

Alkylamine erfolgreich zum Einsatz. Bei den Alkinen beschränkt sich die entwickelte Methode dagegen auf terminale Alkine, da interne Alkine nicht reagieren.

Insgesamt zeigen die beiden neu entwickelten Verfahren deutlich, dass eine gezielte, katalytisch verlaufende Aktivierung von sp^3 -C-H-Bindungen in α -Position zu Stickstoffatomen auch mit Rhodium- und Iridiumkatalysatoren möglich ist. Damit erweitern die vorliegenden Ergebnisse diesen relativ neuen und eleganten Zugang zu komplexen Aminen beachtlich. Es bleibt zu hoffen, dass die präsentierten neuen Verfahren zukünftig so weit optimiert werden können, dass sie erfolgreich in Forschung und Produktion eingesetzt werden können.

- [1] a) *Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis* (Hrsg.: S. Murai), Springer, Berlin, 1999; b) G. Dyker, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1808–1822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1698–1712; c) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879–2932.
- [2] a) Y. Lin, D. Ma, X. Lu, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3249–3252; b) C.-H. Jun, D.-C. Hwang, S.-J. Na, *Chem. Commun.* **1998**, 1405–1406.
- [3] N. Chatani, T. Asaumi, T. Ikeda, S. Yorimitsu, Y. Ishii, F. Kakiuchi, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12882–12883.
- [4] S. Sakaguchi, T. Kubo, Y. Ishii, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2602–2604; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2534–2536.
- [5] a) Y. Ishii, N. Chatani, F. Kakiuchi, S. Murai, *Organometallics* **1997**, *16*, 3615–3622; b) Y. Ishii, N. Chatani, F. Kakiuchi, S. Murai, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7565–7568.
- [6] a) N. Chatani, Y. Ie, F. Kakiuchi, S. Murai, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2604–2610; b) Y. Ie, N. Chatani, T. Ogo, D. R. Marshall, T. Fukuyama, F. Kakiuchi, S. Murai, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1475–1488.

Die Welt jenseits der σ -Komplexierung: nichtklassische Interligand-Wechselwirkungen von Silylgruppen mit zwei und mehr Hydriden**

Georgii I. Nikonov*

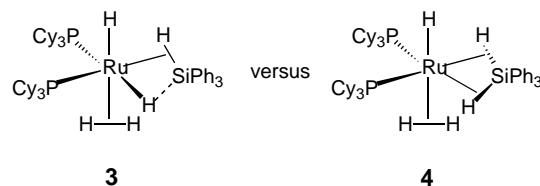
Übergangsmetallsilan- σ -Komplexe **1** sind wohlbekannte, nichtklassische Verbindungen, in denen die Si-H-Bindung als Intermediat zwischen einer oxidativen Addition an ein Metallzentrum und einer direkten Wechselwirkung zwischen den Silyl- und Hydridliganden angesehen wird.^[1] Die Frage, ob der Silylligand gleichzeitig mit mehr als einem Hydrid wechselwirken kann, kann seit kurzem mit Ja beantwortet werden.

1990 postulierten Crabtree et al. erstmals die mögliche gleichzeitige Wechselwirkung einer Silylgruppe mit zwei Hydriden, um die Struktur von $[(PPh_3)_2ReH_6(SiPh_3)]$ zu beschreiben.^[2] Die Gegenwart eines $(H_2SiPh_3)^-$ -Liganden wurde postuliert, allerdings gab es nur wenig experimentelle Belege. Weitere Fortschritte zur Identifizierung von Si-H-Mehrzentren-Wechselwirkungen wurden bei Untersuchungen anderer Polyhydrid-Diphosphan-Systeme gemacht. Das Rutheniumfragment $[(PCy_3)_2RuH_2]$ ($Cy =$ Cyclohexyl) stabilisiert unterschiedliche Diwasserstoff- und Silan- σ -Komplexe,^[3] wobei der Bis(diwasserstoff)-Komplex $[(PCy_3)_2Ru(H_2)_2H_2]$ **2** von Chaudret et al. eine nützliche Ausgangsverbindung in diesen Teil der Chemie ist.^[4] Kürzlich zeigten die Arbeitsgruppen von Sabo-Etienne und Chaudret, dass die Reaktion von **2** mit $HSiPh_3$ die Verbindung $[(\eta^2-H_2)(PCy_3)_2RuH_2(\eta^2-HSiPh_3)]$ **3** liefert,^[5] die ursprünglich als gemischter Diwasserstoff- und Silan- σ -Komplex beschrieben

