

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<sup>[2]</sup>.

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 100g-Mengen auf folgendem Weg (Aufarbeitung durch Destillation und Kristallisation) erhalten: 2,2-Bis(benzyloxy)propionsäure-ethylester + 1)  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  in Dimethylformamid bei  $100^\circ\text{C}$  (86%); + 2) PhSH in THF/ $\text{F}^9$  (74%)  $\rightarrow$  2-Benzyloxy-3-(phenylthio)-propionsäure-ethylester; dessen Umsetzung mit 1) *N*-Chlor-succinimid in  $\text{CCl}_4$ ;  $\text{NEt}_3$  (89%); 2) mit  $\text{MeNH}_2$  (81%)  $\rightarrow$  **1**.  
[6] H. Zinner, E. Wittenburg, G. Rembarz, *Chem. Ber.* **92** (1959) 1614.  
[7] Siehe dazu das Ergebnis bei Aldolreaktionen von  $\alpha$ -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.

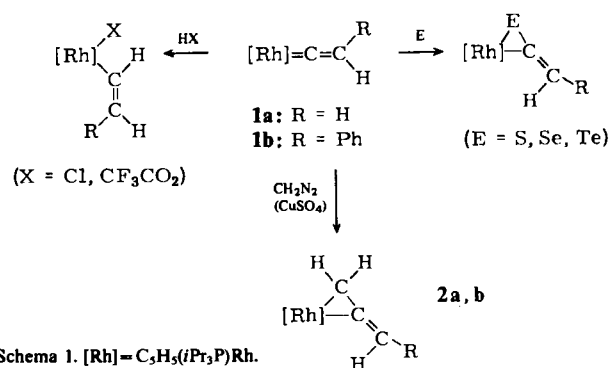
## Ambidentes Verhalten einkerniger Vinylidenrhodium-Komplexe – neuartige C-C-Verknüpfung einer Methyl- mit einer Vinylidengruppe

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

Professor Jan Thesing zum 60. Geburtstag gewidmet

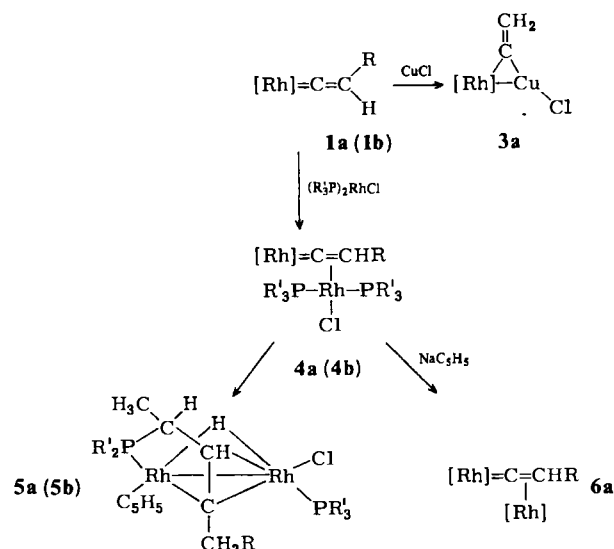
Neben Carbenmetall-Komplexen  $\text{L}_n\text{M}=\text{CRR}'$  haben die mit ihnen verwandten Vinylidenmetall-Komplexe  $\text{L}_n\text{M}=\text{C}=\text{CRR}'$  zunehmendes Interesse gefunden<sup>[1]</sup>; sie enthalten – wie auch Röntgen-Strukturanalysen bestätigen<sup>[1]</sup> – ein kumuliertes  $\pi$ -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  $\text{CRR}'=\text{CH}_2$ ,  $\text{CHMe}$ ,  $\text{CHPh}$ <sup>[2a,b]</sup> ist die  $\text{M}=\text{C}$ - und nicht die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung die bevorzugte Angriffstelle für Elektrophile, wie aus den Beispielen in Schema 1 hervorgeht<sup>[2c]</sup>.

Wir haben jetzt entdeckt, daß bei Verwendung von  $\text{CuCl}$  statt  $\text{CuSO}_4$  für die  $\text{CH}_2$ -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  $\text{CuCl}$  in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur mit 71% Ausbeute erhalten<sup>[3]</sup>. Der neue Komplex enthält eine  $\mu\text{-C}=\text{CH}_2$ -Brücke zwischen zwei verschiede-



nen Metallatomen, wofür bisher nur ein Beispiel bekannt ist<sup>[4]</sup>.

