

ΔH_{alkyl} -Werte in Alkanen (Tabelle 2). Weil wir den Methylgruppen $\text{CH}_3[\text{O}]$ den gleichen Wert zugewiesen haben wie den $\text{CH}_3[\text{C}]$ -Gruppen, folgt daraus, daß C-Atome durch ein benachbartes O-Atom stärker stabilisiert werden als durch ein benachbartes C-Atom. Das Ausmaß dieser Stabilisierung entspricht den Differenzen $\Delta H_{\text{oxy}} - \Delta H_{\text{alkyl}}$ und $\Delta H_{\text{dioxy}} - \Delta H_{\text{oxy}}$ (Tabelle 3). In Ethern ist dieser Sauerstoffeffekt für alle Gruppen ähnlich ($\Delta H_{\text{oxy}} - \Delta H_{\text{alkyl}} = -2.8$ bis $-4.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Stabilisierung beim Übergang vom Ether zum Acetal hängt dagegen stark vom Substitutionsgrad des C-Atoms ab; $\Delta H_{\text{dioxy}} - \Delta H_{\text{oxy}}$ variiert von -6.1 bis $-16.5 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Tabelle 3. Anomere Stabilisierung $\Delta\Delta H_{\text{anomer}}$ aliphatischer und aromatischer Acetale aus der Differenz von Gruppeninkrementen (vgl. Tabelle 2) [kcal mol^{-1}].

	ΔH_{oxy} [a]	ΔH_{dioxy} [b]	$\Delta\Delta H_{\text{anomer}}$ [d]		
	$-\Delta H_{\text{alkyl}}$ [c]	$-\Delta H_{\text{oxy}}$ [a]	nein	ja	
C_{ph} vorhanden [e]		nein	ja	nein	ja
$\text{CH}_2[\text{O}_x, \text{C}_2-]$	-2.8	6.1	-	-3.3	-
$\text{CH}[\text{O}_x, \text{C}_2-]$	-4.2	-9.3	-12.6	-5.1	-8.4
$\text{C}[\text{O}_x, \text{C}_4-]$	-4.4	-13.2	-16.5	-8.8	-12.1

[a] Zahl der Nachbar-O-Atome $x = 1$. [b] Zahl der Nachbar-O-Atome $x = 2$. [c] Zahl der Nachbar-O-Atome $x = 0$. [d] $\Delta\Delta H_{\text{anomer}} = (\Delta H_{\text{dioxy}} - \Delta H_{\text{oxy}}) - (\Delta H_{\text{oxy}} - \Delta H_{\text{alkyl}})$. [e] Zur Unterscheidung der rein aliphatischen Acetale mit $\text{CH}_2[\text{O}_x, \text{C}_2-]$ -Gruppen von den aromatischen Verbindungen mit $\text{CH}_2[\text{O}_x, \text{C}_{\text{ph}}]$ -Gruppen.

Die anomere Extrastabilisierung $\Delta\Delta H_{\text{anomer}}$, d. h. die über die additive Stabilisierungsenergie hinausgehende Zusatzenergie bei Einführung des zweiten Sauerstoffatoms im Vergleich zum ersten, ist durch die Differenz $(\Delta H_{\text{dioxy}} - \Delta H_{\text{oxy}}) - (\Delta H_{\text{oxy}} - \Delta H_{\text{alkyl}})$ gegeben (Tabelle 3). Aliphatische Acetale mit der Gruppe $\text{C}[\text{O}_2, \text{C}]$ werden um $\Delta\Delta H_{\text{anomer}} = -8.8$, aliphatische Acetale mit der Gruppe $\text{CH}[\text{O}_2, \text{C}]$ um -5.1 und Formaldehyd-Acetale nur um $-3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabilisiert. Der anomere Effekt verstärkt sich bei Substitution des anomeren Kohlenstoffatoms mit einer Alkylgruppe um $2-4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Beim Austausch einer Alkylgruppe gegen eine Phenylgruppe mit Fähigkeit zur π -Konjugation erfährt das Molekül eine zusätzliche Stabilisierung um $3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Das Acetal eines Alkylphenylketons mit der Gruppe $\text{C}[\text{O}_2, \text{C}, \text{C}_{\text{ph}}]$ weist mit $-12.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ die höchste bisher nachgewiesene anomere Stabilisierung auf. Laufende Untersuchungen sollen zeigen, ob eine weitere Phenylgruppe (in Benzophenonacetalen) den anomeren Effekt weiter verstärkt und ob ein analoger Phenyleffekt in Benzylethern wirksam ist^[9].

