









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 [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>/TRAP/Keton/Ph<sub>3</sub>SiH<sub>2</sub> 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 Methanolyse des Silyl ethers gebildet wurde. [j] Durch GC-Analyse des Alkohols an Chiraldex G-TA bestimmt. [k] Durch HPLC-Analyse des N-(3,5-Dinitrophenyl)carbamats an Sumichiral OA-4500 bestimmt. [l] Durch GC-Analyse des Trifluoacetats an Chiraldex G-TA bestimmt.

asymmetrische Hydrosilylierung einfacher Ketone ohne sekundäre koordinierende funktionelle Gruppe geeignet sind<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 6. August 1993 [Z 6262]

- [1] Übersichten: a) *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, 1993; b) I. Ojima, N. Cios, 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 Phosphoranliganden: 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 [RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und (R,R)-(S,S)-nBuTRAP hergestellt: Schmp. 222–225 °C (Zers.);  $[\alpha]_D^{20} = -760.1$  ( $c = 0.321$  in CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 0.81$ –1.00 (m, 12H), 1.10–2.38 (m, 30H), 2.88 (quint.  $J = 7$  Hz, 1H), 3.08 (quint.,  $J = 7$  Hz, 1H), 4.03–4.09 (m, 2H), 4.28 (s, 5H), 4.31 (s, 5H), 4.35–4.45 (m, 4H); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\delta = 27.27$  (dd, <sup>2</sup>J(P,P) = 341, <sup>1</sup>J(P,Rh) = 119 Hz), 32.56 (dd, <sup>2</sup>J(P,P) = 341, <sup>1</sup>J(P,Rh) = 119 Hz). Für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösungsmitteldiffusion orangefarbene Kristalle aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH gezüchtet; Kristalldaten: orthorhombisch, P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (Nr. 19),  $a = 13.74(1)$ ,  $b = 23.34(2)$ ,  $c = 12.96(1)$  Å,  $V = 4158(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,

$\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  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 Chloro- und Carbonylliganden wurden durch Differenz-Fourier-Synthese an Positionen lokalisiert, für 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, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [8] Die Enantioselektivitäten bei der durch chirale Phosphanrhodium-Komplexe katalysierten asymmetrischen Hydrosilylierung einfacher Ketone ohne sekundäre koordinierende funktionelle Gruppen betrugen bislang höchstens etwa 60%. Enantioselektivitäten von über 80% wurden bei  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Ketoestern erreicht; siehe a) I. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1671–1679; b) I. Ojima, T. Kogure, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1889–1892; c) I. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi, 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. Horiata, 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<sup>[1]</sup>. „Dichlorneopentylsilaethen“ **1** ist



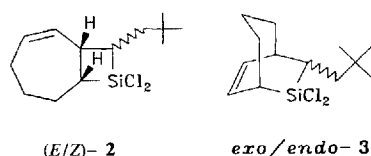
ein Baustein in der synthetischen Organosiliciumchemie, der durch hohe Polarität der Si=C-Bindung und starke Elektrophilie des Siliciumatoms charakterisiert ist. Vorwiegend diese Eigenschaften bedingen seine einzigartige Reaktivität: Einerseits werden selbst mit wenig aktiven Dienen wie Naphthalin<sup>[2]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

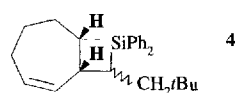
[\*\*] Silaheterocyclen 30. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 29. Mitteilung: W. Ziche, V. Popkova, C. Seidenschwarz, N. Sewald, E. Herdtweck, N. Auner, *Organometallics*, eingereicht.

dienen<sup>[5]</sup> führt selektiv zu Mono-silacyclobutanen und bei der Umsetzung von **1** mit 1,3-Cyclohexadien<sup>[6]</sup> 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<sup>t</sup>Bu<sup>[2-6]</sup>, entsteht mit Cycloheptadien ein Isomerengemisch aus den [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloaddukten **2** bzw. **3**, das destillativ nicht auftrennbar ist<sup>[7]</sup>. 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<sup>[6]</sup> und ist auf die Winkel am Silicium in Monosilacyclobutanen<sup>[8-10]</sup> zurückzuführen (siehe auch Abb. 1). **4** kristallisiert aus Pentan und wird röntgenstrukturanalytisch als das diphenylsubstituierte [2 + 2]-Isomer (*E*)-**4** charakterisiert (Abb. 1)<sup>[8]</sup>.

