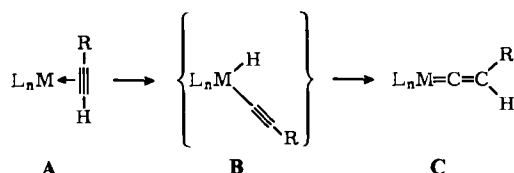


- [1] Übersicht: E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* 10 (1980) 194.
 [2] O. J. Scherer, G. Schnabl, *Z. Naturforsch. B31* (1976) 142.
 [3] *Arbeitsvorschrift*: Zu 9.0 g (36.5 mmol) **1** (O. J. Scherer, N. Kuhn, *Angew. Chem.* 86 (1974) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 811) in 25 mL Ether wurden bei -35°C 8.33 g (36.5 mmol) SbCl_3 in 22 mL Ether getropft, und die gut verschlossene Lösung wurde zur vollständigen Umsetzung von **1** (erfolgt nur bei einer 1:1-Stöchiometrie; setzt man 2 mol **1** ein, dann kann man $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch noch ca. 1 mol unumgesetztes **1** nachweisen) 12–15 d im Kühlschrank (6°C) aufbewahrt. Nach 1 d bei -30°C fallen Kristalle aus, die bei -40°C im Vakuum getrocknet werden (Rohausbeute 4.23 g (46%)). Nach zweimaligem Umkristallisieren (jeweils 1 g wird in 20 mL Ether bei Raumtemperatur gelöst; die Lösung wird dann auf -30°C abgekühlt) erhält man 2.8 g (30%) farblose Kristalle.
 [4] R. Hulme, J. C. Scruton, *J. Chem. Soc. A* 1968, 2448.
 [5] Vgl. zu dieser Problematik beim Phosphor: B. Fontal, H. Goldwhite, *Tetrahedron* 22 (1966) 3275.

Synthese von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PhC}\equiv\text{CH})\text{P}(\text{iPr})_3]$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}=\text{CHPh})\text{P}(\text{iPr})_3]$: Der Mechanismus der Umwandlung eines Alkin- in einen Vinylidenliganden

Von Justin Wolf, Helmut Werner*, Orhan Serhadli und
 Manfred L. Ziegler

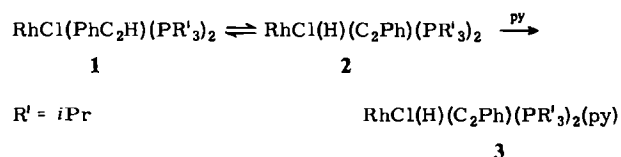
Metallkomplexe mit den in freier Form nicht stabilen Liganden $\text{:C}=\text{CRR}'$ („Vinylidenen“) finden zunehmendes Interesse^[1]. Sie werden häufig aus 1-Alkinen und in situ erzeugten, koordinativ ungesättigten Metallkomplexfragmenten wie z. B. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$ oder $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ^[2] hergestellt. Dabei wird das 1-Alkin zunächst koordiniert (**A**); in der Koordinationssphäre des Metalls wandelt es sich dann in das entsprechende Vinyliden (**C**) um. Wie dies erfolgt, war bisher unklar; in keinem Fall konnte die postulierte Zwischenstufe **B** nachgewiesen werden^[1c,d].



Analog der Herstellung der Alkinkomplexe $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{R}_2)(\text{PR}'_3)_2]$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$; $\text{R}'=\text{iPr}$)^[2] haben wir aus Phenylacetylen und dem aus $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_{14})_2]$ und $\text{P}(\text{iPr})_3$ (Überschuß) erhaltenen $\text{RhCl}[\text{P}(\text{iPr})_3]_2$ die Verbindung **1** (74% Ausbeute; gelbe, luftempfindliche Kristalle; $\text{Fp}=97^{\circ}\text{C}$) synthetisiert^[3]. Aufgrund der Bandenlage der $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung im IR-Spektrum bei 1825 cm^{-1} (KBr) nehmen wir für **1** eine Metallacyclopropen-Struktur (mit einer 16-Elektronenkonfiguration am Metall) an. In Lösung findet unter oxidativer Addition des 1-Alkins an das Metall eine teilweise Isomerisierung $1\rightarrow 2$ statt. Man beobachtet daher im ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 35°C) zwei virtuelle Quartetts bei $\delta=1.23$ und 1.35 für die Phosphan- CH_3 -Protonen von **1/2**, ein Dublett bei $\delta=4.07$ ($J(\text{RhH})=2.6\text{ Hz}$) für das PhC_2H -Proton von **1** sowie ein Triplett von Dubletts bei $\delta=-27.70$ ($J(\text{PH})=12.7$, $J(\text{RhH})=42.0\text{ Hz}$) für das metallgebundene H-Atom von **2**.

