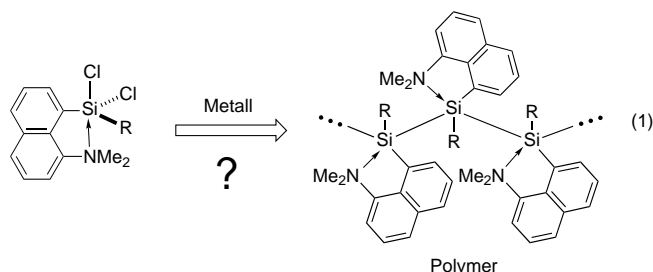


- [3] A. Demsar, A. Pevec, L. Golic, S. Petricek, A. Petric, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **1998**, 1029.
- [4] F.-Q. Liu, A. Kuhn, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 555.
- [5] F.-Q. Liu, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1872.
- [6] A. Pevec, A. Demsar, V. Gramlich, S. Petricek, H. W. Roesky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2215.
- [7] A. Künzel, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2145.
- [8] A. Herzog, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemeyer, F. Pauer, *Organometallics* **1994**, 13, 1251.
- [9] Kristallstrukturanalysen: a) **2**:<sup>[9c]</sup>  $C_{80}H_{120}F_{30}Ti_8Zn_3 \cdot 2C_7H_8 \cdot 0.5C_6H_6$ ,  $M_r = 2230.95 + 2 \times 92.14 + 0.5 \times 78.11$ , Kristallgröße:  $0.50 \times 0.30 \times 0.30 \text{ mm}^3$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 13.260(3)$ ,  $b = 14.217(3)$ ,  $c = 28.568(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 83.39(3)$ ,  $\beta = 83.31(3)$ ,  $\gamma = 86.06(3)^\circ$ ,  $V = 5305.1(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.537 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 2514$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $T = 133 \text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.327 \text{ mm}^{-1}$ . Der Kristall wurde auf einer Glasfaser montiert und schockgefroren.<sup>[12]</sup> Die Datensammlungen erfolgten auf einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer, verbunden mit einem Siemens-CCD-Flächenzähler, bei  $133(2) \text{ K}$ , mit Graphit-monochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ ), unter Ausführung von  $\varphi$ - und  $\omega$ -Scans. 52524 gemessene Reflexe, davon 14965 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0441$ ). Daten/Restraints/Parameter: 14965/4589/1297, Bereich:  $2.15 \leq \theta \leq 23.26^\circ$ . Abschließende  $R$ -Werte:  $R_1 = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o| = 0.0379$ ,  $wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma wF_o^4]^{1/2} = 0.0814$  für Daten mit  $I > 2\sigma(I)$  und  $R_1 = 0.0528$ ,  $wR_2 = 0.0887$  für alle Daten;  $\text{GOF} = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma (n - p)]^{1/2} = 1.069$ ; max./min. Restelektronendichte  $0.610 / -0.396 \text{ e \AA}^{-3}$ . b) **3**:<sup>[9c]</sup>  $C_{42}H_{66}F_{14}Ti_4Zn_2 \cdot C_7H_8$ ,  $M_r = 1251.42$ , Kristallgröße:  $0.70 \times 0.60 \times 0.50 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 9.7634(10)$ ,  $b = 20.654(3)$ ,  $c = 13.636(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.457(11)^\circ$ ,  $V = 2741.5(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.516 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 1284$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $T = 153 \text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.495 \text{ mm}^{-1}$ . Die Datensammlung wurde durchgeführt auf einem Stoe-Siemens-AED2-Vierkreisdiffraktometer bei  $153(2) \text{ K}$  mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ ) unter Ausführung von  $2\theta/\omega$ -Scans. 9538 gemessene Reflexe, davon 4776 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0316$ ). Daten/Restraints/Parameter: 4768/0/340, Bereich:  $3.59 \leq \theta \leq 24.93^\circ$ . Abschließende  $R$ -Werte:  $R_1 = 0.0314$ ,  $wR_2 = 0.0819$  für Daten mit  $I > 2\sigma(I)$  und  $R_1 = 0.0379$ ,  $wR_2 = 0.0905$  für alle Daten;  $\text{GOF} = 1.042$ ; max./min. Restelektronendichte  $0.410 / -0.309 \text{ e \AA}^{-3}$ . c) Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-97<sup>[13]</sup> gelöst und gegen  $F^2$  für alle Daten in einem Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfahren mit dem Programm SHELXL-97 verfeinert.<sup>[14]</sup> Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden dem Modell auf geometrisch berechneten Positionen hinzugefügt und mit Hilfe des Reitermodells verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-125050 (**2**) und CCDC-125051 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] J. W. Stout, S. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5279.
- [11] H. G. von Schnering, D. Vu, K. Peters, *Z. Kristallogr.* **1983**, 165, 305.
- [12] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [13] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, **1997**.