[*] Dr. G. I. Nikonov
Chemistry Department
Moscow State University
Vorob'evy Gory, 119899 Moskau (Russland)
Fax: (+7)-095-932-88-46
E-mail: nikonov@org.chem.msu.su

[**] Die eigenen hier beschriebenen Arbeiten wurden von der Russian Foundation for Basic Research unterstützt.

wurde. Die überraschenden Strukturmerkmale legen ungewöhnliche Ligand-Ligand-Wechselwirkungen nahe. Erstens nehmen die sterisch sehr anspruchsvollen Phosphanliganden unerwartet *cis*- und nicht etwa die mutmaßlich bevorzugten *trans*-Positionen ein. Zweitens weisen die Ru-C-Bindungen sehr ähnliche Längen auf (2.392(2) und 2.406(2) Å), obwohl die Phosphanliganden *trans* zu den vermutlich sehr verschiedenen Liganden $\eta^2-HSiPh_3$ und Hydrid angeordnet sind. Weiterhin sind die mit Dichtefunktionalrechnungen (DFT) bestimmten Ru-P-Abstände in Modellkomplexen mit wesentlich weniger stark raumfüllenden Liganden wie PH_3 , z. B. „ $[(\eta^2-H_2)(PH_3)_2RuH_2(\eta^2-HSiPh_3)]$ “, nahezu gleich (2.370 und 2.367 Å), was auf das Vorhandensein elektronischer Faktoren hinweist.^[5] Schließlich ist das Siliciumatom in **3** Kristallstrukturanalysen sowie DFT-Rechnungen zufolge nahezu äquivalent an zwei und nicht an ein Wasserstoffzentrum gebunden,



wie eine Silan- σ -Komplexierung implizieren würde (experimentell ermittelte Werte: 1.72(3) und 1.83(3) Å, berechnete Werte: 1.946 und 2.071 Å). Der Abstand zum dritten Hydrid ist viel größer (Röntgenstrukturanalyse: 2.40(3) Å, DFT: 2.116 Å). **3** enthält also nur ein klassisches Hydrid, die anderen beiden sind an nichtklassischen Bindungen mit der Silylgruppe beteiligt.

Die ungewöhnlichen Strukturmerkmale von **3** wurden ursprünglich auf das Vorhandensein schwacher Bindungen zwischen dem Hydrid und dem Siliciumliganden zurückge-

führt und als „attraktive nichtbindende Wechselwirkungen“ bezeichnet.^[5] Die Art dieser Wechselwirkungen ist nicht eindeutig definiert, sodass mehrere Bindungsweisen möglich sind. Beispielsweise lässt sich diese ungewöhnliche Bindungsart zwischen der Silylgruppe und den Hydridzentren als Wechselwirkung zwischen dem Fragment $[(\text{PCy}_3)_2\text{RuH}_2]^+$ und dem Dihydrosilylanion $(\text{H}_2\text{SiPh}_3)^-$ beschreiben (Abbildung 1), wobei der nichtklassische Komplex $[(\eta^2\text{-H}_2)(\text{PCy}_3)_2\text{RuH}(\eta^3\text{-H}_2\text{SiPh}_3)]$ **4** entsteht. Die molekularen Energieniveaus von $(\text{H}_2\text{SiPh}_3)^-$, das ein Analogon des bekannten $(\text{H}_3)^-$ -Ions ist, sind im rechten Teil der Abbildung 1 gezeigt.