Zugabe von Pyridin zu einer etherischen Lösung von **1/2** verschiebt das Gleichgewicht vollständig und ergibt in 72% Ausbeute den Alkinyl(hydrido)-Komplex **3**^[3], für den

wir eine oktaedrische Struktur annehmen. Die farblosen Kristalle sind unter Argon stabil, zersetzen sich in Lösung bei Raumtemperatur jedoch ziemlich rasch. Das ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 8°C) zeigt zwei Signale bei $\delta=1.15$ und 1.19 für die diastereotopen PCH_3 -Protonen sowie ein pseudo-Quartett im Hochfeldbereich ($\delta=-17.30$; $J(\text{PH})=J(\text{RhH})=14.0\text{ Hz}$) für den Hydridoliganden. Das Auftreten von nur einem Signal bei $\delta=36.09$ (d, $J(\text{RhP})=96.8\text{ Hz}$) im ^{31}P -NMR-Spektrum von **3** beweist, daß die beiden Phosphanliganden *trans*-ständig sind.



1 reagiert mit NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran (THF) – unter den gleichen Bedingungen wie bei der Herstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{R}_2)\text{P}(\text{iPr})_3]$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$)^[2] – zum Alkinkomplex **4** (90%; orangefarbenes Öl)^[3], der durch IR- $[\nu(\text{C}\equiv\text{C})=1770\text{ cm}^{-1}$; Hexan] und ^1H -NMR-Spektrum [100 MHz, C_6D_6 , 30°C ; C_5H_5 : $\delta=5.30$ (d x d, $J(\text{PH})=1.4$, $J(\text{RhH})=0.7\text{ Hz}$); PhC_2H : $\delta=5.58$ (d, $J(\text{RhH})=3.2\text{ Hz}$)] charakterisiert ist (Schema 1). Setzt man dagegen den Pyridinkomplex **3** mit NaC_5H_5 in THF um, so erhält man den zu **4** isomeren Vinylidenkomplex **6** (65%; orangefarbene, für kurze Zeit luftbeständige Kristalle; $\text{Fp}=95^{\circ}\text{C}$)^[3]. Das Vorliegen eines Phenylvinylidenliganden ist durch die spektroskopischen Daten [IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{C})=1615\text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR (60 MHz, C_6D_6 , 30°C): C_5H_5 : $\delta=5.23$ (m); $\text{C}=\text{CHPh}$: $\delta=4.42$ (d x d, $J(\text{PH})=4.6$, $J(\text{RhH})=1.6\text{ Hz}$); ^{13}C -NMR (90 MHz, C_6D_6 , 30°C): $\text{C}=\text{CHPh}$: $\delta=316.99$ (d x d, $J(\text{PC})=27.7$, $J(\text{RhC})=67.7\text{ Hz}$); $\text{C}=\text{CHPh}$: $\delta=116.31$ (d x d, $J(\text{PC})=4.4$, $J(\text{RhC})=14.4\text{ Hz}$)] und die Kristallstrukturanalyse gesichert^[4]. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle (Fig. 1), die

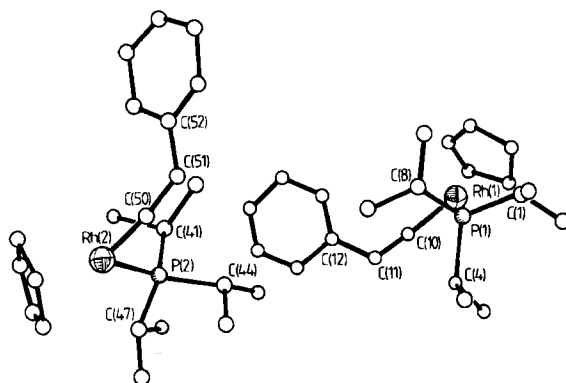
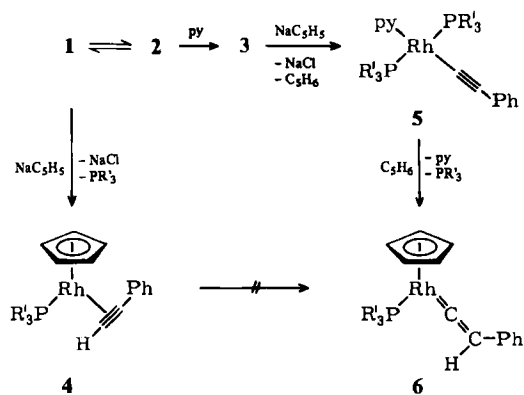


