

takte treten nicht auf, jedes Molekül nimmt einen Gitterplatz in  $S_4$ -Symmetrie ein. Wie in den kürzlich isolierten Tetraphosphacubanen  $[tBuCu(\mu_3-P)]_4^{[1]}$  und  $[tBuSi(\mu_3-P)]_4^{[2]}$  ist der Würfel bei **4** so verzerrt, daß die inneren Bindungswinkel am Phosphor weniger als  $90^\circ$  (durchschnittlich  $88.2(2)^\circ$ ) betragen. Der durchschnittliche Al-P-Abstand in **4** ( $241.4(4)$  pm) ist geringfügig kürzer als der in  $Al_2P_2$ -Dimeren, die im Bereich von  $243.3(4)$  bis  $247.5(1)$  pm<sup>[7]</sup> liegen. Der P-Si-Abstand in **4** ( $223.6(4)$  pm) ist ein wenig kürzer als der im Diphosphen  $2,4,6-tBu_3C_6H_2P=PSiPh_3$  ( $228.9(2)$  pm)<sup>[6]</sup>.

Vorläufige Ergebnisse deuten an, daß das analoge Gallaphosphacuban  $[tBuGa(\mu_3-PSiPh_3)]_4$  ( $\delta(^{31}P) = -185$ ) aus  $[tBuGaCl_2]_2$  und  $Ph_3SiPLi_2$  in  $Et_2O$  hergestellt werden kann. Interessanterweise gelang es uns nicht, Cubane mit anderen Substituenten als  $Ph_3Si$  am Phosphor zu isolieren.

**4** ist sowohl gegenüber Elektrophilen als auch Nucleophilen reaktiv. Zum Beispiel setzt sich **4** mit acht Äquivalenten  $EtOH$  zu  $Ph_3SiPH_2^{[6]}$  und  $iBuAl(OEt)_2^{[10]}$  um. Selbst mit weniger als acht Äquivalenten  $EtOH$  wird der Käfig vollständig zersetzt, wobei eine entsprechende Menge **4** intakt bleibt. Ähnlich reagiert **4** mit  $H_2O$ . Auch mit vier Äquivalenten  $MeLi$  in  $Et_2O$  wird der  $Al_4P_4$ -Käfig abgebaut. Die NMR-Daten legen das Anion  $[iBu MeAlPSiPh_3]^-$  **5** als Reaktionsprodukt nahe<sup>[8]</sup>. Dies wurde durch die Ethanolyse von **5** zu  $[iBuMeAlOEt]$  bestätigt<sup>[10]</sup>.

Thermolysestudien weisen das neue  $Al_4P_4$ -Cuban **4** als potentiellen Vorläufer für Aluminiumphosphid aus. Die temperaturprogrammierte EI- oder CI-Massenspektrometrie zeigt, daß die Zersetzung des Cubans bei weniger als  $150^\circ C$  beginnt. Die wesentlichen flüchtigen Zersetzungsprodukte wurden als  $Ph_3SiH$  und Isobutylen identifiziert. Beim Rückstand, der nach Erhitzen auf  $500^\circ C$  zurückbleibt, handelt es sich nach XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)-Analyse<sup>[11]</sup> und Röntgenstrukturuntersuchungen um Aluminiumphosphid.

### Arbeitsvorschriften

**3:** Eine Lösung von  $tBu_3AlH$  (25 Gew.-%) in Toluol (13.4 mL, 20 mmol) wurde zu 5.84 g (20 mmol)  $Ph_3SiPH_2$  gegeben. Die klare Lösung, aus der  $H_2$  entweicht, wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Abziehen des Lösungsmittels ergab quantitativ weißes, kristallines **3** ( $Fp = 80^\circ C$ , Zers.).

**4:** Eine Toluol-Lösung von **3** wurde für 12 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel und die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum abgezogen und der Rückstand erneut in Toluol gelöst. Nach Filtration und Einengen des Filtrats wurden bei  $-20^\circ C$  farblose Kristalle von **4** erhalten (Ausbeute 83 %).