Eingegangen am 26. Oktober 1989 [Z 3611]

[1] a) A. J. Kirby: *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin 1983, zit. Lit.; b) R. W. Franck, *Tetrahedron* 39 (1983) 3251; c) P. von R. Schleyer, E. D. Jemmis, G. W. Spitznagel, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6393; d) P. von R. Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* 39 (1983) 1141; e) H.-G. Korth, R. Sustmann, K. S. Gröninger, M. Leising, B. Giese, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 4364; f) H. Birkhofer, J. Hädrich, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* 99 (1987) 592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 573.

[2] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York 1976, S. 274.

[3] a) J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby: *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London 1986; b) J. D. Cox, G. Pilcher: *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1970.

[4] a) Synthese von 1a-f: J. Hädrich, *Dissertation*, Universität Freiburg 1989; b) Verbrennung in einem isoperibolen Kalorimeter Lundscher Bauart: S. Sunner, M. Manson: *Combustion Calorimetry, Vol. 1*, Pergamon Press, Oxford 1979; c) Messung der Verdampfungsenthalpie: K. Fritzsche, B. Dogan, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Thermochim. Acta*, im Druck.

[5] a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 4796; b) P. George, M. Trachtman, A. M. Brett, C. W. Bock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1977, 1036.

[6] a) P. von R. Schleyer, J. E. Williams, K. P. Blanchard *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2377; b) H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* 116 (1983) 86.

[7] Die $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ -Werte [3] folgender Alkylether gingen in die Berechnung der Gruppeninkremente ΔH_{oxy} (Tabelle 2) ein: Methoxymethan, 1-Methoxyethan, 1-Methoxypropan, 1-Methoxybutan, 2-Methoxypropan, 2-Methoxy-2-methylpropan ($1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$), 1-Ethoxyethan, 1-Ethoxypropan, Di-*n*-propylether, Diisopropylether (0.5), Di-*n*-butylether, Diisobutylether (0.5) und Di-*tert*-butylether (6.6). Die jeweils berücksichtigten sterischen Spannungen sind in Klammern angegeben. Sie wurden aus den strukturanalogen Alkanen, die beim Austausch von O gegen CH_2 erhalten werden, ermittelt. $\text{O}[\text{C}] = -23.8 \text{ kcal mol}^{-1}$.

[8] Die Gruppeninkremente für aliphatische Acetale in Tabelle 2 wurden abgeleitet aus 1,3-Dioxolan ($\Delta H_f^\circ(\text{g}) = -71.10 \text{ kcal mol}^{-1}$), 1,3-Dioxan (-80.86), 1,3,5-Trioxacyclohexan (-111.32), 1,3,5,7-Tetraoxacyclooctan (-148.24), 1,3,5,7,9-Pentaoxacyclodecan (-186.38), 2-Methoxytetrahydrofuran (-95.50), Dimethoxymethan (-83.27), 1,1-Dimethoxyethan (-93.26), 2,2-Dimethoxypropan (-101.89), Diethoxymethan (-99.14), 1,1-Diethoxyethan (-108.39), 2,2-Diethoxypropan (-121.08) und Dibutoxymethan (-119.81) [3].

[9] $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ -Werte von Alkylbenzyl- und Dibenzylethern sind bisher nicht tabelliert [3].

