

- [2] a) R. Bonnett, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 19, zit. Lit.; b) B. Franck, A. Nonn, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1795; c) R. K. Pandey, F.-Y. Shiau, T. J. Dougherty, K. M. Smith, *Tetrahedron* **1991**, 47, 9571.
- [3] J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1348, zit. Lit.; E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *ibid.* **1986**, 98, 262 bzw. **1986**, 25, 257; J. L. Sessler, E. A. Brucker, S. J. Weghorn, M. Kisters, M. Schäfer, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* **1994**, 106, 2402 bzw. **1994**, 33, 2308.
- [4] E. Vogel, M. Bröring, J. Fink, D. Rosen, H. Schmickler, J. Lex, K. W. K. Chan, Y.-D. Wu, M. Nendel, D. A. Plattner, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2511.
- [5] a) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grazynski, K. Rachlewicz, T. Glowiaik, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 779; P. J. Chmielewski, L. Latos-Grazynski, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 503; b) H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 767.
- [6] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 143.
- [7] K. Berlin, E. Breitmaier, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 219; b) K. Berlin, E. Breitmaier, *ibid.* **1994**, 106, 1356 bzw. **1994**, 33, 1246.
- [8] K. Berlin, Dissertation, Universität Bonn, **1994**.
- [9] K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss, C. König, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 661, 52.
- [10] K. Hafner, H. E. A. Kramer, H. Musso, G. Ploss, G. Schulz, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 2066.
- [11] J. L. Sessler, M. R. Johnson, V. Lynch, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4394.
- [12] Ich danke M. Gondorf, R. Hartmann, T. Schönemeier und C. Steinbeck für die Durchführung von NMR-Experimenten sowie G. Eckhardt und Mitarbeitern für die Aufnahme der Massenspektren.
- [13] T. D. Lash, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2533.
- [14] K. Berlin, C. Steinbeck, E. Breitmaier, *Synthesis* **1996**, 336.
- [15] J. L. Soret, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1883**, 97, 1207.
- [16] Zu ^{15}N -NMR-Verschiebungen von Porphyrinen: H. J. C. Yeh, M. Sato, I. Morishima, *J. Magn. Res.* **1977**, 26, 365; C. S. Irving, A. Lapidot, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 184.

Ein intramolekular donorstabilisierter Silandiyl(silyl)nickel-Komplex: kombinierte Si-Si-Spaltung und Methyl-Wanderung zwischen Siliciumzentren **

Sylvain Nlate, Eberhardt Herdtweck und Roland A. Fischer*

Professor Hans Georg von Schnerring
zum 65. Geburtstag gewidmet

Cyclopentadienylderivate mit Lewis-Basen in einer Seitengruppe, die sowohl an „harte“ als auch an „weiche“ Zentren hemilabil binden können, lassen eine reiche Koordinationschemie sowie ungewöhnliche Reaktionen am jeweiligen Metallzentrum erwarten. Prominent Liganden sind [2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]cyclopentadien und sein am Ring tetramethylsubstituiertes Derivat (Cp^{N} bzw. $\text{Cp}^{*\text{N}}$), von denen intramolekulare Addukte an mehreren Metallzentren bekannt sind^[11]. Überzeugende Beispiele für Reaktionsverläufe, die entscheidend von den Bindungseigenschaften dieser Liganden bestimmt werden, sind jedoch bisher kaum gefunden worden.