Eingegangen am 23. August 1990 [Z 4148]

CAS-Registry-Nummern:

*syn-3*, 130149-50-3; *anti-3*, 130195-60-7; **4**, 130149-57-4; **5**, 130149-58-5;  $[tBuGa(\mu_3-PSiPh_3)]_4$ , 130149-59-6;  $tBu_3AlH$ , 1191-15-7;  $Ph_3SiPH_2$ , 122623-38-5;  $Ph_3SiPLi_2$ , 130149-55-2;  $[tBuGaCl_2]_2$ , 127139-90-6;  $iBuAl(OEt)_2$ , 37167-69-4.

[1] T. Wettlein, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1013.

[2] M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Angew. Chem.* 101 (1989) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 339.

[3] H. Schumann, H. Benda, *Angew. Chem.* 80 (1968) 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 813.

[4] Zum Beispiel G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2175; O. J. Scherer, T. Dave, J. Braun, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 350 (1988), C20.

[5] Zum Beispiel E. A. Halevi, H. Bock, B. Rohr, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4376. R. Ahlrichs, S. Brode, C. Ehrhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7260.

[6] A. H. Cowley, P. C. Knüppel, C. M. Nunn, *Organometallics* 8 (1989) 2490.

[7] J. F. Janik, E. N. Duesler, W. F. McNamara, M. Westerhausen, R. T. Paine, *Organometallics* 8 (1989) 506. Für weitere Strukturinformationen siehe S. A. Sangokoya, W. T. Pennington, G. H. Robinson, D. C. Hrnir, *J. Organomet. Chem.* 385 (1990) 23.

[8]  $^{31}P$ -NMR (121.5 MHz,  $C_6D_6$ , 295 K, 85%  $H_3PO_4$  extern): **3**:  $\delta = -216.8$  (*anti*),  $-217.6$  (*syn*); **4**:  $\delta = 213.0$ .  $^1H$ -NMR (300.15 MHz,  $C_6D_6$ , 295 K): **3**:  $\delta = 0.36$  (8H, d, breit,  $J = 7.2$  Hz,  $CH_2Al$ ), 0.80 (6H, d,  $J = 6.6$  Hz,  $CH_3$ ), 0.94 (6H, d,  $J = 6.6$  Hz,  $CH_3$ ), 0.97 (6H, d,  $J = 6.6$  Hz,  $CH_3$ ), 1.07 (6H, d,  $J = 6.6$  Hz,  $CH_3$ ), 1.84 (4H, m,  $J = 6.6$  Hz,  $H-C(CH_3)_2$ ), 7.13 (18H, m, Phenyl-H), 7.66 (12H, m, Phenyl-H); **4**:  $\delta = 0.23$  (8H, d, breit,  $J = 7.2$  Hz,  $CH_2Al$ ), 0.39 (24H, d,  $J = 6.6$  Hz,  $C(CH_3)_2$ ), 1.24 (4H, m,  $J = 6.6$  Hz,  $HC(CH_3)_2$ ), 7.13 (36H, o-, p-Phenyl-H), 7.66 (24H, m, Phenyl-H).  $^{27}Al$ -NMR (78.21 MHz,  $C_6D_6$ , 295 K,  $Al(NO_3)_3$  extern):  $\delta = 20$  (breit).

[9] **4**: Tetragonal, Raumgruppe  $P4_2/c$  (Nr. 114),  $Z = 2$ ,  $a = 15.721(2)$ ,  $b = 17.186(3)$  Å;  $V = 4248$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.175$  g cm<sup>-3</sup>;  $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$  ( $MoK_\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 2.24$  cm<sup>-1</sup>),  $T = 24^\circ C$ . 8249 Reflexe,  $\theta/2\theta$  Scan, davon 1911 Reflexe mit  $I > 6.0\sigma(I)$  zur Strukturbestimmung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate) verwendet.  $R = 0.0507$ ,  $R_w = 0.0499$ . Die Isobutyl-Gruppen sind etwas fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54883, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10] Identifiziert durch Vergleich der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR Spektren mit einer authentischen Probe. Siehe A. Alberola, R. Pedrosa, *Ann. Quim. Ser. C* 76 (1980) 21.