## Reaktionen von hyperkoordinierten 8-(Dimethylamino)-1-naphthyl-substituierten Dichlorsilanen mit Magnesium: Bildung des 1,2-Disilaacenaphthengerüsts\*\*

Kohei Tamao,\* Masahiro Asahara, Tomoyuki Saeki und Akio Toshimitsu\*

Vor kurzem berichteten wir darüber, daß bei der reduktiven Kupplung eines fünffach koordinierten Monochlorsilans, das eine 8-(Dimethylamino)-1-naphthylgruppe trägt, mit Magnesium eine Si-Si-Bindung geknüpft wird; diese Reaktion bot eine neue Methode zur direkten Verknüpfung pseudo-fünffach koordinierter Siliciumatome.<sup>[1]</sup> Wir nahmen an, daß eine ähnliche Magnesium-Reduktion eines fünffach koordinierten Dichlorsilans mit derselben Aminonaphthylgruppe zu Polysilanen mit ausschließlich fünffach koordinierten Siliciumatomen führen würde [Gl. (1)].<sup>[2]</sup> Entgegen unseren Erwartungen lieferte die Reaktion jedoch keine Polysilane, sondern



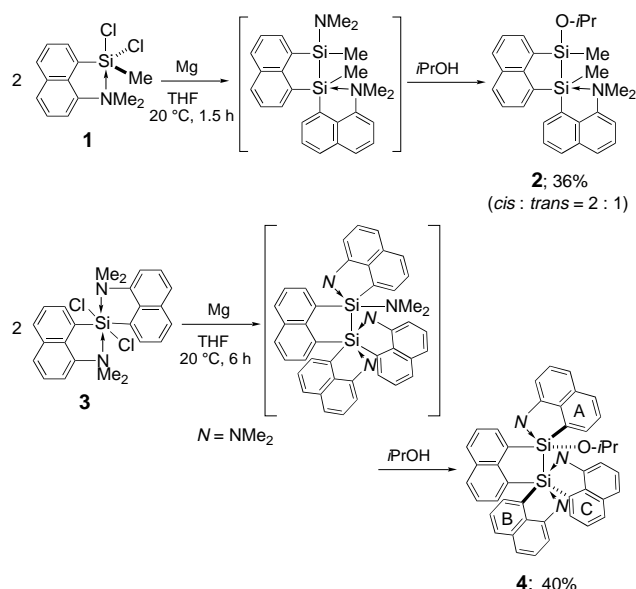
ausschließlich ein dimeres Produkt mit einem 1,2-Disilaace-naphthengerüst, das durch Bildung je einer Si-Si- und einer Si-C-Bindung sowie Wanderung einer Aminogruppe vom Naphthylkohlenstoffatom zu einem Siliciumatom gebildet wurde (Schema 1).

Das fünffach koordinierte, eine 8-(Dimethylamino)-1-naphthylgruppe tragende Dichlorsilan **1** wurde mit zwei Moläquivalenten Magnesium umgesetzt. Nach Abbrechen der Reaktion durch Zugabe von 2-Propanol wurde das nur eine 8-(Dimethylamino)-1-naphthylgruppe tragende Dimerisierungsprodukt **2** als Stereoisomerenmischung erhalten (*cis:trans* = 2:1). Die Struktur dieses unerwarteten Produkts wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse von *cis*-**2** (Abbildung 1)<sup>[4a]</sup> sowie durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopische Untersuchung beider Isomere bestätigt. Bemerkenswerterweise ist die Koordinationszahl eines der beiden Siliciumatome von 5 auf 4 verringert.

Das zwei 8-(Dimethylamino)-1-naphthylgruppen tragende sechsfach koordinierte Dichlorsilan **3** reagierte ebenfalls mit Magnesium und lieferte nach Aufarbeitung mit 2-Propanol als

[\*] Prof. Dr. K. Tamao, Dr. A. Toshimitsu, Dr. M. Asahara, T. Saeki  
Institute for Chemical Research, Kyoto University  
Uji, Kyoto, 611-0011 (Japan)  
Fax: (+81) 774-38-3186  
E-mail: tamao@scl.kyoto-u.ac.jp  
akiot@scl.kyoto-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das japanische Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur im Rahmen des Schwerpunktforschungsgebiets „The Chemistry of Inter-element Linkage“ (No. 09239103) gefördert.



Schema 1. Bildung der Disilaacenaphthene **2** und **4** aus **1** und **3**.

