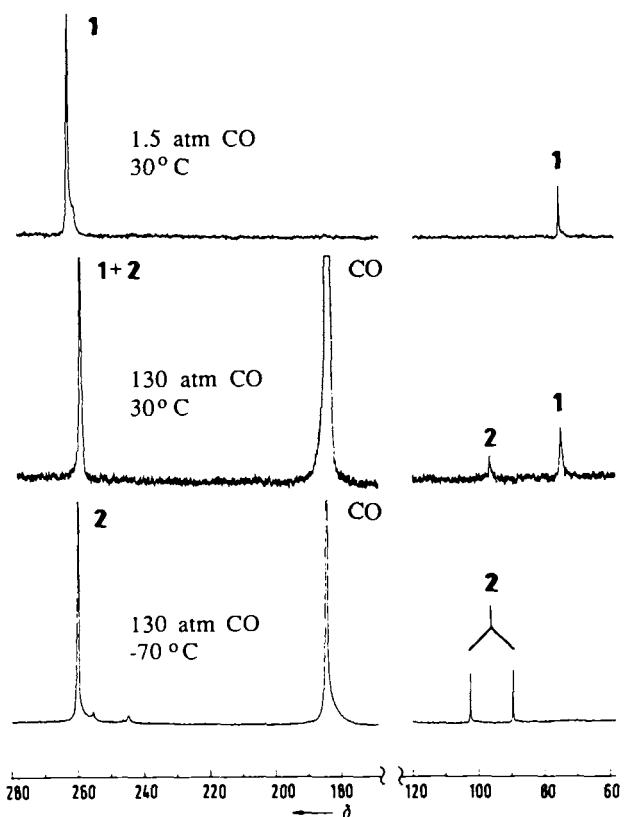


Abb. 1. Hochdruck-¹³C-NMR-Spektren von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}]$ unter 1.5 atm ¹³CO bei 30 °C und unter 130 atm ¹³CO bei 30 °C und -70 °C. Die extrem schwachen Signale bei $\delta = 256$ und 245 im unteren Spektrum stammen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6]$ [2].

neues Singulett bei $\delta = 5.2$ auf, während die Intensität des Signals bei $\delta = 4$ abnimmt. Die neuen Resonanzen werden auf die Bildung von 2 zurückgeführt, welches bei Raumtemperatur Ringaustausch zeigt. Überraschenderweise existiert

[*] Dr. I. T. Horváth, Dr. S. Harris, Dr. J. M. Millar, Dr. R. V. Kastrup
Corporate Research Science Laboratories
Exxon Research and Engineering Company
Annandale, NJ 08801 (USA)

nur eine Resonanz in der Carbonylregion bei $\delta = 259.4$, nur geringfügig gegenüber dem Wert von 1 verschoben. Das Verhältnis seiner Intensität zur Gesamtintensität der Signale der C_5H_5 -Liganden von 1 und 2 zeigt jedoch eindeutig, daß diese Resonanz den Carbonylliganden von 1 und 2 zugeordnet werden muß.

Wie aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts (a) erwartet^[2], verschwindet das Signal bei $\delta = 75.9$ beim Abkühlen auf 0 °C, und die Lösung enthält nur noch 2. Bei weiterem Abkühlen verbreitert sich das Signal bei $\delta = 96.9$ und zeigt eine Koaleszenz bei -15 °C. Bei -70 °C treten zwei Singulets gleicher Intensität bei $\delta = 89.0$ und 102.7 auf. Obwohl dies die Anwesenheit von zwei unterschiedlichen C_5H_5 -Liganden in 2 beweist, führt die Rotation der η^3 - und η^5 - C_5H_5 -Liganden zur Äquivalenz der jeweiligen Ring-Kohlenstoffatome selbst bei -140 °C in einer 1:1-Mischung von $[D_8]Toluol$ und CD_2Cl_2 . Simulation der ^{13}C -NMR-Spektren bei mehreren Temperaturen ergibt eine Austauschgeschwindigkeit der zwei C_5H_5 -Liganden bei Raumtemperatur von 76000 s^{-1} und eine Aktivierungsenergie von $13.5 \pm 1\text{ kcal mol}^{-1}$ (Abb. 2). Auch in den Tieftemperatur- 1H -NMR-Spektren treten Signale zweier unterschiedlicher Ringe auf.

