

Abb. 2. A) HPLC-Chromatogramm von Bchl agg bei maximaler Auflösung. Mobile Phase: Acetonitril/Wasser, 80/20 (V/V), stationäre Phase: Lichrosorb RP-18, 5 µm. Detektion bei 365 nm. B) HPLC-Chromatogramm von 2-Desvinyl-2-acetyl-Proto-CHL agg (Peak 6) und 2-Desvinyl-2-acetyl-CHL agg (Peak 16) nach Oxidation der Bchl-agg-Diastereomere (Peak 1-8) mit DDQ. Bedingungen wie bei A). C) HPLC-Chromatogramm von Bchl agg (Peak 1-8) und Bchl ap (Peak 9-15). Mobile Phase: Acetonitril/Wasser, 88/12 (V/V), stationäre Phase: Lichrosorb RP-18, 5 µm. Detektion bei 365 nm.

$\alpha'$  spricht für eine bessere Solvatation im Laufmittel Acetonitril/Wasser (80:20). Wird dieser Schluß verallgemeinert, ist z. B. für Bchl a11 eine geringere Retention zu erwarten als für Bchl a12. Diastereomere mit *trans*-ständigen Gruppen an C3 und C4 sollten gegenüber denen mit *cis*-ständigen Gruppen bevorzugt auftreten, was die Zuordnung der Bchl-a-Diastereomere erleichtert.

DC-Fleck 1 kann nach dem erläuterten Sachverhalt maximal ein Bchl  $\alpha'$  enthalten. Durch RP-C18-HPLC sind darin die Komponenten 1, 2 und 3 nachzuweisen, bei denen es sich sehr wahrscheinlich um Bchl a11, Bchl a'11 bzw. Bchl a'21 handelt. Dem Hauptpeak im HPLC-Chromatogramm ordnen wir die üblicherweise für Bchl a angegebene Struktur des Diastereomers Bchl A12 zu. Die

*cisoid*e Anordnung der Gruppen an C4/C7 entspricht auch dem Retentionsverhalten in der DC (Fleck 2). DC-Fleck 3 enthält die HPLC-Peaks 7 und 8 mit wenig 5, d. h. aufgrund ihres Retentionsverhaltens sollten diese Verbindungen eine optimal freie Porphyrinebene haben. Dies ist bei den Diastereomeren Bchl a'12 und Bchl a22 sowie Bchl a'22 und Bchl a'21 gegeben. Nach den Mengenverhältnissen der Substanzen entspricht dem HPLC-Peak 7 Bchl a'12; eine sichere Zuordnung des HPLC-Peaks 8 ist nicht zu treffen, wahrscheinlich handelt es sich jedoch um Bchl a22. Die Mengenverhältnisse Bchl a11 (5.5%), a12 (71), a21 (8.5), a'11 (5.5), a'12 (8.5), a22 (0.8), a'21 – Peak 4 – (0.2) sind in sich konsistent, wenn man aufgrund der Biosynthese der Bacteriochlorophylle am Ring II zwischen C3/C4 bevorzugt eine *trans*-Hydrierung analog Ring IV annimmt. Für die Bchl-ap-Diastereomere (Abb. 2C) gelten die Strukturzuordnungen analog, d. h. Peak 9=a11, 10=a'11, 11=a21, 12=a'21, 13=a12, 14=a'12, 15=a22 (Schema 1).

Obwohl es bisher nicht gelang, ausreichende Mengen der einzelnen Bchl-a- und Bchl-b-Diastereomere für eine NMR-spektroskopische Untersuchung zu isolieren, und der endgültige Beweis für die getroffene Strukturzuordnung noch aussteht, wurden sie doch in den Photosyntheseeinheiten der angegebenen Mikroorganismen eindeutig nachgewiesen. Die strukturbezogene Auswertung der Retentionen in der Kombination von RP-DC und RP-C18-HPLC lieferten mehr als nur Hinweise für die richtige Charakterisierung der einzelnen Bchl-a-Diastereomere.