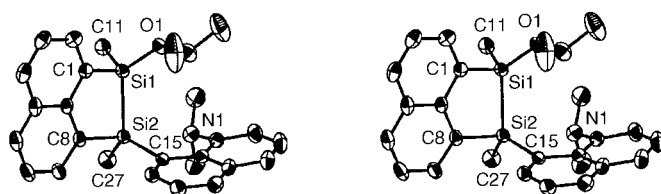


Abbildung 1. Struktur von *cis*-**2** im Kristall als Stereobild; Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Si1–Si2 2.3469(8), Si2...N1 2.828(2); N1...Si2–C8 177.16(8), Si1–Si2–C8 89.43(8), Si1–Si2–C15 113.56(7), Si1–Si2–C27 119.14(9), Si2–Si1–O1 122.01(7), Si2–Si1–C1 93.75(7), Si2–Si1–C11 114.07(9).

Hauptprodukt **4**, das drei solche Aminonaphthylgruppen enthält (Schema 1). Die Struktur dieses sterisch überfrachteten Moleküls wurde ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 2).<sup>[4b]</sup> Ein Siliciumatom ist wieder fünffach, das andere sechsfach koordiniert.<sup>[2]</sup> Die

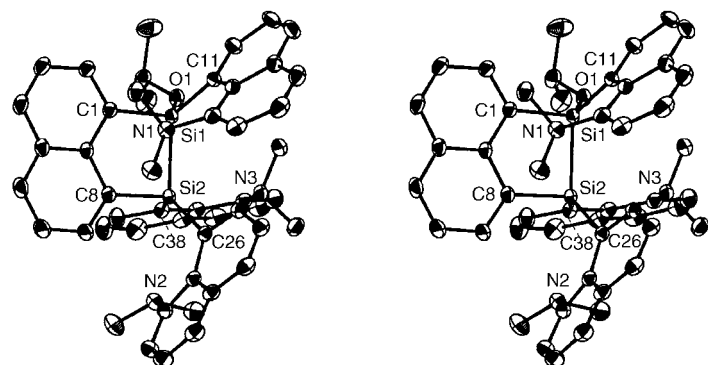


Abbildung 2. Struktur von **4** im Kristall als Stereobild; Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Si1–Si2 2.3641(6), Si1...N1 3.078(2), Si2...N2 3.147(2), Si2...N3 2.970(2); O1–Si1...N1 168.06(6), Si2–Si1–O1 107.17(5), Si2–Si1–C1 94.35(6), Si2–Si1–C11 127.54(6), Si1–Si2...N2 171.97(4), N3...Si2–C8 175.84(7), Si1–Si2–C8 89.14(6), Si1–Si2–C26 122.15(6), Si1–Si2–C38 104.17(6).

Verbindung **4** ist das erste Disilan, das sowohl sechs- als auch fünffach koordinierte Siliciumzentren enthält.

Interessanterweise wurde bei diesen Reaktionen ein Siliciumatom, das die Aminogruppe trug, an ein Naphthylkohlenstoffatom gebunden. Die Aminogruppe wanderte zum koordinierten Siliciumatom, bildete ein Aminosilan mit niedrigerer Koordinationszahl und wurde schließlich während der Aufarbeitung mit 2-Propanol durch eine (2-Propoxy)-Gruppe ersetzt.

Es sind bisher zwei Reaktionstypen fünffach koordinierter Dihalogensilane mit Alkali- oder Erdalkalimetallen beschrieben worden. Der eine ist die von Belzner et al. beobachtete konventionelle Si-Si-Bindungsbildung bei der Reaktion von hyperkoordinierten, 2-[(Dimethylamino)methyl]phenylgruppen tragenden Dichlorsilanen mit Magnesium zum entsprechenden cyclischen Trisilan.<sup>[5]</sup> Bei dem anderen handelt es sich um eine Cyclisierung ohne Si-Si-, jedoch mit Si-C<sub>Benzyl</sub>-Bindungsbildung und Wanderung der Aminogruppe vom Benzylkohlenstoffatom zum Siliciumatom. So berichteten Corriu und Auner et al., daß die Reaktion eines 8-[(Dimethylamino)methyl]-1-naphthyl-substituierten, fünffach koordinierten Difluorsilans mit Lithium oder Lithiumnaphthalinid ein 1-Silaacenaphthenderivat liefert.<sup>[6]</sup> Bei den Reaktionen von **1** und **3** mit Magnesium zu 1-Amino-1,2-disilaacenaphthenderivaten verlaufen die Si-Si-Bindungsbildung und die Wanderung der Aminogruppe gleichzeitig und selektiv. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Reaktion von der Struktur der Aminoarylgruppen abhängt. Sie legen die Möglichkeit nahe, neue Reaktionstypen durch Einführung neuer intramolekular koordinierender Gruppen zu entwickeln.

