

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]

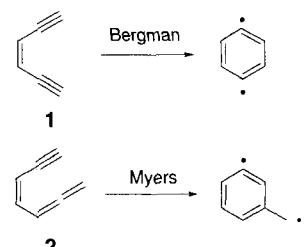
Stichworte: (2-N,N-Dimethylaminoethyl)cyclopentadien · Koordination · Nickelverbindungen · Silandylkomplexe

- [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 **

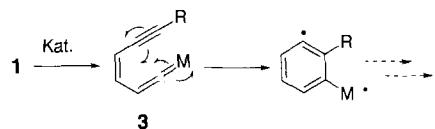
Kouichi Ohe*, Masa-aki Kojima, Koji Yonehara und Sakae Uemura*

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 α ,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.

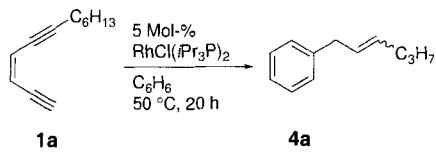
rer Arbeiten beschrieben Finn et al. die Cycloaromatisierung eines isolierten Vinyliden-Rutheniumkomplexes auf Basis desselben Konzepts^[7]. Wir berichten hier über die erste Rhodium-komplex-katalysierte Cycloaromatisierung eines acyclischen Endiins.

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.

dung^[8]. Das Behandeln von **1a** mit 10 Mol-% [RhCl(*i*Pr₃P)₂]^[9] in Gegenwart von 10 Äquivalenten 1,4-Cyclohexadien als Wasserstoffdonor in Cyclohexan bei 80 °C lieferte überraschend 1-Phenylhex-2-en **4a** (*E/Z* = 80/20) in 20% Ausbeute (Schema 3). Setzte man anstelle des Rhodium-Katalysators 5 Mol-%



Schema 3. Synthese von **4a**. In Gegenwart von Et₃N wird **4a** in 58% Ausbeute erhalten (*E/Z* = 86/14).

[CpRuCl(PPh₃)₂]/NH₄PF₆^[10] ein, fand keine Reaktion statt, und es wurde unumgesetztes **1a** isoliert. Selbst in Abwesenheit von 1,4-Cyclohexadien katalysierte der Rhodium(I)-Komplex die Umsetzung von **1a** zu **4a** mit einer Ausbeute von 22% und demselben Isomerenverhältnis. Offensichtlich wandern in **1a** zwei Wasserstoffatome der Alkylkette zum Phenylring. Trotz vollständigen Umsatzes von **1a** konnte wegen unerwünschter Polymerisation **4a** nur in geringer Ausbeute isoliert werden. Daher wurden etliche Bemühungen zur Verbesserung der Ausbeute unternommen, wobei sich Triethylamin als wirksam erwies. Die Umsetzung von **1a** mit 5 Mol-% [RhCl(*i*Pr₃P)₂]/Et₃N war bei 50 °C in Benzol nach 20 Stunden vollständig und lieferte **4a** (*E/Z* = 86/14) in 58% Ausbeute (siehe Schema 3 und *Experimentelles*).

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Cycloaromatisierung weiterer Endiine unter optimierten Bedingungen zusammengefaßt. In allen Fällen wiesen die Produkte eine Doppelbindung in β,γ-Position zum Phenylring auf. **1b** und **1c** führten zu (*E*)-1,3-Diphenylpropen **4b** bzw. zu **4c** (Ausbeute 68 bzw. 64%). Das Endiin **1d**, das eine isolierte Doppelbindung trägt, ergab bei vollständigem Umsatz das gewünschte Dien **4d** nur in 10% Ausbeute. Die Bildung des 2-Alkyliden-1,3-dioxolans **4e** aus **1e** zeigt, daß sauerstoffhaltige Gruppen nicht stören. Dagegen ließ sich cyansubstituiertes **1f** nicht cycloaromatisieren. Dies liegt vermutlich an einer starken Koordination der Cyangruppe an das Rhodiumzentrum. Erwartungsgemäß konnte aber 1-(1-Octinyl)-2-ethinylbenzol **1g** zu 2-(2-Hexenyl)naphthalin **4g** (*E/Z* = 86/14) in 46% Ausbeute cyclisiert werden.

