

Nach $^1\text{H-NMR}$ -Daten (250 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6 = 4:1$) liegen 10% von **6** in der tautomeren Ketoform vor.

Für die Abspaltung der Isopropylidengruppen mit wässriger Trifluoressigsäure (85%) und die Gewinnung des Ammoniumsalzes **7** von KDO (75%) in Ammoniak bewährten sich die bekannten Methoden^[2].

Eingegangen am 17. Januar,
ergänzt am 28. März 1984 [Z 681]

- [1] F. M. Unger, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **38** (1981) 323.
- [2] P. M. Collins, W. G. Overend, T. Shing, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1139.
- [3] D. Charon, R. S. Sarfati, D. R. Strobach, L. Szabo, *Eur. J. Biochem.* **11** (1969) 364; M. B. Perry, D. T. Williams, *Methods Carbohydr. Chem.* **7** (1976) 44.
- [4] M. A. Ghalambor, E. M. Levine, E. C. Heath, *J. Biol. Chem.* **241** (1966) 3207; C. Hershberger, M. Davis, S. B. Binkley, *ibid.* **243** (1968) 1585; C. Hershberger, S. B. Binkley, *ibid.* **243** (1968) 1578; N. K. Kochetkov, B. A. Dimitriev, L. V. Bachinowsky, *Carbohydr. Res.* **11** (1969) 193.
- [5] Verbindung **1** ($\text{Fp} = 53\text{--}54^\circ\text{C}$) wird bequem in 100-g-Mengen auf folgendem Weg (Aufarbeitung durch Destillation und Kristallisation) erhalten: 2,2-Bis(benzoyloxy)propionsäure-ethylester + 1) P_4O_{10} in Dimethylformamid bei 100°C (86%); + 2) PhSH in $\text{THF}/\text{F}^\ominus$ (74%) \rightarrow 2-Benzoyloxy-3-(phenylthio)-propionsäure-ethylester; dessen Umsetzung mit 1) N -Chlorsuccinimid in CCl_4 ; NEt_3 (89%); 2) mit MeNH_2 (81%) \rightarrow **1**.
- [6] H. Zinner, E. Wittenburg, G. Rembarz, *Chem. Ber.* **92** (1959) 1614.
- [7] Siehe dazu das Ergebnis bei Aldolreaktionen von α -Alkoxyaldehyden: D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, *Top. Stereochem.* **13** (1982) 1; J. Mulzer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **32** (1984) 16, zit. Lit.
- [8] R. R. Schmidt, H. Speer, *Synthesis* **1977**, 869, zit. Lit.
- [9] Die durch Phenylthio-Austausch erhaltene Tributylzinn-Zwischenstufe wurde mit Bromwasserstoff gespalten: D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2133.

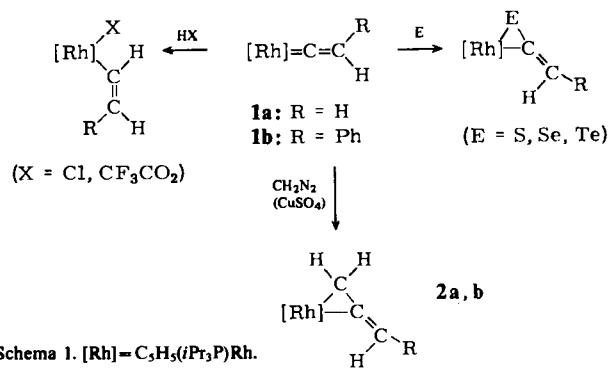
Ambidentes Verhalten einkerniger Vinylidenrhodium-Komplexe – neuartige C-C-Verknüpfung einer Methyl- mit einer Vinylidengruppe