Die folgenden strukturellen Aspekte der neuen 1,2-Disilaacenaphthenderivate **2** und **4** sind hervorzuheben: Die Si-Si-Bindungslängen (2.3469(8) bei **2** und 2.3641(6) Å bei **4**) sind kürzer als erwartet und vergleichbar mit den 2.338(2) Å im 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disilaacenaphthen, das zwei vierfach koordinierte Siliciumzentren enthält.<sup>[7]</sup> Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß die Si-Si-Bindungen Teil des recht starren Fünfrings im Acenaphthengerüst sind.

Eines der Siliciumatome in **2** (Si2) ist fünffach koordiniert mit einem Si2...N1-Abstand von 2.828(2) Å, einem N1...Si2–C8-Winkel von 177.16(8)° und mit für Pentakoordination typischen %TBP<sub>e</sub>- und %TBP<sub>a</sub>-Werten von 77 % bzw. 54 % (siehe Lit. [8] zur Definition von %TBP<sub>e</sub> und %TBP<sub>a</sub>). Obwohl Si2 in **2** keinen elektronegativen Liganden aufweist, ähneln diese Parameter denen von fünffach koordinierten Siliciumverbindungen mit derselben Aminoarylgruppe sowie einem Fluor- oder Sauerstoffatom.<sup>[9]</sup> Der Si1–Si2–C8-Bindungswinkel von 89.43(8)° im 1,2-Disilaacenaphthen-Gerüst<sup>[7]</sup> von **2** erscheint geeignet, die axialen/äquatorialen Positionen in der trigonal-bipyramidalen Anordnung zu besetzen, und begünstigt die Koordinierung der Aminogruppe.

Bei **4** sind die beiden *cis*-ständigen Aminonaphthylgruppen (in Schema 1 als A und B bezeichnet) stark verzerrt, wie man an den großen Diederwinkeln Si–C1...C8–N und C1–C2–C3/C6–C7–C8<sup>[10]</sup> mit 29.3 bzw. 13.1° bei A und 34.1 bzw. 14.7° bei B erkennt. Die Koordination der Stickstoffatome an den Siliciumzentren ist schwach, wie man an den Si...N-Abständen von 3.078(2) am fünffach koordinierten Siliciumzen-

trum mit der Gruppe A und 3.147(2) Å am sechsfach koordinierten Siliciumzentrum mit der Gruppe B ablesen kann. Dies kann auf sterische Hinderung zurückgeführt werden. Hingegen ist die Aminonaphthylgruppe C nicht verzerrt,<sup>[11]</sup> wie man an den kleinen Diederwinkeln Si-C1...C8-N und C1-C2-C3/C6-C7-C8<sup>[10]</sup> von 4.5 bzw. 5.8° erkennt. Ungeachtet der sechsfachen Koordination des Siliciumzentrums fällt der Si2...N3-Abstand (2.970(2) Å) fällt kürzer aus als der Si1...N1-Abstand des oben beschriebenen, fünffach koordinierten Siliciumzentrums (3.078(2) Å). Arbeiten zum Mechanismus dieser Reaktion sind im Gange.<sup>[12]</sup>