Die auffälligsten Strukturmerkmale von (*E*)-**4** sind die nicht planare zentrale Silacyclobutaneinheit und die kleinen endocy-

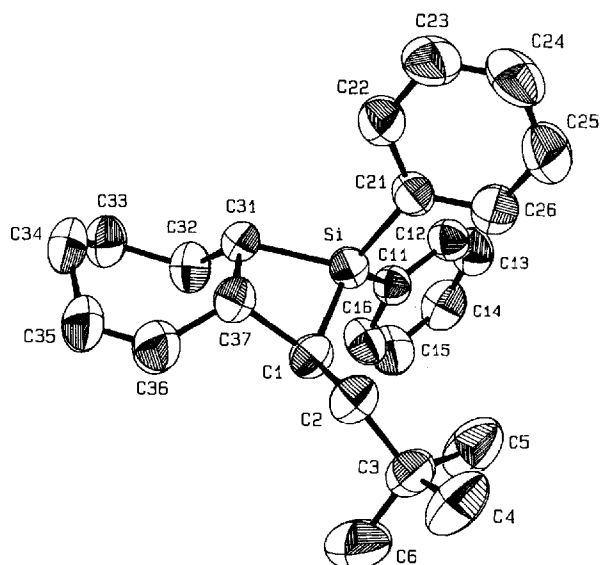
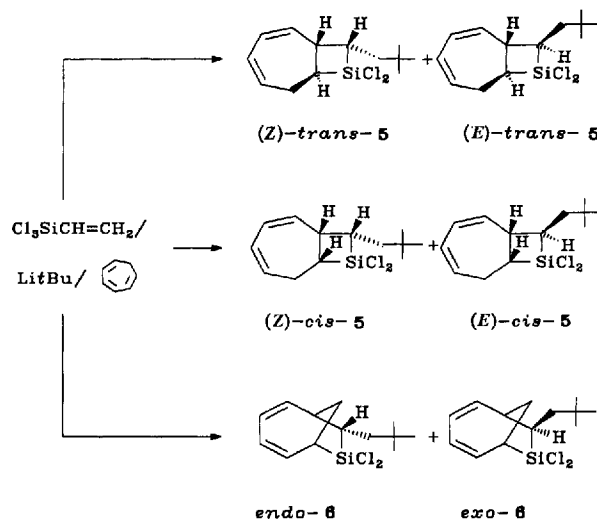


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von (*E*)-**4** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Si-C1 188.0(1), Si-C31 188.4(1), Si-C11 187.3(1), Si-C21 187.5(1), C1-C2 152.4(1), C1-C37 158.9(1), C31-C37 156.4(1), C1-Si-C31 79.45(5), Si-C1-C37 85.88(7), Si-C31-C37 86.44(7), C1-C37-C31 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<sup>[9]</sup>.

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 <sup>29</sup>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 δ = 12.6 und 18.4 liegen und diese Verbindungen somit als [2 + 2]-Cycloaddukte charakterisiert sind, sind die Werte für **6** mit δ = 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<sup>[11]</sup>. In der Reaktionsfolge nach Schema 1 entstehen keine [4 + 2]-Cycloaddukte; deren <sup>29</sup>Si-NMR-Signale sind bei δ ≈ 25–30 zu erwarten<sup>[6]</sup>.

Eine Auftrennung 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<sup>[12]</sup> (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, 9H), 0.80–2.20 (m, 8H), 2.50 (m, 2H), 3.00 (m, 1H), 5.47 (m, 1H), 5.55 (m, 1H), 7.35–7.45 (m, 4H), 7.55–7.67 (m, 6H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 25.07, 26.40, 26.91 ( $\text{CH}_2$ ), 29.86 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.65 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 43.96 ( $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 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 ( $\text{Ph}_2\text{SiCHCH}_2^+$ , 100), 183 ( $\text{Ph}_2\text{SiH}^+$ , 39), 266 ( $M^+ - \text{C}_7\text{H}_{10}$ , 36), 292 ( $M^+ - \text{C}_6\text{H}_8$ , 11), 293 ( $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ , 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 ( $M^+ - t\text{Bu}$ , 8), 181 ( $M^+ - \text{C}_7\text{H}_9$ , 5), 91 ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ , 55), 57 ( $t\text{Bu}$ , 100).