Von Helmut Werner*, Justin Wolf, Gerhard Müller und Carl Krüger

Professor Jan Thesing zum 60. Geburtstag gewidmet

Neben Carbenmetall-Komplexen $\text{L}_n\text{M}=\text{CRR}'$ haben die mit ihnen verwandten Vinylidenmetall-Komplexe $\text{L}_n\text{M}=\text{C}=\text{CRR}'$ zunehmendes Interesse gefunden^[1]; sie enthalten – wie auch Röntgen-Strukturanalysen bestätigen^[1] – ein kumuliertes π -Elektronensystem und können daher als „Metalla-allene“ aufgefaßt werden. In den kürzlich synthetisierten Komplexen mit $\text{L}_n\text{M}=\text{C}_5\text{H}_5(\text{iPr}_3\text{P})\text{Rh}$ und $\text{CRR}'=\text{CH}_2$, CHMe , CHPh ^[2a,b] ist die $\text{M}=\text{C}$ - und nicht die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung die bevorzugte Angriffsstelle für Elektrophile, wie aus den Beispielen in Schema 1 hervorgeht^[2c].

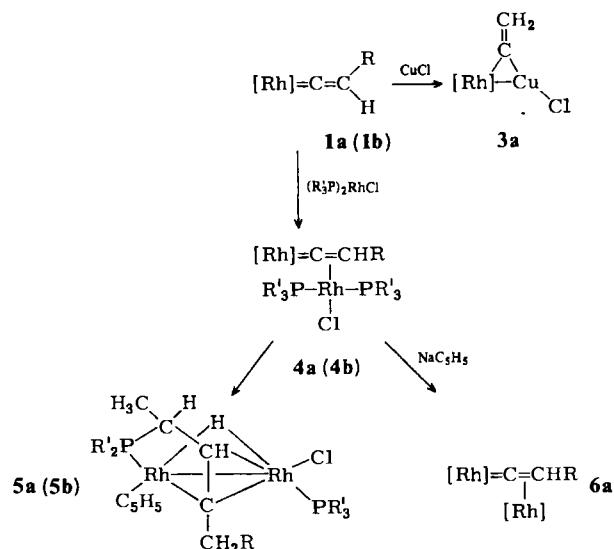
Wir haben jetzt entdeckt, daß bei Verwendung von CuCl statt CuSO_4 für die CH_2 -Übertragung aus Diazomethan auf **1a** neben **2a** noch eine andere $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}$ -haltige Verbindung der Zusammensetzung **3a** entsteht; sie wird direkt aus **1a** und CuCl in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur mit 71% Ausbeute erhalten^[3]. Der neue Komplex enthält eine $\mu\text{-C}=\text{CH}_2$ -Brücke zwischen zwei verschiede-



Schema 1. $[\text{Rh}]=\text{C}_5\text{H}_5(\text{iPr}_3\text{P})\text{Rh}$.

nen Metallatomen, wofür bisher nur ein Beispiel bekannt ist^[4].

Der Versuch, durch Umsetzung von **1a** mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{L})\text{CO}$ ($\text{L}=\text{CO}, \text{PM}_3$) oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PM}_3)\text{C}_2\text{H}_4$ einen ($\mu\text{-C}=\text{CH}_2$)- Rh_2 -Komplex mit zwei 16-Elektronen-Fragmenten $\text{C}_5\text{H}_5(\text{L})\text{Rh}$ beiderseits der Vinylidenbrücke herzustellen, scheiterte an der zu geringen Reaktivität der Ausgangsverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{L})\text{L}'$. Mit der 14-Elektronen-Spezies $(\text{iPr}_3\text{P})_2\text{RhCl}$ setzt sich **1a** jedoch rasch (Pentan, 25°C , 10 min; Ausbeute 56%) zu dem Zweikernkomplex **4a** um, in dem das „Metalla-allen“ ähnlich wie ein Alken^[5] oder ein Alkin^[2a,b] an das quadratisch-planar koordinierte Rhodiumatom gebunden ist^[3].



Schema 2. $[\text{Rh}]=\text{C}_5\text{H}_5(\text{R}'_3\text{P})\text{Rh}$, $\text{R}'=\text{iPr}$ (P -Atom der Gruppe $\text{C}_5\text{H}_5(\text{R}'_3\text{P})\text{Rh}$ im ^{31}P -NMR-Spektrum von **4a** [3] als P^1 bezeichnet); **a**: $\text{R}=\text{H}$; **b**: $\text{R}=\text{Ph}$.