[11] Die XPS-Daten wurden mit einem VG-Scientific-Escalab-Mark I-Instrument mit einer  $MgK_\alpha$ -Röntgen-Anode erhalten.

### s-trans-1,3-Diene als Liganden für Metall-Kationen der 8. Gruppe

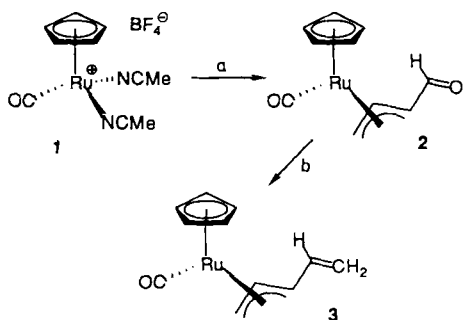
Von Stephen A. Benyunes, Jeremy P. Day, Michael Green\*, Abdul Wahab Al-Saadoon und Tracey L. Waring

Konjugierte Diene als Liganden haben die Entwicklung der Organübergangsmetall-Chemie entscheidend geprägt<sup>[1]</sup>. Schon lange ist bekannt, daß 1,3-Diene bei der Koordination an ein Metallzentrum fast zwangsläufig eine s-cis-Konformation annehmen, die im Gegensatz zur s-trans-Konformation der freien Liganden in Lösung steht. Über Verbindungen, deren koordiniertes Dien dieser Verallgemeinerung nicht entspricht, wurde erstmals 1980 von Erker et al.<sup>[2]</sup> berichtet. Seither wurde eine Reihe thermisch stabiler, neutraler s-trans-Dien-Komplexe beschrieben<sup>[3]</sup>. Diese Komplexe enthalten jedoch alle frühe Übergangsmetalle, und ihr  $L_nM$ -Dien-Teil hat überwiegend metallacyclischen Charakter. Vor kurzem haben wir die ersten kationischen s-trans-Dien-Mo-Komplexe hergestellt<sup>[4]</sup> – Komplexe vom Typ  $[Mo(\eta^4-C_4H_5R)(CO)_2(\eta-C_5Me_5)][CF_3SO_3]$ , die oberhalb  $-30^\circ C$  irreversibel zu ihren s-cis-Gegenstücken isomerisieren. Bei der Ausweitung unserer Synthesemethode auf ein analoges Ruthenium-System stellten wir fest, daß kationische s-trans-1,3-Dien-Komplexe dieses Typs überraschenderweise stabiler sind, und wir konnten gezielt s-trans-1,3-Diene mit einem  $[Ru(CO)(\eta-C_5H_5)]^+$ -Fragment abfangen.

Darüber hinaus untersuchten wir die Reaktion von 1-(Trimethylsiloxy)buta-1,3-dien mit dem Ru-Komplex **1**<sup>[5]</sup>. Nach längerem Rühren entstand der oxofunktionalisierte Allyl-Komplex **2** als eine *exo-syn/endo-syn*-Isomerenmischung<sup>[6]</sup> (4:1), die säulenchromatographisch gereinigt wurde. Mit dem Wittig-Reagens  $Ph_3P=CH_2$  wurde **2** glatt in die  $\eta^3$ -Pentadienyl-Verbindung **3** überführt (Schema 1). Die röntgenkristallographische Charakterisierung von *exo-syn-2*<sup>[7]</sup>

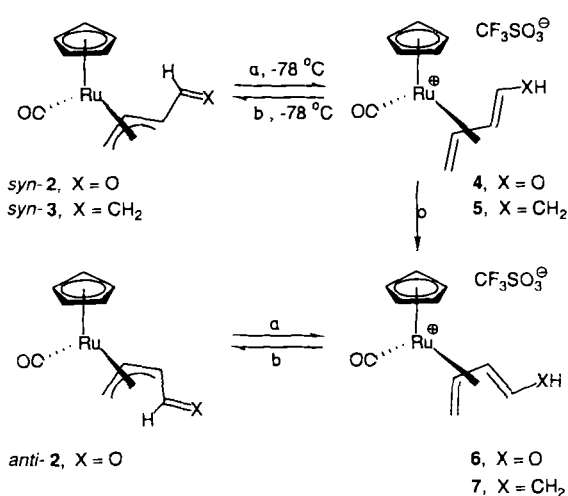
[\*] Prof. M. Green, Dr. S. A. Benyunes, Dr. J.-P. Day, Dr. A. W. Al-Saadoon, Dr. T. L. Waring  
Department of Chemistry  
King's College London  
Strand, GB-London WC2R 2LS (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (SERC) und von der Regierung des Irak gefördert.