Fig. 1. Struktur von **6** im Kristall. Die Figur zeigt die beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Ausgewählte Bindungslängen (pm): $\text{Rh}(1)-\text{P}(1)$ 226.6(6), $\text{Rh}(1)-\text{C}(10)$ 182.0(16), $\text{C}(10)-\text{C}(11)$ 129.5(21), $\text{Rh}(2)-\text{P}(2)$ 227.6(6), $\text{Rh}(2)-\text{C}(50)$ 175.1(16), $\text{C}(50)-\text{C}(51)$ 140.6(21).

sich vor allem in den RhC- und CC-Abständen der Vinylidenrhodium-Gruppierung unterscheiden. Die RhC-Abstände sind deutlich kürzer als in Rhodium-Carbenkomplexen (193.0(11) bis 200.6(15) pm)^[5], was in Übereinstimmung mit den ^{13}C -NMR-Daten auf einen hohen Mehrfachbindungsanteil hinweist. Die RhCC-Anordnung ist nahezu linear; die RhCC-Winkel in den beiden unabhängigen Molekülen betragen $173.0(13)$ und $174.6(14)^{\circ}$.

[*] Prof. Dr. H. Werner, J. Wolf
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg
 Prof. Dr. M. L. Ziegler, O. Serhadli
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1



Schema 1. $R' = iPr$.

Was den Mechanismus der Umwandlung $3 \rightarrow 6$ angeht, so hatten wir zunächst in Anlehnung an frühere Vorschläge^[1c,d] vermutet, nach Austausch von Cl gegen C_5H_5 sowie Abspaltung von Pyridin und $P(iPr)_3$ entstünde intermediär der Alkynyl(hydrido)-Komplex $[C_5H_5RhH(C_2Ph)P(iPr)_3]$, der dann durch intramolekulare H-Verschiebung das Produkt 6 ergäbe. Setzt man jedoch 3 bei $0^\circ C$ in THF sehr rasch mit einer äquimolaren Menge NaC_5H_5 um und arbeitet in der Kälte auf, so erhält man in 68% Ausbeute gelbe, luftempfindliche Kristalle von 5. Das IR-Spektrum zeigt anstelle der beiden Banden von 3 bei $2180 [\nu(RhH)]$ und $2100 \text{ cm}^{-1} [\nu(C\equiv C)]$ eine Bande bei 2055 cm^{-1} , die der $C\equiv C$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist. Mit C_5H_6 reagiert 5 bei Raumtemperatur praktisch quantitativ zu 6. Die Umwandlung $4 \rightarrow 6$ ist weder bei längerem Stehen noch bei Bestrahlung nachweisbar.

Diese Befunde zeigen erstmals, daß ein Vinyliden- aus einem Alkinliganden tatsächlich über eine Alkynyl(hydrido)-Zwischenstufe gebildet wird. Es handelt sich jedoch nicht um einen intramolekularen Prozeß (H-Verschiebung vom Metall zum Kohlenstoff) sondern um eine zweistufige Eliminierungs/Additions-Reaktion. Der zweite Schritt ist die Protonierung eines Alkynylliganden, die schon mehrfach zur Synthese von Vinylidenkomplexen angewendet wurde^[6].

Eingegangen am 21. Dezember 1982,
ergänzt am 21. Februar 1983 [Z 228]

