

Tabelle 1. Durch TRAP-Rh-Komplexe katalysierte asymmetrische Hydrosilylierungen von Ketonen [a].

Vers.	Keton	Ligand [b]	Zeit [h]	Ausb. [%] [c]	ee [%]	Konfig. [d]
1		nBuTRAP	11	88 [f]	92 [j]	S
2		nPrTRAP	5	89 [f]	92 [j]	S
3		iPrTRAP	48	78 [f]	1 [j]	R
4		PhTRAP	9	85 [f]	15 [j]	S
5 [e]		nBuTRAP	10	62 [g]	80 [k]	S
6		nBuTRAP	48	92 [g]	91 [k]	S
7		nBuTRAP	26	70 [h]	88 [l]	S
8		nBuTRAP	12	71 [g, i]	95 [j]	S

[a] Wenn nicht anders angegeben, wurde die Reaktion in THF durchgeführt. Das Molverhältnis $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4/\text{TRAP}/\text{Keton}/\text{Ph}_3\text{SiH}_2$ betrug 1/1.1/100/150.
 [b] Verwendet wurde jeweils das (*R,R*)-(*S,S*)-Isomer. [c] Nach der Aufarbeitung wurde kein Ausgangsmaterial gefunden; die Hydrosilylierung war nahezu quantitativ. [d] Aus der optischen Rotation abgeleitet. [e] Als Lösungsmittel wurde DME verwendet. [f] Nach präparativer Dünnschichtchromatographie. [g] Nach Mitteldruckflüssigkeitschromatographie. [h] Nach Kugelrohrdestillation. [i] Enthielt Spuren von 1-Cyclohexylethanol, das anscheinend während der Methanolysis des Silylethers gebildet wurde. [j] Durch GC-Analyse des Alkohols an ChiralDEX G-TA bestimmt. [k] Durch HPLC-Analyse des *N*-(3,5-Dinitrophenyl)carbamat an Sumichiral OA-4500 bestimmt. [l] Durch GC-Analyse des Trifluoracetat an ChiralDEX G-TA bestimmt.

asymmetrische Hydrosilylierung einfacher Ketone ohne sekundäre koordinierende funktionelle Gruppe geeignet sind^[18].

Eingegangen am 6. August 1993 [Z 6262]

- [1] Übersichten: a) *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, 1993; b) I. Ojima, N. Clos, C. Bastos, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6901–6939; c) R. Noyori, M. Kitamura in *Modern Synthetic Methods*, Vol. 5 (Hrsg.: R. Scheffold), Springer, Berlin, 1989, S. 115–198.
- [2] Für Beispiele von Chelatliganden mit großen Bißwinkeln siehe a) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 194–196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 228–230; b) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, C. Bingel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9327–9343.
- [3] M. Sawamura, H. Hamashima, Y. Ito, *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, *2*, 593–596.
- [4] M. Sawamura, H. Hamashima, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8295–8296.
- [5] In den letzten Jahren beschriebene chirale Phospholanliganden: a) M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Organometallics* **1990**, *9*, 2653–2655; b) M. J. Burk, R. L. Harlow, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1511–1513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1462–1464; c) M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, *2*, 569–592; d) M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518–8519; e) M. J. Burk, J. E. Feaster, *ibid.* **1992**, *114*, 6266–6267; f) *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2099–2102.
- [6] Allgemeiner Name für diese Diphosphane: (*S,S*)-2,2'-Bis[*(R)*-1-(dialkylphosphino)ethyl]-1,1'-biferrocene.
- [7] *trans*-[RhCl(CO){(*R,R*)-(*S,S*)-nBuTRAP}] wurde aus $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ und (*R,R*)-(*S,S*)-nBuTRAP hergestellt: Schmp. 222–225 °C (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = -760.1$ ($c = 0.321$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 0.81$ –1.00 (m, 12 H), 1.10–2.38 (m, 30 H), 2.88 (quint. $J = 7$ Hz, 1 H), 3.08 (quint., $J = 7$ Hz, 1 H), 4.03–4.09 (m, 2 H), 4.28 (s, 5 H), 4.31 (s, 5 H), 4.35–4.45 (m, 4 H); $^{31}\text{P}({}^1\text{H})\text{-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3 , 85 proz. H_3PO_4): $\delta = 27.27$ (dd, ${}^2J(\text{P},\text{P}) = 341$, ${}^1J(\text{P},\text{Rh}) = 119$ Hz), 32.56 (dd, ${}^2J(\text{P},\text{P}) = 341$, ${}^1J(\text{P},\text{Rh}) = 119$ Hz). Für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösungsmitteldiffusion orangefarbene Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ geziert; Kristalldaten: orthorhombisch, $P2_12_12_1$ (Nr. 19), $a = 13.74(1)$ Å, $b = 23.34(2)$, $c = 12.96(1)$ Å, $V = 4158(7)$ Å³, $Z = 4$,