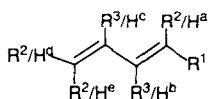
Schema 1. a) 1-(Trimethylsiloxy)buta-1,3-dien, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; b) Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub>, THF, -78 °C.

ergab einen unerwartet kurzen Abstand (1.46 Å) zwischen den Atomen C1 und C2 im Allyl-Liganden, also eine höhere Bindungsordnung, die eine erhebliche  $\pi$ -Delokalisierung über den gesamten Liganden und somit dessen hohe stereochemische Starrheit zur Folge hat. Die letztgenannte Eigenschaft spiegelt sich bei der Protonierung von 2 wider: So ergab die Behandlung von *syn*-2 mit CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H bei -78 °C nur den *s-trans*-Dien-Komplex 4 unter vollständiger Beibehaltung der stereochemischen Verhältnisse am C<sub>4</sub>-Liganden. Ähnlich lieferte die Protonierung von *syn*-3 ausschließlich den *s-trans*-Dien-Komplex 5 (Schema 2). Die Komplexe 4



Schema 2. a) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; b) NEt<sub>3</sub>.

und 5 wurden nicht isoliert, sondern in situ durch Vergleich ihrer <sup>1</sup>H-NMR-Daten mit denen der bekannten<sup>[5]</sup> *s-cis*-Isomerisierungsprodukte 6 und 7 charakterisiert. Hierzu wurden zwei spektroskopische Eigenschaften herangezogen, die mit der *s-trans*- im Vergleich zur *s-cis*-Geometrie einhergehen: a) der höhere Wert für <sup>3</sup>J(H<sup>b</sup>-H<sup>c</sup>) über die zentrale C-C-



Einfachbindung und b) eine ausgeprägte Tieffeldverschiebung der von den exponierten Protonen H<sup>a</sup> und H<sup>c</sup> herrührenden Signale (Tabelle 1). Anders als bei den analogen Mo-Komplexen war die Isomerisierungsgeschwindigkeit von 4 und 5 verhältnismäßig niedrig; in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 25 °C betrugen die Halbwertszeiten 2 bzw. 48 h. Die Reaktion von

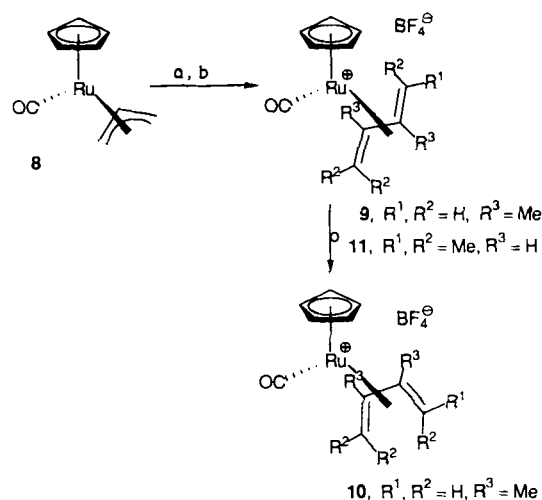
4 und 6 mit NEt<sub>3</sub> ergab nur *syn*-2 bzw. *anti*-2 und lieferte einen weiteren Beweis für die strukturelle Beziehung *syn*-Allyl  $\rightleftharpoons$  *s-trans*-Dien, *anti*-Allyl  $\rightleftharpoons$  *s-cis*-Dien, welche der Protonierung von 2 und 3 zugrundeliegt.