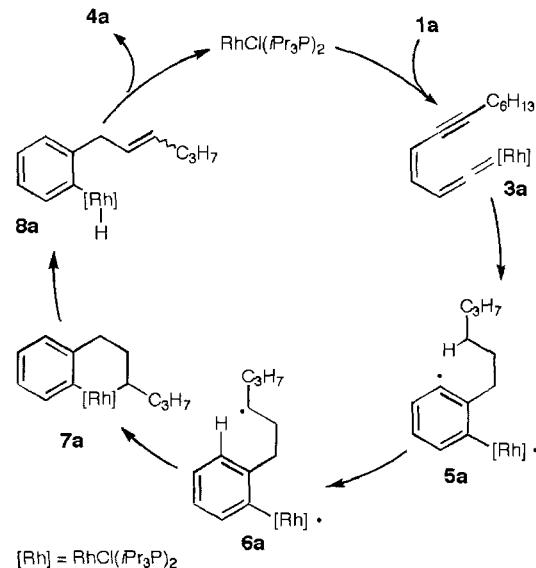
Ein denkbarer Katalysezyklus für diese Reaktion ist in Schema 4 vorgeschlagen. Da Triethylamin die rasche Bildung eines Vinyliden-Rhodiumkomplexes [RCH=C=Rh] aus dem Alkinyl-Hydridkomplex [RC≡CRhH] begünstigt^[11], dürfte die Reaktion über die Vinyliden-Rhodiumverbindung **3a** verlaufen. Nachfolgende Cyclisierung, ähnlich der Myers-Reaktion, liefert dann das 1,4-Diradikal **5a**. Durch intramolekulare 1,5-Wasserstoffverschiebung von der Hexylkette zum benzoiden Radikal entsteht die Zwischenstufe **6a**^[12]. Zur Bildung von **8a** sind nun zwei unterschiedliche Reaktionspfade denkbar: a) Kupplung der beiden Radikalzentren in **6a** unter Bildung von **7a** mit anschließender syn-Eliminierung des β-Hydrids zu **8a** sowie dessen reduktiver Eliminierung unter Freisetzung von **4a**, oder b) erneute 1,5-Wasserstoffverschiebung in **6a** von der Alkylgruppe zum Rhodiumradikal unter direkter Bildung von **8a**, das dann in **4a** übergeht.

Derzeit ist noch nicht klar, nach welchem Mechanismus die Reaktion bevorzugt abläuft. Die Bildung von **3a** wird dadurch untermauert, daß bei der Umsetzung von 1-Deuterio-3-dodec-

Tabelle 1. Rh^I-katalysierte Cycloaromatisierung von Endiinen [a].

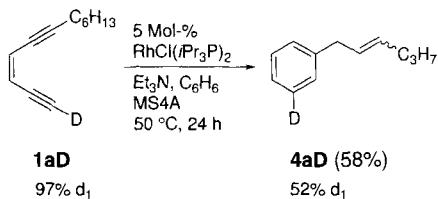
Endiin	Produkt	Ausbeute [%] (<i>E/Z</i>)
1b	4b	68 (100/0)
1c	4c	64
1d	4d	10 (88/12)
1e	4e	52 [b]
1g	4g	46 (86/14)

[a] Alle Umsetzungen wurden mit 5 Mol-% [RhCl(*i*Pr₃P)₂] und Et₃N (70 µL) in C₆H₆ (4 mL) bei 50 °C innerhalb von 20 h durchgeführt. [b] Isolierte Ausbeute des hydrolysierten Produkts PhCH₂CH₂CO₂CH₂CH₂OH nach Reinigung von **4e** durch Säulenchromatographie an Kieselgel.

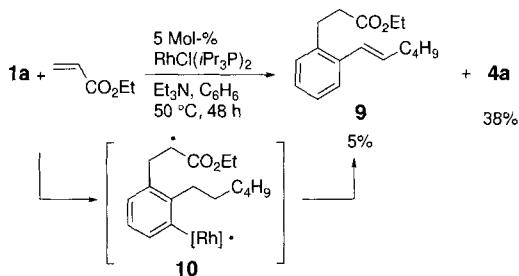


Schema 4. Postulierter Reaktionsmechanismus der Synthese von **4a** aus **1a**.