$\lambda(\text{MoK}_{\alpha}) = 0.71073$ Å; MAC-Science-MXC3-Diffraktometer. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden und durch Fourier-Synthese mit dem Crystan-GM-Programm gelöst. Die Atome der fehlgeordneten Chlоро- und Carbonylliganden wurden durch Differenz-Fourier-Synthese an Positionen lokalisiert, für die die Besetzung 0.55/0.45 betrug. Wasserstoffatome wurden in die Berechnung nicht aufgenommen. $R; R_w = 0.069; 0.066$ für 4996 Reflexe. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[8] Die Enantioselektivitäten bei der durch chirale Phosphorhodium-Komplexe katalysierten asymmetrischen Hydrosilylierung einfacher Ketone ohne sekundäre koordinierende funktionelle Gruppen betrugen bislang höchstens etwa 60%. Enantioselektivitäten von über 80% wurden bei α - und γ -Ketoestern erreicht; siehe a) I. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1671–1679; b) I. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1889–1892; c) I. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horuchi, T. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 83–97; d) K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, *ibid.* **1973**, *54*, C45–C47; e) T. Hayashi, K. Yamamoto, K. Kasuga, H. Omizu, M. Kumada, *ibid.* **1976**, *113*, 127–137; f) für eine Übersicht siehe I. Ojima, K. Hirai in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, 1985, Kapitel 4; für eine intramolekulare Version siehe [5f].

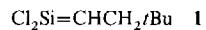
[9] Hohe Enantioselektivitäten bei der Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrosilylierung einfacher Ketone wurden mit chiralen Stickstoffliganden erreicht: a) H. Brunner, R. Becker, G. Rieple, *Organometallics* **1984**, *3*, 1354–1359; b) H. Brunner, A. Kürzinger, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, 413–424; c) H. Brunner, U. Obermann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 499–507; d) H. Brunner, P. Brandl, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, C81–C83; e) *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, *2*, 919–930; f) S. Gladiali, L. Pinna, G. Delogu, E. Graf, H. Brunner, *ibid.* **1990**, *1*, 937–942; g) H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* **1989**, *8*, 846–848; h) H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakamura, K. Itoh, *ibid.* **1991**, *10*, 500–508; i) H. Nishiyama, S. Yamaguchi, M. Kondo, K. Itoh, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4306–4309; j) H. Nishiyama, S.-B. Park, K. Itoh, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, *3*, 1029–1034; k) H. Nishiyama, S. Yamaguchi, S.-B. Park, K. Itoh, *ibid.* **1993**, *4*, 143–150.

Konkurrierende Reaktionswege von Silaethenen: [2 + 2]-, [4 + 2]- und [6 + 2]-Cycloadditionen mit Cycloheptadien und Cycloheptatrien**

Wolfgang Ziche, Claudia Seidenschwarz, Norbert Auner*, Eberhardt Herdtweck und Norbert Sewald

Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

(Hetero)olefine gehen in der Regel [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloadditionen ein, Beispiele für thermische [6 + 2]-Cycloadditionen sind dagegen rar^[1]. „Dichlorneopentylsilaethen“ **1** ist



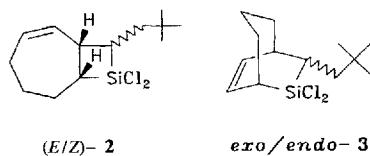
ein Baustein in der synthetischen Organosiliciumchemie, der durch hohe Polarität der Si=C-Bindung und starke Elektrophilie des Siliciumatoms charakterisiert ist. Vorwiegend diese Eigenschaften bedingen seine einzigartige Reaktivität: Einerseits werden selbst mit wenig aktiven Dienen wie Naphthalin^[2] und Furanen^[3] Diels-Alder-Addukte gebildet, andererseits geht **1** mit Acetylenen [2 + 2]-Cycloadditionsreaktionen unter Bildung von Silacyclobutenen ein^[4]. Die Reaktion von **1** mit 1,3-Buta-

[*] Prof. Dr. N. Auner, Dr. W. Ziche, Dr. C. Seidenschwarz, Dr. E. Herdtweck, Dr. N. Sewald
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3473

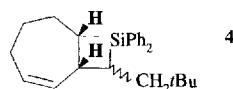
[**] Silaheterocyclen 30. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 29. Mitteilung: W. Ziche, V. Popkova, C. Seidenschwarz, N. Sewald, E. Herdtweck, N. Auner, *Organometallics*, eingereicht.

dienen^[5] führt selektiv zu Mono-silacyclobutanen und bei der Umsetzung von **1** mit 1,3-Cyclohexadien^[6] konkurrieren die Bildung von [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloaddukten miteinander; in beiden Fällen lassen sich die [2 + 2]-Addukte thermisch in Diels-Alder- und Retro-En-Produkte umwandeln. Wir untersuchten nun auch die Cycloadditionsreaktionen von **1** mit 1,3-Cycloheptadien und 1,3,5-Cycloheptatrien.