(*E*)-*cis*-5:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 0.90 (s, 9H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.37, 1.56 ( $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.10 (m, 1H;  $\text{Si-CH-CH}_2t\text{Bu}$ ), 2.40 (m, 1H;  $\text{Si-CH}$ ), 2.45 (m, 1H;  $\text{Si-CH-CH}$ ), 2.22 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 5.72–6.00 (m, 4H;  $\text{CH=CH-CH=CH}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 29.75 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.26 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.84 ( $\text{CH}_2$ ), 41.60, 46.74, 48.04 (CH), 42.46 ( $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 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, 9H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.37, 1.50 ( $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.70 (m, 1H;  $\text{Si-CH-CH}_2t\text{Bu}$ ), 1.95 (m, 1H;  $\text{Si-CH}$ ), 2.21 (m, 1H;  $\text{Si-CH-CH}$ ), 2.34, 2.57 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 5.68–5.90 (m, 4H;  $\text{CH=CH-CH=CH}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 29.75 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.96 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.41 ( $\text{CH}_2$ ), 40.04, 42.24, 43.40 (CH), 43.29 ( $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 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 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.57, 30.77 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 36.81, 40.33 ( $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.90, 31.27 ( $\text{CH}_2$ ), 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, 9H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.58 (m, 2H;  $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.84 (m, 1H;  $\text{Si-CH-CH}_2t\text{Bu}$ ), 1.98 (m, 1H;  $\text{CH}_2$ ), 2.19 (m, 1H;  $\text{CH}_2$ ), 2.51 (m, 1H;  $\text{Si-CH}$ ), 2.95 (m, 1H;  $\text{Si-CH-CH}$ ), 5.65, 5.69, 5.80, 5.93 (div. m, 4H;  $\text{CH=CH-CH=CH}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 29.71 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.89 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.77 ( $\text{CH}_2$ ), 33.89 ( $\text{Si-CH}$ ), 37.54 ( $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 44.90 ( $\text{Si-CH-CH}$ ), 46.35 ( $\text{Si-CH-CH}_2t\text{Bu}$ ), 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 ( $M^+ - \text{Cl}$ , 6), 217 ( $M^+ - t\text{Bu}$ , 5), 181 ( $M^+ - \text{C}_7\text{H}_9$ , 15), 91 ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ , 56), 57 ( $t\text{Bu}$ , 100).

*exo*-6:  $^1\text{H-NMR}$ : 0.90 (s, 9H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.22, 1.62 (m, 2H;  $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.34 (m, 1H;  $\text{Si-CH-CH}_2t\text{Bu}$ ), 1.75 (m, 1H;  $\text{CH}_2$ ), 2.10 (m, 1H;  $\text{CH}_2$ ), 1.34 (m, 1H;  $\text{Si-CH}$ ), 2.46 (m, 1H;  $\text{Si-CH-CH}$ ), 5.65, 5.73, 5.83, 5.90 (div. m, 4H;  $\text{CH=CH-CH=CH}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 29.75 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.66 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.04 ( $\text{CH}_2$ ), 34.51 ( $\text{Si-CH}$ ), 45.08 ( $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 47.52 ( $\text{Si-CH-CH}$ ), 42.74 ( $\text{Si-CH-CH}_2t\text{Bu}$ ), 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, 9H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.50 (dd,  $J$  = 14.6, 3.0 Hz, 1H;  $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.85 (dd,  $J$  = 14.6, 14.6 Hz, 1H;  $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.05–2.30 (m, 3H;  $\text{CH}_2$ ,  $\text{Si-CH-CH}_2t\text{Bu}$ ), 2.62 (m, 1H;  $\text{Si-CH}$ ), 3.18 (m, 1H;  $\text{Si-CH-CH}$ ), 5.50, 5.75–5.95 (m, 4H;  $\text{CH=CH-CH=CH}$ ), 7.15–7.40 (m, 6H;  $m\text{-Ph}$ ,  $p\text{-Ph}$ ), 7.50–7.55 (m, 4H;  $o\text{-Ph}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 29.90 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.02 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.72, 38.28 ( $\text{CH}_2$ ), 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 ( $M^+ - t\text{Bu}$ , 14), 279 ( $M^+ - \text{C}_6\text{H}_7$ , 32), 209 ( $M^+ - t\text{Bu} - \text{C}_7\text{H}_8$ , 74), 183 ( $\text{Ph}_2\text{SiH}^+$ , 100), 105 ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 29), 57 ( $t\text{Bu}$ , 100).

