

## Experimentelles

**1:** 1.02 g (4 mmol)  $I_2$  (in 20 mL THF) werden bei  $-78^\circ\text{C}$  innerhalb von 30 min unter Rühren zu einer Lösung von  $[\text{Cp}^*_2\text{Ni}(\text{CO})_2\text{Ni}_2]$  (1.8 g, 4 mmol, in 20 mL THF) gegeben. Nach Erwärmen auf  $25^\circ\text{C}$  und 2 h Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 15 mL *n*-Pentan gewaschen und das Produkt mit Toluol extrahiert. Kristallisation aus Toluol bei  $-30^\circ\text{C}$  liefert 2.2 g **1** (85% bezogen auf Ni). Korrekte vollständige Elementaranalyse.

**2:** Eine Lösung von 0.47 g (1 mmol)  $[(\text{thf})_3\text{Li}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}]$  in THF (20 mL) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 0.32 g (1 mmol) festem **1** versetzt. Nach Erwärmen auf  $25^\circ\text{C}$  und 12 h Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 mL *n*-Pentan extrahiert. Kristallisation aus *n*-Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  ergibt 0.38 g **2** (85%). Korrekte vollständige Elementaranalyse.

Eingegangen am 14. März 1996 [Z 8926]

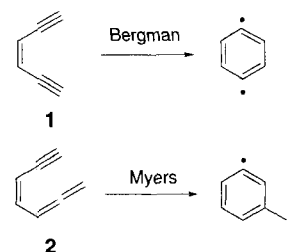
**Stichworte:** (2-*N,N*-Dimethylaminoethyl)cyclopentadien • Koordination • Nickelverbindungen • Silandiylkomplexe

- [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**:  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NNi}$ ,  $M = 321.82$ ; schwarze Kristalle ( $0.23 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$ ); orthorhombisch,  $Pbca$  (Nr. 61),  $a = 900.0(1)$ ,  $b = 1320.6(1)$ ,  $c = 1891.3(1) \text{ pm}$ ,  $V = 2247.9(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.902 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $F_{000} = 1248$ ,  $\mu = 44.2 \text{ cm}^{-1}$ ; IPDS (STOE),  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ; Oszillation; 2 min pro Bild [14]. Die Rechnungen [15] konvergierten bei  $RI = 0.057$ ,  $wR2 = 0.112$  und  $GOF = 0.953$  für alle 1864 Reflexe ( $I > 0.0 \sigma(I)$ ) und 109 Variablen. b) **2**:  $\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{NNiSi}_4$ ,  $M = 442.57$ ; hellgelbe Prismen ( $0.51 \times 0.25 \times 0.15 \text{ mm}^3$ ); triklin,  $P1$  (Nr. 2),  $a = 888.0(1)$ ,  $b = 1717.1(2)$ ,  $c = 1763.8(2) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 76.46(1)$ ,  $\beta = 83.09(1)$ ,  $\gamma = 76.83(1)^\circ$ ,  $V = 2539.5(5) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.158 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $F_{000} = 960$ ;  $\mu = 9.5 \text{ cm}^{-1}$ ; IPDS (STOE),  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ; Rotation; 6 min pro Bild [14]. Die Rechnungen [15] konvergierten bei  $RI = 0.037$ ,  $wR2 = 0.093$  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. Schroth, 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. Bierschen, M. A. Guerra, T. J. Juhlke, 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. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, SIR-92, Universität Bari, Italien, **1992**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**.

## Rh<sup>I</sup>-katalysierte Cycloaromatisierung acyclischer 3-En-1,5-diine\*\*

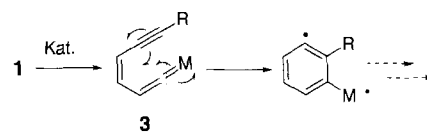
Kouichi Ohe\*, Masa-aki Kojima, Koji Yonehara und Sakae Uemura\*