### Experimentelles

**2:** Eine Lösung von **1** in Benzol (1.61 mmol g<sup>-1</sup>, 0.62 g, 1.0 mmol) wurde bei 20 °C unter Stickstoff zu einer Suspension von Magnesiumpulver (49 mg, 2.0 mmol) in THF (2 mL) gegeben. Nach 1.5 h Rühren bei dieser Temperatur wurden Triethylamin (0.28 mL, 2.0 mmol) und 2-Propanol (0.46 mL, 6.0 mmol) zugesetzt und die resultierende Mischung weitere 2 h gerührt. (Bei einem weiteren Experiment ergab das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieser Mischung mit Triphenylsilan als internem Standard das Vorliegen von *cis*- und *trans*-**2** in 52 % Ausbeute (*cis:trans* ≈ 2:1). Dimethylaminonaphthalin in etwa 20 % Ausbeute und sehr schwache Signale einer oder mehrerer nicht identifizierter Verbindungen.) Nach Einengen unter vermindertem Druck wurde Hexan zu dem öligen Rückstand gegeben und der gebildete Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt und das verbleibende Öl durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Essigester (10:1; *R<sub>f</sub>* = 0.48) als Laufmittel gereinigt. Weitere Reinigung des Rohprodukts durch HPLC mit Hexan/Essigester (50:1) als Laufmittel lieferte *cis*-**2** (49 mg, 0.11 mmol, 22 % Ausbeute) und *trans*-**2** (30 mg, 0.068 mmol, 14 % Ausbeute). *cis*-**2**: Schmp. 172–173 °C (aus Hexan/Essigester (50:1)); <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.59 (s, 3H), 0.59 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9 Hz, 3H), 0.83 (s, 3H), 0.89 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9 Hz, 3H), 2.61 (s, 3H), 2.75 (s, 3H), 3.77 (sept, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9 Hz, 1H), 7.15–7.24 (m, 2H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 1H), 7.50–7.59 (m, 3H), 7.67 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.8 Hz, 1H), 7.82–7.91 (m, 3H), 7.96 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5 Hz, 1H), 8.15 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (67.94 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; \* steht für zwei überlappende Signale): δ = 0.26, 0.44, 25.40, 25.90, 45.77, 50.61, 66.73, 117.02, 125.66, 125.92\*, 126.19, 126.26, 128.52, 129.87, 130.39, 131.45, 132.67, 133.41, 134.02, 135.44, 135.60, 138.17, 141.10, 146.36, 148.32, 153.30; <sup>29</sup>Si-NMR (53.67 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS): δ = -37.55, 4.33; Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO-Si<sub>2</sub>: C 73.42, H 7.07, N 3.17; gef.: C 73.42, H 6.90, N 3.09. *trans*-**2**: Schmp. 142–143 °C (aus Hexan/Essigester (50:1)); <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.36 (s, 3H), 0.91 (s, 3H), 1.09 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9 Hz, 3H), 1.20 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9 Hz, 3H), 2.60 (s, 3H), 2.73 (s, 3H), 4.04 (sept, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9 Hz, 1H), 7.05 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 1H), 7.15 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 1H), 7.33 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7 Hz, 1H), 7.48 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 1H), 7.52–7.62 (m, 3H), 7.82–7.92 (m, 5H); <sup>13</sup>C-NMR (67.94 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; \* steht für zwei überlappende Signale): δ = 1.05, 1.10, 26.12\*, 47.09, 48.76, 66.83, 116.70, 125.83\*, 126.01, 126.15, 126.28, 128.50, 129.71, 130.10, 131.34, 132.22, 133.23, 133.73, 135.48, 135.71, 138.01, 141.59, 146.04, 148.38, 153.05; <sup>29</sup>Si-NMR (53.67 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS): δ = -37.35, 6.11; Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NOSi<sub>2</sub>: C 73.42, H 7.07, N 3.17; gef.: C 73.44, H 7.28, N 3.16.

**4:** Nach der sechsstündigen Reaktion von **3** (0.23 g, 0.5 mmol) mit Magnesiumpulver (24 mg, 1.0 mmol) in THF (1 mL) bei 20 °C wurde der Ansatz mit Triethylamin (0.14 mL, 1.0 mmol) und 2-Propanol (0.23 mL, 3.0 mmol) bei 20 °C 1.5 h wie für **2** beschrieben versetzt. (In einem weiteren Experiment ergab das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieser Mischung mit Triphenylsilan als internem Standard **4** in 70 % Ausbeute und Dimethylaminonaphthalin in 30 % Ausbeute.) Nach Aufarbeitung wie für **2** beschrieben lieferte Umkristallisieren des erhaltenen Feststoffs aus Hexan reines **4** (74 mg, 0.10 mmol, 40 % Ausbeute). **4**: Schmp. 270–271 °C (aus Hexan/Essigester (50:1)); <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.17 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.1 Hz, 3H), 0.51 (s, 3H), 0.72 (s, 3H), 1.13 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9 Hz, 3H), 1.18 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 2.52 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 3.77 (sept, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9 Hz, 1H), 6.56 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.8 Hz, 7.0 Hz, 1H), 6.74 (dd, <sup>3,4</sup>J(H,H) = 4.9, 0.8 Hz, 1H), 6.90 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0, 6.6 Hz, 1H), 7.15–7.40 (m, 6H), 7.47–7.64 (m, 7H), 7.67 (dd, <sup>3,4</sup>J(H,H) = 8.0, 0.9 Hz, 1H), 7.72 (dd, <sup>3,4</sup>J(H,H) = 8.4, 1.4 Hz, 1H), 7.77 (dd, <sup>3,4</sup>J(H,H) = 8.2, 0.9 Hz, 1H), 7.83–