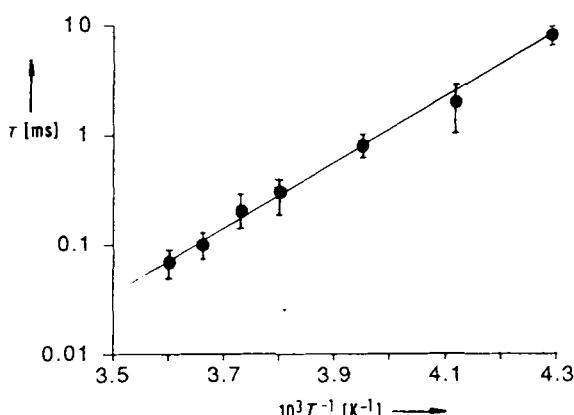


Abb. 2. Arrhenius-Plot für den konzertierten η^3/η^5 -Ringtausch in $[(\eta^3-C_5H_5)(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)]$ 2.

Sättigungstransfer-Experimente geben keinen Hinweis für einen Austausch zwischen koordinierten CO-Liganden in 2 und freiem CO. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Austauschprozesses bei Raumtemperatur beträgt maximal 10 s^{-1} . Offensichtlich findet in 2 ein konzertierter Ringtausch statt, ohne daß eine CO-Eliminierung ein η^3 - η^5 -Ring-Slippage induziert und anschließend eine CO-Addition ein η^5 - η^3 -Ring-Slippage verursacht.

Eine Untersuchung der elektronischen Strukturen von $[(\eta^5-C_5H_5)_2M(CO)_2]$ - und $[(\eta^3-C_5H_5)(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_2]$ -Komplexen ergab, weshalb und wie diese Ringumwandlung ohne Verlust von CO in 2 abläuft. In 18e- $[(\eta^5-C_5H_5)_2M(CO)_2]$ -Komplexen ist die π -Rückbindung vom Metallatom zum CO stark^[6, 7]. Wir fanden, daß diese π -Rückbindung in 2 noch an Bedeutung zunimmt. Berechnungen für $[(C_5H_5)_2M(CO)_2]$, M = Ti, Zr, ergaben die in Abbildung 3a dargestellte Anordnung der energieärmeren Metallorbitale^[7]. Das HOMO der 18e-d²-Ti- und Zr-Komplexe ist ein in der Ebene der CO-Liganden liegendes a_1 -Orbital, wodurch die Rückbindung vom Metall zu den CO- π^* -Orbitalen, die in der Ebene der CO-Liganden liegen, erleichtert wird. Die zwei energetisch niedrigsten unbesetzten Orbitale sind die b_1 - und a_2 -Orbitale; sie sind antibindend

bezüglich der Metall- und C_5H_5 -Orbitale (diese Wechselwirkung ist in Abb. 3 nicht gezeigt), gehen jedoch bindende

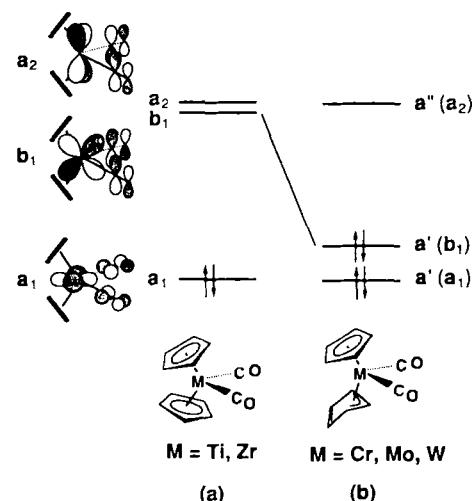


Abb. 3. Energieärme Metallorbitale von $[(C_5H_5)_2M(CO)_2]$ -Komplexen. In (a) sind beide C_5H_5 -Ringe durch eine normale η^3 -Koordination an das Metallatom gebunden; in (b) ist einer der C_5H_5 -Ringe η^3 -koordiniert.

Wechselwirkungen mit den senkrecht zur Ebene der zwei CO-Liganden liegenden CO- π^* -Orbitalen ein. Die Addition von zwei weiteren Elektronen in $[(C_5H_5)_2M(CO)_2]$, M = Cr, Mo, W, führt formal zu einem 20e-Komplex. Die Faltung eines der C_5H_5 -Ringe in $[(\eta^3-C_5H_5)(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_2]$ ist allerdings mit dem Erreichen einer 18e-Konfiguration verbunden. Um die Effekte dieser Faltung besser zu verstehen, wurden Fenske-Hall-MO-Rechnungen^[8] für den Komplex $[(\eta^3-C_5H_5)(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_2]$ durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Faltung des C_5H_5 -Ringes und die daraus resultierende C_5 -Symmetrie zu einem Verlust des überwiegenden Teils des M- C_5H_5 -antibindenden Charakters im b_1 - (nun a')-Orbital führt (Abb. 3b). Daher ist dieses Orbital im W- (und wahrscheinlich auch in den Mo- und Cr-Komplexen) signifikant stabilisiert und wird zum HOMO. Die Besetzung dieser Orbitale in den W-, Mo- und Cr-Komplexen führt zu zunehmender Rückbindung in die CO- π^* -Orbitale, wodurch der Komplex wiederum stabilisiert wird. Beide Sätze von CO- π^* -Orbitalen erhalten nun Ladung vom Metallatom. Die starke Rückbindung ist sowohl mit den CO-Schwingungsfrequenzen von 2 (der Mittelwert der beiden CO-Schwingungsfrequenzen entspricht der CO-Schwingungsfrequenz von 1^[2]) als auch mit den ähnlichen ^{13}C -NMR-Verschiebungen der CO-Liganden in 1 und 2 vereinbar.