Tabelle 1. Ausgewählte <sup>1</sup>H-NMR-Daten (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS; J in Hz) der Komplexe 4–7.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	$\delta$ H <sup>a</sup>	$\delta$ H <sup>c</sup>	<sup>3</sup> J(H <sup>b</sup> -H <sup>c</sup> )
4 ( <i>s-trans</i> )[a]	OH	H	H	8.05	3.65	8.1
5 ( <i>s-trans</i> )[a]	Me	H	H	4.94	4.31	7.7
6 ( <i>s-cis</i> )[b]	OH	H	H	5.48	1.64	6.3
7 ( <i>s-cis</i> )[b]	Me	H	H	2.65	1.65	5.8

[a] T = -40 °C. [b] T = 25 °C.

Die unerwartet hohe thermische Stabilität der Kationen 4 und 5 legte nahe, daß die Herstellung solcher Verbindungen durch selektives Abfangen eines *s-trans*-1,3-Diens mit einem geeigneten Komplexfragment möglich sein sollte. Dies wurde auch durch einfache Erweiterung einer bekannten Versuchsvorschrift<sup>[8]</sup> erreicht: Der Allyl-Komplex 8 wurde mit HBF<sub>4</sub> · OEt<sub>2</sub> und anschließend mit einem Überschuß an 2,3-Dimethyl-1,3-butadien versetzt, wobei eine Mischung der *s-trans*- und *s-cis*-Kationen 9 und 10 entstand (Schema 3).



Schema 3. a) HBF<sub>4</sub> · OEt<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -78 °C; b) Dien.

Komplex 9 lagerte sich in Lösung bei 25 °C langsam zum *s-cis*-Isomer 10 um. Wurde die obige Reaktionsfolge mit dem sterisch anspruchsvolleren 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien durchlaufen, so ergab sich nur Verbindung 11. Durch die Asymmetrie des Dien-Liganden kann die Verbindung 11 ähnlich wie 9 eindeutig der vorhergesagten *s-trans*-Geometrie zugeordnet werden. Bei 25 °C in Lösung isomerisiert 11 nicht und kann daher als Beispiel für bisher nicht bekannte stabile kationische *s-trans*-Dien Komplexe betrachtet werden. Die Verbindung ist auch das erste Beispiel eines *s-trans*-Dien-Komplexes mit einem Übergangsmetall-Kation der rechten Seite des Periodensystems. Unsere Untersuchungen könnten ein Hinweis darauf sein, daß *s-trans*-1,3-Diene als Liganden weniger ungewöhnlich sind als ursprünglich angenommen.

#### Experimentelles

2: Eine Lösung von 1 (0.50 g, 1.38 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) wurde mit 1-(Trimethylsilyloxy)buta-1,3-dien (0.50 g, 3.5 mmol) versetzt und bei 25 °C 3 d ge-

rührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O an Aluminiumoxid chromatographiert. Man erhielt **2** (0.18 g, 50%) als orangegelben Feststoff in einer 4:1-*exo-syn/endo-syn*-Mischung. *exo-syn-2*: IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  (C=O) = 1950 vs, 1650 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 9.00 (d, 1 H, CHO, *J* = 6.7 Hz), 4.30 (s, 5 H, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 4.22 (ddd, 1 H, CH, *J* = 11.1, 9.2, 7.0 Hz), 2.77 (dd, 1 H, CH<sub>2</sub>, *J* = 7.0, 1.4 Hz), 2.46 (dd, 1 H, CH, *J* = 9.2, 6.7 Hz), 1.53 (dd, 1 H, CH<sub>2</sub>, *J* = 11.1, 1.5 Hz); MS: *m/z* 263 (*M*<sup>+</sup>).