Festes **4a** ist unter Inertgas stabil. In Lösung tritt bei 25°C nach mehreren Tagen, bei 50°C nach 2–3 h Phosphan-Abspaltung ein, und es entsteht ein Zweikernkomplex mit Hydridobrücke, der noch nicht analysenrein isoliert werden konnte; sowohl die NMR-Daten als auch das Massenspektrum [M^+ bei m/z 652 (^{35}Cl), 654 (^{37}Cl)] sprechen für das Vorliegen von **5a** (Schema 2).

Das entsprechende Phenyl-derivat **5b** entsteht sofort aus **1b** und $(\text{iPr}_3\text{P})_2\text{RhCl}$ (Benzol, 25°C , 30 min; Ausbeute 63%)^[3], wobei die Zwischenstufe **4b** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbar ist. Offenbar wird die iPr_3P -Eliminierung aus **4b** durch den Phenylsubstituenten am $\beta\text{-C}$ -Atom des Vinylidenliganden begünstigt.

[*] Prof. Dr. H. Werner, J. Wolf

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Prof. Dr. C. Krüger, Dr. G. Müller [+]

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[+] Ständige Anschrift: Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, D-8046 Garching.

Das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse an **5b** zeigt Abbildung 1^[6]. Durch zweifache H-Übertragung auf die Rh₂-Einheit und das CHR-Kohlenstoffatom bildet sich aus einer CH₃-Gruppe eines Triisopropylphosphanliganden eine CH-Gruppe, die an das α -C-Atom des ursprünglichen Vinylidenliganden und das aus dem Edukt (*iPr*₃P)₂RhCl stammende Rh-Atom gebunden ist. Das Rh₁,P₁,C₃,C₂-Teilgerüst des so gebildeten C₃PRh-Fünfrings ist planar; das Brückenatom C1 ist 0.39 Å von dieser Ebene entfernt. Der Abstand C1-C2 weist mit 1.417(4) Å auf einen Doppelbindungsanteil hin, d. h. die in Schema 2 gezeichneten Bindungsstriche zwischen der CC-Einheit und Rh sind als Beschreibung einer Grenzformel zu verstehen. Der Abstand Rh-Rh von 2.7602(3) Å lässt sich mit schwachen Rh-Rh-Wechselwirkungen interpretieren^[7]. Die Abstände Rh₁-C1 und Rh₂-C1 stimmen mit denen ähnlicher Rh₂-Komplexe überein^[8], der Abstand Rh₂-C2 ist jedoch geringfügig länger (Abb. 1). Auch die Werte für die Rh-H-Rh-Brücke unterscheiden sich kaum von denen anderer einfacher H-verbrückter Systeme^[9].

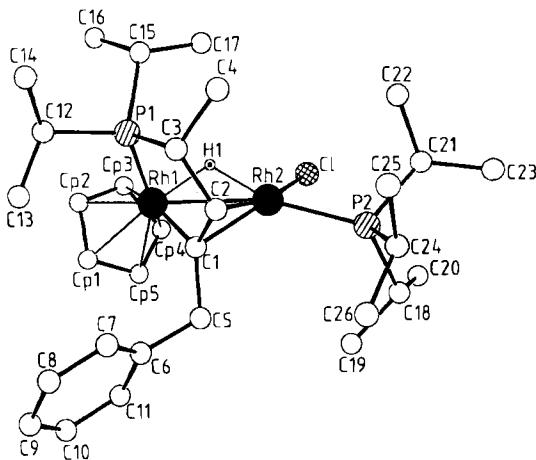


Abb. 1. Struktur des Komplexes **5b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1-Rh2 2.7602(3), Rh1-H1 1.61(3), Rh2-H1 1.72(3), Rh1-C1 2.053(3), Rh2-C1 2.021(3), C1-C2 1.417(4), C2-C3 1.526(4), C3-C4 1.527(4), C1-C5 1.526(4), Rh2-C2 2.140(3), Rh1-P1 2.230(1), Rh2-P2 2.308(1), Rh2-Cl 2.392(1); Rh1-H1-Rh2 112(2), Rh1-C1-Rh2 85.3(1), Rh1-C1-C2 116.4(2), Rh2-C1-C2 74.7(2).