Erste direkte Nachweise der gehinderten Rotation unsubstituierter η^5 -Cyclopentadienylgruppen in Lösung durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Von Richard Mynott*, Herbert Lehmkühl, Eva-Maria Kreuzer und Eckhard Joußen

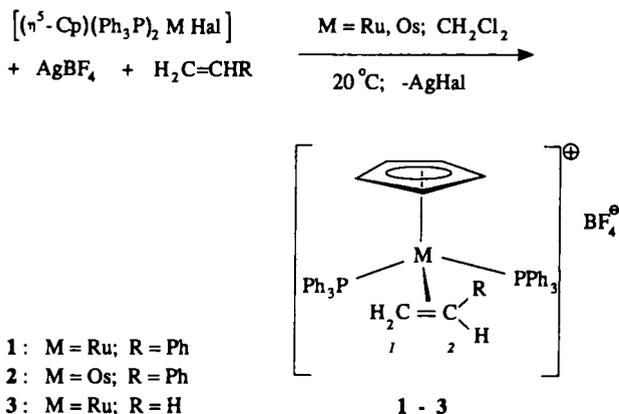
Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Barriere der Rotation von η^5 -Cyclopentadienylgruppen um die Metall-Ring-Achse wurde in Lösung wie im Festkörper mit mehreren Methoden^[1-7] untersucht: sie gilt allgemein als sehr niedrig. Für die Rotation des nicht-substituierten Rings in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Fe}]$, $\text{R} = \text{CMe}_2\text{Et}$, $n\text{Bu}$, in Lösung wurde ΔG_{300}^\ddagger aus ^{13}C -NMR- T_1 -Messungen auf 8.3 bzw. 8.6 kJ mol^{-1} geschätzt^[2]. Ähnlich niedrige Barrieren wurden durch Festkörper-NMR-Spektroskopie bei tiefer Temperatur für substituierte Ferrocene aus der Temperaturabhängigkeit des zweiten Moments der ^1H -Linien^[3] sowie für CpTiCl_3 , $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ und Cp_2TiS_5 aus den ^{13}C -Spin-Gitter-Relaxationszeiten^[4] ermittelt. Trotz vieler Versuche war es unseres Wissens bisher nicht möglich, eine gehinderte Rotation nicht-substituierter η^5 -Cyclopentadienylgruppen von Übergangsmetallkomplexen in Lösung-NMR-Spektren bei tiefer Temperatur zu beobachten^[1]. Selbst mit sperrigen Substituenten wie *tert*-Butylgruppen im Ring gibt es nur wenige Beispiele dafür^[7]. Wir haben jetzt festgestellt, daß in kationischen Komplexen $[\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\eta^2\text{-olefin})\text{M}]^\oplus$, $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$, mit sterisch anspruchsvollen Olefinliganden die Rotationsbarriere einer nicht-substituierten η^5 -Cp-Gruppe hoch genug sein kann, damit die Resonanzsignale der Ringatome in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bei tiefer Temperatur aufspalten.

Die kationischen $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{R}_3\text{P})_2(\eta^2\text{-olefin})\text{M}]^\oplus$ -Komplexe 1-3 sind aus den entsprechenden $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{R}_3\text{P})_2\text{MHal}]$ -Verbindungen gemäß Schema 1 unter Variation bekannter Methoden zugänglich.

Die Signale in den ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren von 1 in CD_2Cl_2 bei 40°C sind infolge Abdissoziation und Austausch der Phosphanliganden breit. Um gut aufgelöste Spektren zu

Dr. R. Mynott, Prof. Dr. H. Lehmkühl, Dipl.-Chem. E.-M. Kreuzer, Dipl.-Chem. E. Joußen
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr



Schema 1. Synthese der kationischen Komplexe 1–3 als BF_4^- -Salze.

erhalten, wurde die Probe deshalb bei tieferen Temperaturen untersucht. Bei -30°C im $75.5\text{ MHz-}^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist das Cyclopentadienylresonanzsignal ($\delta_{\text{C}} = 90.0$) scharf. Bei -80°C werden alle anderen Signale scharf, die Linienbreite des Cp-Signals jedoch erhöht sich auf 400 Hz . Bei -100°C spaltet dieses Signal in vier Signale im Intensitätsverhältnis $1:2:1:1$ auf (Abb. 1), wobei der gewichtete Mittelwert der chemischen Verschiebungen ($\delta_{\text{C}} = 89.4$) innerhalb der experimentellen Genauigkeit der Verschiebung der Cp-C-Atome bei höherer Temperatur entspricht (Tabelle 1). Ein ähnliches Verhalten wurde im $400\text{ MHz-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet: das Cp-Resonanzsignal von **1**, gelöst in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$, ($\delta_{\text{H}} = 4.37$ bei -80°C) geht bei -120°C in fünf Signale gleicher Intensität über.