**3**: Eine Lösung von **2** (250 mg, 0.95 mmol) in THF (40 mL) wurde bei -78 °C mit einer THF-Lösung von Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> (0.8 g, 2.9 mmol) versetzt, dann auf 25 °C erwärmt und 15 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der feste Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Elutionsmittel Et<sub>2</sub>O/Hexan 1:1). Nach Umkristallisieren aus Hexan wurden gelbe Kristalle von **3** (145 mg, 58%) erhalten. *exo-syn-3*: IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  (C=O) = 1940 vs cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.88 (dt, 1 H, CH, *J* = 17.0, 10.1 Hz), 5.17 (dd, 1 H, CH<sub>2</sub>, *J* = 16.9, 1.5 Hz), 4.97 (s, 5 H, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 4.80 (dd, 1 H, CH, *J* = 10.1, 1.5 Hz), 4.23 (ddd, 1 H, CH, *J* = 10.3, 9.9, 6.9 Hz), 2.84 (t, 1 H, =CH, *J* = 9.9 Hz), 2.81 (dd, 1 H, CH<sub>2</sub>, *J* = 6.8, 1.9 Hz), 1.29 (dd, 1 H, CH<sub>2</sub>, *J* = 10.5, 1.9 Hz); MS: *m/z* = 263 (*M*<sup>+</sup>).

**4**: Ein geringer Überschuss an CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (8  $\mu$ L, 0.09 mmol) wurde bei -78 °C langsam zu einer Lösung von **2** (21 mg, 0.08 mmol) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 mL) in einem mit Septum verschlossenen NMR-Röhrchen (Durchmesser 5 mm) gegeben. Dieses wurde umgehend in den vorgekühlten Probenhalter des NMR-Spektrometers eingebracht. Die Spektren wurden während der Erwärmungsphase in Intervallen von 10 °C aufgenommen. Es zeigte sich, daß **4** sofort und quantitativ als einzige Verbindung gebildet wird. *exo-s-trans-4*: <sup>1</sup>H-NMR (-40 °C):  $\delta$  = 8.05 (d, 1 H, H<sup>a</sup>, *J*<sub>ab</sub> = 10.4 Hz), 5.59 (s, 5 H, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 4.46 (ddd, 1 H, H<sup>c</sup>, *J*<sub>ce</sub> = 11.5, *J*<sub>cb</sub> = 8.1, *J*<sub>cd</sub> = 6.9 Hz), 3.82 (dd, 1 H, H<sup>b</sup>, *J*<sub>bc</sub> = 8.0 Hz), 3.65 (d, 1 H, H<sup>e</sup>, *J*<sub>ce</sub> = 11.4 Hz), 3.32 (d, 1 H, H<sup>d</sup>, *J*<sub>de</sub> = 6.9 Hz). Bei Erwärmung auf 25 °C entsteht eine zweite Serie von Signalen, die *endo-s-cis-6* zugeordnet werden kann. <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 5.92 (ddd, 1 H, H<sup>a</sup>, *J*<sub>ab</sub> = 11.2, *J*<sub>cd</sub> = 8.2, *J*<sub>cb</sub> = 6.4 Hz), 5.60 (dd, 1 H, H<sup>b</sup>, *J*<sub>ba</sub> = 9.2, *J*<sub>bc</sub> = 6.2 Hz), 5.55 (s, 5 H, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 5.48 (d, 1 H, H<sup>a</sup>, *J*<sub>ab</sub> = 9.2 Hz), 3.30 (dd, 1 H, H<sup>d</sup>, *J*<sub>de</sub> = 8.2, *J*<sub>de</sub> = 2.1 Hz), 1.64 (dd, 1 H, H<sup>c</sup>, *J*<sub>ce</sub> = 11.4, *J*<sub>cd</sub> = 2.1 Hz).

**5**: Die analoge Protonierung von **3** bei tiefer Temperatur ergab *exo-s-trans-5*. <sup>1</sup>H-NMR: (-40 °C):  $\delta$  = 5.65 (s, 5 H, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 4.94 (dq, 1 H, H<sup>a</sup>, *J*<sub>ab</sub> = 11.5, *J*<sub>a-me</sub> = 6.4 Hz), 4.58 (dd, 1 H, H<sup>b</sup>, *J*<sub>ba</sub> = 11.5, *J*<sub>bc</sub> = 7.7 Hz), 4.31 (d, 1 H, H<sup>c</sup>, *J*<sub>ce</sub> = 12.7), 4.22 (d, 1 H, H<sup>d</sup>, *J*<sub>de</sub> = 6.8 Hz), 4.15 (dt, 1 H, H<sup>e</sup>, *J*<sub>ce</sub> = 12.7, *J*<sub>cb</sub>  $\approx$  *J*<sub>cd</sub>  $\approx$  7.0 Hz), 1.86 (d, 3 H, Me, *J*<sub>me-a</sub> = 6.4 Hz).