7.94 (m, 3H), 8.22 (dd, <sup>3,4</sup>J(H,H) = 6.8, 1.4 Hz, 1H), 9.03 (dd, <sup>3,4</sup>J(H,H) = 7.3, 1.4 Hz, 1H.); <sup>13</sup>C-NMR (67.94 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; \* steht für zwei überlappende Signale): δ = 24.05, 26.40, 41.17, 43.28, 49.58, 50.12, 51.04, 51.29, 66.92, 117.04, 117.25, 120.42, 124.73, 125.22, 125.29, 124.45, 125.54\*, 125.65, 125.72, 125.77, 126.31, 127.14, 128.74, 129.10, 129.15, 129.76, 130.75, 132.40, 133.19, 133.44, 134.04, 134.60, 135.08, 135.38, 135.74, 135.89, 136.07, 136.19, 137.09, 137.88, 139.12, 139.54, 140.81, 146.31, 147.41, 154.22, 154.38, 154.71; <sup>29</sup>Si-NMR (53.67 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS): δ = -21.54, -11.52; Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>49</sub>H<sub>49</sub>N<sub>3</sub>OSi<sub>2</sub>: C 78.25, H 6.57, N 5.59; gef.: C 78.27, H 6.55, N 5.49.

Eingegangen am 17. Mai 1999 [Z 13422]

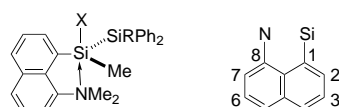
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3316–3318

**Stichwörter:** Heterocyclen • Hypervalente Verbindungen • Magnesium • Silicium • Umlagerungen

- [1] K. Tamao, M. Asahara, T. Saeki, A. Toshimitsu, *Chem. Lett.* **1999**, 335–336.
- [2] Angesichts der schwachen Koordination des Stickstoffatoms der 8-(Dimethylamino)-1-naphthylgruppe könnte es sinnvoller sein, die gebildeten Verbindungen als [4+1]-koordiniert<sup>[3]</sup> und [4+2]-koordiniert zu bezeichnen.<sup>[3]</sup> Der Einfachheit halber bezeichnen wir die Verbindungen als „fünffach koordiniert“ bzw. „sechsfach koordiniert“.
- [3] a) R. J. P. Corriu, J. C. Young in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1241–1288; b) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1371–1448.
- [4] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-120868 und 120869 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). a) Kristallstrukturanalyse von *cis*-**2**: C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NOSi<sub>2</sub>, *M<sub>r</sub>* = 441.72, Kristallabmessungen 0.5 × 0.4 × 0.3 mm, monoklin, Raumgruppe *P*<sub>2</sub>/n (Nr. 14), *a* = 8.7570(3) Å, *b* = 36.023(1) Å, *c* = 8.8050(2) Å, β = 118.604(2)°, *V* = 2438.5601 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.20 g cm<sup>-3</sup>, μ(Mo<sub>Kα</sub>) = 1.64 cm<sup>-1</sup>, 2θ<sub>max.</sub> = 50.2°. Datensammlung mit einer Rigaku-RAXIS-IV-Image-Plate; Graphit-monochromatisierte Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung (λ = 0.71070 Å), *T* = 293 K. 3771 Reflexe wurden aufgezeichnet. LP-Korrekturen sowie Korrekturen auf Sekundärauslöschung (Koeffizient = 4.40260 × 10<sup>-7</sup>) wurden durchgeführt. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR92), vervollständigt mit Fourier-Techniken (DIRDIF94). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden berücksichtigt, aber nicht verfeinert. Die abschließende Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate von 3271 beobachteten Reflexen (*I* > 3σ(*I*)) und 281 variablen Parametern wurde mit dem teXsan-Kristallographie-Programmpaket durchgeführt. Die Struktur wurde verfeinert bis auf einen GOF-Wert von 1.47 und *R*<sub>1</sub> = 0.053, *wR*<sub>2</sub> = 0.090. Max./min. Restelektronendichte 0.50/–0.25 e<sup>-</sup> Å<sup>-3</sup>. b) Kristallstrukturanalyse von **4**: C<sub>49</sub>H<sub>49</sub>N<sub>3</sub>OSi<sub>2</sub>, *M<sub>r</sub>* = 752.12, Kristallabmessungen 0.6 × 0.4 × 0.3 mm, monoklin, Raumgruppe *P*<sub>2</sub>/n (Nr. 14), *a* = 11.283(2) Å, *b* = 17.446(3) Å, *c* = 20.793(3) Å, β = 99.562(8)°, *V* = 4036.3000 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.238 g cm<sup>-3</sup>, μ(Mo<sub>Kα</sub>) = 1.29 cm<sup>-1</sup>, 2θ<sub>max.</sub> = 55.2°. Datensammlung mit einer Rigaku-RAXIS-IV-Image-Plate; Graphit-monochromatisierte Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung (λ = 0.71070 Å), *T* = 293 K. 8250 Reflexe wurden aufgezeichnet. LP-Korrekturen sowie Korrekturen auf Sekundärauslöschung (Koeffizient = 6.56940 × 10<sup>-7</sup>) wurden durchgeführt. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR92), vervollständigt mit Fourier-Techniken (DIRDIF94). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. Die abschließende Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate von 6100 beobachteten Reflexen (*I* > 3σ(*I*)) und 693 variablen Parametern wurde mit dem teXsan-Kristallographie-Programmpaket durchgeführt. Die Struktur wurde