Aus den $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren und der Beobachtung jeweils nur eines $^{13}\text{C-NMR}$ -Signals pro olefinischem Styrol-C-Atom erkennt man, daß (abgesehen von einem kleinen Anteil $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RuCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}]^{[9]}$ als Verunreinigung) die Probe nur einen Komplex enthält, so daß ausgeschlossen werden kann, daß das Auftreten mehrerer Cp-Resonanzsignale durch das Vorhandensein verschiedener Verbindungen, Isomere oder Rotamere zu erklären ist.

Die NMR-Spektren von **2** sind denen von **1** ähnlich, außer daß bei -110°C alle fünf Cyclopentadienylsignale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aufgelöst wurden.

Die NMR-Spektren von **1** und **2** sind damit vereinbar, daß bei -100°C die Rotation des η^5 -Rings um die Cp-Metall-Achse auf der NMR-Zeitskala langsam wird. Die Moleküle haben keine Symmetrieelemente (C-2 im Styrolliganden ist ein Chiralitätszentrum). Alle Ringkohlenstoffatome des Cp-Liganden sind deshalb inäquivalent und liefern im Bereich des langsamen Austauschs fünf NMR-Signale. Die Rotationsbarriere ΔG_{183}^\ddagger der Cp-Gruppe in **1** wurde aus einer Linienformanalyse der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zu $34.2 \pm 1.5\text{ kJ mol}^{-1}$ geschätzt^[9]. Dieser ungewöhnlich große Wert ist offensichtlich eine Folge der Häufung von Liganden mit großem Raumbedarf: wird der Styrolligand in **1** durch Ethylen

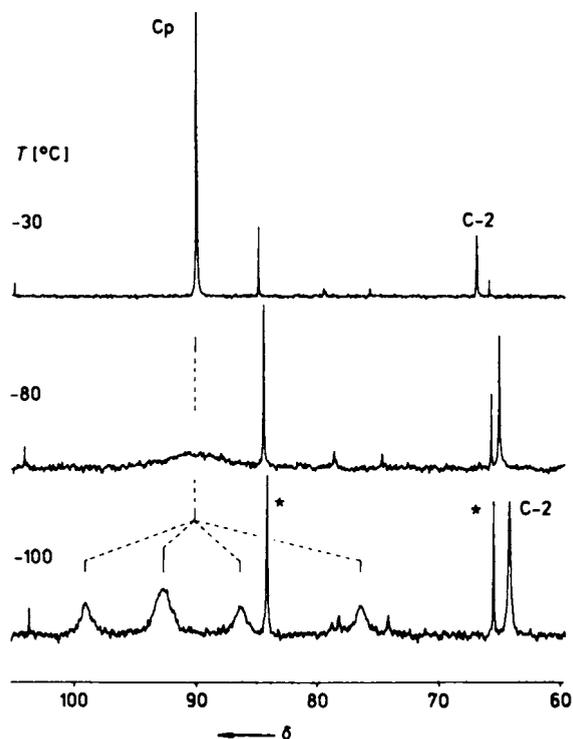


Abb. 1. $75.5\text{ MHz-}^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **1** in CD_2Cl_2 im Bereich des $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Signals bei -30 , -80 und -100°C . Die Signalintensitäten bei -100°C verhalten sich wie $1:2:1:1$; zwei der Cp-Resonanzsignale sind nicht aufgelöst. Das entsprechende Spektrum von **2** ist sehr ähnlich, nur werden alle fünf Resonanzsignale der Cp-Gruppe aufgelöst. Die Verunreinigung (*) im Spektrum von **1** ist $[\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RuCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}]$ [8]. Die zwei nicht-aufgelösten $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale der Cp-Gruppe in **1** sind in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$ bei -110°C getrennt.

ersetzt (**3**), verbreitert sich das Cp-Signal im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bis -95°C nicht signifikant. Allerdings zeigt bei **3** die Beobachtung von drei Sätzen von Phenylsignalen, daß die Phenylgruppen an jedem Phosphoratom durch verlangsamte Rotation um die Ru-P-Bindungen inäquivalent werden.