Aus dem Silaethen **1**, in situ erzeugt aus Trichlorvinylsilan und Li*t*Bu^[2–6], entsteht mit Cycloheptadien ein Isomerengemisch aus den [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloaddukten **2** bzw. **3**, das destillativ nicht auftrennbar ist^[7]. Zur Trennung der Struktur-



isomere wird das Gemisch aus **2/3** mit Phenylmagnesiumbromid derivatisiert. Dabei werden ausschließlich die beiden Chlorsubstituenten der [2 + 2]-Addukte **2** durch zwei Phenylgruppen ersetzt und **4** gebildet. Dieses Verhalten folgt dem der entsprechen-



den Cyclohexadiencycloaddukte^[6] und ist auf die Winkel am Silicium in Monosilacyclobutanen^[8–10] zurückzuführen (siehe auch Abb. 1). **4** kristallisiert aus Pentan und wird röntgenstrukturanalytisch als das diphenylsubstituierte [2 + 2]-Isomer (*E*)-**4** charakterisiert (Abb. 1)^[8].

Die auffälligsten Strukturmerkmale von (*E*)-**4** sind die nicht planare zentrale Silacyclobutaneinheit und die kleinen endocyclicen Abständen zwischen den C-C-Einfachbindungen.

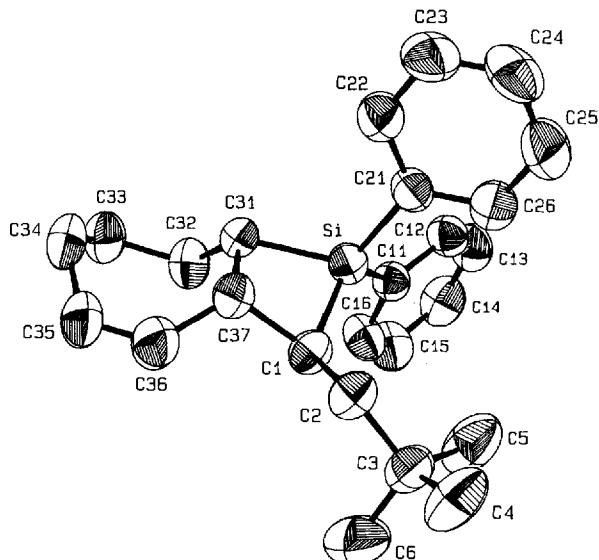
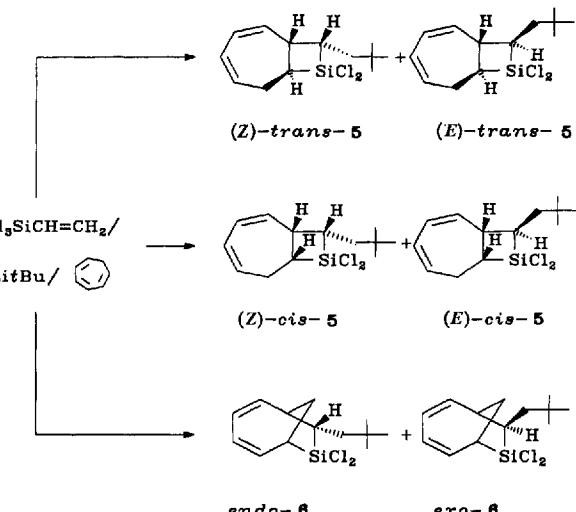


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von (*E*)-**4** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: Si-C1 188.0(1), Si-C31 188.4(1), Si-C11 187.3(1), Si-C21 187.5(1), C1-C2 152.4(1), C1-C37 158.9(1), C31-C37 156.4(1), C1-Si-C31 79.45(5), Si-C1-C37 85.88(7), Si-C31-C37 86.44(7), C1-C37-C31 99.46(9), C11-Si-C21 110.48(5), C31-C37-C36 118.52(11), Si-C1-C2 126.72(9), Si-C31-C32 118.51(9).

clischen Winkel; dabei ist der Winkel am Silicium mit 79.45° deutlich kleiner als der am gegenüberliegenden Kohlenstoffatom mit 99.46° . Diese Werte liegen im für Silacyclobutan-derivate üblichen Rahmen^[19].

Überraschenderweise führt die Reaktion von **1** mit 1,3,5-Cycloheptatrien zu vier [2 + 2]- (**5**) und zwei [6 + 2]-Cycloaddukten (**6**) (Schema 1, relative Anteile siehe Tabelle 1).



Schema 1. Reaktion von **1** mit 1,3,5-Cycloheptatrien.

Die ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Verschiebungen der Produkte vor und nach der destillativen Aufarbeitung ermöglichen eine eindeutige Aussage über die Art der gebildeten Cycloaddukte. Während für **5** die Signale zwischen $\delta = 12.6$ und 18.4 liegen und diese Verbindungen somit als [2 + 2]-Cycloaddukte charakterisiert sind, sind die Werte für **6** mit $\delta = 41.7$ und 46.5 typisch für Dichlorsilacyclopentane; demnach handelt es sich bei diesen zwei Produkten um die *exo/endo*-isomeren [6 + 2]-Cycloaddukte, deren Entstehung – ebenso wie die der [2 + 2]-Addukte – bei einem konzertierten Cycloadditionsverlauf nach den Woodward-Hoffmann-Regeln verboten ist^[11]. In der Reaktionsfolge nach Schema 1 entstehen keine [4 + 2]-Cycloaddukte; deren ^{29}Si -NMR-Signale sind bei $\delta \approx 25$ – 30 zu erwarten^[6].