Eingegangen am 31. März,  
in veränderter Fassung am 17. Juli 1981 [Z 893b]

- [1] J. J. Katz, G. D. Norman, W. A. Svec, H. H. Strain, J. Am. Chem. Soc. 90, 6841 (1968).
- [2] B. Scholz, K. Ballschmiter, J. Chromatogr. 208, 148 (1981).
- [3] B. Scholz, H. Müller, K. D. Willaschek, K. Ballschmiter, J. Chromatogr. 208, 156 (1981).
- [4] B. Scholz, Dissertation, Universität Ulm 1981.
- [5] a) H. Brockmann, Jr., Angew. Chem. 80, 234 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 222 (1968); H. Brockmann, Jr., I. Kleber, ibid. 81, 626 (1969) bzw. 8, 610 (1969); b) H. Scheer in D. Dolphin: The Porphyrins, Vol. II, Part B, Academic Press, New York 1978, S. 1 ff.; c) J. J. Katz, R. C. Dougherty, L. J. Boucher in L. P. Vernon, G. R. Seely: The Chlorophylls, Academic Press, New York 1966, S. 185 ff.; H. Scheer, J. J. Katz in K. M. Smith: Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsevier, New York 1975, S. 399 ff.
- [6] J. R. L. Smith, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc. 88, 4500 (1966).

### CC-Verknüpfung und reversible $\gamma$ -H-Abstraktion im Tantalkomplex $\text{Cl}(\eta^5\text{-Cp})(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ta}(\text{CHCMe}_3)$

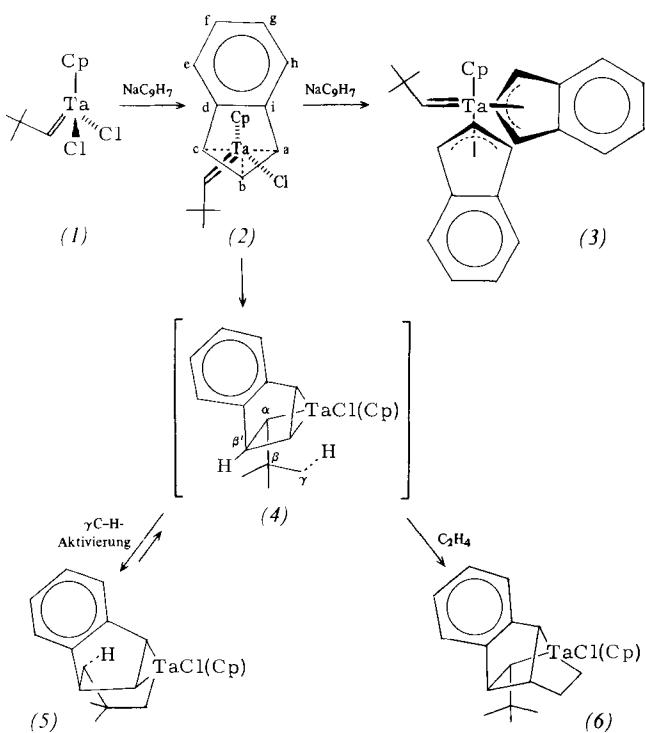
Von Anton W. Gal und Harry van der Heijden<sup>[\*]</sup>

Koordinativ ungesättigte Cyclopentadienyl(Cp)-Tantal-Neopentylid-Komplexe sind nützliche Vorstufen für reaktive Olefin-Tantal-Verbindungen<sup>[1a]</sup>; sie reagieren mit Alkenen zu Tantalacyclobutan-Zwischenstufen, die über eine  $\beta,\alpha$ -Wasserstoffverschiebung die Olefinkomplexe ergeben<sup>[1a,c]</sup>. Koordinativ gesättigte Neopentylid-Komplexe wie  $\text{Cl}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Ta}(\text{CHCMe}_3)$ <sup>[1d]</sup> reagieren jedoch nicht mit Alkenen; um die Reaktivität zu erhöhen, ersetzten wir einen  $\eta^5$ -Cp-Liganden dieser Verbindung durch die  $\eta^3$ -Indenylgruppe ( $\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7$ ), wobei der Komplex  $\text{Cl}(\eta^5\text{-Cp})(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ta}(\text{CHCMe}_3)$  (2)<sup>[2]</sup> entsteht.