Der Versuch, durch Umsetzung von **1a** mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{L})\text{CO}$  ( $\text{L}=\text{CO}$ ,  $\text{PMe}_3$ ) oder  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$  einen  $(\mu\text{-C}=\text{CH}_2)\text{Rh}_2$ -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,  $25^\circ\text{C}$ , 10 min; Ausbeute 56%) zu dem Zweikernkomplex **4a** um, in dem das „Metalla-allen“ ähnlich wie ein Alken<sup>[5]</sup> oder ein Alkin<sup>[2a,b]</sup> an das quadratisch-planar koordinierte Rhodiumatom gebunden ist<sup>[3]</sup>.



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  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **4a** [3] als  $\text{P}^1$  bezeichnet); **a**:  $\text{R}=\text{H}$ ; **b**:  $\text{R}=\text{Ph}$ .

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

Das entsprechende Phenylderivat **5b** entsteht sofort aus **1b** und  $(\text{iPr}_3\text{P})_2\text{RhCl}$  (Benzol,  $25^\circ\text{C}$ , 30 min; Ausbeute 63%)<sup>[3]</sup>, wobei die Zwischenstufe **4b**  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachweisbar ist. Offenbar wird die  $\text{iPr}_3\text{P}$ -Eliminierung aus **4b** durch den Phenylsubstituenten am  $\beta$ -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<sup>[6]</sup>. Durch zweifache H-Übertragung auf die Rh<sub>2</sub>-Einheit und das CHR-Kohlenstoffatom bildet sich aus einer CH<sub>3</sub>-Gruppe eines Triisopropylphosphanliganden eine CH-Gruppe, die an das α-C-Atom des ursprünglichen Vinylidenliganden und das aus dem Edukt (iPr<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>RhCl stammende Rh-Atom gebunden ist. Das Rh<sub>1</sub>P<sub>1</sub>C<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Teilgerüst des so gebildeten C<sub>3</sub>PRh-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<sup>[7]</sup>. Die Abstände Rh1–C1 und Rh2–C1 stimmen mit denen ähnlicher Rh<sub>2</sub>-Komplexe überein<sup>[8]</sup>, 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 einfach H-verbrückter Systeme<sup>[9]</sup>.