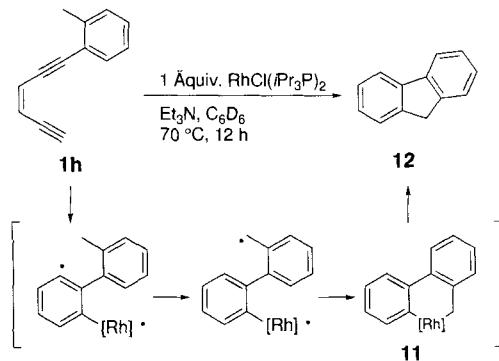
en-1,5-dien **1aD** (Deuterierungsgrad 97%) 1-(3-Deuteriophenyl)-2-hexen **4aD**^[13] in 58% Ausbeute (Deuterierungsgrad 52%) erhalten wurde (Schema 5)^[14]. Das Diradikal **5a** wurde intermolekular durch Wasserstoffatome von 1,4-Cyclohexadien abgefangen. In Gegenwart von 25 Äquivalenten 1,4-Cyclohexa-

Schema 5. Synthese von **4aD**. MS4A = Molekularsieb 4 Å.

dien lieferte **1a** neben unumgesetztem Reaktant (23% Ausbeute) *n*-Hexylbenzol (6%) und **4a** (5%) als Hauptkomponenten^[17]. Es ist interessant, daß **1a** mit 2 Äquivalenten Ethylacrylat stereospezifisch zum (*E*)-Olefin **9** in 5% Ausbeute reagierte, wobei noch 38% **4a** isoliert wurden. Der Bildung von **9** liegt eine Addition des benzoïden Radikals **5a** an Ethylacrylat zum 1,6-Diradikal **10** zugrunde, der eine Abstraktion zweier vicinaler Wasserstoff-Atome der Hexylkette folgt (Schema 6). Die

Schema 6. Bei der Synthese von **9** wurde nur das (*E*)-Isomer erhalten.

Beteiligung des Metallacyclus **7a** wird durch die Beobachtung gestützt, daß die Umsetzung von **1h** in Gegenwart stöchiometrischer Mengen $[\text{RhCl}(\text{iPr}_3\text{P})_2]$ zu Fluoren **12** führt, dem Produkt einer reduktiven Eliminierung des zu **7a** analogen Metallacyclus **11** (Schema 7).

Schema 7. Synthese von Fluoren **12**, das quantitativ erhalten wurde.

Wir haben hier die erste katalytische Cycloaromatisierung eines Endiins über ein Vinyliden-Rhodium-Intermediat beschrieben. Demnächst werden wir über einige Anwendungen berichten, bei denen das Übergangsmetallzentrum zur Aktivierung der Cycloaromatisierung von acyclischen Endiinen genutzt wird.

Experimentelles

Zu einer Lösung von $[\text{RhCl}(\text{iPr}_3\text{P})_2]$ in Benzol (1 mL), die *in situ* aus $\{\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\}_2$ (0.007 g, 0.01 mmol) und iPr_3P (10 μL , 0.05 mmol) hergestellt wurde, wurde Et_3N (70 μL , 0.5 mmol) und eine Lösung von (*Z*)-3-Dodecen-1,5-dien **1a** (0.064 g, 0.4 mmol) in Benzol (3 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 20 h bei 50°C in einer Argonatmosphäre gerührt. Filtration durch Florisil und weitere Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan als Eluens lieferte 1-Phenylhex-2-en **4a** (*E/Z* = 86/14) als farblose Flüssigkeit (0.037 g, 0.23 mmol, 58% Ausbeute). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): *E*-Isomer; δ = 0.90 (t, J = 7.3 Hz, 3 H), 1.38 (tq, J = 7.3, 7.3 Hz, 2 H), 1.97–2.04 (m, 2 H), 3.33 (d, J = 5.1 Hz, 2 H), 5.50 (dt, J = 15.1, 5.1 Hz, 1 H), 5.58 (dt, J = 15.1, 6.2 Hz, 1 H), 7.17–7.20 (m, 3 H, *ortho* und *para*), 7.25–7.31 (m, 2 H, *meta*); *Z*-Isomer; δ = 0.96 (t, J = 7.3 Hz, 3 H), 1.3–1.5 (m, 2 H), 2.1–2.2 (m, 2 H), 3.40 (d, J = 5.9 Hz, 2 H), 5.5–5.6 (m, 2 H), 7.1–7.25 (m, 3 H), 7.25–7.30 (m, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (67.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): *E*-Isomer; δ = 14.1, 22.9, 35.0, 39.4, 126.1, 128.6, 128.8, 129.2, 132.2, 141.6; *Z*-Isomer; δ = 14.2, 23.2, 33.8, 36.5, 126.0, 128.5, 128.7, 131.4, 133.0, 142.6. C,H-Analyse ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$: C 89.94, H 10.06; gef.: C 89.65, H 10.26.