[a]  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 100, 270 und 360 MHz;  $^{13}\text{C-NMR}$ : 25.14 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $^{29}\text{Si-NMR}$ : 53.64 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , GC-MS bei 70 eV.

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

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  $\pi$ -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 Cycloisierungsreaktion bevorzugt zu den [2 + 2]-Cycloaddukten **2** und **5**; konkurrierend dazu bilden sich in einem langsameren

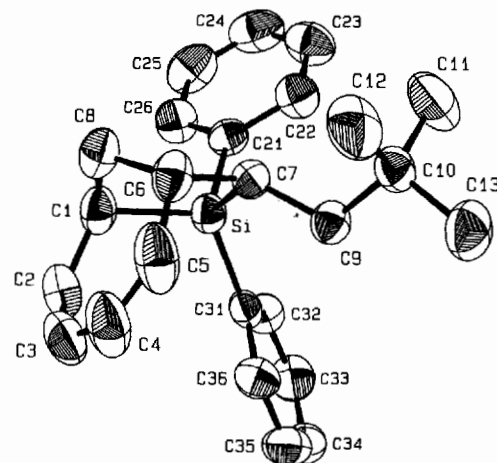
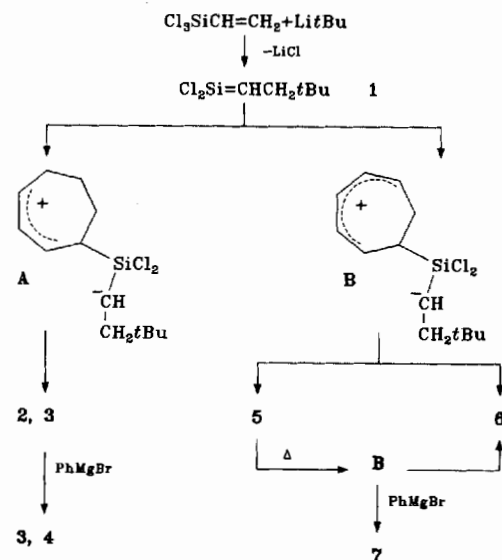


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von *endo*-7 im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Si-C1 190.3(1), Si-C7 190.3(1), Si-C21 187.4(1), Si-C31 186.9(1), C7-C9 153.3(1), C6-C7 155.8(1), C5-C6 149.1(2), C1-C2 148.1(2), C1-C8 153.0(1), C6-C8 153.8(1), C1-Si-C7 96.35(6), Si-C7-C6 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<sup>[14]</sup>. 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<sup>[5]</sup>, 1,3-Cyclohexadien<sup>[6]</sup> und auch 1,3-Cycloheptadien nachgewiesen wird<sup>[15]</sup>.



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 konfigurativer 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  $-78^\circ\text{C}$  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 erstarrt in der Vorlage und wird als farbloser Feststoff aus Pentan umkristallisiert (Schmp.  $85^\circ\text{C}$ ).

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 ( $200^\circ\text{C}$ ,  $12^{-2}$  mbar) und kristallisiert in der Vorlage. Reines 7 wird als farbloser Feststoff durch Umkristallisieren aus Pentan erhalten (3.58 g, Ausbeute: 83.3%, Schmp.  $97^\circ\text{C}$ ).