- [1] a) N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* 1 (1982) 974; b) B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 585; c) M. I. Bruce, R. C. Wallis, *Aust. J. Chem.* 32 (1979) 1471; d) A. B. Antonova, N. E. Kolobova, P. V. Petrovsky, B. V. Lokshin, N. S. Obezyuk, *J. Organomet. Chem.* 137 (1977) 55.
- [2] H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) C63.
- [3] Für die Verbindungen 1 und 3–6 liegen korrekte Elementaranalysen (C, H, N, Rh), für 4 und 6 auch Massenspektren $[m/z 430 (M^+)]$ vor.
- [4] Rhombisch (aus Pentan), Raumgruppe Pbc_2 (C_2^2), $Z=8$; $a=1652.4(4)$, $b=1654.3(3)$, $c=1559.9(5)$ pm; AED; $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$; 2264 unabhängige Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$; $R_{int}=0.045$, $R_{\sigma} = 0.042$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50344, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] a) K. Itoh, I. Matsuda, F. Ueda, Y. Ishii, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2118; b) M. Cowie, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 552; c) M. J. Doyle, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, J. McMeeking, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1494, zit. Lit.
- [6] a) A. Davison, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7763; b) M. I. Bruce, A. G. Swincer, R. C. Wallis, *J. Organomet. Chem.* 171 (1979) C5; c) H. Berke, *Z. Naturforsch. B35* (1980) 86.

NEUE BÜCHER

Reactive Intermediates. Band 1 und 2. Herausgegeben von R. A. Abramovitch. Plenum Press, New York 1980 bzw. 1982. XIII, 522 S., geb. \$ 49.50 bzw. XV, 599 S., geb. \$ 59.50.

In der Serie "Reactive Intermediates" sollen in unregelmäßigen Abständen Artikel über relativ neue Gebiete aus der Chemie der reaktiven Zwischenstufen publiziert werden. Sie ergänzt damit eine ebenfalls "Reactive Intermediates" betitelte Reihe (herausgegeben von M. Jones, Jr. und R. A. Moss, bisher 2 Bände), die vorwiegend über Fortschritte bei den wohl bekannten Zwischenstufen (Carbanionen, Carbokationen, Radikale, Carben und Nitrene) berichtet.

Der 1. Band enthält Beiträge über Herstellung und Reaktionen von atomarem Kohlenstoff (P. B. Shevlin, 36 S., die Abhängigkeit der Produktbildung von der Herkunft des atomaren Kohlenstoffs wird eingehend diskutiert), Metallatome als reaktive Zwischenstufen (K. J. Klabunde, 112 S., behandelt die experimentelle Methodik einschließlich kommerzieller Geräte sowie Anwendungsmöglichkeiten in der metallorganischen Synthese und in der Matrixisolationsspektroskopie), Aminium-Radikale (Y. L. Chow, 112 S., gibt einen Überblick über chemische, photochemische und elektrochemische Amin-Oxidationen und über Homolysen von N-Chlor- und N-Nitrosaminen), Arylcarbene in der Gasphase (C. Wentrup, 56 S., bespricht Auto-merisierungen und Ringkontraktionen, deren Verlauf der Autor durch Isotopenmarkierung untersucht hat) und Me-

tallsalz-katalysierte Carbenoid-Reaktionen (D. S. Wulfsberg und B. Poling, 191 S., eine gründliche Diskussion des Carbenoid-Konzepts und der Methylen-Übertragungsmechanismen wird mit zahlreichen Hinweisen auf die präparative Anwendung metallsalz-katalysierter Diazoalkan-Reaktionen verbunden).

Im 2. Band findet man Beiträge über Arylnitrene in Lösung (E. F. V. Scriven, 54 S., das Singulett-Triplett-Problem und der Reaktionsweg zu Azepinen stehen im Vordergrund), Nitril-Ylide und Nitrene aus 2H-Azirinen (A. Padwa und P. H. J. Carlsen, 64 S., Huisgens Arbeiten über Cycloadditionen von Nitril-Yliden werden gewürdigt und photochemische und intramolekulare Varianten werden diskutiert), Radikal-Cyclisierungen durch intramolekulare Addition (J.-M. Surzur, 174 S., in übersichtlicher Gliederung des umfangreichen Materials wird der Einfluß von Substituenten, Kettenlänge und Heteroatomen auf die Cyclisierung ungesättigter Radikale behandelt. Neben kinetischen und stereochemischen Aspekten wird besonderes Augenmerk auf die Synthese bi- und polycyclischer Verbindungen gerichtet), Reaktionen von Silicium-Atomen und Silandiolen (Y.-N. Tang, 70 S., Einschleppungs- und Additionsreaktionen zeigen Analogien, aber auch deutliche Unterschiede zu denen von C-Atomen bzw. Carbenen, z. B. bevorzugte 1,4-Addition an konjugierte Diene), fünfgliedrige Heterarene (M. G. Reinecke, 160 S., Zwischenstufen mit formaler Dreifachbindung in Furan-, Pyrrol- und Thio-phen-Ringen sind seltener als früher vermutet. Viele Reak-