Eingegangen am 28. Dezember 1995,
veränderte Fassung am 23. Februar 1996 [Z 8688]

Stichworte: Cycloaromatisierungen · Endiine · Katalyse · Rhodiumverbindungen

- [1] Übersicht: a) K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387; b) K. C. Nicolaou, A. L. Smith, E. W. Yue, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5881; c) R. Gleiter, D. Kratz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 842; d) M. E. Maier, *Synlett* **1995**, *1*; e) J. W. Grissom, G. U. Gunawardena, D. Klingberg, D. Huang, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 6453.
- [2] a) R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660; b) R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 5; c) T. P. Lockhart, P. B. Comita, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4082; d) T. P. Lockhart, R. G. Bergman, *ibid.* **1981**, *103*, 4091.
- [3] a) A. G. Myers, E. Y. Kuo, N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8057; b) R. Nagata, H. Yamana, E. Okazaki, I. Saito, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4995; c) A. G. Myers, P. S. Dragovich, E. Y. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9369; d) J. W. Grissom, D. Huang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2037, zit. Lit.
- [4] a) L. D. Foland, J. O. Karlsson, S. T. Perri, R. Schwabe, S. L. Xu, S. Patil, H. W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 975; b) R. W. Sullivan, V. M. Coghlan, S. A. Munk, M. W. Reed, H. W. Moore, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2276.
- [5] a) K. Nakatani, S. Isoe, S. Maekawa, I. Saito, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 605; b) K. Nakatani, S. Maekawa, K. Tanabe, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10635.
- [6] Teile dieser Arbeit wurden am 27. März 1995 auf der 69. Jahrestagung der Chemical Society of Japan in Kyoto (Japan) vorgestellt; Abstract-Bd. 2, S. 1131.
- [7] Y. Wang, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8045.
- [8] a) F. J. G. Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 406; b) R. Wiedemann, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1244.
- [9] Dieser Rhodiumkomplex ist dimer. Siehe beispielsweise: a) H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 395; b) P. Binger, J. Haas, G. Glaser, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1927.
- [10] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197.
- [11] Es war bekannt, daß durch Zugabe von Pyridin das Gleichgewicht zwischen einem Alkinkomplex $[(\text{RC}\equiv\text{CH})\text{Rh}]$ und einem Alkinyl-Hydridkomplex $[\text{RC}\equiv\text{CRhH}]$, der sich in einen Vinylidenkomplex umlagert, verschoben wird: J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 414. Bei der vorliegenden Reaktion versagte allerdings Pyridin, *N,N*-Diisopropylethylamin und Tetramethylendiamin waren mäßig wirksam und lieferten **4a** nach 2 d in 42% bzw. 23% Ausbeute.
- [12] Die Bildungswärme des Diradikals **6a** wird um etwa 16 kcal mol⁻¹ geringer geschätzt als die von **5a**, siehe Lit. [13]. Dieser Wert entspricht dem Unterschied in den Bindungsstärken von $C_{\text{sek},\text{Alkyl}}=\text{C}_{\text{Aryl}}$ -H-Bindungen (95 bzw. 110 kcal mol⁻¹). Da die Dissoziationsenergie einer $C_{\text{sek},\text{Alkyl}}=\text{H}$ -Bindung größer ist als die einer Rh-H-Bindung (54–64 kcal mol⁻¹) (s. Lit. [14]), ist es wenig wahrscheinlich, daß anstelle des benzoïden Radikals das Rhodiumradikal ein Wasserstoffatom abstrahiert.
- [13] N. S. Isaacs, *Physical Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1987**, S. 24.
- [14] S. J. A. Martinho, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629.
- [15] Der Einbau von Deuterium in die *meta*-Position wurde durch Vergleich der Intensitäten der *meta*-Protonen (δ = 7.23–7.32) mit denen in *ortho*- und *para*-Stellung (δ = 7.12–7.22) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2) bestimmt. Da für diese beiden Bereiche ein Intensitätsverhältnis von 1.48:3.0 ermittelt wurde,