Die Reaktion von **4a** mit NaC₅H₅ (THF, 25 °C, 20 min) ergibt quantitativ die Zweikernverbindung **6a**^[3], in der die beiden C₅H₅(*iPr*₃P)Rh-Einheiten ungleich an die C=CH₂-Gruppe koordiniert sind. Strukturbeweisend ist neben dem ¹H- vor allem das ¹³C-NMR-Spektrum (in C₆D₆), in dem neben den Signalen für die Phosphor- und Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome ein Signal bei δ =310.37 (ddd, $J_{Rh^{\prime}C}$ =70.6, $J_{Rh^{\prime}C}=J_{PC}$ =23.0 Hz), d. h. in dem für Carben- und α -Vinyliden-Kohlenstoffatome typischen Bereich^[1,2a,b], auftritt. Eine Umwandlung von **6a** in das symmetrische Isomer [C₅H₅(*iPr*₃P)Rh]₂(μ -C=CH₂) ließ sich bisher nicht verwirklichen.

Wie die Bildung von **4a**, **b** und **6a** erstmals zeigt, kann nicht nur die M=C-, sondern auch die C=C-Bindung eines Vinylidenmetall-Komplexes mit einer koordinativ ungesättigten Metallverbindung reagieren. Komplexe des Typs L_nM=C=CRR' verhalten sich also ambident, was die Bildung der unterschiedlich konfigurierten Zweikernverbindungen **3a** und **4a** aus **1a** verdeutlicht.

Eingegangen am 20. Januar,
in veränderter Fassung am 19. März 1984 [Z 684]