Hergestellt wird (2) durch Umsetzung von Indenylnatrum mit  $\text{Cl}(\eta^5\text{-Cp})\text{Ta}(\text{CHCMe}_3)$  (1) (Mol-Verhältnis 1:1)

[\*] Dr. A. W. Gal, H. van der Heijden  
Koninklijke/Shell-Laboratorium (Shell Research B.V.)  
Badhuisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam (Holland)

in Benzol; wird Indenylnatrium im Überschuß ( $>2:1$ ) verwendet, so ist (3) das einzige Produkt (Schema 1).



Schema 1.

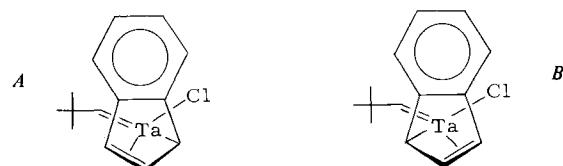
(2) und (3) wurden <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die <sup>13</sup>C-NMR-Signale (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS) der Brückenkopf-C-Atome C<sub>a</sub> und C<sub>i</sub> sind sowohl bei (2) ( $\delta = 129.8$ )<sup>[3]</sup> als auch bei (3) (137.0 und 140.4) gegenüber den entsprechenden Signalen von  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ -Komplexen tieffeldverschoben (z. B. ( $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ )<sub>2</sub>Fe:  $\delta = 87.0$ )<sup>[4a]</sup>. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen von C<sub>a</sub>, C<sub>b</sub> und C<sub>c</sub> in (2) ( $\delta = 82.9$ , 118.0 bzw. 98.7) und (3) (77.1, 134.4 bzw. 97.2) mit denen der entsprechenden C-Atome in ( $\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7$ )<sub>2</sub>Ni (67.6, 106.6 bzw. 67.6)<sup>[4a]</sup> und Me<sub>3</sub>Sn( $\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7$ ) (45.8, 135.3 bzw. 126.6)<sup>[4b]</sup> zeigt, daß die Indenylgruppe tatsächlich  $\eta^3$ -koordiniert ist. Bei Raumtemperatur sind im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von (3) die Signale von C<sub>a</sub>, C<sub>b</sub>, C<sub>c</sub>, C<sub>d</sub> und C<sub>i</sub> verbreitert, da die beiden nicht-äquivalenten C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>-Gruppen sehr schnell ausgetauscht werden.

Die koordinativ gesättigte 18e-Verbindung (3) kann formal als pseudo-octaedrischer Komplex angesehen werden, in dem jede der asymmetrisch koordinierten<sup>[5]</sup>  $\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7$ -Gruppen zwei Koordinationsstellen besetzt. Wie erwartet reagiert (3) nicht mit Ethylen. Die koordinativ ungesättigte 16e-Verbindung (2) ist formal ein pseudo-tetragonal-pyramidaler Komplex, der bei Raumtemperatur in Benzol langsam mit Ethylen reagiert; <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch zeigt sich, daß die ursprünglich in (2) vorhandene Neopentyliden-Einheit innerhalb von 2.5 h umgewandelt wird, wobei die homologen Alkene 4,4-Dimethyl-1-penten und *trans*-4,4-Dimethyl-2-penten im Molverhältnis 1:1 entstehen<sup>[6]</sup>.

In Abwesenheit von Ethylen beträgt die Halbwertszeit des Komplexes (2) bei Raumtemperatur ca. 1 d; er wandelt sich quantitativ in das Tantalabicycloheptan-Derivat (5) um (Schema 1). Wir nehmen an, daß als Zwischenstufe das Tantalabicyclopantan-Derivat (4) durchlaufen wird. Die

Struktur von (5) wurde <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch bestimmt (Tabelle 1). Am auffälligsten ist, daß im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei der Umwandlung von (2) in (5) das Singulett der *tert*-Butylgruppe von (2) ( $\delta = 1.20$ ) verschwindet, und daß gleichzeitig die beiden Singulets der Methylgruppen von (5) (1.64, 1.31) auftauchen; dies demonstriert unzweifelhaft die Beteiligung der *tert*-Butylgruppe an der Reaktion.