1 und **2** sind wahrscheinlich pseudotetraedrisch mit der C-C-Doppelbindung parallel zur Ebene des Cp-Rings, wobei die Phenylgruppe auf der zum Cp-Ring weisenden Seite der C=C-Bindung liegt (siehe Schema 1). Diese Geometrie wurde auch in **4** gefunden^[10], obwohl die Trimethylphosphit-



liganden weniger Raumbedarf haben als PPh_3 . Anscheinend als Folge der sterischen Gegebenheiten^[6] in **1** und **2** behindern sich die Cp-Gruppe und die Phenylgruppe des Styrolliganden, so daß die Phenylgruppen am Phosphor und im Styrol miteinander und mit dem Cp-Liganden verzahnen können.

Tabelle 1. ^{31}P - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten für **1–3** in CD_2Cl_2 .

	$T [^\circ\text{C}]$	δ_{P}	$J(\text{P,P})$ [Hz]	δ_{C} C-1 (η^2 -Olefin)	C-2	$\eta^5\text{-Cp}$	δ_{H} $\eta^5\text{-Cp}$
1	-30	42.2, 40.4	30.6	48.2	66.9	90.0	
	-100	43.1, 40.8	30.4	47.0	64.2	99.0, 92.7 [a], 86.2, 76.5 [b]	5.71, 4.57, 4.38 3.95, 3.24 [c]
2	-30	$-1.3, -11.1$	18.1	33.9	46.9	87.2	
	-110			32.6	44.6	97.1, 90.4, 89.8, 81.6, 73.2 [d]	5.83, 4.83, 4.69, 4.08, 3.65 [c]
3	-95	42.8		42.0		87.0	

[a] Intensität = 2. [b] Gewichteter Mittelwert der $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Signale: $\delta = 89.4$. [c] In $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$ bei -120°C . [d] Mittelwert der $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Signale: $\delta = 86.4$.

Die Cp-Resonanzsignale bei tiefer Temperatur erstrecken sich über unerwartet große Bereiche ($\Delta\delta$ -Werte von **1**: ^{13}C 22.5, ^1H 2.47; von **2**: ^{13}C 23.9, ^1H 2.18; siehe Tabelle 1). Dies deutet darauf hin, daß die Bindungsverhältnisse zwischen dem Metallatom und den einzelnen Kohlenstoffatomen des Cp-Rings recht unterschiedlich sind, was z. B. durch Ringkippen^[11] verursacht sein könnte. Die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen zeigen jedoch eindeutig, daß noch alle Ring-C-Atome an der Komplexierung beteiligt sind. Obwohl wir die hohe Rotationsbarriere hauptsächlich sterischen Faktoren zuschreiben, läßt sich nicht ausschließen, daß auch elektronische Faktoren zur Höhe der Barriere in **1** und **2** beitragen. Deshalb untersuchen wir zur Zeit weitere mit **1** verwandte Verbindungen.

Experimentelles

Die ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Messungen wurden an einem Bruker-WM-300-NMR-Spektrometer bei 75.5 bzw. 121.4 MHz durchgeführt (δ_p bezogen auf 85proz. wäßrige Phosphorsäure). Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit Bruker-AM-200- und -WH-400-Spektrometern gemessen.

1: 3.99 g (5.49 mmol) $[\text{Cp}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{RuCl}]$, 1.07 g (5.49 mmol) AgBF_4 und 0.63 mL (5.49 mmol) Styrol in 50 mL CH_2Cl_2 wurden 15 min bei 20°C gehalten. Nach Filtrieren engte man das Filtrat auf 20 mL ein und fällte durch Zugabe von 200 mL Et_2O 4.62 g (5.24 mmol; 95%) **1** als gelben Feststoff aus. ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): δ = 7.8–6.6 (m, Ph), 4.42 (s, Cp), 4.37 (m, teilweise durch Cp-Signal verdeckt, H-2(Styrol)), 3.65 (m, H-1(Z)), 2.36 (m, H-1(E)), ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten siehe Tabelle 1.