Eine Auf trennung der strukturisomeren Verbindungen **5** und **6** in einzelne Komponenten gelingt auf chemischen Wegen:

- Wird eine Mischung aus **5** und **6** bei Raumtemperatur und über mehrere Monate gelagert, so bildet sich ausschließlich *endo/exo*-**6** (*endo/exo* = 75/25). Durch Thermolyse der Mischung in Lösung (Toluol, 110°C , 120 h) oder in Substanz (200°C , 120 h) wird die Isomerisierung **5** → **6** deutlich beschleunigt. Das *endo/exo*-Verhältnis für **6** beträgt dann 85/15. **6** wird durch 2D-NMR-Messungen charakterisiert.
- Die Derivatisierung von **5/6** mit Phenylmagnesiumbromid führt zur fast selektiven Isomerisierung in das diphenylsubstituierte [6 + 2]-Cycloaddukt *endo*-**7**, das kristallin ist und das röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde^[12] (Abb. 2).

Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, zeigt das *endo*-isomere [6 + 2]-Cycloaddukt **7** keine strukturellen Auffälligkeiten. Lediglich der Abstand C6-C7 ist mit 155.9(2) pm etwas länger als der Durchschnittswert ($d = 151.9$ pm) der übrigen C-C-Einfachbindungen. Entsprechend dem größeren Atomradius des Siliciumatoms gegenüber dem des leichteren Homologen Kohlen-

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten [a] von (*E*)-**4**, **5**, **6** und *endo*-**7**.

(*E*)-**4**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.78$ (s, 9 H), 0.80–2.20 (m, 8 H), 2.50 (m, 2 H), 3.00 (m, 1 H), 5.47 (m, 1 H), 5.55 (m, 1 H), 7.35–7.45 (m, 4 H), 7.55–7.67 (m, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 25.07$, 26.40, 26.91 (CH₂), 29.86 (C(CH₃)₃), 30.65 (C(CH₃)₃), 43.96 (CH₂-C(CH₃)₃), 28.01, 29.62, 43.95 (CH), 133.15, 136.60 (C), 125.39, 127.82, 127.83, 125.60, 133.62, 135.95, 135.96, 136.12, 136.13 (CH); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 2.3$ ((*Z*)-**4**: 5.4); MS (70 eV): m/z : 360 (M^+ , 3%), 209 (Ph₂SiCHCH₂⁺, 100), 183 (Ph₂SiH⁺, 39), 266 ($M^+ - C_6H_{10}$, 36), 292 ($M^+ - C_6H_8$, 11), 293 ($M^+ - C_6H_6$, 3).

5: $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 12.6$ (27%), 13.3 (5), 17.5 (4), 18.4 (32); GC-MS: m/z : (M^+ , 3%), 217 ($M^+ - tBu$, 8), 181 ($M^+ - C_7H_9$, 5), 91 (C₇H₇⁺, 55), 57 (tBu , 100).

(*E*)-*cis*-**5**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.90$ (s, 9 H; C(CH₃)₃), 1.37, 1.56 (CH₂-C(CH₃)₃), 2.10 (m, 1 H; Si-CH-CH₂-tBu), 2.40 (m, 1 H; Si-CH), 2.45 (m, 1 H; Si-CH-CH); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 29.75$ (C(CH₃)₃), 30.26 (C(CH₃)₃), 26.84 (CH₂), 41.60, 46.74, 48.04 (CH), 42.46 (CH₂-C(CH₃)₃), 125.17, 127.31, 135.24, 135.75 (=CH); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 18.4$.

(*Z*)-*cis*-**5**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.90$ (s, 9 H; C(CH₃)₃), 1.37, 1.50 (CH₂-C(CH₃)₃), 1.70 (m, 1 H; Si-CH-CH₂-tBu), 1.95 (m, 1 H; Si-CH), 2.21 (m, 1 H; Si-CH-CH), 2.34, 2.57 (m, 2 H; CH₂), 5.68–5.90 (m, 4 H; CH=CH-CH=CH); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 29.75$ (C(CH₃)₃), 30.96 (C(CH₃)₃), 31.41 (CH₂), 40.04, 42.24, 43.40 (CH), 43.29 (CH₂-C(CH₃)₃), 124.79, 124.98, 134.16, 135.02 (=CH); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 12.6$.