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  $^{29}\text{Si}$ -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 Verring in 5.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von (E)-4 ( $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{Si}$ ),  $M = 360.6$ ; farblose Prismen ( $0.51 \times 0.18 \times 0.26 \text{ mm}^3$ ); triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 993.6(1)$ ,  $b = 1055.5(1)$ ,  $c = 1152.2(1) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 69.51(1)^\circ$ ,  $\beta = 85.13(1)^\circ$ ,  $\gamma = 76.42(1)^\circ$ , 25 Reflexe bei hohen Beugungswinkeln ( $2\theta_{\text{min-max}} = 79.7^\circ/96.8^\circ$ ),  $V = 1100 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.086 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F_{000} = 392$ ,  $\mu = 9.4 \text{ cm}^{-1}$ . Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall wurde in einer Kapillare mit perfluoriertem Polyether fixiert und auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Vierkreisdiffraktometer gemessen. Bei Raumtemperatur ( $21 \pm 1^\circ$ ) wurden mit graphitmonochromatisierter  $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 154.184 \text{ pm}$ ,  $\theta/2\theta$ -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,  $C_{\text{min-max}} = 0.959/1.000$ ) verblieben nach Mittellung von 414 Reflexen ( $R_w = 0.010(\text{F})$ ) 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-Quadrate-Verfeinerungen (volle Matrix) gelöst. Verfeinert wurden alle „Schwermatome“ 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  $-0.35 \text{ e \AA}^{-3}$  keine Restelektronendichte. Sämtliche Rechnungen wurden mit dem STRUX-IV-Programmsystem (MULTAN 11/82, ORTEP-II, PLATON, SCHAKAL, SDP und SHELX-86) [16] auf einem Micro-VAX-3100-Rechner durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung 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. Vilkov, B. N. Sivin, S. J. Sivin, *Zh. Strukt. Khim.* **1975**, *16*, 473; E. S. Mastryukov, O. V. Dorofeeva, L. V. Vilkov, 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. Pfaffert, 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 ( $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{Si}$ ),  $M = 358.6$ ; farblose Kristallbruchstücke; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 993.0(2)$ ,  $b = 1067.8(3)$ ,  $c = 1123.5(2) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 92.69(1)^\circ$ ,  $\beta = 101.31(1)^\circ$ ,  $\gamma = 113.86(1)^\circ$ , 25 Reflexe bei hohen

Beugungswinkeln ( $2\theta_{\text{min-max}} = 35.0^\circ/42.9^\circ$ ),  $V = 1058 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.126 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F_{000} = 392$ ,  $\mu = 1.1 \text{ cm}^{-1}$ . Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall wurde in einer Kapillare mit perfluoriertem Polyether fixiert und auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Vierkreisdiffraktometer gemessen. Bei Raumtemperatur ( $21 \pm 1^\circ\text{C}$ ) wurden mit graphitmonochromatisierter  $\text{Mo}_K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ,  $\omega$ -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-Quadrate-Verfeinerungen (volle Matrix) gelöst. Verfeinert wurden alle „Schwermatome“ 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  $-0.35 \text{ e \AA}^{-3}$  keine Restelektronendichte [8].

- [13] Nach unserer Kenntnis ist die Struktur der Stammverbindung Bicyclo[4.2.1]-2,4-nonadien im Kristall nicht bekannt. Strukturvergleiche: P. Berno, A. Ceccon, F. Daprà, A. Gambaro, A. Vanzo, 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 Röntgendaten, Technische Universität München und Universität Marburg, **1987** und **1990**.

## Ein sechskerniger Gold(I)-Komplex: $\{(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_2)_2\}(\text{ClO}_4)_2^{**}$

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.  $3 \text{ \AA}$ ) zwischen den  $d^{10}$ -Metallzentren mit formal vollbesetzter Schale auf. Dieses Phänomen wird als Aurophilie bezeichnet und durch relativistische Effekte hervorgerufen<sup>[1–3]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese und Struktur des neuartigen, sechskernigen Goldkomplexes 4, der drei über solche Kontakte verknüpfte Goldatompaaire 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  $[\text{Hg}_2(\text{OAc})_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{C})\}\{\text{Hg}(\text{OAc})\}_2]^{[4]}$ .

Als Ausgangsverbindung wurde der von Schmidbaur et al.<sup>[5]</sup> 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 Bustamante 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-O122), dem Instituto de Estudios Riojanos und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.