

bindungen **8** und **9** mit den Produkten der Reaktionen von Cu<sup>I</sup> und Ag<sup>I</sup> mit der Stammverbindung 2-Pyridinthiolat deutlich hervor. 2-Pyridinthiol bildet zwar mit Übergangsmetall-Kationen eine Vielfalt molekularer Komplexe<sup>[14,15]</sup>, doch entstehen mit Cu<sup>I</sup> und Ag<sup>I</sup> unter den Bedingungen der Synthese von **8** und **9** ausschließlich polymere Verbindungen. Die Isolierbarkeit der molekularen Cluster **8** und **9** ist daher auf die sterischen Auswirkungen des Me<sub>3</sub>Si-Substituenten zurückzuführen.

### Arbeitsvorschriften

**6a:** Eine Lösung von 2.2 g (20 mmol) 2-Pyridinthiol in 30 mL wasserfreiem THF wurde bei 0°C unter Argon langsam unter Rühren zu einer Lösung von LDA [aus 6.1 g (60 mmol) *i*Pr<sub>2</sub>NH und 25 mL einer 2.5 M *n*BuLi-Lösung (62 mmol)] in 100 mL THF gegeben. Diese Lösung wurde 2 h bei 0°C gerührt, mit 8.7 g (80 mmol) Me<sub>3</sub>SiCl versetzt und weitere 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 5 mL Wasser wurde im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wurde in 200 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, die organische Phase zweimal mit 100 mL Wasser gewaschen, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der gelbe Feststoff mit Hexan gewaschen und dann aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 2.0 g (55%); Fp = 194–195°C (nach Sublimation bei 110°C/0.5 Torr).

**9:** Zugabe einer Lösung von 0.170 g (1 mmol) AgNO<sub>3</sub> in 10 mL Acetonitril zu einer Lösung von 0.183 g (1 mmol) **6a** in 10 mL Acetonitril, gefolgt von 0.101 g (1 mmol) Triethylamin, führte sofort zu einem weißen Niederschlag. Nach 15 h Rühren wurde die Lösung eingeeengt, ein weißer Feststoff blieb zurück. Dessen Lösung in 7 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde zur Entfernung von Verunreinigungen filtriert und das Filtrat langsam mit 7 mL Acetonitril verdünnt. Im Verlauf einiger Tage bildeten sich schwach gelbe Kristalle, die aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH umkristallisiert wurden. Ausbeute 0.152 g (52%); Zers. >200°C.

**8:** Mit [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> in CH<sub>3</sub>OH wurde unter gleichen Bedingungen nach Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH (3:1 v/v) orange, quaderförmige Kristalle erhalten. Ausbeute 75%; Zers. >190°C.

Eingegangen am 4. Mai 1988 [Z 2741]

- [1] a) I. G. Dance, *Polyhedron* 5 (1986) 1037; b) P. G. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 121.  
 [2] E. Block, M. Aslam, *Tetrahedron* 44 (1988) 281, zit. Lit.  
 [3] S. A. Koch, R. Fikar, M. Miller, T. O'Sullivan, *Inorg. Chem.* 24 (1984) 122.  
 [4] B. K. Koo, E. Block, S. Liu, J. Zubietta, *Polyhedron* 7 (1988) 1397; E. Block, V. Eswarakrishnan, M. Gernon, G. Ofori-Okai, C. Saha, K. Tang, J. Zubietta, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; E. Block, M. Gernon, H. Kang, S. Liu, J. Zubietta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1031.  
 [5] K. Tang, M. Aslam, E. Block, T. Nicholson, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* 27 (1987) 1488.  
 [6] **6a:** 55%; GC-MS: *m/z* 183 (*M*<sup>+</sup>, 14%), 168 (*M*<sup>+</sup> – 15, 100%); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.59 (d, 1H, *J* = 7.2 Hz), 7.56 (d, 1H, *J* = 6.4 Hz), 6.76 (t, 1H, *J* = 6.6 Hz), 0.42 (s, 9H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 181.00 (C), 144.55 (CH), 144.10 (C), 137.13 (CH), 113.57 (CH), –1.31 (CH<sub>3</sub>); IR (KBr): ν̄ = 2850 (br), 1600, 1570, 1320, 1240, 1140, 1040, 850, 750 cm<sup>–1</sup>. – **6b:** 45%; Fp = 135–136°C (sublimiert bei 130°C/0.1 Torr); GC-MS: *m/z* 225 (*M*<sup>+</sup>, 3%), 196 (10%), 168 (33%), 140 (37%); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.56–7.52 (m, 2H), 6.74 (t, 1H, *J* = 6.6 Hz), 1.07–0.92 (m, 15H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 181.35 (C), 145.80 (CH), 141.71 (C), 137.01 (CH), 113.31 (CH), 7.54, 2.67; IR (KBr): ν̄ = 2900 (br), 1610, 1570, 1300, 1150, 1010, 730 cm<sup>–1</sup>. – **6c:** 36%; Fp = 161–162°C (sublimiert bei 150°C/0.1 Torr); GC-MS: *m/z* 245 (*M*<sup>+</sup>, 21%), 230 (70%), 196 (39%), 168 (*M*<sup>+</sup> – 77, 100%), 167 (*M*<sup>+</sup> – 78, 96%), 152 (39%); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.61–7.58 (m, 2H), 7.46 (1H, dd, *J* = 6.5, 2.1 Hz), 7.38–7.35 (m, 3H), 7.32 (dd, 1H, *J* = 7.6, 2.1 Hz), 6.61 (t, 1H, *J* = 6.6 Hz), 0.74 (s, 6H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 181.09 (C), 146.00 (CH), 142.54 (C), 137.57 (C), 137.46 (CH), 134.42 (CH), 129.11 (CH), 127.84 (CH), 113.40 (CH), –2.79 (CH<sub>3</sub>); IR (KBr): ν̄ = 2850, 1605, 1580, 1430, 1305, 1150 cm<sup>–1</sup>. – **7a:** 52%; Fp = 174–175°C (sublimiert bei 165°C/0.1 mm); GC-MS: *m/z* 339 (*M*<sup>+</sup>, 4%), 282 (100%), 224 (57%), 210 (21%), 73 (38%), 57 (42%); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.4 (br. s, 1H), 7.46 (d, 1H, *J* = 6.8 Hz), 6.72 (d, 1H, *J* = 6.8 Hz), 1.00 (s, 9H), 0.95 (s, 9H), 0.41 (s, 6H), 0.33 (s, 6H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 184.58 (C), 152.52 (C), 143.94 (CH), 142.69 (C), 119.84 (CH), 27.90 (CH<sub>3</sub>), 26.24 (CH<sub>3</sub>), 18.32 (C), 16.87 (C), –3.80 (CH<sub>3</sub>), –7.16 (CH<sub>3</sub>); IR (KBr): ν̄ = 2950, 1570, 1550, 1470, 1290 cm<sup>–1</sup>. – **7b:** 37%; Fp = 193–194°C; CI-MS: *m/z* 587 (*M*<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.4 (br. s, 1H), 7.60–7.30 (m, 21H), 6.85 (d, 1H, *J* = 6.7 Hz), 1.33 (s, 9H), 1.22 (s, 9H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 185.34 (C), 150.45 (C), 146.83 (CH), 141.33 (C), 136.17 (CH), 136.11 (CH), 134.96 (C), 130.81 (CH), 129.71 (C), 128.94 (CH), 128.70 (CH), 127.56 (CH), 121.25 (CH), 30.65 (CH<sub>3</sub>), 28.34 (CH<sub>3</sub>), 19.08 (C), 18.84 (C); IR (KBr): ν̄ = 3325, 2950, 1540, 1430, 1295, 1160, 1140, 1110, 740, 700 cm<sup>–1</sup>. – **7c:** 28%; Fp = 126–127°C (sublimiert bei 120°C/0.1 mm); GC-MS: *m/z* 297 (*M*<sup>+</sup>, 34%), 282 (*M*<sup>+</sup> – 15, 100%), 252 (42%),