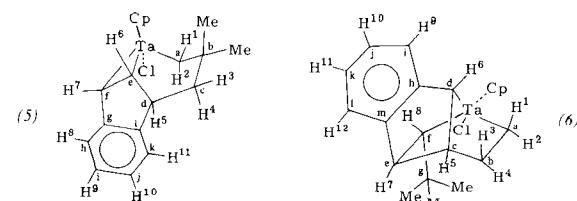
Die CC-Verknüpfung in (2) ist nur möglich, wenn die beiden beteiligten C-Atome sich in einer *cis*-Position zueinander befinden. Je nach Beteiligung der Grenzstrukturen A und B an der Struktur von (2) kann die Verknüpfung zwischen dem Neopentyliden- und dem asymmetrisch koordinierten  $\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7$ -Liganden auf zwei Wegen ablaufen: 1) durch Addition des Neopentyliden-Fragments an die  $\pi$ -koordinierte Doppelbindung; 2) durch Insertion des Neopentyliden-Fragments in die Ta—C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>- $\sigma$ -Bindung. Gegenwärtig können wir zwischen diesen beiden Reaktionstypen, die beide in der Tantalchemie bekannt sind<sup>[1a,b]</sup>, nicht unterscheiden.



Schema 2. Zwei Grenzstrukturen von (2); Cp ist nicht gezeichnet.

Nach Dreiding-Modellen sollte die Zwischenstufe (4) die in Schema 1 gezeigte Struktur haben, da sterische Wechselwirkungen hier am geringsten sind. Dieses Isomer sollte aus dem Konformer von (2) entstehen, das einen *endo*-orientierten  $\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7$ <sup>[7a,b]</sup> und einen *exo*-orientierten Neopentyliden-Liganden<sup>[7c]</sup> enthält (Schema 1). Aus Grün-

Tabelle 1. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten von (5) und (6) [a, b].



(5): <sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 270 MHz): 7.36, 6.88 (2d, 11-H, 8-H, $J_{8,9} \approx J_{10,11} = 8$ ); 7.01, 6.64 (2 dd, 10-H, 9-H, $J_{9,10} = 8$ ); 5.28 (s, Cp); 4.87 (d, 7-H); 4.06 (dd, 6-H, $J_{6,1} = 3.5$ ); 3.00 (dd, 5-H, $J_{5,6} = 5.5$ ); 2.72 (d, 4-H, $J_{4,5} \approx 0$ ); 1.93 (dd, 3-H, $J_{3,4} = 4.5$ , $J_{3,5} = 12$ ); 1.64 (s, CH <sub>3</sub> ) und 1.31 (s, CH <sub>3</sub> ); 1.19 (d, 1-H oder 2-H) und 1.02 (d, 1-H oder 2-H, $J_{1,2} = 15.5$ ) – <sup>13</sup> C-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 67.9 MHz, <sup>1</sup> H-Off-Resonanz-entkoppelt): 140.0, 134.8, 128.7 und 126.4 (jeweils d, C <sub>6</sub> –C <sub>x</sub> ); 131.3 (s, C <sub>g</sub> oder C <sub>i</sub> ); 111.4 (s, C <sub>g</sub> oder C <sub>i</sub> ); 109.9 (d, Cp); 101.0 (d, C <sub>r</sub> ); 84.3 (d, C <sub>j</sub> ); 82.6 (dd, C <sub>s</sub> ); 60.5 (d, C <sub>c</sub> ); 51.4 (s, C <sub>b</sub> ); 31.3 (q, Me); 29.9 (dd, C <sub>e</sub> ); 29.7 (q, Me)
(6): <sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 90 MHz): 6.9–7.6 (komplex, 9-H–12-H); 5.22 (s, Cp); 4.33 (ddd, 5-H, $J_{5,6} = 4.5$ , $J_{5,7} = 5.0$ ); 4.03 (dd, 2-H, $J_{2,3} = 9$ , $J_{2,4} \approx 0$ ); 3.68 (dd, 4-H, $J_{4,5} \approx 0$ ); 3.66 (s, 8-H); 3.46 (d, 6-H); 2.95 (d, 7-H, $J_{7,8} \approx 0$ ); 2.2 (m, 3-H, $J_{3,4} = 13.5$ , $J_{3,5} = 4.5$ ); 1.04 (s, C(CH <sub>3</sub> )); 0.5 (m, 1-H, $J_{1,2} = 12.5$ , $J_{1,3} = 10$ , $J_{1,4} = 6.5$ ) – <sup>13</sup> C-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 67.9 MHz, <sup>1</sup> H-gated-entkoppelt): 140.4, 134.3, 129.0 und 124.8 (jeweils d, C <sub>6</sub> –C <sub>i</sub> , C <sub>6</sub> –H = 163); 128.6 (s, C <sub>h</sub> oder C <sub>m</sub> ); 118.4 (s, C <sub>h</sub> oder C <sub>m</sub> ); 109.2 (d, Cp, C <sub>6</sub> –H = 179); 99.0 (d, C <sub>r</sub> , C <sub>6</sub> –H = 153); 87.7 (d, C <sub>d</sub> , C <sub>6</sub> –H = 145); 63.9 (dd, C <sub>a</sub> , C <sub>6</sub> –H = 110, C <sub>6</sub> –H = 132); 58.7 (d, C <sub>e</sub> , C <sub>6</sub> –H = 126); 53.4 (d, C <sub>c</sub> , C <sub>6</sub> –H = 122); 40.6 (dd, C <sub>b</sub> , C <sub>6</sub> –H = 124, C <sub>6</sub> –H = 124); 31.3 (s, C <sub>g</sub> ); 29.7 (q, C <sub>8</sub> , C <sub>6</sub> –H = 122)