[*] Prof. Dr. R. A. Fischer

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

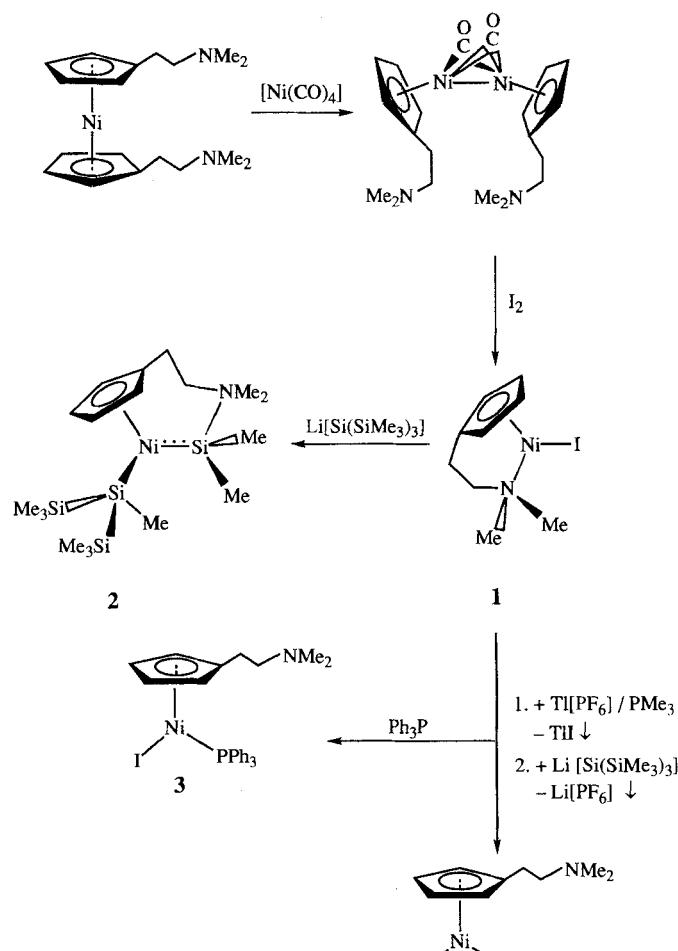
Telefax: Int. +6221/546617

Dr. S. Nlate, Dr. E. Herdtweck

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

[**] Die Autoren danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

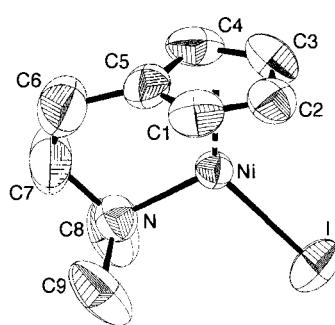
Nach klassischen Verfahren^[2] ist aus $[\text{Cp}_2^{\text{N}}\text{Ni}]$ und Tetracarbonylnickel quantitativ das Nickel-Dimer $[\text{Cp}_2^{\text{N}}(\text{CO})_2\text{Ni}_2]$ zugänglich (auch das Cp^* -Analagon ist bekannt^[1b]), das mit Iod oxidativ gespalten wird und sofort zur Schlüsselverbindung **1** decarbonyliert (Schema 1). Die Qualität der Strukturdaten^[13a]



Schema 1. In dieser Arbeit beschriebene Synthesen.

(Abb. 1) ist durch die dynamische Fehlordnung der Aminoethylgruppe beeinträchtigt (große anisotrope Schwingungsparameter für C6 und C7). Lediglich ein weiterer strukturanalytisch charakterisierter Ni-Komplex mit intramolekularer Koordination durch eine Cp-Seitenkette existiert: $[\eta^5:\eta^2,3,4,5\text{-Tetramethyl-1-(4-pentenyl)cyclopentadienyl}](\text{bromo})\text{nickel(II)}$ ^[14].

Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Ni-I 250.0(1), Ni-N 196.0(5), Ni-C1 212.8(6), Ni-C2 213.0(5), Ni-C3 214.2(7), Ni-C4 211.9(7), Ni-C5 199.7(7), N-C7 152(1), N-C8 146.6(8), N-C9 147.0(8), C5-C6 149(1), C6-C7 138(1); I-Ni-N 103.3(2), C1-C5-C6 125.8(7), C4-C5-C6 125.6(7), C5-C6-C7 112.1(8), N-C7-C6 116.2(8).



Wird **1** mit $[(\text{thf})_3\text{Li}\{\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3\}]$ umgesetzt, erhält man reproduzierbar hellgelbe, lufempfindliche Kristalle von **2** in 80–90% Ausbeute (Abb. 2)^[3b]. Es handelt sich um das erste röntgenographisch gesicherte Beispiel eines Silandiyl(silyl)-metall-Komplexes. Neben einer $\sigma(\text{M}-\text{Si})$ - liegt eine $\pi(\text{M}=\text{Si})$ -Bindung vor, so daß ein direkter Vergleich der beiden M-Si-Bindungsmodi möglich ist. Einige Bissilandiyl-Komplexe, die ebenfalls durch intramolekulare Basenkoordination stabilisiert sind, aber identische Si-Komplexfragmente enthalten, sind mit **1** entfernt verwandt, z.B. $[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)\{\eta^2\text{-}[(\mu\text{-CH}_3\text{O})\text{-}(\text{SiMe}_2)_2]\}]^{[5]}$. Einziges weiteres Beispiel für Silandiylnickel-Komplexe ist die Verbindung [Bis(1,3-di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazasilol-2-yliden)(dicarbonylnickel, das als „donorfreies“ System beschrieben wurde, obwohl die Si-Atome jeweils zwei N-Heteroatome tragen und $\pi(\text{Si-N})$ -Wechselwirkungen nicht zu vernachlässigen sind^[6]. Die Ni-Si-Bindung von **2** (Abb. 2) ist mit 213.7(1) pm auch unter Berücksichtigung der