Calicheamicine, Esperamicin, Dynemicin A und der Neocarzinostatin-Chromophor gehören zu einer sich rasch vergrößernden 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<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup>, führt die Cycloaromatisierung von (Z)-1,2,4-Heptatrien-6-in **2** zu  $\alpha,3$ -Didehydrotoluol (Myers-Reaktion)<sup>[3]</sup>. Acyclische Endiine wie **1** sind normalerweise recht stabil und cyclisieren erst bei höheren Temperaturen ( $\geq 200^\circ\text{C}$ ). Dagegen gehen acyclische Allen-Enine wie **2** bereits bei ca.  $40^\circ\text{C}$  Cycloaromatisierungen<sup>[3a, c]</sup> ein. Über ähnliche Umlagerungen des zu **2** isostrukturellen (Z)-1-Oxa-2,4-heptatrien-6-ins wurde von Moore et al.<sup>[4]</sup> und Saito et al.<sup>[5]</sup> berichtet. Wir zielen dagegen auf eine katalytische Cycloaromatisierung acyclischer Endiine über den intermediär entstehenden Vinyliden-Metallkomplex **3** (Schema 2)<sup>[6]</sup>. Im Verlauf unse-



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

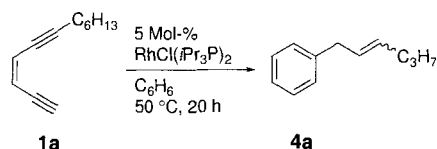
rer Arbeiten beschrieben Finn et al. die Cycloaromatisierung eines isolierten Vinyliden-Rutheniumkomplexes auf Basis desselben Konzepts<sup>[7]</sup>. Wir berichten hier über die erste Rhodiumkomplex-katalysierte Cycloaromatisierung eines acyclischen Endiins.

Wir untersuchten die Umsetzung von (Z)-Dodec-3-en-1,5-diin **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<sup>[8]</sup>. Das Behandeln von **1a** mit 10 Mol-%  $[\text{RhCl}(\text{iPr}_3\text{P})_2]$ <sup>[9]</sup> 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  $\text{Et}_3\text{N}$  wird **4a** in 58% Ausbeute erhalten (*E/Z* = 86/14).

$[\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2]/\text{NH}_4\text{PF}_6$ <sup>[10]</sup> 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-%  $[\text{RhCl}(\text{iPr}_3\text{P})_2]/\text{Et}_3\text{N}$  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  $\beta,\gamma$ -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.

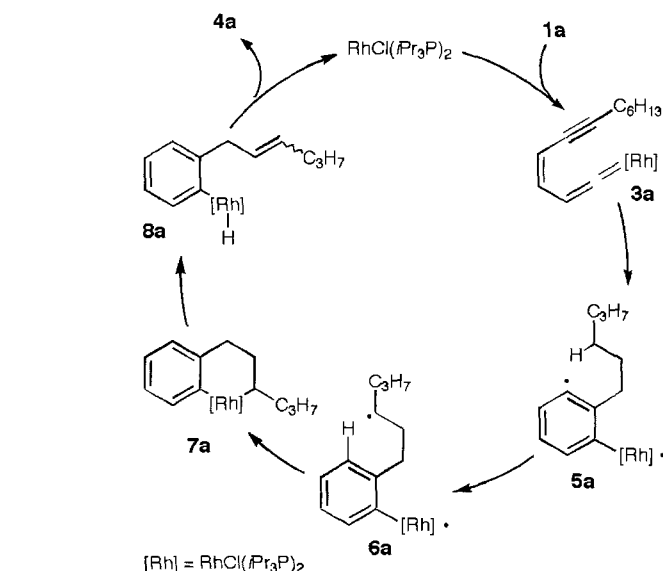
Ein denkbarer Katalysezyklus für diese Reaktion ist in Schema 4 vorgeschlagen. Da Triethylamin die rasche Bildung eines Vinyliden-Rhodiumkomplexes  $[\text{RCH}=\text{C}=\text{Rh}]$  aus dem Alkynyl-Hydridkomplex  $[\text{RC}\equiv\text{CRhH}]$  begünstigt<sup>[11]</sup>, dürfte die Reaktion über die 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**<sup>[12]</sup>. 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  $\beta$ -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.  $\text{Rh}^I$ -katalysierte Cycloaromatisierung von Endiinen [a].

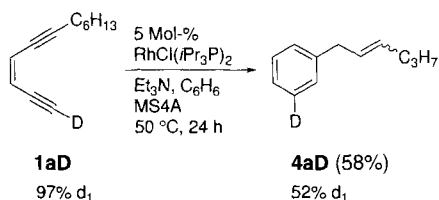
Endiin	Produkt	Ausbeute [%] ( <i>E/Z</i> )
<b>1b</b>	<b>4b</b>	68 (100/0)
<b>1c</b>	<b>4c</b>	64
<b>1d</b>	<b>4d</b>	10 (88/12)
<b>1e</b>	<b>4e</b>	52 [b]
<b>1g</b>	<b>4g</b>	46 (86/14)

[a] Alle Umsetzungen wurden mit 5 Mol-%  $[\text{RhCl}(\text{iPr}_3\text{P})_2]$  und  $\text{Et}_3\text{N}$  (70  $\mu\text{L}$ ) in  $\text{C}_6\text{H}_6$  (4 mL) bei 50 °C innerhalb von 20 h durchgeführt. [b] Isolierte Ausbeute des hydrolysierten Produkts  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  nach Reinigung von **4e** durch Säulenchromatographie an Kieselgel.