[a]  $\delta$ -Werte bezogen auf TMS;  $J$  in Hz. Die Zuordnung der Signale wurde nach selektiver Protonenentkopplung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren getroffen. [b] (5): 7,8-Benz-2-chlor-2-cyclopentadienyl-4,4-dimethyl-2-tantala-tricyclo[4.3.0.0<sup>2,9</sup>]non-7-en; (6): 4,5-Benz-2-*endo*-*tert*-butyl-1-chlor-1-cyclopentadienyl-1-tantala-tricyclo[4.3.0.0<sup>3,7</sup>]non-4-en.

den der Geometrie ist in der koordinativ stark ungesättigten 14e-Verbindung (4) eine  $\beta$ -H-Abstraktion ( $C_\beta-H$ ) vom Indenylgerüst nicht möglich; es wird so eine  $\gamma$ -H-Abstraktion von einer Methylgruppe der *tert*-Butylgruppe erzwungen. Dies ist die erste beobachtete  $\gamma$ -H-Abstraktion durch ein  $C_\alpha$ -Atom derselben Alkylgruppe<sup>[8]</sup>. Ob es sich bei dieser „ $\gamma,\alpha$ -Wasserstoffverschiebung“ tatsächlich um eine oxidative  $C_\gamma-H$ -Addition an das Ta-Atom, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung von  $C_\alpha-H$ <sup>[8]</sup> oder um eine über einen Vierzentren-Übergangszustand verlaufende Reaktion (siehe  $\alpha$ -H-Abstraktion in  $\text{CITa}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$ <sup>[1d]</sup>) handelt, bleibt zu untersuchen.

Die Wasserstoffverschiebung führt zu einer Ringerweiterung des Tantalacyclobutans, wobei (5) mit dem weniger gespannten Tantalacyclohexan in der Bootkonformation entsteht. In (5) ist die neue CH-Bindung (gestrichelt) immer noch nahe am Metallzentrum, so daß die  $\gamma$ -H-Abstraktion und Ringerweiterung reversibel sein sollten.

(5) kann in mehreren Konformationen vorliegen. Nach Dreiding-Modellen ist die „schiefe“ Bootform (Tabelle 1) die einzige Konformation, die die energetisch günstige Koordinierung der Doppelbindung der Indenylgruppe parallel zur Cp-Gruppe<sup>[6a]</sup> ermöglicht, und in der ein Diederwinkel zwischen  $C_c-H^4$  und  $C_d-H^5$  von ca. 90° vorhanden ist; dies ist notwendig, da  $J_{H^4H^5} \approx 0$  (Tabelle 1). (5) sollte also bei Raumtemperatur in Lösung in dieser Konformation vorliegen.