(*E*)/(*Z*)-*trans*-**5**: $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 29.75$ (C(CH₃)₃), 30.57, 30.77 (C(CH₃)₃), 36.81, 40.33 (CH₂-C(CH₃)₃), 25.90, 31.27 (CH₂), 36.09, 38.31, 39.59, 40.44, 43.33, 54.04 (CH), 124.90, 128.52, 128.62, 132.78, 134.41, 135.15, 135.30 (=CH); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 13.3$, 17.5.

endo-**6**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.90$ (s, 9 H; C(CH₃)₃), 1.58 (m, 2 H; CH₂-C(CH₃)₃), 1.84 (m, 1 H; Si-CH-CH₂-tBu), 1.98 (m, 1 H; CH₂), 2.19 (m, 1 H; CH₂), 2.51 (m, 1 H; Si-CH), 2.95 (m, 1 H; Si-CH-CH), 5.65, 5.69, 5.80, 5.93 (div. m, 4 H, CH=CH-CH=CH); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 29.71$ (C(CH₃)₃), 30.89 (C(CH₃)₃), 31.77 (CH₂), 33.89 (Si-CH), 37.54 (CH₂-C(CH₃)₃), 44.90 (Si-CH-CH), 46.35 (Si-CH-CH₂-Bu), 123.56, 123.54, 126.39, 134.07 (=CH); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 46.5$ (22%); MS (70 eV): m/z : 274 (M^+ , 6%), 239 ($M^+ - Cl$, 6), 217 ($M^+ - tBu$, 5), 181 ($M^+ - C_6H_9$, 15), 91 (C₇H₇⁺, 56), 57 (tBu , 100).

exo-**6**: $^1\text{H-NMR}$: 0.90 (s, 9 H; C(CH₃)₃), 1.22, 1.62 (m, 2 H; CH₂-C(CH₃)₃), 1.34 (m, 1 H; Si-CH-CH₂-tBu), 1.75 (m, 1 H; CH₂), 2.10 (m, 1 H; CH₂), 1.34 (m, 1 H; Si-CH), 2.46 (m, 1 H; Si-CH-CH), 5.65, 5.73, 5.83, 5.90 (div. m, 4 H, CH=CH-CH=CH); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 29.75$ (C(CH₃)₃), 31.66 (C(CH₃)₃), 29.04 (CH₂), 34.51 (Si-CH), 45.08 (CH₂-C(CH₃)₃), 47.52 (Si-CH-CH), 42.74 (Si-CH-CH₂-Bu), 123.51, 123.89, 132.40, 133.35 (=CH); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 41.7$ (10%); MS (70 eV): m/z siehe *endo*-**6**.

endo-**7**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.84$ (s, 9 H; C(CH₃)₃), 1.50 (dd, $J = 14.6, 3.0$ Hz, 1 H; CH₂-C(CH₃)₃), 1.85 (dd, $J = 14.6, 14.6$ Hz, 1 H; CH₂-C(CH₃)₃), 2.05–2.30 (m, 3 H; CH₂, Si-CH-CH₂-tBu), 2.62 (m, 1 H; Si-CH), 3.18 (m, 1 H; Si-CH-CH), 5.50, 5.75–5.95 (m, 4 H, CH=CH-CH=CH), 7.15–7.40 (m, 6 H; m-Ph, p-Ph), 7.50–7.55 (m, 4 H, o-Ph); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 29.90$ (C(CH₃)₃), 32.02 (C(CH₃)₃), 34.72, 38.28 (CH₂), 31.32, 41.19, 46.48 (CH), 123.70, 132.43 (=C), 121.56, 126.65, 127.06, 127.17, 127.73, 127.93, 129.13, 129.20, 134.18, 134.87, 135.47, 135.72, 136.93, 137.90 (=CH); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 17.5$; MS (70 eV): m/z : 358 (M^+ , 29%), 301 ($M^+ - tBu$, 14), 279 ($M^+ - C_6H_4^+$, 32), 209 ($M^+ - tBu - C_6H_8$, 74), 183 (Ph₂SiH⁺, 100), 105 (C₈H₉⁺, 29), 57 (tBu , 100).

[a] $^1\text{H-NMR}$: CDCl₃, 100, 270 und 360 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$: 25.14 MHz, CDCl₃, $^{29}\text{Si-NMR}$: 53.64 MHz, CDCl₃, GC-MS bei 70 eV.

stoff ist das Bicyclo[4.2.1]-2,4-nonadien-Gerüst im Vergleich zu analogen C-Gerüsten leicht verzerrt^[13].

Die hier vorgestellten [2 + 2]- und [6 + 2]-Cycloadditionen des Silaethens **1** sowie die Isomerisierungen der [2 + 2]-Cycloaddukte lassen sich einheitlich mit dem Auftreten zwitterionischer Spezies erklären (Schema 2). Das stark polare und elektrophile Silaethen **1** attackiert die konjugierten π -Elektronensysteme des Cycloheptadiens und Cycloheptatriens an einem der terminalen Kohlenstoffatome und bildet die Zwitterionen **A** und **B**.

