

$\Delta H_{\text{alkyl}}$ -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) [ $\text{kcal mol}^{-1}$ ].

	$\Delta H_{\text{oxy}} [\text{a}]$ $-\Delta H_{\text{alkyl}} [\text{c}]$	$\Delta H_{\text{dioxy}} [\text{b}]$ $-\Delta H_{\text{oxy}} [\text{a}]$	$\Delta\Delta H_{\text{anomer}}$ [d]	
$\text{C}_{\text{ph}}$ vorhanden [e]		nein ja	nein ja	
$\text{CH}_2[\text{O}_x, \text{C}_2-x]$	-2.8	6.1	-	-3.3
$\text{CH}[\text{O}_x, \text{C}_3-x]$	-4.2	-9.3	-12.6	-5.1 -8.4
$\text{C}[\text{O}_x, \text{C}_4-x]$	-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  $\text{CH}_2$ ,  $[\text{O}_x, \text{C}_2-x]$ -Gruppen von den aromatischen Verbindungen mit  $\text{CH}$ ,  $[\text{O}_x, \text{C}_3-x]$ -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  $\pi$ -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<sup>[9]</sup>.

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. Leisung, 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  $\Delta H_{\text{oxy}}$  (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 strukturenalog Alkanen, die beim Austausch von O gegen  $\text{CH}_2$  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-Methoxytetrahydropyran ( $-95.50$ ), 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 $\eta^5$ -Cyclopentadienylgruppen in Lösung durch $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

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

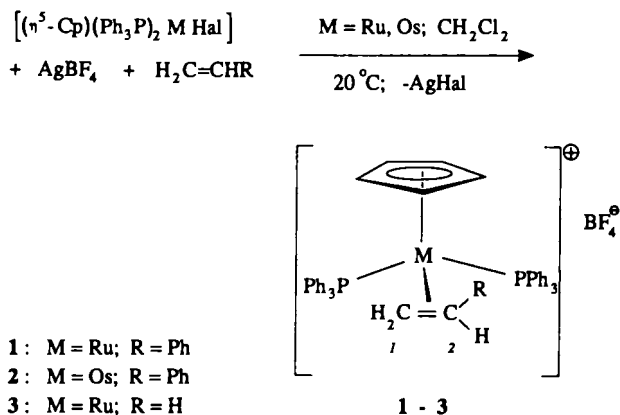
Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

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

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

Die Signale in den  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 1 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $40^\circ\text{C}$  sind infolge Abdissoziation und Austausch der Phosphanliganden breit. Um gut aufgelöste Spektren zu

Dr. R. Mynott, Prof. Dr. H. Lehmkuhl, 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  $\text{BF}_4^-$ -Salze.

erhalten, wurde die Probe deshalb bei tieferen Temperaturen untersucht. Bei  $-30^\circ\text{C}$  im  $75.5\text{ MHz-}^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist das Cyclopentadienylresonanzsignal ( $\delta_{\text{C}} = 90.0$ ) scharf. Bei  $-80^\circ\text{C}$  werden alle anderen Signale scharf, die Linienbreite des Cp-Signals jedoch erhöht sich auf 400 Hz. Bei  $-100^\circ\text{C}$  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  $-80^\circ\text{C}$ ) geht bei  $-120^\circ\text{C}$  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  $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RuCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}]^{[3]}$  als Verunreinigung) die Probe nur einen Komplex enthält, so daß ausgeschlossen werden kann, daß das Auftreten mehrerer Cp-Resonanzsignale durch das Vorhandensein verschiedener Verbindungen, Isomerer oder Rotamerer zu erklären ist.

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

Die NMR-Spektren von 1 und 2 sind damit vereinbar, daß bei  $-100^\circ\text{C}$  die Rotation des  $\eta^5$ -Rings um die Cp-Metall-Achse auf der NMR-Zeitskala langsam wird. Die Moleküle haben keine Symmetrieelemente (C-2 im Styrol-Liganden ist ein Chiralitätszentrum). Alle Ringkohlenstoffatome des Cp-Liganden sind deshalb inäquivalent und liefern im Bereich des langsamen Austauschs fünf NMR-Signale. Die Rotationsbarriere  $\Delta G_{183}^*$  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<sup>[9]</sup>. Dieser ungewöhnlich große Wert ist offensichtlich eine Folge der Häufung von Liganden mit großem Raumbedarf: wird der Styrol-Ligand in 1 durch Ethylen

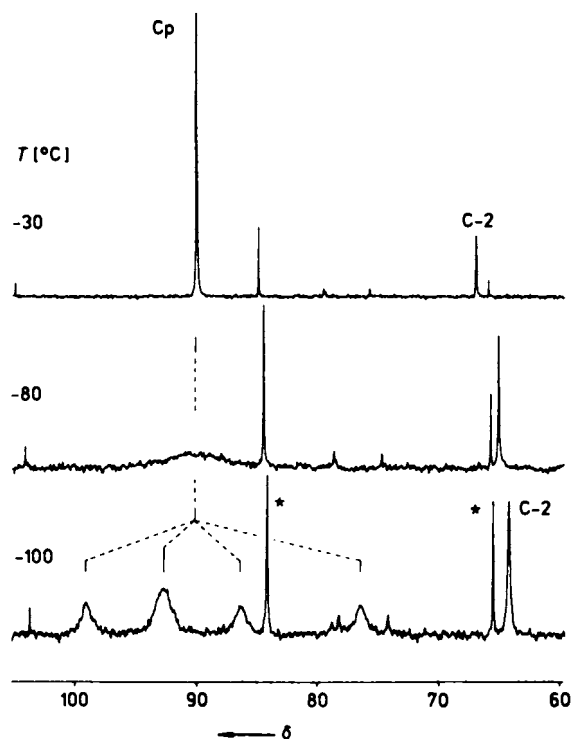


Abb. 1.  $75.5\text{ MHz-}^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von 1 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  im Bereich des  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Signals bei  $-30$ ,  $-80$  und  $-100^\circ\text{C}$ . Die Signalintensitäten bei  $-100^\circ\text{C}$  verhalten sich wie 1:2:1:1; zwei der Cp-Resonanzsignale 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  $-110^\circ\text{C}$  getrennt.