224 (27%), 196 (38%), 73 (26%), 59 (33%); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.7 (br. s, 1H), 7.44 (d, 1H, *J* = 6.5 Hz), 6.75 (dd, 1H, *J* = 6.5, 2.5 Hz), 1.00 (t, 9H, *J* = 7.4 Hz), 0.86 (q, 6H, *J* = 7.4 Hz), 0.40 (s, 9H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 183.98 (C), 152.40 (C), 144.10 (C), 142.35 (CH), 120.32 (CH), 7.04 (CH<sub>3</sub>), 2.32 (CH<sub>3</sub>), –1.39 (CH<sub>3</sub>); IR (KBr): ν̄ = 3120, 3000, 2850, 2800, 1580, 1560, 1300, 1250, 1160, 875, 860, 740 cm<sup>–1</sup>. – **8:** <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.63 (d, 1H), 7.25 (d, 1H), 6.47 (t, 1H), 0.43 (s, 9H). – **9:** <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.55 (d, 1H), 7.20 (d, 1H), 6.45 (t, 1H), 0.46 (s, 9H). Für alle neuen Verbindungen liegen zufriedenstellende Elementaranalysen vor.

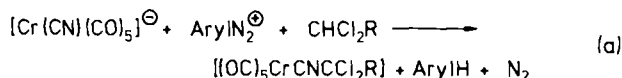
- [7] a) D. L. Comins, D. H. LaMunyon, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 773; b) A. Wright, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 3222.  
 [8] **8** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: monoklin, Raumgruppe *A2/m*, *a* = 10.968(2), *b* = 20.123(4), *c* = 16.779(3) Å, β = 96.45(1)°, *V* = 3679.9(12) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, ρ<sub>calc</sub> = 1.33 g cm<sup>–3</sup>; 1787 Reflexe mit *F*<sub>0</sub> ≥ 6σ(*F*<sub>0</sub>), *MoKα*, λ = 0.71073 Å, *R* = 0.0561, *R*<sub>w</sub> = 0.0583 für 192 Parameter. Die Atome Cu2 und Cu2a liegen mit ihren Liganden in der kristallographischen Spiegelebene; wegen der dazu senkrechten, zwischen den beiden Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Ringen durchlaufenden C<sub>2</sub>-Achse sind weitere Positionen symmetrieäquivalent. – **9** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: isomorph mit **8**, Raumgruppe *C2/m*, *a* = 17.201(3), *b* = 20.611(3), *c* = 10.977(2) Å, β = 95.46(1)°, *V* = 3873.8(13) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, ρ<sub>calc</sub> = 1.49 g cm<sup>–3</sup>; 2260 Reflexe mit *F*<sub>0</sub> ≥ 6σ(*F*<sub>0</sub>), *MoKα*, λ = 0.71073 Å, *R* = 0.0561, *R*<sub>w</sub> = 0.0654 für 189 Parameter. – Das mitkristallisierende CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Molekül ist bei **8** und **9** fehlgeordnet bezüglich einer Spiegelebene. – Nicolet-R3m/V-Diffraktometer, 23°C, Graphitmonochromator, Nichtwasserstoffatome bei **8** und **9** anisotrop verfeinert.  
 [9] P. M. Keehn in P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *Cyclophanes*, Vol. 1. Academic Press, New York 1983, S. 69–239.  
 [10] G. A. Bowmaker, L.-C. Tan, *Aust. J. Chem.* 32 (1979) 1443.  
 [11] I. G. Dance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 68.  
 [12] G. A. Bowmaker, G. R. Clark, J. K. Seadon, I. G. Dance, *Polyhedron* 3 (1984) 535.  
 [13] I. G. Dance, *Aust. J. Chem.* 31 (1978) 2195.  
 [14] S. G. Rosenfeld, H. P. Buends, L. Gilmini, D. W. Stephan, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 792.  
 [15] A. J. Deeming, K. I. Hardcastle, M. N. Meah, P. A. Bates, H. M. Dawes, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 227; A. J. Deeming, M. N. Meah, P. A. Bates, M. B. Hursthouse, *ibid.* 1988, 235, zit. Lit.