Bedingt durch die ausgeprägtere Delokalisation ist das Carbokation in **B** wirkungsvoller stabilisiert als in **A**; damit steht mehr Zeit zur stereochemischen Orientierung des dipolaren Systems zur Verfügung, was unterschiedliche Möglichkeiten für Ringschlußreaktionen eröffnet: Der carbanionische Angriff an den terminalen Kohlenstoffatomen der kationischen Propenyl- und Pentadienyleinheiten führt in beiden Fällen in rascher Cyclisierungsreaktion bevorzugt zu den [2 + 2]-Cycloaddukten **2** und **5**; konkurrenzend dazu bilden sich in einem langsameren

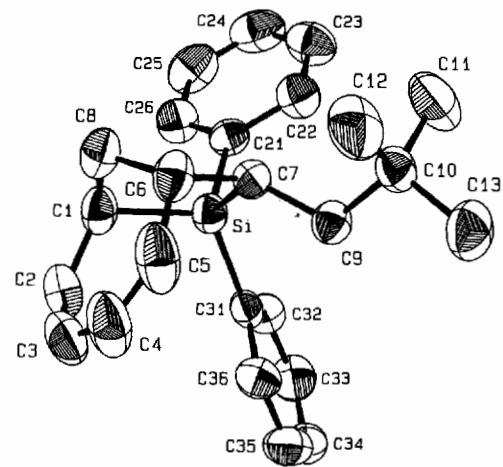
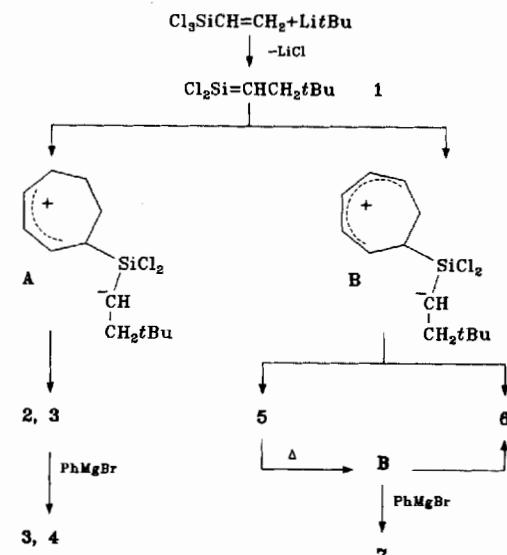


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von *endo*-7 im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Si-C1 190.3(1), Si-C7 190.3(1), Si-C21 187.4(1), Si-C31 186.9(1), C7-C9 153.3(1), C6-C7 155.8(1), C5-C6 149.1(2), C1-C2 148.1(2), C1-C8 153.0(1), C6-C8 153.8(1), C1-Si-C7 96.35(6), Si-C7-C6 103.79(8), Si-C7-C9 118.49(9), Si-C1-C2 113.92(10), C2-C1-C8 113.93(14), C5-C6-C7 114.03(13).

Schritt die Diels-Alder-Addukte **3** und die [6 + 2]-Cycloaddukte **6**, wobei hauptsächlich die thermodynamisch günstigeren *endo*-Isomere entstehen^[14]. Die höhere Stabilität von **B** wird zusätzlich dadurch belegt, daß die (*Z*)-[2 + 2]-Addukte **5** thermisch nicht in die isomeren Retro-En-Verbindungen überführt werden können, wie dies für entsprechende Verbindungen von **1** mit Butadienen^[5], 1,3-Cyclohexadien^[6] und auch 1,3-Cycloheptadien nachgewiesen wird^[15].



Schema 2. Möglicher Reaktionsverlauf der Bildungs- und Umlagerungsreaktionen der Cycloaddukte von **1**.

Diese Ergebnisse eröffnen weitreichende Möglichkeiten, um die regiospezifisch gebildeten stereoisomeren [2 + 2]-Addukte des Silaethens **1** mit nucleophilen Reagentien in konfigurativ einheitliche Produkte zu überführen; damit würde die gesamte Reaktion auch stereospezifisch.

Experimentelles

5/6: Zu $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ (9.6 g, 60.0 mmol) und 1,3-Cycloheptatrien (11.0 g, 119.6 mmol) in 500 mL Pentan wird bei -78°C eine Lösung von $t\text{BuLi}$ (1.7 M in Pentan, 36.0 mL, 60.0 mmol) getropft. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt ist, wird noch 12 h gerührt. Nach Filtration wird durch Destillation eine Mischung aus **5/6** ($100^\circ\text{C}, 10^{-2}$ mbar) als viskose farblose Flüssigkeit erhalten (9.3 g, 34.0 mmol, Ausbeute 56.6%).

4: Zu 60.0 mmol Phenylmagnesiumbromid in 50 mL THF wird **2/3** (2.76 g, 10.0 mmol, Darstellung analog **5/6**) gegeben und 60 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Durch Destillation werden **3** ($105^\circ\text{C}, 10^{-2}$ mbar; 0.85 g, 3.0 mmol, Ausbeute 30%) und **4** ($185^\circ\text{C}, 10^{-2}$ mbar; 1.19 g, 3.3 mmol, Ausbeute 33%; $(E)/(Z) = 66/34$) isoliert. **(E)-4** erstarzt in der Vorlage und wird als farbloser Feststoff aus Pentan umkristallisiert (Schmp. 85°C).