ersetzt (3), verbreitert sich das Cp-Signal im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bis  $-95^\circ\text{C}$  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<sup>[10]</sup>, obwohl die Trimethylphosphit-



liganden weniger Raumbedarf haben als  $\text{PPh}_3$ . Anscheinend als Folge der sterischen Gegebenheiten<sup>[6]</sup> in 1 und 2 behindern sich die Cp-Gruppe und die Phenylgruppe des Styrol-Liganden, so daß die Phenylgruppen am Phosphor und im Styrol miteinander und mit dem Cp-Liganden verzahnen können.

Tabelle 1.  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten für 1–3 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

	$T [^\circ\text{C}]$	$\delta_{\text{P}}$	$J(\text{P,P})$ [Hz]	$\delta_{\text{C}}$ C-1 ( $\eta^2$ -Olefin)	C-2	$\eta^5\text{-Cp}$	$\delta_{\text{H}}$ $\eta^5\text{-Cp}$
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  $-120^\circ\text{C}$ . [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:  $^{13}\text{C}$  22.5,  $^1\text{H}$  2.47; von 2:  $^{13}\text{C}$  23.9,  $^1\text{H}$  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<sup>[11]</sup> verursacht sein könnte. Die  $^{13}\text{C}$ -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  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen wurden an einem Bruker-WM-300-NMR-Spektrometer bei 75.5 bzw. 121.4 MHz durchgeführt ( $\delta$ <sub>p</sub> bezogen auf 85proz. wäßrige Phosphorsäure). Die  $^1\text{H}$ -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)  $\text{AgBF}_4$  und 0.63 mL (5.49 mmol) Styrol in 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 15 min bei 20°C gehalten. Nach Filtrieren engte man das Filtrat auf 20 mL ein und fällte durch Zugabe von 200 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  4.62 g (5.24 mmol; 95%) 1 als gelben Feststoff aus.  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 27°C):  $\delta$  = 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)).  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten siehe Tabelle 1.

2: Zu 0.23 g (1.16 mmol)  $\text{AgBF}_4$  und 1 mL (8.73 mmol) Styrol in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropfte man eine Lösung von 1.0 g (1.16 mmol)  $[\text{Cp}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{OsBr}]$  in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Sofort anschließend wurde das ausgefallene AgBr durch Filtrieren abgetrennt, das Filtrat auf ca. 5 mL eingengt und mit 50 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt. Der ausgefallene hellgelbe Niederschlag (2) wurde abfiltriert, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an 2 betrug 1.1 g (1.13 mmol; 97%).  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 27°C):  $\delta$  = 7.8–7.0 (m, Ph), 4.66 (s, Cp), 3.77 (m, H-2(Styrol)),  $^3J(\text{H-2, H-1(Z)})$  = 10.7,  $^3J(\text{H-2, H-1(E)})$  = 8.4,  $J(\text{P, H})$  = 10.1 Hz), 3.21 (m, H-1(Z)),  $^2J(\text{H-1(E), H-1(Z)})$  = 1.8,  $J(\text{P, H})$  = 7.1, 4.5 Hz), 2.74 (m, H-1(E)),  $J(\text{P, H})$  = 13.0, ca. 1 Hz).  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -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)  $\text{AgBF}_4$  in 150 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1.94 g (2.41 mmol; 85%) 3 als gelber Feststoff erhalten; Vorgehen sonst ähnlich wie für 1 und 2 beschrieben.  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 27°C):  $\delta$  = 7.48 (o-H(Ph)), 7.33 (m, p-H(Ph)), 6.89 (m, m-H(Ph)), 4.85 (s, Cp), 3.12 (t,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -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- $^{13}\text{C}$ -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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 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  $\text{CpML}_3$ -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  $33 \pm 16$  kJ

mol<sup>-1</sup>) 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. B* 39 (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 2D- $^{13}\text{C}$ -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.

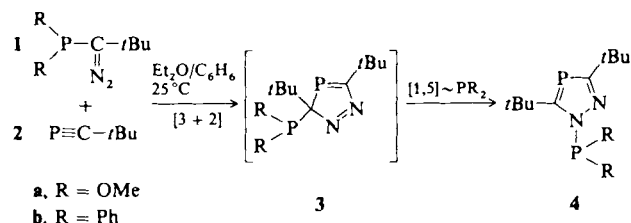
## [4 + 2]-Cycloadditionen von Phosphinodiazalkanen: Synthese von 1,2,4λ<sup>5</sup>-Diazaphosphininen\*\*

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<sup>[1]</sup>. Um so mehr überrascht es, daß die erst seit wenigen Jahren bekannten Phosphinodiazalkane<sup>[2]</sup> in Abhängigkeit vom Cycloadditionspartner entweder [3 + 2]- oder aber wie hier vorgestellt [4 + 2]-Cycloadditionen eingehen.

Wir verwendeten die Phosphinodiazalkane 1a und 1b<sup>[3]</sup>, die durch elektrophile Diazalkansubstitution<sup>[4]</sup> an Lithium-1-diazo-2,2-dimethylpropan mit dem entsprechenden Chlorphosphan leicht zugänglich sind. Ihre Umsetzung mit



dem Phosphaalkin 2<sup>[5]</sup>, 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.