2: Zu 0.23 g (1.16 mmol) AgBF_4 und 1 mL (8.73 mmol) Styrol in 10 mL CH_2Cl_2 tropfte man eine Lösung von 1.0 g (1.16 mmol) $[\text{Cp}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{OsBr}]$ in 20 mL CH_2Cl_2 . Sofort anschließend wurde das ausgefallene AgBr durch Filtrieren abgetrennt, das Filtrat auf ca. 5 mL eingeeengt und mit 50 mL Et_2O versetzt. Der ausgefallene hellgelbe Niederschlag (**2**) wurde abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an **2** betrug 1.1 g (1.13 mmol; 97%). ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): δ = 7.8–7.0 (m, Ph), 4.66 (s, Cp), 3.77 (m, H-2(Styrol)), $^3J(\text{H}-2, \text{H}-1(\text{Z})) = 10.7$, $^3J(\text{H}-2, \text{H}-1(\text{E})) = 8.4$, $J(\text{P}, \text{H}) = 10.1$ Hz, 3.21 (m, H-1(Z)), $^2J(\text{H}-1(\text{E}), \text{H}-1(\text{Z})) = 1.8$, $J(\text{P}, \text{H}) = 7.1$, 4.5 Hz), 2.74 (m, H-1(E)), $J(\text{P}, \text{H}) = 13.0$, ca. 1 Hz). ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten siehe Tabelle 1.

3: Durch Einleiten von Ethylen wurden aus 2.05 g (2.82 mmol) $[\text{Cp}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{RuCl}]$ und 0.55 g (2.83 mmol) AgBF_4 in 150 mL CH_2Cl_2 1.94 g (2.41 mmol; 85%) **3** als gelber Feststoff erhalten; Vorgehen sonst ähnlich wie für **1** und **2** beschrieben. ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): δ = 7.48 (o-H(Ph)), 7.33 (m, p-H(Ph)), 6.89 (m, m-H(Ph)), 4.85 (s, Cp), 3.12 (t, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$). ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten siehe Tabelle 1.

Eingegangen am 26. Mai,
veränderte Fassung am 30. November 1989 [Z 3358]

- [1] B. E. Mann in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982, S. 111, zit. Lit.
- [2] B. E. Mann, C. M. Spencer, B. F. Taylor, P. Yavari, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2027.
- [3] L. N. Mulay, A. Attalla, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 702; M. K. Makova, E. V. Leonova, Yu. S. Karimov, N. S. Kochetkova, *J. Organomet. Chem.* 55 (1973) 185.
- [4] D. F. R. Gilson, G. Gomez, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) 41.
- [5] Beispiele für weitere Untersuchungen: Linienformanalyse der Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}$: D. E. Wemmer, D. J. Ruben, A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 28; die Aktivierungsenthalpien in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{PtR}_3$, R = Me, Et oder Ac, wurden durch Mechanische Spektroskopie auf 20.5–25.9 kJ mol $^{-1}$ geschätzt. A. Eisenberg, A. Shaver, T. Tsutsui, *ibid.* 102 (1980) 1416; aus Elektronenbeugungsexperimenten an Ferrocen in der Gasphase wurde eine Barriere von 3.8 kJ mol $^{-1}$ berechnet: A. Haaland, J. E. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 2653; die Dynamik der Ringrotation wurde durch inkohärente quasi-elastische Neutronenstreuung (IQENS) studiert; beispielsweise A. B. Gardner, J. Howard, T. C. Waddington, R. M. Richardson, J. Tomkinson, *Chem. Phys.* 57 (1981) 453; für die Cp-Rotation in CpML_3 -Komplexen wurde eine sehr niedrige Barriere berechnet: T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7546.
- [6] E. Maverick, J. D. Dunitz, *Mol. Phys.* 62 (1987) 451; sie verwendeten die thermischen Parameter aus Röntgenstrukturanalysen (ADPs, Atomic Displacement Parameters), um die Rotationsbarriere in Cyclopentadienylkomplexen abzuschätzen, und berichten, daß diese Barriere in orthorhombischem Ferrocen wesentlich größer ist (z. B. für einen Ring 33 ± 16 kJ

mol $^{-1}$) als in der triklinen oder monoklinen Form, so daß sterische Wechselwirkungen bei geeigneter Packung eine hohe Rotationsbarriere verursachen können. Die Autoren danken einem der Gutachter dafür, daß er sie auf diese Beobachtung aufmerksam gemacht hat.