## Reaktionsweisen von Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom\*\*

Von Gerhard Beck und Wolf P. Fehlhammer\*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

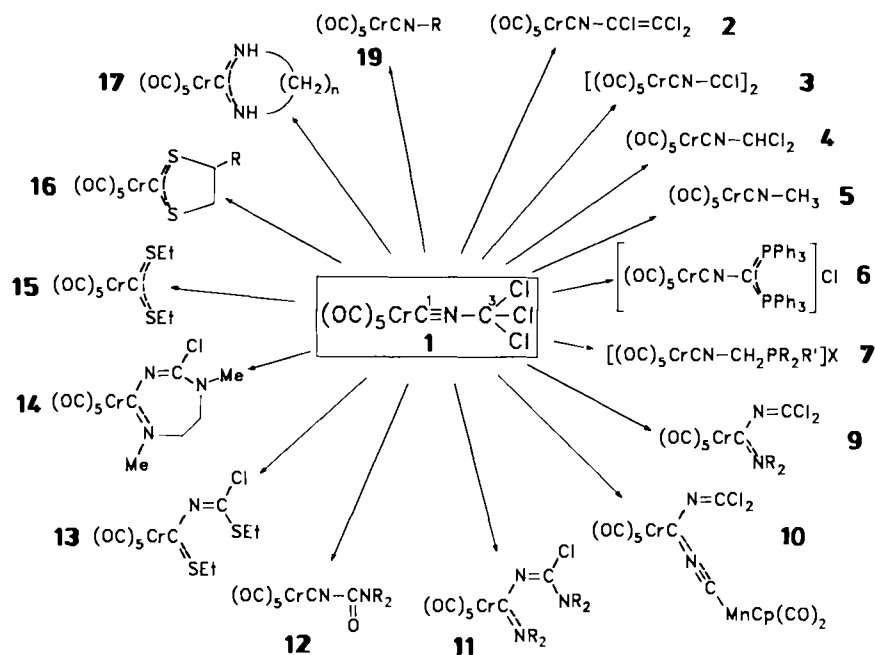
In der radikalischen Alkylierung von Cyanokomplexen hatten wir unlängst einen Syntheseweg gefunden, auf dem α-Halogenalkylisocyanide in komplexstabilisierter Form überraschend einfach und gut zugänglich sind [Gl. (a), CHCl<sub>2</sub>R als Solvens; R = H, Cl]<sup>[1]</sup>.



Überraschendes in Gestalt einer ungewöhnlichen Isocyanid-Reaktivität bei gleichzeitig hoher Beweglichkeit der α-Chloratome fördert auch die jetzt am Beispiel von Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom **1** (Schema 1) untersuchte Chemie komplexstabilisierter α-Halogenalkylisocyanide zutage. Zwar gelingt es in einigen Fällen, die Reaktion auf die Trichlormethylgruppe von **1** zu beschränken und so zu neuen funktionellen Isocyaniden zu kommen (vgl. Punkt 1), doch spielt sich das Gros der Reaktionen an beiden elektrophilen Zentren (C<sup>1</sup>, C<sup>3</sup>) ab, d.h. der

\*] Prof. Dr. W. P. Fehlhammer, Dr. G. Beck  
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
 der Freien Universität  
 Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

\*\*] Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 16. Mitteilung: W. P. Fehlhammer, A. Völkl, U. Plaia, G. Beck, *Chem. Ber.* 120 (1987) 2031.



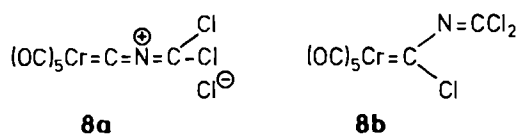
Schema 1. Produkte und Reaktionsbedingungen: 2, 3: Zn-Hg. - 4, 5: vgl. Text. - 6: PPh<sub>3</sub> im Überschuß, MeCN. - 7 (R, R' = Ph, Et; R = Me, R' = Ph; X = Cl, PF<sub>6</sub>): PR<sub>2</sub>R', MeCN, H<sub>2</sub>O. - 9 (R = Et, 2 R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>): HNR<sub>2</sub>. - 10: Na[Mn(CN)(Cp)(CO)<sub>2</sub>]. - 11 (2 R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>): HNR<sub>2</sub> im Überschuß. - 12 (R wie bei 9): 1. HNR<sub>2</sub> im Überschuß, 2. Dioxan-H<sub>2</sub>O. - 13, 15: HSEt im Überschuß, NEt<sub>3</sub>. - 14: MeHN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NHMe. - 16 (R = H, Me): HSCH<sub>2</sub>CHRSCH<sub>2</sub>, NEt<sub>3</sub>. - 17 (n = 2, 3): H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>2</sub> im Überschuß. - 19 (R = z. B. Adamantyl, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, CH(Me)Et, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NCCr(CO)<sub>3</sub>): RNH<sub>2</sub> im Überschuß.

Trichlormethylisocyanidligand reagiert wie ein verkapptes Azaalleniumyliden oder sogar wie ein Dichlorcarben-Äquivalent und bereichert damit die Produktpalette um diverse Carben-, Heterocyclen- und Isocyanidkomplexe (Schema 1).

1. Reduktionen von 1 verlaufen relativ unspezifisch, jedoch unter Erhalt der Isocyanfunktion. Zink in aprotischem Medium führt zu einem Produktgemisch, aus dem unter anderem die Alkenylisocyanidkomplexe 2 und 3 isoliert wurden<sup>[2,3]</sup>. Ähnliche CC-Verknüpfungsprodukte bilden sich auch bei der Umsetzung von 1 mit Eisencarbonyl. Hauptprodukt der Reaktion mit Cobaltcarbonyl ist dagegen der isocyanmethylinüberbrückte tetranucleare Cluster [(OC)<sub>5</sub>CrCN-Cl[Co(CO)<sub>3</sub>]] („permetalliertes Methylisocyanid“)<sup>[4]</sup>. In protischen Solventien steht der Austausch von Chlor gegen H im Vordergrund; mit PPh<sub>3</sub> in Ethanol läßt sich dieser Prozeß auf der Stufe des Dichlormethylisocyanids 4 anhalten, mit Zink in Eisessig erfolgt vollständige Reduktion zum Methylisocyanidkomplex 5.