**11**: Zu einer Lösung von **8** (50 mg, 0.21 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) wurden bei -78 °C nacheinander HBF<sub>4</sub> · OEt<sub>2</sub> (85 proz., 21  $\mu$ L, 0.23 mmol) und 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien (70 mg, 0.64 mmol) gegeben. Anschließend wurde **4 d** bei 25 °C gerührt (allmählicher Farbwechsel von Orange nach Dunkelgrün). Das Reaktionsgemisch wurde durch Celite filtriert und im Vakuum eingeeengt. Nach Zugabe von Et<sub>2</sub>O fiel ein blaßgrüner Niederschlag aus, der nach Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (-40 °C) orange-gelbe Kristalle von **11** (53 mg, 64%) lieferte. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  (C=O) = 2004 vs cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 5.36 (s, 5 H, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 4.89 (d, 1 H, CH, *J* = 9.4 Hz), 4.24 (d, 1 H, CH, *J* = 9.4 Hz), 2.14 (s, 6 H, 2 Me), 2.10 (s, 3 H, Me), 2.02 (s, 3 H, Me); <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 119.5 (CMe<sub>2</sub>), 110.0 (CMe<sub>2</sub>), 90.8 (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 86.4 (CH), 75.3 (CH), 32.0 (Me), 31.5 (Me), 25.3 (Me), 24.7 (Me).

Eingegangen am 15. Juni 1990 [Z 4015]

CAS-Registry-Nummern:

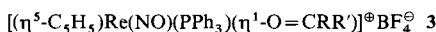
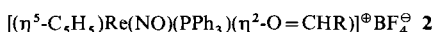
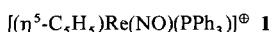
**1**, 101680-17-5; (*exo, syn*)-**2**, 130197-97-6; (*endo, syn*)-**2**, 130272-85-4; (*exo, syn*)-**3**, 130197-98-7; (*endo, syn*)-**3**, 130272-86-5; (*exo, s-trans*)-**4**, 130198-00-4; (*endo, s-trans*)-**4**, 130272-81-0; (*exo, s-trans*)-**5**, 130404-06-7; (*endo, s-trans*)-**5**, 130272-82-1; **8**, 31741-51-2; **9**, 130198-02-6; **10**, 130272-84-3; **11**, 130198-04-8; 1-(Trimethylsiloxy)buta-1,3-dien, 6651-43-0; 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien, 764-13-6; 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien, 513-81-5.

- [1] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, L. S. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, Univ. Science Books, Mill Valley CA, USA 1987.
- [2] a) G. Erker, J. Wicher, J. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6344–6346.
- [3] a) A. Nakamura, H. Yasuda, *Angew. Chem.* **99** (1987) 745–764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 723–742; b) G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 1–39, zit. Lit.; c) T. Okamoto, H. Yasuda, Y. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5008–5017; d) N. J. Christensen, A. D. Hunter, P. Legzdins, *Organometallics* **8** (1989) 930–940.
- [4] S. A. Benyunes, M. Green, M. J. Grimshire, *Organometallics* **8** (1989) 2268–2270.
- [5] M. Crocker, M. Green, C. E. Morton, K. R. Nagle, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2145–2153.
- [6] Die Begriffe *exo* und *endo* beziehen sich auf die relative stereochemische Anordnung des  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>- und des Allyl- oder Dienliganden. Die Komplexe **2–7** liegen alle als *exo-endo*-Isomerenmischungen vor. Der Einfachheit halber wurde nur eine dieser Formen abgebildet.
- [7] T. L. Waring, *Dissertation*, University of Bristol 1987.
- [8] V. V. Krivykh, O. V. Gusev, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **362** (1989) 351–362.