7: Die Derivatisierung von **5/6** mit Phenylmagnesiumbromid (3.40 g, 12.5 mmol) erfolgt in Anlehnung an die Synthese von **4**. **7** wird destillativ als farblose viskose Flüssigkeit erhalten ($200^\circ\text{C}, 10^{-2}$ mbar) und kristallisiert in der Vorlage. Reines **7** wird als farbloser Feststoff durch Umkristallisieren aus Pentan erhalten (3.58 g, Ausbeute: 83.3 %, Schmp. 97°C).

Eingegangen am 21. Juli 1993 [Z 6224]

- [1] K. Mach, H. Antropiusová, L. Petrusová, V. Hanus, F. Turecek, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3295.
- [2] N. Auner, C. Seidenschwarz, N. Sewald, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 444.
- [3] N. Auner, A. Wolff, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 575.
- [4] N. Auner, C. Seidenschwarz, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1151; N. Auner, C.-R. Heikenwälder, C. Wagner, *Organometallics* **1993**, *12*, 4135.
- [5] N. Sewald, W. Ziche, A. Wolff, N. Auner, *Organometallics* **1993**, *12*, 4123.
- [6] N. Auner, C. Seidenschwarz, N. Sewald, *Organometallics* **1992**, *11*, 1137.
- [7] Trotzdem gelingt die Zuordnung der NMR-Signale zu den einzelnen Isomeren durch den Vergleich mit NMR-Datensätzen der Cycloaddukte von **1** mit Cyclohexadien [6]; vor allem die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ermöglicht eine Entscheidung über die Art der entstandenen Produkte (**2**: $\delta = 16.45, 16.47$ und **3**: $\delta = 28.90, 29.70$) sowie über die relativen Anteile einzelner Stereoisomere (**(E)/(Z)-2** bzw. *exo/endo-3*). **(E)/(Z)** beschreibt die Stellung der Neopentylgruppe in den Silacyclobutanen relativ zur vicinalen Anbindung des anellierten Rings. *exo/endo* bezeichnet die Stereochemie der Neopentylgruppe in den [$4 + 2$]- und [$6 + 2$]-Cycloaddukten. *cis/trans* charakterisiert die Stereochemie der Verknüpfung des Siebenrings mit dem Vierring in **5**.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **(E)-4** ($C_{25}H_{32}Si$), $M = 360.6$; farblose Prismen ($0.51 \times 0.18 \times 0.26$ mm 3); triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 993.6(1)$, $b = 1055.5(1)$, $c = 1152.2(1)$ pm, $\alpha = 69.51(1)$, $\beta = 85.13(1)$, $\gamma = 76.42(1)^\circ$, 25 Reflexe bei hohen Beugungswinkel ($2\theta_{\min/\max} = 79.7^\circ/96.8^\circ$), $V = 1100 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $\varrho_{\text{ber.}} = 1.086$ g cm $^{-3}$, $F_{000} = 392$, $\mu = 9.4$ cm $^{-1}$. Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall wurde in einer Kapillare mit perfluorierter Polyether fixiert und auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Vierkreisdiffraktometer vermessen. Bei Raumtemperatur ($21 \pm 1^\circ$) wurden mit graphitmonochromatisierter $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 154.184$ pm, $0/2\theta$ -Scan, $1.0^\circ < \theta < 70.0^\circ$, 4381 Intensitäten gesammelt. Aus dem Datensatz wurden 594 Reflexe mit negativer Intensität entfernt. Nach der Korrektur einer geringfügigen Zersetzung (99 h, -7.1%) und einer empirischen Absorptionskorrektur (8 Psi-scan-Daten, $C_{\min/\max} = 0.959/1.000$) verblieben nach Mittelung von 414 Reflexen ($R_M = 0.010(F)$) 3580 unabhängige Reflexe. Ein Reflex, offensichtlich ein Meßfehler, blieb ebenfalls unberücksichtigt. Die Struktur wurde durch eine Kombination von Direkten Methoden, Differenz-Fourier-Synthesen und Kleinste-Quadrat-Verfeinerungen (volle Matrix) gelöst. Verfeinert wurden alle „Schweratome“ mit anisotropen Auslenkungsparametern und alle Wasserstofflagen mit isotropen Auslenkungsparametern. Die Rechnungen konvergierten bei $R = 0.065$ und $R_w = 0.048$ für 3579 Reflexe und 363 Variable. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte außerhalb $+0.70$ und -0.35 e Å $^{-3}$ keine Restelektronendichte. Sämtliche Rechnungen wurden mit dem STRUX-IV-Programmsystem (MULTAN 11/82, ORTEP-II, PLATON, SCHAKAL, SDP und SHELI-X-86) [16] auf einem Micro-VAX-3100-Rechner durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56657 angefordert werden.
- [9] E. S. Mastryukov, O. V. Dorofeeva, L. V. Volkov, B. N. Sivin, S. J. Sivin, *Zh. Strukt. Khim.* **1975**, *16*, 473; E. S. Mastryukov, O. V. Dorofeeva, L. V. Volkov, N. A. Tarasenko, *J. Mol. Struct.* **1975**, *27*, 216; O. A. D'yachenko, Yu. A. Sokolova, L. O. Atovmyan, N. V. Ushakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1985**, *34*, 937.
- [10] B. Rempfer, G. Pfafferott, H. Oberhammer, N. Auner, J. E. Boggs, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1988**, *42*, 352.
- [11] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von **7** ($C_{25}H_{30}Si$), $M = 358.6$; farblose Kristallbruchstücke; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 993.0(2)$, $b = 1067.8(3)$, $c = 1123.5(2)$ pm, $\alpha = 92.69(1)$, $\beta = 101.31(1)$, $\gamma = 113.86(1)^\circ$, 25 Reflexe bei hohen