Schon geringfügig veränderte Reaktionsbedingungen führen zu Organophosphorliganden (6, 7) mit interessantem Synthesepotential: 7, das auch auf anderem Weg erhältlich ist<sup>[5]</sup>, eröffnet beispielsweise einen bequemen Zugang zu Alkenylisocyaniden und diversen triphenylphosphoniosubstituierten Fünfringheterocyclen<sup>[5,6]</sup>.

2. Im Unterschied zu Reduktionsmitteln oder metallorganischen Basen und Phosphanen (vgl. Punkt 1) greifen N- und S-Nucleophile am Isocyanidkohlenstoffatom an und bewirken zugleich den Austritt eines Chlorid-Ions aus der Trichlormethylgruppe. Beispiele für Produkte dieses Reaktionstyps, der am besten aus einer der beiden isomeren Formen 8 (Azaalleniumchlorid a oder Chlorcarben b)



des Trichlormethylisocyanid-Ausgangskomplexes 1 heraus verständlich wird, sind die Moleküle 9 und 10. Noch offenkundiger wird die Analogie zwischen 1 und Komplexen vom Allenyliden-Typ [L<sub>n</sub>M=C<sup>1</sup>=C<sup>2</sup>=C<sup>3</sup>R'<sub>2</sub>], wenn man sich die deckungsgleichen Präferenzen der jeweiligen elektrophilen Zentren C<sup>1</sup> (für O- und N-Nucleophile) und C<sup>3</sup> (für P-Nucleophile) vor Augen führt<sup>[7]</sup>.

Vom tief dunkelgrünen, aus 1 und [Mn(CN)(Cp)(CO)<sub>2</sub>]<sup>0</sup> hergestellten Heterozweikernkomplex 10, der das erste Isocyanarcarben als Brückenliganden enthält, liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor (Abb. 1)<sup>[8]</sup>. Sie dokumentiert die gleichzeitige Anwesenheit einer linearen und einer gewinkelten CNC-Einheit mit dem Carbenkohlenstoffatom als gemeinsamem Ursprung. Beide Formen werden gegen-

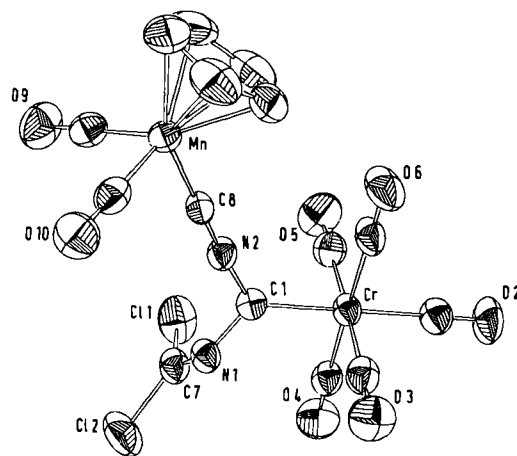


Abb. 1. Struktur von 10 im Kristall. Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a=8.949(1)$ ,  $b=11.122(2)$ ,  $c=11.763(2)$  Å,  $\alpha=109.68(1)$ ,  $\beta=102.33(1)$ ,  $\gamma=110.22(1)^\circ$ ,  $V=959.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ , 3246 gemessene Reflexe, davon 2902 beobachtet ( $I>2\sigma(I)$ ), 273 verfeinerte Parameter,  $R=0.031$ , Restelektronendichte  $<0.40$  eÅ<sup>-3</sup>. Wichtigste Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr-C1 2.012(4), C1-N1 1.397(3), N1-C7 1.232(4), C1-N2 1.332(4), N2-C8 1.196(4), Mn-C8 1.796(3); C1-N1-C7 127.9(3), C1-N2-C8 172.9(4) [8].

wärtig im Zusammenhang mit den Bindungsverhältnissen in 2-Azaalleniumverbindungen<sup>[9]</sup> und iminosubstituierten Carbenkomplexen diskutiert<sup>[10]</sup>. Interessanterweise trägt gerade die für ihre carbanionenstabilisierenden Eigenschaften bekannte Isocyanfunktion die Hauptlast der Carben(ium)-Stabilisierung in **10**, was entsprechende MO-theoretische Voraussagen<sup>[11]</sup> bestätigt. Dagegen bleibt der Stabilisierungsbeitrag des Dichlorisocyanidsubstituenten trotz seiner für eine  $n_{\text{N}}(\text{N}1)-p_{\text{N}}(\text{Cl})$ -Bindung idealen, fast senkrechten Orientierung zur Carbenebene – der N2-C1-N1-C7-Torsionswinkel beträgt  $82.0^\circ$  – gering.

3. Bei Verwendung von Amin oder Thiol im Überschuß kommt es zum Einbau eines zweiten Moleküls Nucleophil in den Azomethinteil des polyfunktionellen Liganden. Auf diese Weise resultieren die Komplexe **11**, **13** und **14**, jedoch können unter hydrolytischen Bedingungen auch Carbamoylisocyanidkomplexe **12** entstehen. Nach Röntgenstrukturuntersuchungen (Abb. 2)<sup>[8]</sup> ist der siebengliedrige Ring in **14** längs C7-C9 gefaltet, eine Konformation, wie man sie auch bei metallfreien Triazepan-Derivaten antrifft<sup>[12]</sup>. Anders als bei **10** sind hier die wiederum sehr verschiedenen  $C_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Abstände wohl auf die erzwungene coplanare Anordnung der N2-C1-N1-C7-Einheit im Ring zurückzuführen, die eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares an N1 mit dem  $C_{\text{Carben}}-p_z$ -Orbital ausschließt.