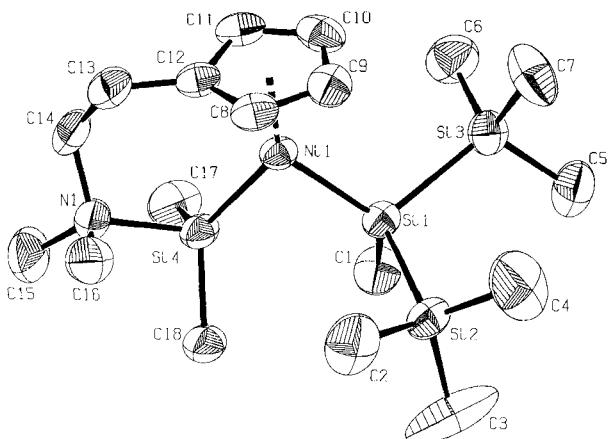
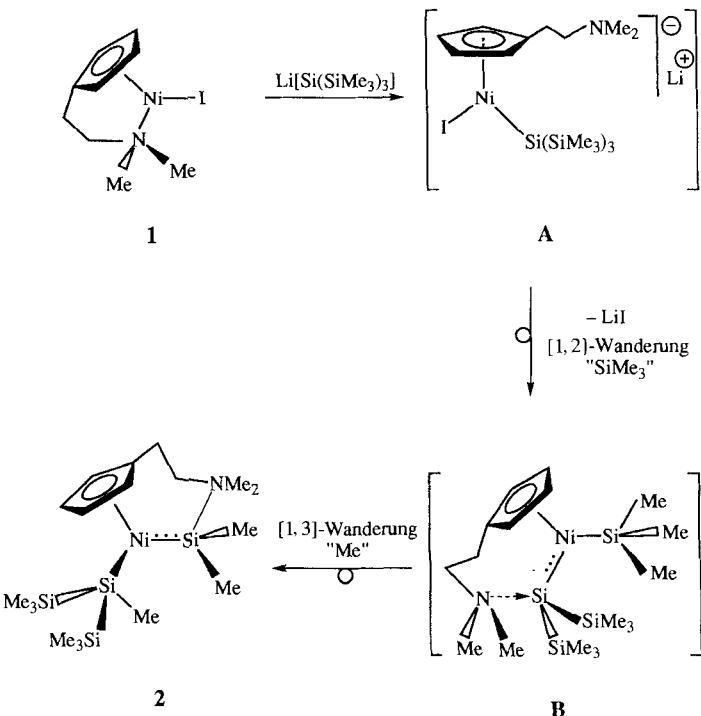


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Ni-Si4 213.7(1), Ni-Si1 220.4(1), Ni-C8 211.8(3), Ni-C9 211.6(3), Ni-C10 214.2(3), Ni-C11 214.9(3), Ni-C12 209.3(3), Si1-C1 192.9(3), Si4-C18 188.7(4), Si4-C17 189.2(4), Si4-N1 200.2(3), Ni-C14 151.2(4), C12-C13 149.6(5), C13-C14 152.1(5); Si4-Ni1-Si1 88.56(3), C18-Si4-C17 96.7(1), C18-Si4-N1 96.8(1), Ni-Si4-Ni1 107.69(8).