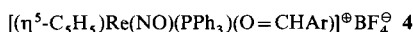
## $\pi/\sigma$ -Gleichgewichte in Metall-Komplexen organischer Carbonylverbindungen: Synthese und Struktur chiraler Rhenium-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{O}=\text{CHAr})]\text{X}^{**}$

Von N. Quirós Méndez, Atta M. Arif und J. A. Gladysz\*

Wechselwirkungen zwischen Metall-Komplexfragmenten und organischen Carbonylverbindungen spielen in der Chemie und der Biologie eine große Rolle<sup>[1]</sup>. Dabei wurden sowohl  $\pi(\eta^2)$ - als auch  $\sigma(\eta^1)$ -Bindungen beobachtet. Trotzdem gibt es nur wenige quantitative Daten über  $\pi/\sigma$ -Gleichgewichte<sup>[2]</sup>. Kürzlich haben wir gezeigt, daß das chirale Rhenium-Komplexfragment **1** aliphatische Aldehyde in  $\pi$ -Komplexen der Form **2** bindet<sup>[3]</sup>, Ketone dagegen in Komplexen der Form **3**<sup>[4, 5]</sup>. Obwohl wir für diese Dichotomie bereits



eine Erklärung vorgeschlagen haben<sup>[4b]</sup>, haben wir nach Verbindungen gesucht, die *beide* Bindungsarten zeigen und eine genaue Untersuchung der Gleichgewichtslage ermöglichen. In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese und Charakterisierung von Komplexen mit *aromatischen* Aldehyden der Zusammensetzung **4**. In Abhängigkeit von den



Aryl-Substituenten, der Temperatur und dem Lösungsmittel können  $\pi$ - oder  $\sigma$ -Bindung dominieren.

Reaktionen des Dichlormethan-Komplexes **5**<sup>[6]</sup> mit den aromatischen Aldehyden **6a–o** (2–3 Äquivalente, Schema 1) ergaben die Substitutionsprodukte **4a–o** (80–97%)<sup>[5]</sup>. Diese zeigen unterschiedliche NMR-spektroskopische Eigenschaften. Einige ähneln  $\pi$ -Komplexen, andere  $\sigma$ -Komplexen, und wieder andere liegen mit ihren Eigenschaften zwischen diesen Extremen. Dieses Verhalten legt nahe, daß es sich wohl um schnell äquilibrierende Gemische aus  $\pi$ - und  $\sigma$ -Isomeren handelt.

Obwohl bei Temperaturerniedrigung eine merkliche Verschiebung einiger Resonanzsignale beobachtet wurde, zeigten die Tieftemperatur-NMR-Spektren (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) keine Dekoaleszenz der Signale der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Isomere<sup>[7]</sup>. Wir haben aber früher schon berichtet<sup>[3, 4]</sup>, daß sich die IR-Schwingungen  $\nu_{\text{NO}}$  der  $\pi$ -Komplexe **2** (1740–1729 cm<sup>-1</sup>) und der  $\sigma$ -Komplexe **3** (1697–1680 cm<sup>-1</sup>) unterscheiden. Wesentlich ist nun, daß bei **4d–o**  $\nu_{\text{NO}}$ -Banden in *beiden* Bereichen des Spektrums auftreten (Abb. 1)<sup>[8]</sup>. Eine quantitative Auswertung ergab die in Schema 1 angegebenen  $\pi/\sigma$ -Verhältnisse<sup>[9]</sup>.

Aus den IR-Spektren der Benzaldehyd-, *p*-Methylbenzaldehyd- und *p*-Methoxybenzaldehyd-Komplexe **4i, l, o** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Temperaturbereich von 303 bis 233 K folgte ein bei tieferen Temperaturen merklich größer werdendes  $\pi/\sigma$ -Verhältnis. Van't-Hoff-Auftragungen ergaben  $\Delta H$ -Werte von 3.6, 2.8 bzw. 1.8 ( $\pm 0.2$ ) kcal mol<sup>-1</sup> und  $\Delta S$ -Werte von

[\*] Prof. J. A. Gladysz, N. Quirós Méndez, Dr. A. M. Arif  
Department of Chemistry  
University of Utah  
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy gefördert. Ar steht hier für Aryl-Substituenten.