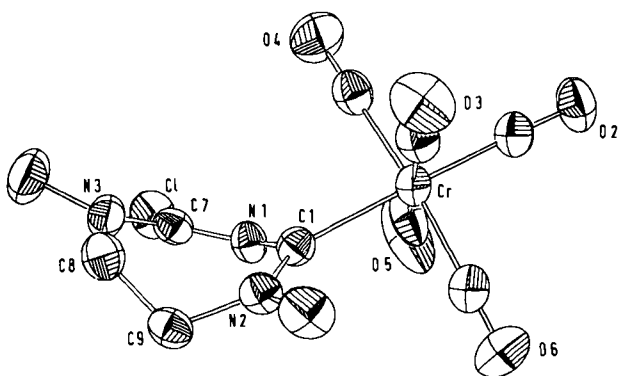
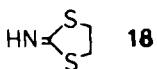


Abb. 2. Struktur von **14** im Kristall. Gelbe Rhomben aus Chloroform ( $-25^\circ\text{C}$ ), Kristallabmessungen:  $0.35 \times 0.20 \times 0.30 \text{ mm}^3$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a=8.079(4)$ ,  $b=9.845(5)$ ,  $c=10.495(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=92.32(3)$ ,  $\beta=110.21(3)$ ,  $\gamma=105.24(4)^\circ$ ,  $V=749.9 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=2$ , 2839 gemessene Reflexe, davon 2429 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 230 verfeinerte Parameter,  $R=0.032$ , Restelektronendichte  $<0.39 \text{ e \AA}^{-3}$ , H-Positionen isotrop verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Cr-C1 2.114(3), C1-N1 1.389(3), C1-N2 1.329(4), N1-C7 1.275(3), N2-C9 1.467(4); Cr-C1-N1 113.1(2), Cr-C1-N2 131.0(1).

4. Mit  $\text{EtSH}/\text{NEt}_3$ , Dithiolen oder primären Diaminen wird das komplexgebundene Trichlormethylisocyanid noch weiter abgebaut: In den Molekülen **15**–**17** bleibt schließlich nur das Isocyanidkohlenstoffatom übrig, d.h.  $\text{CNCCl}_3$  reagiert wie Dichlorcarben, das selbst nicht als Pentacarbonylchromkomplex zur Verfügung steht. Bei der Umsetzung zum Dithiocarbenkomplex **16** wurde als zweites Produkt 1,3-Dithiolanimin **18** isoliert und damit zu-



mindest in diesem Fall Aufschluß über das „Schicksal“ der Abgangsgruppe „ $\text{NCCl}_3$ “ erhalten. Insgesamt kristallisiert sich so folgende, zwischen den elektrophilen Zentren  $\text{C}^1$  und  $\text{C}^3$  alternierende Reaktionssequenz heraus:

- „Carbenaddition“ durch das Nucleophil  $\text{NuH}$  und  $\text{HCl}$ -Eliminierung
- $\text{Cl}/\text{Nu}$ -Substitution(en) an der Dichlormethylengruppe
- neuerliche nucleophile Addition an  $\text{C}^1$  und Eliminierung eines Kohlensäurederivats  $\text{HN}=\text{C}(\text{Nu})_2$

Dabei können jedoch, wie bei der Synthese von **10**, auch Redoxschritte vor- oder zwischengeschaltet sein.

5. Auch primären Aminen gegenüber erweist sich **1** als Dichlorcarbenkomplex-Äquivalent und bildet spontan und in hohen Ausbeuten vielfältige Isocyanidkomplexe **19** einschließlich solcher mit sterisch anspruchsvollen, funktionellen, chiralen oder zweiwertigen Isocyanidliganden (siehe Legende zu Schema 1). Über ähnliche Umwandlungen von nichtfunktionellen Isocyaniden ineinander, die dann allerdings eines Hilfsstoffes ( $\text{COCl}_2$ ) bedürfen, haben wir schon früher berichtet<sup>[13]</sup>. Bemerkenswert ist, daß es sich bei diesen Isocyanidsynthesen am Komplex  $([\text{L}_n\text{MC}\equiv\text{N}-\text{R}]) \rightarrow [\text{L}_n\text{MC}\equiv\text{N}-\text{R}']$  keineswegs um Substitutionen am Isocyanidstoffatom handelt; vielmehr wird die  $\text{CN}$ -Dreifachbindung sukzessive gelöst und zum neu eintretenden Aminostickstoffatom hin wieder aufgebaut.

#### Arbeitsvorschriften

**7** ( $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ ): Zu einer kräftig gerührten Lösung von 1.00 g (2.97 mmol) **1** in einer Mischung aus 40 mL Diethylether und 15 mL Acetonitril werden 0.07 mL Wasser und anschließend 2.40 g (9.16 mmol) Triphenylphosphan gegeben. Innerhalb weniger min beginnen sich aus der nunmehr gelbroten Reaktionslösung kleine hellgelbe Kristalle abzuschneiden, die nach 1–2 h abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether: 710 mg (45%) **7** (Zers. bei  $170^\circ\text{C}$ ).

**9** ( $2 \text{ R} = (\text{CH}_3)_2$ ): 800 mg (2.39 mmol) **1** werden in 30 mL Diethylether gelöst und mit 339 mg (4.76 mmol) Pyrrolidin versetzt, worauf sich augenblicklich ein weißer Niederschlag bildet. Nach 24 h trennt man den Niederschlag ab, wäscht mit wenig Diethylether nach und entfernt die flüchtigen Komponenten im Vakuum. Der Rückstand wird in Petrolether aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt ( $l=20 \text{ cm}$ ;  $d=2 \text{ cm}$ ; Kieselgel, Fa. Merck, 0.063–0.200 mm). Mit Petrolether/Diethylether (40:1 Volumenteile) eluiert man **9** als breite blaßgelbe Zone; das Eluat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Bei  $-25^\circ\text{C}$  bilden sich 647 mg (73%) hellgelbe Nadeln ( $\text{Fp}=77\text{--}78^\circ\text{C}$ ).