Die starke M-CO-Rückbindung im Dicarbonylkomplex 2 erklärt, daß der konzertierte Ringtausch nicht mit einer Eliminierung oder Addition eines CO-Liganden einhergeht. Der Austausch des gefalteten η^3 - und des ebenen η^5 -Rings dürfte durch eine gleichzeitige Konformationsänderung der beiden Ringe erfolgen. Auch die Zwischenstufen werden durch die π -Rückbindung stabilisiert. Selbst wenn das $a'(b_1)$ -Orbital während dieses Prozesses etwas destabilisiert würde, bliebe es besetzt und würde Ladung vom Metallatom abziehen.

Eingegangen am 12. September 1989 [Z 3548]

CAS-Registry-Nummer:
2, 123892-90-0.

- [1] J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* 87 (1987) 307.
[2] E. U. van Raaij, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 236 (1988) 315.
[3] G. Huttner, H. H. Brintzinger, L. G. Bell, P. Friedrich, V. Bejenke, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* 145 (1978) 329.
[4] 1 wurde in einem Hochdruck-Saphir-NMR-Rohr [5] in situ durch Reaktion von 0.1 g Chromocen (Strem) in 3 mL $[D_6]$ Toluol/CD₂Cl₂ (1:1) (oder in 3 mL $[D_6]$ Toluol) mit ^{13}CO (99.9% isotopenrein, Isotech Inc.) bei 1.5 atm hergestellt. Nach Prüfung der Bildung von 1 wurden 130 atm ^{13}CO bei Raumtemperatur aufgepresst. NMR-Spektren bei variabler Temperatur wurden mit einem Bruker-MSL-300 und einem Varian-XL-300-Gerät bei 75 MHz für Kohlenstoff aufgenommen.
[5] D. C. Roe, *J. Magn. Reson.* 63 (1985) 388.
[6] J. W. Lauer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1729.
[7] M. Casarin, E. Ciliberto, A. Gulino, I. Fragalà, *Organometallics* 8 (1989) 900.
[8] M. B. Hall, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 768.

- 2) Beeinflußt wird der LiF-Kontakt durch Basen, die Lithium koordinieren.
3) Die abnehmende Basizität des Stickstoffs in der Reihe der Lithiumderivate mit R = Alkyl, Silyl, Aryl führt schließlich zum Bruch der Li-N-Bindung.

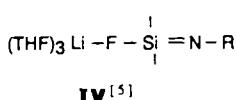
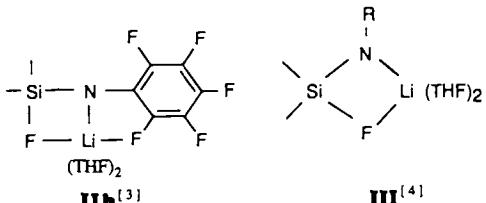
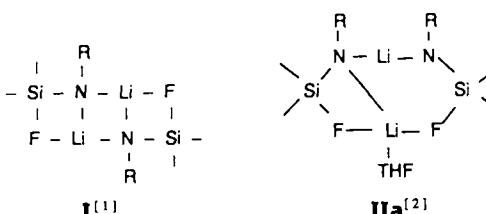
Im vorliegenden Beitrag stellen wir Synthesen und Kristallstrukturen des ersten Lithium-bis(fluorsilyl)amids in Gegenwart mehrerer Donorsolvantien vor.