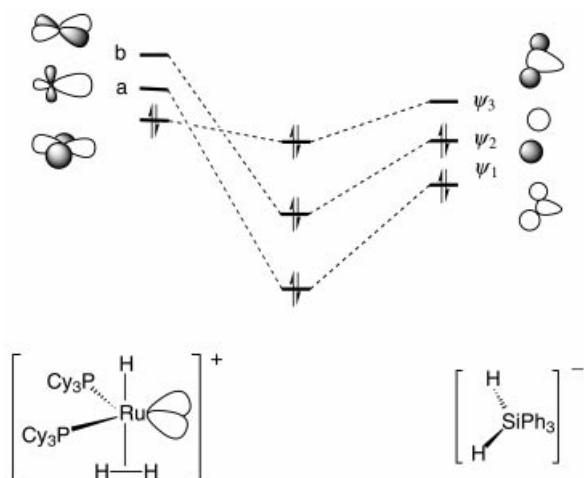
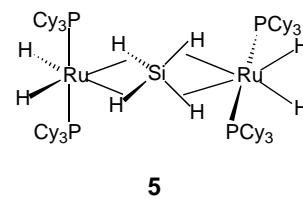


Abbildung 1. Qualitatives Fragment-MO-Wechselwirkungs-Diagramm für die Komplexierung von $\{\text{H}_2\text{SiR}_3\}^-$ zu $[(\eta^2\text{-H}_2)(\text{PCy}_3)_2\text{RuH}]^+$, woraus **4** entsteht.

Die Komplexierung von $(\text{H}_2\text{SiPh}_3)^-$ an das Metallzentrum verläuft über Elektronendichteübertragung von den Orbitalen ψ_1 und ψ_2 an die Metall-zentrierten nichtbindenden Orbitale der Symmetrie *a* und *b* sowie über Rückbindung des freien Elektronenpaares am Metallzentrum in ψ_3 . Dieses Bindungsschema erinnert stark an synergetische Übertragungs/Rückübertragungs-Wechselwirkungen, die Komplexierungen von σ -Bindungen an Metallzentren bedingen und eindeutig Bindungen zwischen der Silylgruppe und den Hydriden nahe legen. Durch die Bildung des $(\text{H}_2\text{SiPh}_3)^-$ -Liganden innerhalb der Ruthenium-Koordinationsphäre wird in **4** die ungünstige Situation vermieden, bei der Liganden mit starkem *trans*-Einfluss sich in *trans*-Position zueinander befinden. In **4** ist das Hydrid, der Ligand mit dem stärksten *trans*-Einfluss, *trans*-ständig zum schwächsten σ -Donor – Diwasserstoff – angeordnet, wohingegen andere Liganden mit starken *trans*-Einflüssen, die Phosphane, sich *trans* zum $\{\text{H}_2\text{SiPh}_3\}^-$ -Fragment befinden. Die Abwesenheit der Si-H-Wechselwirkung sowie jede andere Ligandenordnung würde zwei oder mehr Liganden mit starken *trans*-Einflüssen in *trans*-Positionen zueinander bringen. Weiterhin kompensiert die Si-H-Bindung die Schwächung der Ru-H-Wechselwirkung. Die Triebkraft zur Bildung des nichtklassischen Komplexes **4** ist die ungenügende Rückbindung aus dem Metall-d-Niveau in das antibindende Orbital (H-Si-H) (dieser Effekt ist für die Bildung aller Silan- und Diwasserstoff- σ -Komplexe in diesem System verantwortlich) und die

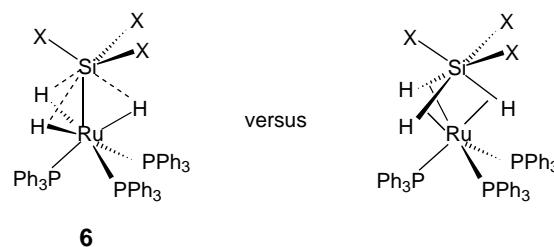
Optimierung der Ligand-Metall-Bindungen. Ähnliche „sekundäre“ Si-H-Wechselwirkungen wurden in Chelat-Bis(silan)-Komplexen des Typs $[(\eta^4\text{-H-SiR}_2)_2\text{X}]\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2\text{H}_2$ (X = verbrückender Ligand) von denselben Autoren beschrieben.^[3c]