verfeinert bis auf einen GOF-Wert von 1.27 und  $R_1 = 0.038$ ,  $wR_2 = 0.055$ . Max./min. Restelektronendichte 0.28/−0.27 e<sup>−</sup> Å<sup>−3</sup>.

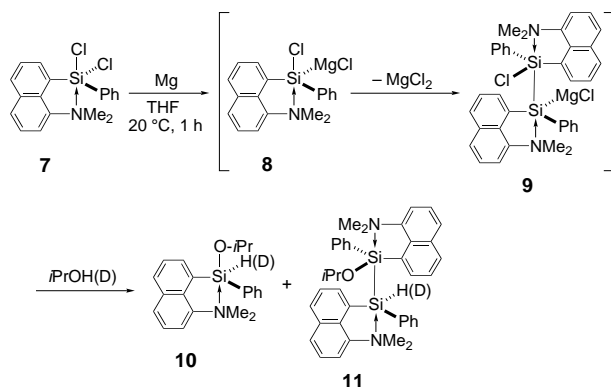
- [5] a) J. Belzner, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 430, C51–C55; b) J. Belzner, U. Dehnert, H. Ihmels, M. Hübner, P. Müller, I. Usón, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 852–863.  
 [6] R. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, F. Soulaïrol, N. Auner, R. Probst, R. Conlin, C. Tan, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 466, 55–68.  
 [7] a) E. A. Chernyshev, N. G. Komalenkova, T. A. Klochkova, S. A. Shchepinov, A. M. Mosin, *Zh. Obshch. Khim.* **1971**, 41, 122–127; b) O. A. D'yachenko, S. V. Soboleva, L. O. Atovmyan, *Zh. Strukt. Khim.* **1976**, 17, 350–356; c) W. Ando, T. Wakahara, T. Akasaka, *Organometallics* **1994**, 13, 4683–4685; d) M. Söldner, M. Sándor, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1671–1676.  
 [8] K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, *Organometallics* **1992**, 11, 2099–2114.  
 [9] a) H. Bock, Z. Havlas, V. Krenzel, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3305–3307; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3163–3166; b) der Si...N-Abstand in **5a** beträgt 2.969(3) Å und in **5b** 2.852(2) Å: K. Tamao, K. Nagata, M. Asahara, A. Kawachi, Y. Ito, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11592–11593; K. Tamao, M. Asahara, A. Kawachi, A. Toshimitsu, nicht veröffentlicht.



**5** a: X = OEt, R = Me  
b: X = F, R = Ph

**6**

- [10] Für die Numerierung der Naphthylkohlenstoffatome, die den Diederwinkelbezeichnungen zugrunde liegt, siehe Formel **6**.  
 [11] Man beachte, daß die Aminonaphthylgruppe in **2** etwas verzerrt ist, wie man an den Diederwinkeln Si-C1...C8-N und C1-C2-C3/C6-C7-C8<sup>[10]</sup> mit 19.3 bzw. 8.1° erkennt.  
 [12] Eine ähnliche Reaktion Phenyl-substituierter fünffach koordinierter Dichlorsilane **7** mit Magnesium, die durch Versetzen mit *i*PrOH(D) abgebrochen wird, lieferte nicht nur das entsprechende Disilane-naphthenderivat, sondern auch das fünffach koordinierte Monosilan **10** und das Disilan **11** in 30 bzw. 29% Ausbeute, von denen jedes eine *i*PrO-Gruppe und ein H(D)-Atom aufweist. Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung vor der Alkoholzugabe enthielt drei Signale bei  $\delta = -45.89$ ,  $-40.23$  und  $-23.87$ , die den Vorstufen von **10** und **11** zugeordnet wurden. Dabei handelt es sich höchstwahrscheinlich um die Verbindung **8** und ihr Selbstkondensationsprodukt<sup>[13]</sup> **9**. Die Zuordnung wurde anhand der Hochfeldverschiebung<sup>[14]</sup> der Signale relativ zu denen der Dihalogenverbindung **7** ( $\delta = -23.22$ ) und der unsymmetrischen Struktur der Vorstufe zu **11** getroffen. Ähnliche Spezies könnten auch bei den Reaktionen von **1** und **3** mit Magnesium beteiligt sein.