Die Möglichkeit der Umkehrung der  $\gamma$ -H-Abstraktion zeigt sich bei der Umsetzung von (5) mit Ethylen in Toluol bei 70 °C: Innerhalb von 3 h entsteht durch Einbau einer  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Einheit Ethylen das Tantalancyclohexan-Derivat (6) (Schema 1). Die bemerkenswerteste Änderung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei der Umwandlung von (5) in (6) ist das Wiederauftreten des Singulets der *tert*-Butylgruppe ( $\delta = 1.04$ ). Da  $J_{H^4H^5} = 0$  (Tabelle 1), muß die *tert*-Butylgruppe – in Einklang mit dem vorgeschlagenen Mechanismus – *endo*-ständig sein. Wird (5) mit  $\text{C}_2\text{D}_4$  umgesetzt, so tritt bei dessen Einbau kein H/D-Austausch auf: Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Tetradeuterio-Derivats von (6) sind lediglich die Signale von  $H^1$ ,  $H^2$ ,  $H^3$  und  $H^4$  und die Kopplungskonstanten, die von diesen herrühren, verschwunden.

Die Umwandlungen (2)→(5) und (5)→(6) verlaufen stereospezifisch und quantitativ. Sie verdeutlichen das Potential, das Organotantal-Komplexe für CC-Verknüpfungen und Wasserstoffverschiebungen bei Umlagerungen komplexer, ungesättigter Kohlenwasserstoffe haben.

#### Arbeitsvorschrift

(2): 360 mg (2.6 mmol) festes  $\text{NaC}_9\text{H}_7$  wurden innerhalb von 1 h unter Röhren zu einer Lösung von 1.00 g (2.6 mmol) (1) in 20 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 6–10 °C gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur (30 min) und Abfiltrieren von ausgefallenem NaCl wurde die Lösung durch partielle Verdampfung von  $\text{C}_6\text{D}_6$  eingeengt.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch war fast quantitativ (2) entstanden, und nur geringe Mengen (1) und (3) waren vorhanden.

(3): 100 mg (0.72 mmol) festes  $\text{NaC}_9\text{H}_7$  wurden unter Röhren zu einer Lösung von 70 mg (0.18 mmol) (1) in 4 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gegeben. Nach 1 h wurde ausgefallenes NaCl und überschüssiges  $\text{NaC}_9\text{H}_7$  abfiltriert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigt, daß (1) quantitativ zu (3) umgesetzt wurde. Abdampfen von  $\text{C}_6\text{D}_6$  ergab ein braunes Öl, das nicht kristallisiert.

(5): Ein Teil der rohen Lösung von (2) wurde 3 d bei Raumtemperatur stehengelassen.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch hatte sich (2) vollständig in (5) umgewandelt. Das nach Abdampfen von  $\text{C}_6\text{D}_6$  erhaltene braune Öl wurde in

$n$ -Hexan gelöst. Die Lösung wurde mit Aktivkohle versetzt; es wurde 1 h gerührt und dann filtriert. Nach Konzentrieren der Lösung und Kühlen auf –20 °C wurden bräunlich-purpurfarbene Nadeln von (5) erhalten.

(6): Eine Lösung von 1.5 g (3.2 mmol) (5) in 150 mL Toluol wurde auf 70 °C unter einem Ethylen-Druck von 0.3 bar erwärmt; dabei änderte sich die Farbe langsam von braun nach rot. Nach 3 h wurde die Lösung auf 20 mL konzentriert, und 35 mL Hexan sowie Aktivkohle wurden zugegeben. Röhren und Filtrieren ergab eine klare rote Lösung; Verdampfen der Solventien führte zu (6) als rotes Öl, das nach Umkristallisation aus Hexan einen analysenreinen Feststoff ergab.

Eingegangen am 8. Januar,  
in gekürzter Fassung am 3. September 1981 [Z 887]