Ein anderer Typ von H-Si-H-Mehrzentren-Wechselwirkungen wurde in dem dimetallischen Rutheniumkomplex $[(\text{PCy}_2)_2\text{RuH}_2]_2(\eta^3,\eta^3,\mu\text{-SiH}_4)$ **5** nachgewiesen, der durch unerwartete Reaktion von **2** mit H_2SiMePh erhalten wurde.^[6] Diese Verbindung weist eine vierfach (σ -Si-H)-komplexierte SiH_4 -Gruppe auf, die zwei Rutheniumeinheiten verbrückt und das erste Beispiel für einen Komplex ist, in dem zwei Si-H-Bindungen desselben Siliciumzentrums an ein Metallzentrum koordinieren. Zwei Si-H-Bindungen und Ruthenium



liegen in einer Ebene, wie bei **4** nachgewiesen wurde. Allerdings ist der wesentliche Unterschied zwischen **5** und **4**, dass der $\eta^3\text{-SiH}_4$ -Ligand neutral ist. Daher muss beim Übergang vom Strukturtyp **4** zum Strukturtyp **5** der ($\eta^2\text{-H}_2$)-Ligand durch ein Hydrid ersetzt werden. In **5** ist jedes Rutheniumzentrum pseudo-okaedrisch koordiniert, wobei der $\eta^3\text{-SiH}_4$ -Ligand – genau wie in **4** – eine der äquatorialen Kanten besetzt. Die schwächsten, *trans* zu den Hydriden anzuordnenden Liganden sind nun die Si-H-Bindungen des $\eta^3\text{-SiH}_4$ -Liganden. Phosphane, die einen schwächeren *trans*-Einfluss als Hydride ausüben, besetzen die Spitzen; wie in **4** sind die Metall-Ligand-Bindungen optimiert. Vernachlässigt man die Rutheniumzentren, so weist das Siliciumatom in **5** nur vier Substituenten auf, im Unterschied zu den fünf Substituenten in **4**. Daher ist die Si-H-Bindung in **4** anders als in **5**: Bei **5** unterscheidet sie sich kaum von der in Bis(silan)- σ -Komplexen, wohingegen die Bindung zwischen dem Siliciumzentrum und den Hydriden in **4** in gewisser Weise hypervalent ist.

Ein einzigartiger Fall von Interligand-Wechselwirkungen zwischen einer Silylgruppe und drei Hydriden wurde von Hübler und Roper et al. an den Ruthenium- und Osmiumkomplexen $[(\text{PPh}_3)_3\text{M}(\text{SiPyr}_3)\text{H}_3]$ (**6**; $\text{Me} = \text{Ru, Os}$) entdeckt,



die elektronenziehende Pyrrolylsubstituenten (Pyr) am Siliciumatom aufweisen.^[7] Die Rutheniumverbindung weist eine sehr hohe Si-H-Kopplungskonstante, 47.4 Hz, im ^{29}Si -NMR-Spektrum auf (29.2 Hz bei der Osmiumverbindung). Bei niedrigen Temperaturen (bis zu -85°C) aufgenommene NMR-Spektren ergaben keine Hinweise auf Temperaturabhängigkeit oder fluktuierendes Verhalten. Es erscheint