auf drei reduzierten Koordinationszahl signifikant kürzer als die zu 220.7(2) und 221.6(2) pm bestimmten entsprechenden Bindungen des zitierten NiSi_2 -Komplexes^[6]. Nach T. D. Tilley et al. führen Donorstabilisierung oder Heteroatomsubstitution zu verlängerten M-Si-Bindungen^[7], entsprechend sollte die Ni-Si-Bindung eines donorfreien Silandiylnickel-Komplexes unter 214 pm liegen. Die um 10 pm längere Bindung Ni-Si1 liegt dagegen eindeutig im Bereich von Ni-Si-Einfachbindungen^[8]. ^{29}Si - ^1H -NMR-spektroskopisch findet man drei Typen von Siliciumatomen. Die entschirmte Lage des Si1-Signals ($\delta = 107.8$) spricht für die diskutierte Bindungsart^[9]. Die Si4-N-Donor-Acceptorbindung der Länge 200.2(3) pm stimmt mit den Si-N-Abständen von $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{Si}(\text{Ph})(\text{Ar}^N)]\text{[Ar}^N_{[96]}=2-(N,N\text{-Dimethylaminomethyl})\text{phenyl}]$ (204.6(2) pm^[9b]) und $[(\eta^5\text{-C}_5)\text{(CO}_2\text{Fe}=\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Ar}^N]^+$ (194.9(3) pm^[10]) überein. Der Cp-Ligand ist in **2** zentral an das Ni-Atom koordiniert (Abb. 2). Bei **1** liegt eine stark dezentrale Bindungssituation vor.

Die Bildung des hellgelben Komplexes **2** läuft offenbar über das nicht isolierbare Intermediat **A** (Schema 2); der Aminoethylrest wird durch das eintretende Nucleophil $\{\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3\}^-$ verdrängt, ein Verlauf analog dem bei der Umsetzung von **1** mit



Schema 2. Hypothetischer Mechanismus der Bildung von **2**.

einem zum Silylrest isolobalen Phosphanliganden (Schema 1, **1** → **3**). Dies zeigt sich am Farbumschlag von grünlich-schwarz (**1**) nach tief rotviolett (**A**). Das Intermediat **A** hat dieselbe charakteristische Farbe wie **3**. Für die Aktivierung von Si-Si-Bindungen an Übergangsmetallzentren, etwa bei Oligosilanlysystmen wie $[\text{L}_n\text{M}-\text{SiR}_2-\text{(SiR}_2)_n-\text{SiR}_3]$, gibt es ebenso Beispiele^[11], wie für die [1,3]-Wanderung einer Methylgruppe zwischen Siliciumzentren in Bissilanyl-Komplexen^[12]. Zu **2** analoge Intermediate wurden dabei postuliert, aber nie in Substanz isoliert. Für die Bildung von **2** ist folgender Weg wahrscheinlich (Schema 2):

Zunächst bildet sich aus **A** durch LiI-Eliminierung und [1,2]-Wanderung einer $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe der Komplex **B**. Dessen elektrophiles, zweifach trimethylsilylsubstituiertes Silandiylzentrum ist wegen sterischer Hinderung nicht optimal durch den Aminoethylrest stabilisiert. Die [1,3]-sigmatrope Verschiebung einer Methylgruppe von der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Einheit zum Si1-Zentrum führt zu einer thermodynamisch günstigeren Situation (**B** → **2**). Die gebildete Dimethylsilandiyl-Einheit, Si4, wird durch intramolekulare Adduktbildung abgefangen. Es ist anzunehmen, daß die Aminogruppe die Reaktion durch schwache hypervalente Wechselwirkungen mit den reaktiven Si-Zentren kinetisch fördert. Pentakoordinierte Zwischenstufen wurden für Si-Si- und Si-C-Spaltungen diskutiert^[13].

Durch die koordinative Flexibilität der Aminoethylfunktion wird also eine spezielle Reaktivität des Komplexes **1** erzielt. Diese lässt sich aber empfindlich stören: Wird **1** in Gegenwart von PMe_3 mit $[(\text{thf})_3\text{Li}\{\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3\}]$ umgesetzt (siehe Schema 1), erhält man nur das stabile, „triviale“ Substitutionsprodukt **4**. Die koordinationschemischen Möglichkeiten aminoalkylfunktionalisierter Cp-Liganden an elektronenreichen Übergangsmetallzentren kommen also besonders dann zum Zuge, wenn starke π -Acceptoren (CO) und/oder weiche Lewis-Basen (PR_3) als konkurrierende Liganden nicht zugegen sind. Die Stabilisierung des ungewöhnlichen Silandiyl(Silyl)-Komplexes **2** zeigt dies bei spielsweise.