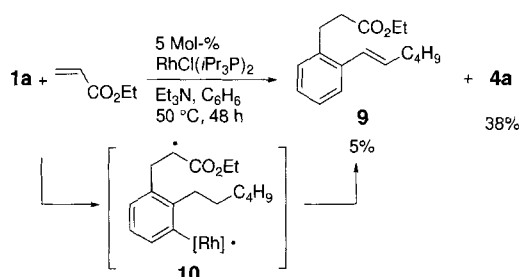


Schema 4. Postulierter Reaktionsmechanismus der Synthese von **4a** aus **1a**.

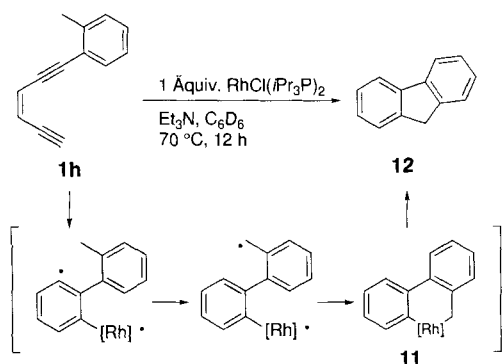
en-1,5-diin **1aD** (Deuterierungsgrad 97%) 1-(3-Deuteriophenyl)-2-hexen **4aD**<sup>[15]</sup> in 58% Ausbeute (Deuterierungsgrad 52%) erhalten wurde (Schema 5)<sup>[16]</sup>. Das Diradikal **5a** wurde intermolekular durch Wasserstoffatome von 1,4-Cyclohexadien abgefangen. In Gegenwart von 25 Äquivalenten 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<sup>[17]</sup>. 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 benzoiden 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  $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$  (0.007 g, 0.01 mmol) und  $\text{iPr}_3\text{P}$  (10  $\mu\text{L}$ , 0.05 mmol) hergestellt wurde, wurde  $\text{Et}_3\text{N}$  (70  $\mu\text{L}$ , 0.5 mmol) und eine Lösung von (*Z*)-3-Dodecen-1,5-diin **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). <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS): *E*-Isomer:  $\delta$  = 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:  $\delta$  = 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). <sup>13</sup>C-NMR (67.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS): *E*-Isomer:  $\delta$  = 14.1, 22.9, 35.0, 39.4, 126.1, 128.6, 128.8, 129.2, 132.2, 141.6; *Z*-Isomer:  $\delta$  = 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

- 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.
- 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.
- a) A. G. Myers, E. Y. Kuo, N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8057; b) R. Nagata, H. Yamanaka, 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.
- 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.
- a) K. Nakatani, S. Isoc, 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.
- 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.
- Y. Wang, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8045.
- 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.
- 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.
- M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197.
- Es war bekannt, daß durch Zugabe von Pyridin das Gleichgewicht zwischen einem Alkinkomplex  $[(\text{RC}\equiv\text{CH})\text{Rh}]$  und einem Alkyl-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 Tetramethylethylendiamin waren mäßig wirksam und lieferten **4a** nach 2 d in 42% bzw. 23% Ausbeute.
- Die Bildungswärme des Diradikals **6a** wird um etwa 16 kcal mol<sup>-1</sup> geringer geschätzt als die von **5a**, siehe Lit. [13]. Dieser Wert entspricht dem Unterschied in den Bindungsstärken von  $\text{C}_{\text{sek. Alkyl}}$ - zu  $\text{C}_{\text{Aryl}}$ -H-Bindungen (95 bzw. 110 kcal mol<sup>-1</sup>). Da die Dissoziationsenergie einer  $\text{C}_{\text{sek. Alkyl}}$ -H-Bindung größer ist als die einer Rh-H-Bindung (54–64 kcal mol<sup>-1</sup>) (s. Lit. [14]), ist es wenig wahrscheinlich, daß anstelle des benzoiden Radikals das Rhodiumradikal ein Wasserstoffatom abstrahiert.
- N. S. Isaacs, *Physical Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1987**, S. 24.
- S. J. A. Martinho, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629.
- Der Einbau von Deuterium in die *meta*-Position wurde durch Vergleich der Intensitäten der *meta*-Protonen ( $\delta$  = 7.23–7.32) mit denen in *ortho*- und *para*-Stellung ( $\delta$  = 7.12–7.22) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 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 Isomerisierung des Alkynyl-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  $\text{Et}_3\text{N}$  (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<sup>[1–11]</sup>. 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<sup>[12, 13]</sup>.