muß eine der beiden *meta*-Positionen zu insgesamt 52 % deuteriert vorliegen. Ein Einbau von Deuterium in die Seitenkette wurde nicht beobachtet. Darüber hinaus wird diese Zuordnung durch die Beobachtung eines Isotopenmusters des Molekülpeaks von deuteriertem **4a** bei $m/z = 160$ (22.8 %) und 161 (24.0 %) im EI-Massenspektrum (70 eV) bestätigt (Deuterierungsgrad 51.3 %).

- [16] In Abwesenheit von Molekularsieb (4 Å) wurde kein Deuteriumeinbau in **4a** beobachtet und zurückgewonnenes deuteriertem **1a** wies einen verminderten Deuterierungsgrad auf. Diese Beobachtungen legen einen raschen D/H-Austausch im Verlauf der Isomerierung des Alkinyl-Hydridkomplexes zum Vinyliden-Komplex aufgrund von Feuchtigkeitsspuren nahe.
- [17] Die Umsetzung von **1a** (0.4 mmol) wurde mit 1,4-Cyclohexadien (10 mmol) in Benzol (3 mL) und in Gegenwart von Rh-Katalysator (5 Mol-%) sowie Et₃N (0.5 mmol) bei 50 °C innerhalb von 30 h durchgeführt. Größere Überschüsse von 1,4-Cyclohexadien störten die Cyclisierung.

Bis(bipyridin)-Liganden bei Carboxylatomangan-Clustern: Selbstorganisation eines Clusterkomplexes mit zwei schmetterlingsförmigen $[\text{Mn}_4(\mu_3-\text{O})_2]^{8+}$ -Einheiten**

Vincent A. Grillo, Michael J. Knapp,
John C. Bollinger, David N. Hendrickson* und
George Christou*

Polypyridyl-, Oligo-2,2'-bipyridin- und damit verwandten Liganden L wurde in den letzten Jahren beträchtliche Aufmerksamkeit geschenkt^[1–11]. Die Verwendung solcher Liganden als „programmierte“ Komponenten in Selbstorganisationsreaktionen mit Metall-Ionen – ein zentrales Thema der supramolekularen Chemie – hat zur Bildung unterschiedlicher supramolekularer Metall/Ligand-Ensembles geführt. Letztere haben faszinierende Molekülarchitekturen wie Doppel- oder Tripelhelices und „überdachte“, „zylinder-“ oder „kreisförmige“ Strukturen. Auch die Redox- und photophysikalischen Eigenschaften dieser Ensembles waren von Interesse. In allen Arbeiten waren die Liganden L an einkernige Koordinationsstellen gebunden und bildeten gleichzeitig die einzigen (oder – in einigen Fällen – die Mehrzahl der) Liganden am Metall.

Auch bei Metallclustern kann die Selbstorganisation von mehreren verschiedenen Komponenten zu „Übermolekülen“ führen. Wir beschäftigen uns mit Carboxylato-Mn-Clustern aus einer Reihe von Gründen, unter anderem deshalb, weil diese ungewöhnliche magnetische Eigenschaften haben und einige davon molekulare Magnete sind^[12, 13].

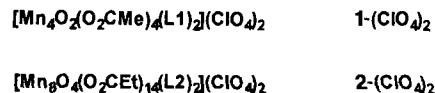
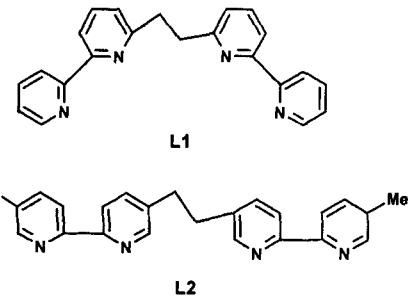
Wir beschreiben hier ein Beispiel für die Verschmelzung der beiden genannten Gebiete: Bei der Bildung von Carboxylato-Mn-Clustern wurden Bis(2,2'-bipyridin)-Liganden L eingesetzt, um den Einfluß der Ligandenprogrammierung sowohl auf den gebildeten Cluster als auch auf die Natur der Selbstorganisation zu untersuchen; das übergeordnete Ziel ist die Entwicklung einer supramolekularen Chemie, die Metallcluster als Bestandteile des supramolekularen Ensembles einschließt.