**10**: Die Lösung von 760 mg (2.26 mmol) **1** in einer Mischung aus 20 mL Dichlormethan und 10 mL Acetonitril wird mit 500 mg (2.22 mmol)  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CN})(\text{Cp})(\text{CO})_2]$  versetzt, worauf die Farbe von gelb nach rotviolett umschlägt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand mit wenig Diethylether extrahiert und die Etherphase an Kieselgel chromatographiert ( $15 \times 2 \text{ cm}$ -Säule). Die dabei erhaltene blaue Fraktion wird sodann noch einer Dünnschichtchromatographie (Kieselgel/Petrolether) unterworfen und so von geringen Beimengungen an  $[(\text{OC})_2\text{CrCN}]_2\text{CCl}_2$  und **3** befreit. Durch Einengen und Abkühlen der Petroletherlösung auf  $-78^\circ\text{C}$  erhält man **10** in Form grüner Blättchen und schwarzer Nadeln ( $\text{Fp}=98\text{--}100^\circ\text{C}$ ).

**19**: In einem typischen Experiment werden 650 mg (1.93 mmol) **1** in 20 mL Diethylether gelöst, mit einem primären Amin im Überschuß versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand dreimal mit je 20 mL Petrolether extrahiert und die eingengte Petroletherphase an Kieselgel chromatographiert ( $15 \times 2 \text{ cm}$ -Säule, Petrolether). Die farblose Produktfraktion wird IR-spektroskopisch detektiert und das Produkt (nach Entfernung des Eluens) abschließend sublimativ (Kühlfinger:  $-5^\circ\text{C}$ ) oder durch Umkristallisation aus Petrolether gereinigt. Ausbeute 50–90%.

Eingegangen am 23. Februar 1988 [Z 2631]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] W. P. Fehlhammer, F. Degel, G. Beck, *Chem. Ber.* **120** (1987) 461.
- [2] Der Komplex **2** entsteht vermutlich aus dem primären CC-Verknüpfungsprodukt  $[(\text{OC})_2\text{CrCNCHCl}-\text{CCl}_2\text{NCCr}(\text{CO})_5]$  durch Eliminierung von  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}]$ .
- [3] Alle neuen Verbindungen sind durch Spektren ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR, IR, MS) und Elementaranalysen charakterisiert. Beispielsweise: **3**: hellgelbe Blättchen (12%),  $\text{Fp}=174^\circ\text{C}$  (Zers.); IR (Nujol):  $\tilde{\nu}=2119, 2059, 1999, 1953 \text{ (CN, CO)}$ ,  $837 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_2$ ); Raman (fest):  $\tilde{\nu}=1592 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ); MS (80 eV):  $m/z$  530 ( $M^+$ , 54%), 474 ( $[M^+ - 2\text{CO}]$ , 3) und sämtliche CO-ärmeren Fragmente bis 250 ( $[\text{Cr}_2\text{C}_4\text{N}_2\text{Cl}_2]^+$ , 50). – **6**: farblose Kristalle (50%),  $\text{Fp}=195^\circ\text{C}$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta=216.7$  (*trans*-CO), 213.8 (*cis*-CO), 162.7 (CN), 134.4 (s; Phenyl-C4), 133.3, 129.8, 120.4 (jeweils  $\text{AXX}'$ ,  $J(\text{CP}+\text{CP}')=11, 13$  und  $93 \text{ Hz}$ ; Phenyl-C2, -C3, -C1), 31.6 (t,

- $J(\text{CP})=130 \text{ Hz}$ ;  $\text{CP}_2$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta=24.8$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu}=2112, 2047, 1939 \text{ cm}^{-1}$  (CN, CO). - **11** ( $2\text{R}=(\text{CH}_2)_4$ ): farblose Nadeln (71%),  $\text{Fp}=95^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=3.98, 3.49$  (2m, 2H und 6H;  $\text{NCH}_2$ ), 1.97 (m, 8H;  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=240.4$  (C(Carben)), 223.0 (*trans*-CO), 218.0 (*cis*-CO), 126.1 (N=CCl), 55.0, 50.6, 49.3 ( $\text{NCH}_2$ ), 25.2, 24.6, 23.2 ( $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu}=2053, 1956, 1916, 1889$  (CO), 1678  $\text{cm}^{-1}$  (C=N); MS (80 eV):  $m/z$  405 ( $M^\oplus$ , 9%), 265 ( $[M^\oplus-5\text{CO}]$ , 100). - **16** (R = H): rote Blättchen (50%),  $\text{Fp}=100^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=3.66$  (s;  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=315.5$  (C(Carben)), 224.8 (*trans*-CO), 215.5 (*cis*-CO), 46.4 ( $\text{CH}_2$ ); IR (*n*-Hexan):  $\tilde{\nu}=2062, 1990, 1957 \text{ cm}^{-1}$  (CO); MS (80 eV):  $m/z$  296 ( $M^\oplus$ , 30%), 156 ( $[M^\oplus-5\text{CO}]$ , 100).
- [4] W. P. Fehlhammer, F. Degel, H. Stolzenberg, *Angew. Chem.* 93 (1981) 184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 214.
- [5] G. Zinner, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 979.
- [6] a) G. Zinner, *Dissertation*, Freie Universität Berlin 1988; b) W. P. Fehlhammer, G. Zinner, M. Bakola-Christianopoulou, *J. Organomet. Chem.* 331 (1987) 193.
- [7] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 59.
- [8] STOE-Vierkreis-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ;  $\omega$ -Scan; Strukturösungen mit direkten Methoden. Verwendete Programme: X-Ray, Multan-77, ORTEP. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53291, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] a) M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims, G. Huttner, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3365; b) R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Nagel, R. Allmann, *ibid.* 118 (1985) 643.
- [10] H. Fischer, F. Seitz, J. Riede, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2080.
- [11] J. B. Moffat, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1001; *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3949; *Int. J. Quantum Chem.* 19 (1981) 771.
- [12] M. Dobler, W. Retter, *Cryst. Struct. Commun.* 7 (1978) 321.
- [13] W. P. Fehlhammer, A. Mayr, G. Christian, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) 57.