- [7] W. Hofmann, W. Buchner, H. Werner, *Angew. Chem.* 89 (1977) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 795; W. D. Luke, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3241; G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Rufinska, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 321.
- [8] H. Lehmkuhl, J. Grundke, G. Schroth, R. Benn, *Z. Naturforsch. B39* (1984) 1050.
- [9] D. S. Stephenson, G. Binsch: DNMR5, Program 365 Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University 1978. Es wurde eine Rotation in Schritten von $2\pi/5$ angenommen. Über weitere Untersuchungen, z. B. durch $2\text{D-}^{13}\text{C}$ -NMR-Austauschspektroskopie, wird in einer späteren Publikation berichtet.
- [10] H. Lehmkuhl, T. Wildt, C. Krüger, unveröffentlicht; T. Wildt, *Dissertation*, Universität-Gesamthochschule Essen 1987.
- [11] Für eine Diskussion der Verzerrung des Cyclopentadienylrings und der damit verbundenen Änderungen in den Bindungsbeziehungen zum Metall siehe P. J. Fitzpatrick, Y. Le Page, J. Sedman, I. S. Butler, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2852; J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* 87 (1987) 307.
- [12] In Analogie zur Synthese von $(\eta^5\text{-Cp})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{L})\text{Ru}[\text{PF}_6]$ (L: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHPh}$) nach S. G. Davies, F. Scott, *J. Organomet. Chem.* 188 (1980) C41; siehe auch M. I. Bruce, F. S. Wong, *ibid.* 210 (1981) C5; G. Consiglio, P. Pregosin, F. Morandini, *ibid.* 308 (1986) 345; G. Consiglio, F. Morandini, *ibid.* 310 (1986) C66.

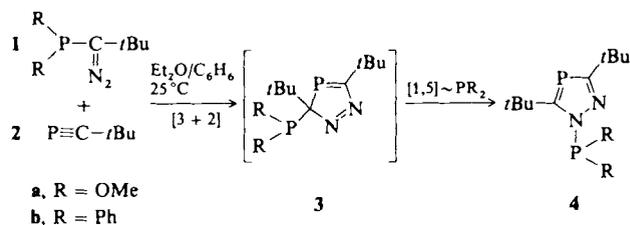
[4 + 2]-Cycloadditionen von Phosphinodiazoalkanen: Synthese von 1,2,4λ⁵-Diazaphosphininen**

Von Thomas Facklam, Oliver Wagner, Heinrich Heydt und Manfred Regitz*

Professor Alfred Schmidpeter zum 60. Geburtstag gewidmet

Es gibt keine Reaktion, die aliphatische Diazoverbindungen so verbindlich charakterisiert wie die 1,3-dipolare Cycloaddition. In zahllosen Umsetzungen mit Doppel- und Dreifachbindungssystemen ist dieses Verhalten dokumentiert und zur Heterocyclensynthese herangezogen worden^[1]. Um so mehr überrascht es, daß die erst seit wenigen Jahren bekannten Phosphinodiazoalkane^[2] in Abhängigkeit vom Cycloadditionspartner entweder [3 + 2]- oder aber wie hier vorgestellt [4 + 2]-Cycloadditionen eingehen.

Wir verwendeten die Phosphinodiazoalkane **1a** und **1b**^[3], die durch elektrophile Diazoalkansubstitution^[4] an Lithium-1-diazo-2,2-dimethylpropan mit dem entsprechenden Chlorphosphan leicht zugänglich sind. Ihre Umsetzung mit



dem Phosphaalkin **2**^[5], das eine elektronenreiche Dreifachbindung aufweist, verläuft noch „normal“: der regiospezifischen [3 + 2]-Cycloaddition zu den 3H-1,2,4-Diazaphospho-

*] Prof. Dr. M. Regitz, Dr. T. Facklam, Dr. O. Wagner, Dr. H. Heydt
 Fachbereich Chemie der Universität
 Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

**] Diazoverbindungen, 71. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 70. Mitteilung: M. Regitz, M. Böhshar, S. Arenz, H. Heydt, *Chem. Ber.* 122 (1989) 565.