Experimentelles

1: 1.02 g (4 mmol) I₂ (in 20 mL THF) werden bei -78 °C innerhalb von 30 min unter Rühren zu einer Lösung von [Cp₂^N(CO)₂Ni]₃ (1.8 g, 4 mmol, in 20 mL THF) gegeben. Nach Erwärmen auf 25 °C und 2 h Röhren wird das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 15 mL n-Pentan gewaschen und das Produkt mit Toluol extrahiert. Kristallisation aus Toluol bei -30 °C liefert 2.2 g 1 (85% bezogen auf Ni). Korrekte vollständige Elementaranalyse.

2: Eine Lösung von 0.47 g (1 mmol) [(thf)₃Li{Si[Si(CH₃)₃]₃}] in THF (20 mL) wird bei -78 °C mit 0.32 g (1 mmol) festem 1 versetzt. Nach Erwärmen auf 25 °C und 12 h Röhren wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 mL n-Pentan extrahiert. Kristallisation aus n-Pentan bei -30 °C ergibt 0.38 g 2 (85%). Korrekte vollständige Elementaranalyse.

Eingegangen am 14. März 1996 [Z 8926]

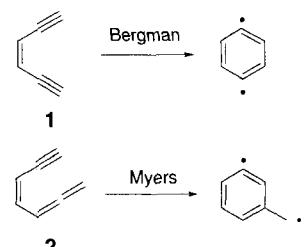
Stichworte: (2-N,N-Dimethylaminoethyl)cyclopentadien · Koordination · Nickelverbindungen · Silandylkomplexe

- [1] a) P. Jutzi, U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 175–185, zit. Lit.; b) P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, H.-G. Sammler, *ibid.* **1995**, *498*, 127–134.
- [2] E. O. Fischer, C. Palm, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1725–1731.
- [3] Röntgenstrukturanalysen a) 1: C₉H₁₄NNi, *M* = 321.82; schwarze Kristalle (0.23 × 0.15 × 0.15 mm³): orthorhombisch, *Pbca* (Nr. 61), *a* = 900.0(1), *b* = 1320.6(1), *c* = 1891.3(1) pm, *V* = 2247.9(3) × 10⁶ pm³, *Z* = 8, $\rho_{\text{ber}} = 1.902 \text{ g cm}^{-3}$; *F*₀₀₀ = 1248, $\mu = 44.2 \text{ cm}^{-1}$; IPDS (STOE), Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$; Oszillation: 2 min pro Bild [14]. Die Rechnungen [15] konvergierten bei *R*/*I* = 0.057, *wR*/*2* = 0.112 und *GOF* = 0.953 für alle 1864 Reflexe (*I* > 0.0 $\sigma(I)$) und 109 Variablen. b) 2: C₁₈H₄₁NNiSi₄, *M* = 442.57; hellgelbe Prismen (0.51 × 0.25 × 0.15 mm³): triklin, *P*1 (Nr. 2), *a* = 888.0(1), *b* = 1717.1(2), *c* = 1763.8(2) pm, $\alpha = 76.46(1)$, $\beta = 83.09(1)$, $\gamma = 76.83(1)$, *V* = 2539.5(5) × 10⁶ pm³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber}} = 1.158 \text{ g cm}^{-3}$; *F*₀₀₀ = 960, $\mu = 9.5 \text{ cm}^{-1}$; IPDS (STOE), Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$; Rotation: 6 min pro Bild [14]. Die Rechnungen [15] konvergierten bei *R*/*I* = 0.037, *wR*/*2* = 0.093 und *GOF* = 1.041 für alle 7461 Reflexe (*I* > 0.0 $\sigma(I)$) und 452 Variablen. Im Kristallgitter finden sich zwei unabhängige Moleküle 2a und 2b, die sich in ihrer Geometrie nur unwesentlich unterscheiden. Lediglich im Molekül 2b ist die Dimethylamino-Gruppe leicht fehlgeordnet. Die Angaben im Text beziehen sich auf Molekül 2a. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405435 für 1 und CSD-405436 für 2 werden.
- [4] H. Lehmkuhl, J. J. Naser, G. G. Mehler, T. T. Keil, F. Danowski, R. Benn, R. Mynot, G. Schrotte, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 441–452.
- [5] H. Tobita, H. Wada, K. Ueno, O. Ogino, *Organometallics* **1994**, *13*, 2545–2547.
- [6] M. Denk, R. K. Hayashi, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 33–34.
- [7] S. K. Grumbine, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5495–5496.
- [8] T. R. Bierschenk, M. A. Guerra, T. J. Juhlik, S. B. Larson, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4855–4860.
- [9] a) C. Leis, D. L. Wilkinson, H. Handwerker, C. Zybill, *Organometallics* **1992**, *11*, 514–529; b) R. Probst, C. Leis, S. Gamper, E. Herdtweck, C. Zybill, N. Auner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1155–1157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1132–1134.
- [10] H. Kobayashi, K. Ueno, H. Ogino, *Organometallics* **1995**, *14*, 5490–5492.
- [11] H. K. Sharma, K. H. Pannell, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1351–1374.
- [12] D. C. Pestana, T. S. Koloski, D. H. Berry, *Organometallics* **1994**, *13*, 4173–4175.
- [13] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371–1448.
- [14] a) W. Schütt, E. Herdtweck, F. Hahn, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, C33–C36, zit. Lit.; b) G. Artus, W. Scherer, E. Herdtweck, STRUX-V, Technische Universität München, **1994**.
- [15] a) A. Altomare, G. Casciaro, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, SIR-92, Universität Bari, Italien, **1992**; b) G. M. Sheldrick, SHEXL-93, Universität Göttingen, **1993**.