Ausgehend von $t\text{Bu}_2\text{SiFNH}_2$ und $t\text{Bu}_2\text{SiF}_2$ isolierten wir Bis(di-*tert*-butylfluorsilyl)amin 1^[6] (Tabelle 1). 1 wurde mit BuLi lithiiert, und nach Versetzen mit dem Donoreagens THF, TMEDA oder [12]Krone-4 wurden die Amide 2, 3

Lithium-bis(di-*tert*-butylfluorsilyl)amid als Kontaktionenpaar mit linearer Si-N[⊖]-Si-Einheit und als Ionenpaar ohne Li[⊕]-Anion-Kontakt **

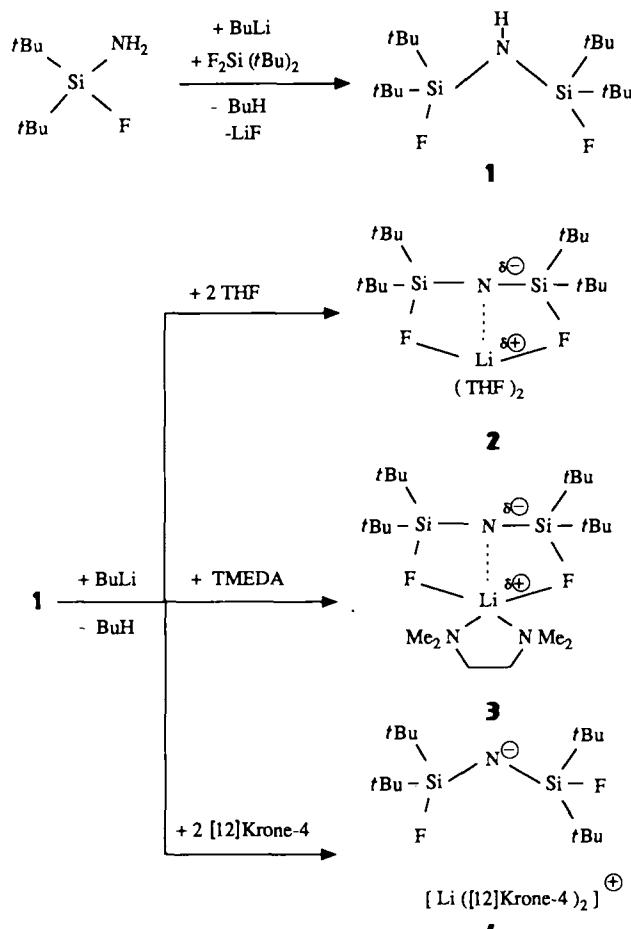
Von Ursula Pieper, Simone Walter, Uwe Klingebiel*
und Dietmar Stalke

Strukturuntersuchungen an Lithium-organo(fluorsilyl)-amiden lieferten immer wieder erstaunliche Ergebnisse: Gefunden wurden bisher tri- I^[1], bi- IIa, IIb^[2, 3] und monocyclische III^[4] Verbindungen mit LiF-Kontakt sowie LiF-Addukte IV von Iminosilanen^[5].



Drei Faktoren bestimmen im wesentlichen den strukturellen Aufbau der Lithiumderivate:

1) Allen Verbindungen gemeinsam ist das Bestreben der Lewis-Säure Lithium, die Lewis-Base Fluor zu binden.



bzw. 4 isoliert und charakterisiert (Tabelle 1). 4 bildete sich auch bei Einsatz nur eines Äquivalents des Kronenethers.

Lithiiertes Bis(di-*tert*-butylfluorsilyl)amin kristallisiert aus THF als monomeres Amid **2** (Abb. 1). Nach Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse^[7, 11] besteht die Koordinationssphäre des Lithiums aus den beiden Fluoratomen, dem Stickstoffatom und zwei THF-Molekülen. Das Lithiumatom verklammert somit das Si_2NF_2 -Gerüst zu einem planaren Sechsring. Durch diese Anordnung wird eine eklipotische Stellung der *tert*-Butylgruppen erzwungen. Trotz dieses sterischen Drucks ist das Stickstoffatom wegen der elektrostatischen Wechselwirkung zum Lithiumatom geneigt. Der sechsgliedrige Ring enthält als erste Si-N-Verbindung eine nahezu lineare Si-N[⊖]-Si-Einheit ($\text{Si}-\text{N}-\text{Si} = 176.7^\circ$). Alkalimetallverbindungen von Bis(trimethylsilyl)amin haben Si-N-Si-Winkel von $125 - 136^\circ$ ^[18]. Das Amid **2** steht somit in struktureller Analogie zum isolektronischen Siloxan ($\text{Ph}_3\text{SiO-SiPh}_3$)^[19]. Die Aufweitung des Si-N-C-Winkels in **IIb** auf

[*] Prof. Dr. U. Klingebiel, U. Pieper, S. Walter, Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. P. von R. Schleyer und Herrn Dr. M. Bremer danken wir für die Unterstützung bei den ab-initio-Berechnungen.