unwahrscheinlich, dass ein schnelles Gleichgewicht zwischen zwei klassischen Hydriden und einem η^2 -Silanliganden, das für drei Hydride auf der NMR-Zeitskala zu einem Signal führen würde, bei derart niedrigen Temperaturen existieren könnte. Analysen der natürlichen Bindungssorbitale (NBO) zufolge stammen die Si-H-Wechselwirkungen in **6** von der Übertragung von Elektronendichte aus den bindenden M-H-Orbitalen in das antibindende (Si-M)*-Orbital.^[7] Der wesentliche Nachteil dieses Bindungsschemas ist, dass damit nicht die starke Abhängigkeit der molekularen Parameter von **6** vom Wert des H-Si-Pyr-Winkels erklärt werden kann. DFT-Rechnungen zufolge sind Rotationen der Silylgruppen um die Si-M-Achse, bei denen die optimalen *trans*-Positionen des Hydrid- und Pyrroliganden relativ zum Siliciumzentrum aufgegeben werden, energetisch sehr ungünstig.^[7] Im Unterschied dazu hat die postulierte M-H → (Si-M)*-Elektronendichteabgabe wegen der Zylindersymmetrie der M-Si-Bindung auf die Rotation keinen Einfluss.

Durch NBO-Analysen von **6** wurde auch eine andere Art nichtklassischer Si-H-Wechselwirkungen nachgewiesen, die auf der Übertragung von Elektronendichte aus dem bindenden M-H-Orbital in das antibindende Si-N-Orbital beruht.^[7] Diese Bindungsweise ist analog zu hypervalenten Interligand-Wechselwirkungen (IHI), H⋯⋯Si–X (X = Halogen), die erstmals bei basischen Übergangsmetallhydriden nachgewiesen wurden, die Halogensilylgruppen (SiR₂X) *cis*-ständig zur M-H-Bindung aufweisen.^[8] Bemerkenswert ist, dass ein steiler Energieanstieg bei der Rotation der SiPyr₃-Gruppe in **6** von einer signifikanten Verlängerung der M-Si-Bindung begleitet wird sowie mit dem Verlust der IHI-Stabilisierung. Bei zueinander *trans*-ständig angeordneten H- und X-Gruppen (X = N, Halogen, etc.) ist das Siliciumzentrum für IHI-Wechselwirkungen prädestiniert, und daher kann das Vorhandensein von IHI-Wechselwirkungen in diesem System im Prinzip die Abhängigkeit der Energie von der Rotation der Silylgruppe erklären. Allerdings bedingt die Gegenwart von IHI-Wechselwirkungen, dass das Rutheniumzentrum in **6** in der weniger bevorzugten Oxidationsstufe +4 vorliegt.

Bei einer anderen Möglichkeit, den Si-H-Bindungsmodus in **6** zu erklären, werden die Wechselwirkungen des Komplexes $[(R_3P)_3M]^{2+}$ mit dem Fragment $\{H_3SiR_3\}^{2-}$ betrachtet. Qualitativ lassen sich die Molekülorbitale des $\{H_3SiR_3\}^{2-}$ -Fragments leicht durch Mischen von Molekülorbitalen der geschlossenen Form des Triwasserstoffanions $\{H_3\}^-$ mit dem Molekülorbital des Silylanions $\{SiR_3\}^-$ erhalten (Abbildung 2). Da das Silylhybridorbital energetisch höher liegt als die Kombination von s-Orbitalen der Wasserstoffzentren (bei großen H-H-Abständen unterscheiden sich die drei Niveaus des $\{H_3\}^-$ -Ions nicht viel von der Energie des 1s-Orbitals des Wasserstoffatoms), lässt sich eine Orbitalstabilisierung feststellen. Diese zweifach negativ geladene Einheit wird durch die Koordination an den kationischen Osmium- oder Rutheniumkomplex weiter stabilisiert, wobei die a- und e-Niveaus perfekte Gegenstücke finden. Die Si-H-Wechselwirkung in **6** wird beibehalten werden, vorausgesetzt die Rückbindung der Elektronendes Metallzentrums in das antibindende $\{Si-H_3\}^*$ -Orbital ist nicht vollständig. Diese Beschreibung impliziert, dass in der resultierenden neutralen