- [1] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 59.
- [2] a) J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 414; b) H. Werner, J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, *ibid.* 95 (1983) 1022 bzw. 22 (1983) 981; c) H. Werner, *ibid.* 95 (1983) 932 bzw. 22 (1983) 927.
- [3] Korrekte Elementaranalysen für **3a**, **4a**, **5b**, **6a**. ¹H-NMR (100 MHz, TMS int.) bei 25 °C in CDCl₃ (**3a**) oder C₆D₆ (**4a**, **5b**, **6a**): ³¹P-NMR (90 MHz, 85proz. H₃PO₄ ext.) bei 25 °C in C₆D₆. - **3a**: Orangerote, kurzzeitig luftbeständige Kristalle, Fp=125 °C (Zers.). ¹H-NMR: δ (C₅H₅)=5.32 (dd, J_{PH} =1.1, J_{RH} =0.6 Hz), δ (CCH₃)=4.10 (dd, $J_{PH}=J_{RH}$ =2.3 Hz), δ (PCHCH₃)=2.21 (m), δ (PCHCH₃)=1.31 (dd, J_{PH} =13.9, J_{HH} =7.0 Hz) und 1.26 (dd, J_{PH} =14.6, J_{HH} =7.0 Hz). - **4a**: Orangerote, luftempfindliche Kristalle, Fp=78 °C (Zers.). ¹H-NMR: δ (C₅H₅)=5.66 (bs), δ (PCHCH₃)=2.40 (m), δ (PCHCH₃)=1.39 (m; I , ~18 H) und 0.95 (dd, J_{PH} =12.9, J_{HH} =7.2 Hz; I , ~36 H), Signal(e) der CCH₂-Protonen vermutlich von iPr-Signalen verdeckt; ³¹P-NMR: δ (P²)=28.0 (d, J_{RhP} =137.0 Hz), δ (P¹)=67.3 (d, J_{RhP} =238.2 Hz). - **5b**: Orangerote, kurzzeitig luftbeständige Kristalle, Fp=162 °C (Zers.). ¹H-NMR: δ (C₆H₅)=7.18 (m), δ (C₅H₅)=5.27 (bs), δ (CH₂Ph)=4.71 (d, J_{HH} =13.4 Hz) und 4.01 (d, J_{HH} =13.4 Hz), δ (PCHCH₃)=2.45 (m), δ (PCHCH₃)=1.42 (m) und 0.45 (m). Zuordnung und Bestimmung von J_{PH} , J_{HH} ist wegen des komplizierten Aufspaltungsmusters nicht möglich, δ (RhH)=−15.68 (m). - **6a**: Rote, luftempfindliche Kristalle, Fp=125 °C (Zers.). ¹H-NMR: δ (C₅H₅)=5.44 und 5.30 (jeweils verbreiterte Doublets, PH-Kopplung nicht aufgelöst, J_{RH} =0.3 Hz), δ (PCHCH₃)=2.26 (m) und 1.58 (m), δ (PCHCH₃)=1.20 (dd, J_{PH} =12.7, $J_{H,H}$ =7.2 Hz), 1.10 (dd, J_{PH} =12.0, $J_{H,H}$ =7.2 Hz), 1.09 (dd, J_{PH} =12.7, $J_{H,H}$ =7.5 Hz) und 1.07 (dd, J_{PH} =12.5, $J_{H,H}$ =7.2 Hz), Signal(e) der CCH₂-Protonen vermutlich von iPr-Signalen verdeckt; ³¹P-NMR: δ =66.9 (d, J_{RhP} =206.9 Hz) und 73.9 (d, J_{RhP} =244.1 Hz), Zuordnung nicht möglich. - Dr. D. Scheutzw, Dr. W. Buchner und C. P. Kneis danken wir für die NMR-Messungen.
- [4] M. R. Awang, J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2091.
- [5] C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazetta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1828.
- [6] Kristalldaten: C₃₁H₅₃ClP₂Rh₂, M_r =728.98, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, a =15.986(3), b =12.828(2), c =16.040(2) Å, β =90.187(7)°, V =3289.4 Å³, Z =4, $\rho_{\text{ber.}}$ =1.472 g cm⁻³, μ (Mo_{Kα})=11.84 cm⁻¹, $F(000)$ =1504, 8901 gemessene Reflexe (Enraf-Nonius CAD4, Mo_{Kα}, λ =0.71069 Å, T =21 °C, θ -2θ-Scan, $1.27 \leq \theta \leq 28.4^\circ$, h,k,l : ± 21 , +17, +21), davon 8219 unabhängig ($R_{\text{int.}}$ =0.02); Schweratom-Methode, R =0.029, R_w =0.037 ($w=1/\sigma^2(F_0)$) für 6696 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$) und 329 Parameter (Nicht-H-Atome anisotrop, H1 an Rh1/Rh2 isotrop); Restelektronendichte (max.)=+0.62/-0.85 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50742, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [7] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982, S. 311.
- [8] W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 159.
- [9] R. G. Teller, R. Bau, *Struct. Bonding (Berlin)* 44 (1981) 1.

Ringöffnung von Methylen-verbrückten Dimetallkomplexen durch Basen**

Von Wilhelm Keim*, Michael Röper, Heinz Strutz und Carl Krüger

Zur mechanistischen Erklärung der Fischer-Tropsch-Synthese kommt Dimetallacyclopropan-Komplexe besondere Bedeutung zu^[1]. Die Ringöffnung zu definierten Derivaten gelang bisher nur durch Reaktion mit starken Säuren^[2]. Wir haben gefunden, daß sich das Dreiringgerüst auch baseinduziert öffnen läßt, wenn solche Komplexe CO-Liganden enthalten. Die Reaktion von [Fe₂(μ-CH₂)(CO)₈] **1**^[3] mit Natriummethanolat führt zur instabilen, nur IR-spektroskopisch charakterisierten, mehrkernigen

[*] Prof. Dr. W. Keim, Dr. M. Röper, Dr. H. Strutz
Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Technischen Hochschule
Worringer Weg 1, D-5100 Aachen
Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.