[*] Prof. Dr. D. N. Hendrickson, M. J. Knapp
Department of Chemistry, University of California, San Diego
La Jolla, CA 92093-0358 (USA)
Telefax: Int. + 619/534-5383
E-mail: dhendrickson@ucsd.edu

Prof. Dr. G. Christou, Dr. V. A. Grillo, Dr. J. C. Bollinger
Department of Chemistry and the Molecular Structure Center
Indiana University, Bloomington, IN 47405-4001 (USA)
Telefax: Int. + 812/855-2399
E-mail: christou@indiana.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation (Grants CHE 9115286 und CHE 9311904) und den National Institutes of Health (Grant GM 39083) gefördert.

Als Liganden wurden L1^[14] und L2^[15] eingesetzt. Die Umsetzung von $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)_2$ (py = Pyridin)^[16] mit L1 im Molverhältnis 1:1.5 in MeCN ergab eine dunkelbraune Lösung, aus der der vierkernige Komplex **1** als Perchloratsalz



isoliert wurde. Ähnlich führte die Umsetzung von $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CET})_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$ ^[17] mit L2 im Molverhältnis 1:1.5 in CH₂Cl₂ zur Isolierung des achtkernigen Komplexes **2** als Perchloratsalz. Das Kation **1** (Abb. 1)^[18] besteht aus zwei $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{L}1)]^+$ -Fragmenten, die durch Interfragment-Brücken Mn1-O3' und Mn1'-O3 zusammengehalten werden. Das Kation ist zentrosymmetrisch und gemischtvalent (zwei Mn^{II}, zwei Mn^{III}); die Mn^{II}- und Mn^{III}-Zentren sind den Strukturparametern zufolge fünffach (Mn2) bzw. sechsfach koordiniert (Mn1). Jedes so gebildete Mn^{II}Mn^{III}-Paar ist über O3, zwei syn,syn-MeCO₂⁻-Gruppen und den Liganden L1, der an beide Metallatome gebunden ist, vierfach verbrückt. Es gibt drei Ty-

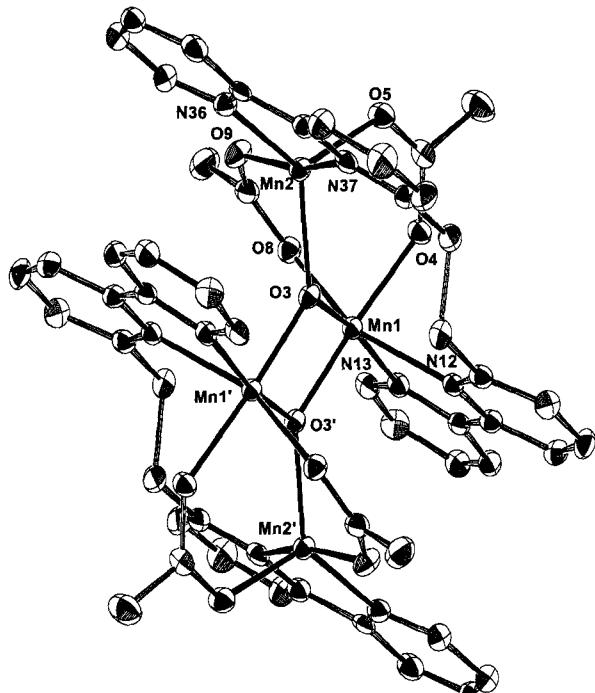


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [°]: Mn1...Mn1' 2.784(4), Mn1...Mn2 3.208(4), Mn1...Mn2' 3.632(4), Mn1-O3 1.839(1), Mn1-O3' 1.879(1), Mn2-O3 2.030(1); O3-Mn1-O3' 83.01(3), Mn1-O3-Mn1' 96.99(3), Mn1-O3'-Mn2' 136.60(3), Mn1-O3-Mn2 111.93(3).