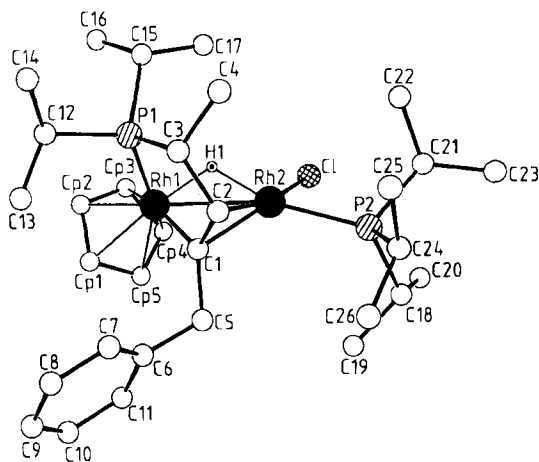


Abb. 1. Struktur des Komplexes **5b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1–Rh2 2.7602(3), Rh1–H1 1.61(3), Rh2–H1 1.72(3), Rh1–C1 2.053(3), Rh2–C1 2.021(3), C1–C2 1.417(4), C2–C3 1.526(4), C3–C4 1.527(4), C1–C5 1.526(4), Rh2–C2 2.140(3), Rh1–P1 2.230(1), Rh2–P2 2.308(1), Rh2–C1 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 NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (THF, 25°C, 20 min) ergibt quantitativ die Zweikernverbindung **6a**<sup>[3]</sup>, in der die beiden C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(iPr<sub>3</sub>P)Rh-Einheiten *ungleich* an die C=CH<sub>2</sub>-Gruppe koordiniert sind. Strukturbeweisend ist neben dem <sup>1</sup>H- vor allem das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), in dem neben den Signalen für die Phosphan- und Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome ein Signal bei δ=310.37 (ddd, J<sub>Rh'C</sub>=70.6, J<sub>Rh'C</sub>=J<sub>PC</sub>=23.0 Hz), d. h. in dem für Carben- und α-Vinyliden-Kohlenstoffatome typischen Bereich<sup>[1, 2a, b]</sup>, auftritt. Eine Umwandlung von **6a** in das symmetrische Isomer [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(iPr<sub>3</sub>P)Rh]<sub>2</sub>(μ-C=CH<sub>2</sub>) 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<sub>n</sub>M=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**. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, TMS int.) bei 25°C in CDCl<sub>3</sub> (**3a**) oder C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (**4a**, **5b**, **6a**); <sup>31</sup>P-NMR (90 MHz, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.) bei 25°C in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. – **3a**: Orangerote, kurzzeitig luftbeständige Kristalle, Fp=125°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR: δ(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)=5.32 (dd, J<sub>PH</sub>=1.1, J<sub>RhH</sub>=0.6 Hz), δ(CCH<sub>2</sub>)=4.10 (dd, J<sub>PH</sub>=J<sub>RhH</sub>=2.3 Hz), δ(PCHCH<sub>3</sub>)=2.21 (m), δ(PCHCH<sub>3</sub>)=1.31 (dd, J<sub>PH</sub>=13.9, J<sub>HH</sub>=7.0 Hz) und 1.26 (dd, J<sub>PH</sub>=14.6, J<sub>HH</sub>=7.0 Hz). – **4a**: Orangerote, luftempfindliche Kristalle, Fp=78°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR: δ(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)=5.66 (bs), δ(PCHCH<sub>3</sub>)=2.40 (m), δ(PCHCH<sub>3</sub>)=1.39 (m; I<sub>r</sub>~18 H) und 0.95 (dd, J<sub>PH</sub>=12.9, J<sub>HH</sub>=7.2 Hz; I<sub>r</sub>~36 H), Signal(e) der CCH<sub>2</sub>-Protonen vermutlich von iPr-Signalen verdeckt; <sup>31</sup>P-NMR: δ(P<sup>2</sup>)=28.0 (d, J<sub>RhP</sub>=137.0 Hz), δ(P<sup>1</sup>)=67.3 (d, J<sub>RhP</sub>=238.2 Hz). – **5b**: Orangerote, kurzzeitig luftbeständige Kristalle, Fp=162°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR: δ(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)=7.18 (m), δ(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)=5.27 (bs), δ(CH<sub>2</sub>Ph)=4.71 (d, J<sub>HH</sub>=13.4 Hz) und 4.01 (d, J<sub>HH</sub>=13.4 Hz), δ(PCHCH<sub>3</sub>)=2.45 (m), δ(PCHCH<sub>3</sub>)=1.42 (m) und 0.45 (m), Zuordnung und Bestimmung von J<sub>PH</sub>, J<sub>HH</sub> ist wegen des komplizierten Aufspaltungsmusters nicht möglich, δ(RhH)=–15.68 (m). – **6a**: Rote, luftempfindliche Kristalle, Fp=125°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR: δ(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)=5.44 und 5.30 (jeweils verbreiterte Dubletts, PH-Kopplung nicht aufgelöst, J<sub>RhH</sub>=0.3 Hz), δ(PCHCH<sub>3</sub>)=2.26 (m) und 1.58 (m), δ(PCHCH<sub>3</sub>)=1.20 (dd, J<sub>PH</sub>=12.7, J<sub>HH</sub>=7.2 Hz), 1.10 (dd, J<sub>PH</sub>=12.0, J<sub>HH</sub>=7.2 Hz), 1.09 (dd, J<sub>PH</sub>=12.7, J<sub>HH</sub>=7.5 Hz) und 1.07 (dd, J<sub>PH</sub>=12.5, J<sub>HH</sub>=7.2 Hz), Signal(e) der CCH<sub>2</sub>-Protonen vermutlich von iPr-Signalen verdeckt; <sup>31</sup>P-NMR: δ=66.9 (d, J<sub>RhP</sub>=206.9 Hz) und 73.9 (d, J<sub>RhP</sub>=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: C<sub>31</sub>H<sub>53</sub>ClP<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>, M<sub>r</sub>=728.98, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, a=15.986(3), b=12.828(2), c=16.040(2) Å, β=90.187(7)°, V=3289.4 Å<sup>3</sup>, Z=4, ρ<sub>ver</sub>=1.472 g cm<sup>–3</sup>, μ(MoKα)=11.84 cm<sup>–1</sup>, F(000)=1504. 8901 gemessene Reflexe (Enraf-Nonius CAD4, MoKα, λ=0.71069 Å, T=21°C, θ-2θ-Scan, 1.27°≤θ≤28.4°, h,k,l: ±21, +17, +21), davon 8219 unabhängig (R<sub>int</sub>=0.02); Schweratom-Methode, R=0.029, R<sub>w</sub>=0.037 (w=1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>)) für 6696 beobachtete Reflexe (I≥2σ(I)) und 329 Parameter (Nicht-H-Atome anisotrop, H1 an Rh1/Rh2 isotrop); Restelektronendichte (max.)=+0.62/–0.85 e Å<sup>–3</sup>. 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 Zeitschriftenzitats 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-Komplexen besondere Bedeutung zu<sup>[1]</sup>. Die Ringöffnung zu definierten Derivaten gelang bisher nur durch Reaktion mit starken Säuren<sup>[2]</sup>. Wir haben gefunden, daß sich das Dreieringgerüst auch baseinduziert öffnen läßt, wenn solche Komplexe CO-Liganden enthalten. Die Reaktion von [Fe<sub>2</sub>(μ-CH<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub>] 1<sup>[3]</sup> mit Natriummethanolat führt zur instabilen, nur IR-spektroskopisch charakterisierten, mehrkerni-

\* 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.