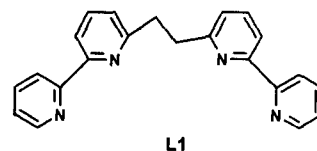
Wir beschreiben hier ein Beispiel für die Verschmelzung der beiden genannten Gebiete: Bei der Bildung von Carboxylato-Mn-Clustern wurden Bis(2,2'-bipyridin)-Liganden L eingesetzt, um den Einfluß der Ligandenprogrammierung sowohl auf den gebildeten Cluster als auch auf die Natur der Selbstorganisation 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

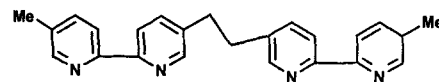
Prof. Dr. G. Christou, Dr. V. A. Grillo, Dr. J. C. Bollinger  
Department of Chemistry and the Molecular Structure Center  
Indiana University, Bloomington, IN 47405-4001 (USA)  
Telefax: Int. + 812/855-2399  
E-mail: christou@indiana.edu

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



L1



L2



isoliert wurde. Ähnlich führte die Umsetzung von  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)^{[17]}$  mit L2 im Molverhältnis 1:1.5 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zur Isolierung des achtkernigen Komplexes **2** als Perchloratsalz. Das Kation **1** (Abb. 1)<sup>[18]</sup> besteht aus zwei  $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{L1})]^{4+}$ -Fragmenten, die durch Interfragment-Brücken  $\text{Mn1-O3'}$  und  $\text{Mn1'-O3}$  zusammengehalten werden. Das Kation ist zentrosymmetrisch und gemischtvalent (zwei  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , zwei  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ); die  $\text{Mn}^{\text{II}}$ - und  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Zentren sind den Strukturparametern zufolge fünffach ( $\text{Mn2}$ ) bzw. sechsfach koordiniert ( $\text{Mn1}$ ). Jedes so gebildete  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$ -Paar ist über O3, zwei *syn,syn*- $\text{MeCO}_2^-$ -Gruppen und den Liganden L1, der an beide Metallatome gebunden ist, vierfach verbrückt. Es gibt drei Ty-

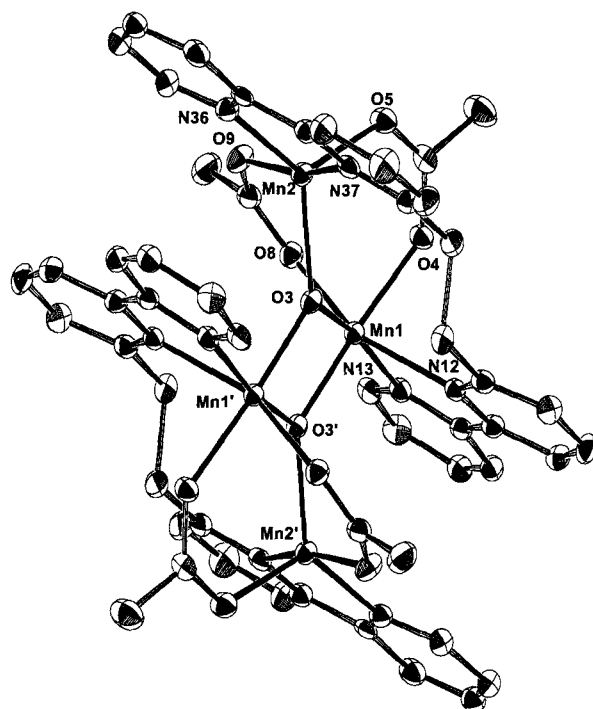


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{Mn1} \cdots \text{Mn1}'$  2.784(4),  $\text{Mn1} \cdots \text{Mn2}$  3.208(4),  $\text{Mn1} \cdots \text{Mn2}'$  3.632(4),  $\text{Mn1-O3}$  1.839(1),  $\text{Mn1-O3'}$  1.879(1),  $\text{Mn2-O3}$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