- [1] a) R. R. Schrock, S. J. McLain, J. Sancho, Pure Appl. Chem. 52, 729 (1980); b) P. R. Sharp, R. R. Schrock, J. Organomet. Chem. 171, 43 (1979); c) J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. R. Missert, W. J. Youngs, J. Am. Chem. Soc. 102, 4515 (1980); d) R. R. Schrock, Acc. Chem. Res. 12, 98 (1979).
- [2] A. J. Hart-Davis, R. J. Mawby, J. Chem. Soc. A 1969, 2403; P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart, P. Woodward, Angew. Chem. 89, 671 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 648 (1977).
- [3] Eines der Signale von  $C_d$  und  $C_i$  in (2) wird von den  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Signalen verdeckt.
- [4] a) F. H. Köhler, Chem. Ber. 107, 570 (1974); b) G. A. Taylor, P. E. Rakita, Org. Magn. Reson. 6, 644 (1974).
- [5] Die unterschiedlichen Liganden in (2) und (3) *trans* zu  $C_a$  und  $C_c$  des Allylteils des Indenyliganden verursachen eine Lokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte zwischen  $C_a$  und  $C_b$  oder  $C_b$  und  $C_c$ , was sich insbesondere an den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten zeigt (siehe Text).
- [6] a) Dies Verhältnis unterscheidet sich von dem, das bei der Umsetzung von (1) mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  erhalten wird. 4,4-Dimethyl-1-penten : *trans*-4,4-Dimethyl-2-penten = 0.97 : 0.03 (S. J. McLain, C. B. Wood, R. R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. 101, 4558 (1979)); b) es gelang uns nicht, die entstandenen Ta-Komplexe zu charakterisieren, da sie schwer löslich sind, und ihre NMR-Spektren breite Linien zeigen ( wahrscheinlich aufgrund der Bildung paramagnetischer Verbindungen).
- [7] a) *exo*- und *endo*-Indenyl ist in Analogie zu *exo*- und *endo*-Allyl definiert: B. E. R. Schilling, R. Hoffman, J. W. Faller, J. Am. Chem. Soc. 101, 592 (1979). - b) Nach der Röntgen-Strukturanalyse des pseudo-tetragonal-pyramidalen Komplexes ( $\eta^5\text{C}_9\text{H}_7$ ) $(\eta^3\text{C}_9\text{H}_7)\text{W}(\text{CO})_2$  liegt ein Diederwinkel von 26° zwischen dem allylischen Teil ( $C_a$ ,  $C_b$ ,  $C_c$ ) und dem aromatischen Ring des *exo*-koordinierten  $\eta^3$ -Indenylrests vor. Eine *endo*-Koordination des  $\eta^3\text{C}_9\text{H}_7$ -Liganden wird verhindert, da sich dann die sechsgliedrigen Ringe von  $\eta^3\text{C}_9\text{H}_7$  und  $\eta^5\text{C}_9\text{H}_7$  extrem nahe kämen (J. A. N. Nesmeyanov, N. A. Ustyuk, L. G. Makarova, V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, S. Andrae, Yu. A. Ustyuk, S. G. Mal'yugina, J. Organomet. Chem. 159, 189 (1978)). Eine *endo*-Koordinierung des  $\eta^3\text{C}_9\text{H}_7$ -Liganden wäre jedoch möglich, falls – wie es bei (2) der Fall ist –  $\eta^5\text{C}_9\text{H}_7$  den Platz von  $\eta^3\text{C}_9\text{H}_7$  einnehme. - c) Im *exo*-Neopentyliiden zeigt die *tert*-Butylgruppe vom Cp-Fragment weg; im *endo*-Neopentyliiden ist die *tert*-Butylgruppe zum Cp-Fragment hin gerichtet.
- [8] In  $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$  wird ein  $\gamma$ -H-Atom einer Neopentyliidgruppe durch ein  $C_\alpha$ -Atom der zweiten Neopentyliidgruppe abstrahiert.  $\gamma$ -H-Abstraktion durch  $C_\alpha$  derselben Neopentyliidgruppe wurde nicht beobachtet: P. Foley, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 102, 6713 (1980).

#### Palladiierung von $\text{sp}^3$ -C-Atomen: Herstellung von *N*-Palladiomethyl-thioamiden<sup>[\*\*]</sup>

Von Yoshinao Tamari, Masahiro Kagotani und  
Zen-ichi Yoshida<sup>[\*]</sup>

Die *ortho*-Palladiierung aromatischer Verbindungen, die in benzylier Position einen Heteroatom-Substituenten (N, P, S etc.) tragen, wurde häufig untersucht<sup>[1]</sup>. Obwohl

[\*] Prof. Dr. Z. Yoshida, Dr. Y. Tamari, M. Kagotani  
Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University  
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

[\*\*] Reaktionen von Organoschwefel-Verbindungen mit Palladium, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Japanischen Erziehungsmiesterium (Nr. 203014) unterstützt. - 1. Mitteilung: Y. Tamari, M. Kagotani, Z. Yoshida, J. Org. Chem. 44, 2816 (1979).