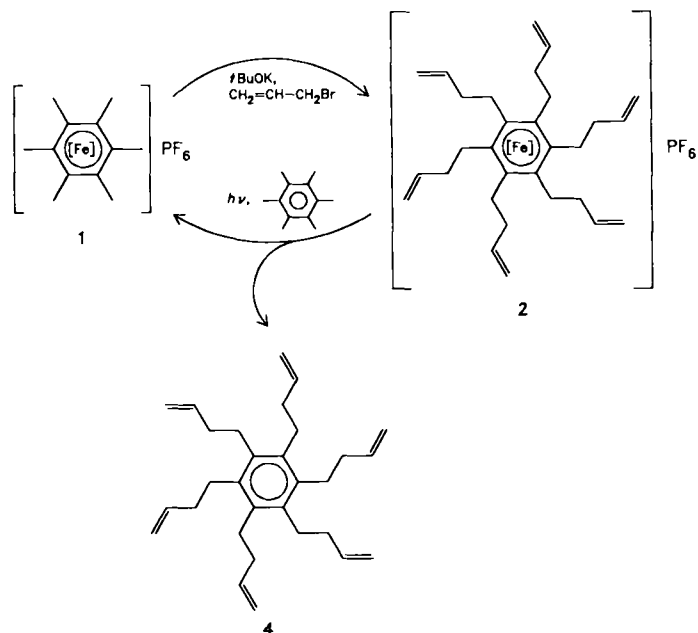
## Tentakel-Sandwichkomplexe des Eisens\*\*

Von Françoise Moulines\* und Didier Astruc\*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit über 50 Jahren beschäftigt man sich mit der Synthese von hexaalkylsubstituierten Benzolen<sup>[1-4a]</sup>. Hierzu setzte man zunächst die Friedel-Crafts-Reaktion, später Reagentien wie Hexakis(brommethyl)benzol oder Hexakis(thiomethyl)benzol<sup>[1]</sup> ein oder wählte den Weg über die Übergangsmetallkatalysierte Trimerisierung von Alkinen<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über die erste einstufige Hexafunktionalisierung eines Arenübergangsmetallkomplexes und veranschaulichen die Möglichkeiten eines gezielten Kettenaufbaus anhand einer Reihe von Tentakel-Sandwichmolekülen mit einem reversibel reduzierbaren Metallzentrum.

Die Hexaalkylierung von  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{PF}_6$  **1** zu  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{Et}_6)]\text{PF}_6$  gelingt mit  $t\text{BuOK}$  und  $\text{CH}_3\text{I}$ <sup>[4a, b]</sup>; bei Alkylhalogeniden mit  $\beta$ -H-Atomen jedoch ist die Dehydrohalogenierung schneller<sup>[4c]</sup>. Setzt man dagegen den leicht zugänglichen Komplex **1** in THF mit  $t\text{BuOK}$  und Allylbromid um, so erhält man quantitativ den Hexabuterylbenzolkomplex **2** (Schema 1, 4mmol-Maßstab)<sup>[5]</sup>, der nach Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Umkristallisieren aus Aceton/Pentan (1/3) in Form gelber Kristalle anfällt (75%). In Tabelle 1 sind die wesentlichen spektroskopischen und elektrochemischen Daten der neuen Verbindungen zusammengefaßt.



Schema 1.  $[\text{Fe}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^\oplus$ .

Tabelle 1. Spektroskopische und elektrochemische Daten [a] der neuen Verbindungen, von denen für 2-7 korrekte Elementaranalysen vorliegen.