- [13] K. Tamao, A. Kawachi, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 886–888; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 818–820.  
 [14] Disilene zeigen vergleichsweise tieffeldverschobene <sup>29</sup>Si-NMR-Signale ( $\delta = 49$ –155): R. Okazaki, R. West in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 39 (Hrsg.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, San Diego, **1996**, S. 231–273.

## Totalsynthese von Everninomicin 13,384-1 – Teil 1: Synthese des A<sub>1</sub>B(A)C-Fragments\*\*

K. C. Nicolaou,\* Helen J. Mitchell, Hideo Suzuki, Rosa María Rodríguez, Olivier Baudoin und Konstantina C. Fylaktakidou

Dr. A. K. Ganguly zum 65. Geburtstag gewidmet

Wirkstoffresistente Bakterien verursachen gegenwärtig eine große Besorgnis aufgrund der ernsten und dauerhaften Bedrohung, die sie für die menschliche Gesundheit darstellen, sowie durch ihr Potential, großflächige Epidemien hervorzurufen. Sogar Vancomycin,<sup>[1]</sup> dessen Effizienz gegen derartige resistente Bakterienstämme die letzte Verteidigungslinie ausmachte, zeigt bereits Anzeichen von Schwäche im Angesicht der Evolution aggressiver Bakterien. Everninomicin 13,384-1 (Ziracin) **1**,<sup>[2]</sup> das zur Klasse der Orthosomicin-Antibiotika<sup>[3]</sup> gehört und sich zur Zeit in der klinischen Prüfung befindet, ist eine vielversprechende neue Waffe gegen wirkstoffresistente Bakterien, einschließlich der Methicillin-resistenten Staphylococci und der Vancomycin-resistenten Streptococci und Enterococci.<sup>[4]</sup> Zuerst aus *Micromonospora carbonacea* var. *africana* (aufgefunden in einer Bodenprobe, die an den Ufern des Flusses Nyiro in Kenia genommen wurde) isoliert, hat Everninomicin 13,384-1 **1** eine neuartige Oligosaccharidstruktur, die zwei empfindliche Orthoestereinheiten enthält und an beiden Enden des Moleküls von zwei hochsubstituierten aromatischen Estergruppen abgeschlossen wird. Außerdem enthält **1** innerhalb seiner Struktur eine 1 → 1'-Disaccharidbrücke, eine Nitrozuckereinheit (Evernitrose), dreizehn Ringe und fünfunddreißig stereogene Zentren.<sup>[5]</sup> Mit Sicherheit stellt **1** wegen seines ungewöhnlichen Verknüpfungsmusters und seines polyfunktionellen und empfindlichen Aufbaus eine großartige Herausforderung für die organische Synthese dar.<sup>[6]</sup> In dieser und den beiden folgenden Zuschriften<sup>[7,8]</sup> berichten wir über die Totalsynthese von Everninomicin 13,384-1 **1**, die eine Reihe neuer Synthesestrategien und -methoden beinhaltet. Hier

[\*] Prof. K. C. Nicolaou, H. J. Mitchell, Dr. H. Suzuki, Dr. R. M. Rodríguez, Dr. O. Baudoin, Dr. K. C. Fylaktakidou  
 Department of Chemistry and  
 Skaggs Institute for Chemical Biology  
 Scripps Research Institute  
 10550 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)  
 Fax: (+1) 858-784-2469  
 E-mail: kcn@scripps.edu  
 und  
 Department of Chemistry and Biochemistry  
 University of California, San Diego  
 9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093 (USA)

[\*\*] Wir danken Dr. A. K. Ganguly für hilfreiche Diskussionen und die großzügige Überlassung einer Probe von Everninomicin 13,384-1 sowie den Dres. D. H. Huang, G. Siuzdak und R. Chadha für ihre Hilfe bei NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen sowie röntgenkristallographischen Untersuchungen. Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (USA), vom Skaggs Institute for Chemical Biology, durch Stipendien des M.E.C., Spanien, (R.M.M.; Fulbright-Programm), der Society for the Promotion of Science, Japan, (H. S.), der George E. Hewitt Foundation (K.C.F.) und der Ligue Nationale contre le Cancer (O.B.) sowie von den Firmen Schering Plough, Pfizer, Glaxo, Merck, Hoffmann-La Roche, DuPont und Abbott Laboratories gefördert.