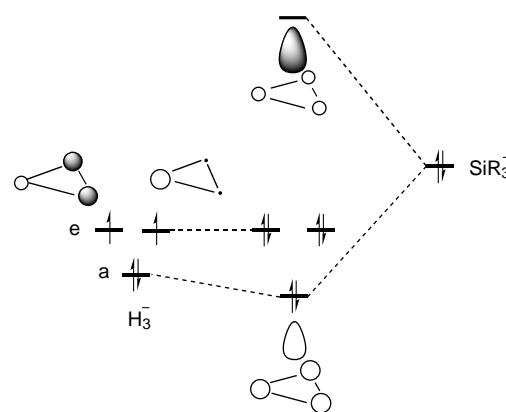


Abbildung 2. Bildung von $\{H_3SiR_3\}^{2-}$ bei der Wechselwirkung von $\{H_3\}^-$ mit $\{SiR_3\}^-$.

Verbindung die Oxidationsstufe des Metallzentrums zwischen +2 und +4 liegt (eine klassische Trihydridosilylstruktur würde die Oxidationsstufe +4 bedingen), und der mutmaßliche $\{\eta^4-H_3SiR_3\}^{2-}$ -Ligand ist ein Abkömmling der oben beschriebenen Liganden $\{\eta^2-HSiR_3\}$ und $\{\eta^3-H_2SiR_3\}^-$. Da das Siliciumatom in $\{H_3SiR_3\}^{2-}$ hypervalent ist, wird die *trans*-Disposition der Substituenten am Siliciumzentrum klar.

Diese neuen Beispiele von H₂-Si- und H₃-Si-Wechselwirkungen zeigen, dass sich die Untersuchungen nichtklassischer Si-H-Wechselwirkungen nun über die gewohnten Si-H- σ -Komplexe ausdehnen. Andere Arten von Si-H-Mehrzentren-Wechselwirkungen wie Si₃-H sind denkbar und eine Herausforderung sowohl für präparativ tätige Chemiker als auch für Theoretiker.

- [1] a) R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789; b) U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151; c) J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175.
- [2] X.-L. Luo, D. Baudry, P. Charlin, M. Nierlich, M. Ephritikhine, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1511.
- [3] a) Y. Guari, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Organometallics* **1996**, *15*, 3471; b) Y. Guari, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4228; c) F. Delpech, J.-C. Daran, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, K. Hussein, C. J. Marsden, J.-C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6668; d) A. J. Toner, S. Gründemann, E. Clot, H.-H. Limbach, B. Donnadieu, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6777.
- [4] A. F. Borowskii, B. Donnadieu, J.-C. Daran, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Chem. Commun.* **2000**, 543.
- [5] K. Hussein, C. J. Marsden, J.-C. Barthelat, V. Rodriguesz, S. Coneiro, S. Sabo-Etienne, B. Donnadieu, B. Chaudret, *Chem. Commun.* **1999**, 1315.
- [6] I. Atheuax, B. Donnadieu, V. Rodriquez, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, K. Hussein, J.-C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5664.
- [7] K. Hübner, U. Hübner, W. R. Roper, P. Schwerdtfeger, L. J. Write, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1608.
- [8] a) G. I. Nikonorov, L. G. Kuzmina, D. A. Lemenovskii, V. V. Kotov, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10133; Erratum: G. I. Nikonorov, L. G. Kuzmina, D. A. Lemenovskii, V. V. Kotov, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6333; b) G. I. Nikonorov, L. G. Kuzmina, S. F. Vyboishchikov, D. A. Lemenovskii, J. A. K. Howard, *Chem.-Eur. J.* **1999**, *5*, 2497; c) V. I. Bakhmutov, J. A. K. Howard, D. A. Keen, L. G. Kuzmina, M. A. Leech, G. I. Nikonorov, E. V. Vorontsov, C. C. Wilson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1631; d) G. I. Nikonorov, P. Mountford, J. C. Green, P. A. Cooke, M. A. Leech, A. J. Blake, J. A. K. Howard, D. A. Lemenovskii, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1917.