<p><b>2:</b> <math>^1\text{H}</math>-NMR (<math>\text{CD}_3\text{CN}</math>): <math>\delta=5.8\text{--}6.1</math> (6H; <math>\text{CH}=\text{CH}_2</math>), 5.1-5.28 (12H; <math>\text{CH}=\text{CH}_2</math>) [b], 4.65 (5H; <math>\text{C}_5\text{H}_5</math>), 2.9-3 (12H; <math>\text{ArylCH}_2</math>), 2.35-2.45 (12H; <math>\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}</math>) [c]. - <math>^{13}\text{C}</math>-NMR (22.63 MHz, <math>\text{CD}_3\text{COCD}_3</math>): <math>\delta=137.7</math> (<math>\text{CH}=\text{CH}_2</math>), 116.03 (<math>\text{CH}=\text{CH}_2</math>), 103.9 (<math>\text{C}_6\text{R}_6</math>), 79.2 (<math>\text{C}_5\text{H}_5</math>), 35.7, 30.5 (<math>\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}</math>). - <math>E^\circ = -1.42 \text{ V}</math> [d]</p> <p><b>3</b> (als Stereoisomerenmischung): <math>^1\text{H}</math>-NMR (<math>\text{CD}_3\text{CN}</math>): <math>\delta=4.88, 4.87, 4.85, 4.80</math> (5H; <math>\text{C}_5\text{H}_5</math>), 4.54 (br., 6H; <math>\text{CHBr}</math>), 4.05, 3.9 (br., 12H; <math>\text{CH}_2\text{Br}</math>), 3.15, 2.94 (br., 12H; <math>\text{ArylCH}_2</math>), 2.44, 2.25 (br., 12H; <math>\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}</math>). - <math>^{13}\text{C}</math>-NMR (22.63 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta=103.1\text{--}103.6</math> (<math>\text{C}_6\text{R}_6</math>), 79.74, 79.58 (<math>\text{C}_5\text{H}_5</math>), 62.34, 52.72 (<math>\text{CHBr}</math>), 38.75, 37.94 (<math>\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}</math>), 29.80 (<math>\text{CH}_2\text{Br}</math>)</p> <p><b>4:</b> <math>^1\text{H}</math>-NMR (<math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta=5.89\text{--}5.98</math> (6H; <math>\text{CH}=\text{CH}_2</math>), 5.01-5.17 (12H; <math>\text{CH}=\text{CH}_2</math>), 2.63-2.71 (12H; <math>\text{ArylCH}_2</math>), 2.24-2.29 (12H; <math>\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}</math>) [c]. - <math>^{13}\text{C}</math>-NMR (50.3 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>) [e]: <math>\delta=138.4</math> (<math>\text{CH}=\text{CH}_2</math>), 136.8 (<math>\text{C}_6\text{R}_6</math>), 114.78 (<math>\text{CH}=\text{CH}_2</math>), 35.9 (<math>\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}</math>), 29.7 (<math>\text{ArylCH}_2</math>)</p> <p><b>5:</b> <math>^1\text{H}</math>-NMR (<math>\text{CDCl}_3</math>), Signale durch Vergleich mit dem Spektrum von <math>[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]</math> zugeordnet: <math>\delta=4.55</math> (s, 5H; <math>\text{C}_5\text{H}_5</math>), 2.75 (br., 12H; <math>\text{ArylCH}_2</math>), 1.58 (br., 24H; <math>\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}</math>), 1.27 (br., 72H; <math>-(\text{CH}_2)_6</math>), 0.88 (t, 18H; <math>\text{CH}_2\text{--CH}_3</math>), 0.56 (br., 24H; <math>\text{CH}_2\text{--SiCH}_3</math>), 0.01 (36H; <math>\text{CH}_3\text{--Si--CH}_3</math>). - <math>^{29}\text{Si}</math>-NMR (<math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta=2.85</math>. - <math>^{13}\text{C}</math>-NMR (50.3 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>) [e]: <math>\delta=103.45</math> (<math>\text{C}_6\text{R}_6</math>), 77.9 (<math>\text{C}_5\text{H}_5</math>), 33.99, 32.33, 29.66, 29.59, 29.14, 22.95 (<math>(\text{CH}_2)_6</math>), 36.02, 25.22 (<math>\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}</math>), 30.75 (<math>\text{ArylCH}_2</math>), 15.56, 15.50 (<math>\text{CH}_2\text{--Si--CH}_3</math>), 14.37 (<math>\text{CH}_2\text{--CH}_3</math>), 3.11 (<math>\text{CH}_3\text{--Si--CH}_3</math>). - <math>E^\circ = -1.34 \text{ V}</math> [d]</p> <p><b>6:</b> <math>^1\text{H}</math>-NMR (<math>\text{CD}_3\text{COCD}_3</math>): <math>\delta=4.85</math> (5H; <math>\text{C}_5\text{H}_5</math>), 3.9 (br., 6H; <math>\text{OH}</math>), 3.63 (br., 12H; <math>\text{CH}_2\text{OH}</math>), 2.97 (br., 12H; <math>\text{ArylCH}_2</math>), 1.76 (br., 24H; <math>\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}</math>). - <math>^{13}\text{C}</math>-NMR (50.3 MHz, <math>\text{CD}_3\text{COCD}_3</math>) [e]: <math>\delta=104.43</math> (<math>\text{C}_6\text{H}_6</math>), 78.53 (<math>\text{C}_5\text{H}_5</math>), 61.49 (<math>\text{CH}_2\text{--OH}</math>), 30.94 (<math>\text{ArylCH}_2</math>), 33.77 (<math>\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}</math>), 28.84 (<math>\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}</math>). - <math>E^\circ = -1.475 \text{ V}</math> [d], -1.72 V [f]</p> <p><b>7:</b> <math>^{13}\text{C}</math>-NMR (22.63 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta=166.8</math> (O-CO), 133.5 (<i>p</i>-C von CO-C<math>_6\text{H}_5</math>), 133.2 (<i>i</i>-C), 129.8 (<i>m</i>-C), 128.8 (<i>o</i>-C), 102.75-103.75 (<math>\text{C}_6\text{R}_6</math>), 78.5 (<math>\text{C}_5\text{H}_5</math>), 64.4 (<math>\text{CH}_2\text{--O}</math>), 30.9, 29.7, 28.6 (<math>\text{Aryl}(\text{CH}_2)_3</math>). - <math>E^\circ = -1.45 \text{ V}</math> [d]</p> <p><b>8:</b> <math>^{13}\text{C}</math>-NMR (50.3 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>) [e]: <math>\delta=173.8</math> (O-CO), 103.5 (<math>\text{C}_6\text{R}_6</math>), 81.5 (<math>\text{C}_5\text{H}_5</math>), 64.1 (<math>\text{CH}_2\text{--O}</math>), 36.6 (CO-<math>\text{CH}_2</math>), 33.2, 29.7, 28.13 (<math>\text{Aryl}(\text{CH}_2)_3</math>), 18.7 (CO-<math>\text{CH}_2\text{--CH}_2</math>), 14.0 (<math>\text{CH}_3</math>). - [g]</p> <p><b>9:</b> <math>^1\text{H}</math>-NMR (<math>\text{CD}_3\text{COCD}_3</math>): <math>\delta=3.4\text{--}3.7</math> (br., 18H; <math>\text{CH}_2\text{--OH}</math>), 2.5-2.8 (br., 12H; <math>\text{ArylCH}_2</math>), 1.1-1.9 (br., 24H; <math>\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}</math>). - <math>^{13}\text{C}</math>-NMR (22.63 MHz, <math>\text{CD}_3\text{OD}</math>): <math>\delta=137.7</math> (<math>\text{C}_6\text{R}_6</math>), 62.7 (<math>\text{CH}_2\text{OH}</math>), 34.24, 30.47, 29.63 (<math>\text{Aryl}(\text{CH}_2)_3</math>)</p>
---

[a] 200MHz- $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und 39.73MHz- $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren,  $\delta$  relativ zu  $\text{Me}_4\text{Si}$  als Standard, von **2**, **3** und **9** wurden zusätzlich Off-Resonance- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen; Cyclovoltammetrie vs. SCE, reversibel. [b] Nach Spinentkopplung für die Protonen der  $\beta$ -ständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe wird das ABX-Muster der Protonen der endständigen Doppelbindung sichtbar. [c] Spinentkopplung. [d] Hg- oder Pt-Kathode, Dimethylformamid, 0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ . [e] INEPT und selektive Spinentkopplung. [f] Hg-Kathode,  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 M LiOH. [g] Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum und die Elementaranalyse deuten auf eine geringfügige Dekomplexierung hin.

\* Ing. F. Moulines, Prof. Dr. D. Astruc  
Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique  
Université de Bordeaux I  
351 Cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex (Frankreich)

\*\* Diese Arbeit wurde vom CNRS gefördert. Wir danken M. Petraud und B. Barbe (CESAMO) für ihre Hilfe bei den NMR-Untersuchungen sowie M.-H. Desbois für hilfreiche Experimente.