Rh^I-katalysierte Cycloaromatisierung acyclischer 3-En-1,5-diine **

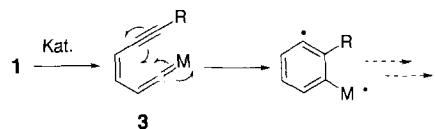
Kouichi Ohe*, Masa-aki Kojima, Koji Yonehara und Sakae Uemura*

Calicheamicine, Esperamicin, Dynemicin A und der Neocarzinostatin-Chromophor gehören zu einer sich rasch vergrößern Gruppe von Verbindungen bakteriellen Ursprungs, die als Antitumor-Antibiotika Bedeutung gewonnen haben. Gemeinsam ist ihnen eine Endiin-Einheit, die DNA-schädigend sein kann, was zu der beachtlichen Antitumor-Aktivität beiträgt^[11]. Der faszinierende Wirkmechanismus kann in zwei Klassen von Cycloaromatisierungen unterteilt werden, die beide zu diradikalischen Zwischenstufen führen (Schema 1). Während 1,4-Di-



Schema 1. Cycloaromatisierungen nach Bergman und Myers.

dehydrobenzol durch die Bergman-Reaktion aus (Z)-Hex-3-en-1,5-diin **1** erhalten wird^[22], führt die Cycloaromatisierung von (Z)-1,2,4-Heptatrien-6-in **2** zu $\alpha,3$ -Didehydrotoluol (Myers-Reaktion)^[33]. Acyclische Endiine wie **1** sind normalerweise recht stabil und cyclisieren erst bei höheren Temperaturen (≥ 200 °C). Dagegen gehen acyclische Allen-Enine wie **2** bereits bei ca. 40 °C Cycloaromatisierungen^[3a, c] ein. Über ähnliche Umlagerungen des zu **2** isostrukturellen (Z)-1-Oxa-2,4-heptatrien-6-ins wurde von Moore et al.^[44] und Saito et al.^[15] berichtet. Wir zielten dagegen auf eine katalytische Cycloaromatisierung acyclischer Endiine über den intermediär entstehenden Vinyliden-Metallkomplex **3** (Schema 2)^[6]. Im Verlauf unse-



Schema 2. Katalytische Cycloaromatisierung von **1**. Kat. = Übergangsmetallkomplexfragment.

rer Arbeiten beschrieben Finn et al. die Cycloaromatisierung eines isolierten Vinyliden-Rutheniumkomplexes auf Basis desselben Konzepts^[7]. Wir berichten hier über die erste Rhodium-komplex-katalysierte Cycloaromatisierung eines acyclischen Endiins.

Wir untersuchten die Umsetzung von (Z)-Dodec-3-en-1,5-dien **1a** mit einer koordinativ ungesättigten und zur Bildung eines Vinyliden-Komplexes geeigneten, Rhodium(I)-Verbin-

[*] Dr. K. Ohe, Prof. Dr. S. Uemura, M. Kojima, K. Yonehara
Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry
Graduate School of Engineering
Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto 606-01 (Japan)
Telefax: Int. +75/753-5697

[**] Diese Arbeit wurde durch das japanische Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research) unterstützt.