Beugungswinkel ($2\theta_{\min/\max} = 35.0^\circ/42.9^\circ$), $V = 1058 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $\varrho_{\text{ber.}} = 1.126$ g cm $^{-3}$, $F_{000} = 392$, $\mu = 1.1$ cm $^{-1}$. Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall wurde in einer Kapillare mit perfluorierter Polyether fixiert und auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Vierkreisdiffraktometer vermessen. Bei Raumtemperatur ($21 \pm 1^\circ$) wurden mit graphitmonochromatisierter $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm, ω -Scan, $1.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$ 3934 Intensitäten gesammelt. Aus dem Datensatz wurden 647 Reflexe mit negativer Intensität entfernt; es verblieben 3115 unabhängige Reflexe. Ein Reflex, offensichtlich ein Meßfehler, blieb ebenfalls unberücksichtigt. Die Struktur wurde durch eine Kombination von Direkten Methoden, Differenz-Fourier-Synthesen und Kleinste-Quadrat-Verfeinerungen (volle Matrix) gelöst. Verfeinert wurden alle „Schweratome“ mit anisotropen Auslenkungsparametern und alle Wasserstofflagen mit isotropen Auslenkungsparametern. Die Rechnungen konvergierten bei $R = 0.058$ und $R_w = 0.029$ für 3114 Reflexe und 355 Variable. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte außerhalb $+0.26$ und -0.35 e Å $^{-3}$ keine Restelektronendichte [8].

- [13] Nach unserer Kenntnis ist die Struktur der Stammverbindung Cyclo[4.2.1]-2,4-nonadien im Kristall nicht bekannt. Strukturvergleiche: P. Berno, A. Ceccon, F. Daprà, A. Gambaro, A. Venzo, P. Ganis, G. Valle, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, 161; Z. Goldschmidt, H. E. Gottlieb, E. Genizi, D. Cohen, I. Goldberg, *ibid.* **1986**, *301*, 337; M. Parvez, K. S. Feldman, B. J. Kosmider, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 1410.
- [14] Kraftfeldrechnungen über die relative Stabilität der Cycloaddukte aus 1/Cyclohexadien: siehe Lit. [6]. Erste Ergebnisse von Kraftfeldrechnungen an **(E)/(Z)-cis/trans-5** ergeben, daß die Stabilitäten aller vier Cycloaddukte ähnlich sind.
- [15] C. Seidenschwarz, Dissertation, Technische Universität München, 1991.
- [16] W. Scherer, P. Kiprof, E. Herdtweck, R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, „STRUX IV“, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendiffrakten, Technische Universität München und Universität Marburg, 1987 und 1990.

Ein sechskerniger Gold(I)-Komplex: $\{(Ph_3PAu)_2C(PPh_3AuPPh_3)\}_2](ClO_4)_2$ **

Eduardo J. Fernández, M. Concepción Gimeno, Peter G. Jones, Antonio Laguna*, Mariano Laguna und José M. López-de-Luzuriaga

Linear koordinierte Gold(I)-Komplexe weisen oft kurze inter- oder intramolekulare Kontakte (ca. 3 Å) zwischen den d 10 -Metallzentren mit formal vollbesetzter Schale auf. Dieses Phänomen wird als Auophilie bezeichnet und durch relativistische Effekte hervorgerufen^[1–3]. Wir berichten hier über die Synthese und Struktur des neuartigen, sechskernigen Goldkomplexes **4**, der drei über solche Kontakte verknüpfte Goldatomepaare enthält. Als Brückenligand fungiert in diesem Komplex Bis(diphenylphosphino)methandiid, das als Acht-Elektronen-Donor an vier Goldatome gebunden ist; das bisher einzige Beispiel, bei dem dieser Ligand vier Metallzentren verbrückt, ist der Quecksilberacetat-Komplex $[Hg_2(OAc)_2\{Ph_2P\}C]\{Hg(OAc)\}_2$ ^[4].

Als Ausgangsverbindung wurde der von Schmidbaur et al.^[5] erstmals synthetisierte zweikernige Komplex **1** (Schema 1) ein-

[*] Prof. Dr. A. Laguna, Dr. M. C. Gimeno, Prof. Dr. M. Laguna
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza-C.S.I.C.
E-50009 Zaragoza (Spanien)

Dr. E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga
Departamento de Química, Universidad de la Rioja
Obispo Bustamente 3, E-26001 Logroño (Spanien)
Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (PB91-0122), dem Instituto de Estudiantes Riojanos und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.