

takte treten nicht auf, jedes Molekül nimmt einen Gitterplatz in  $S_4$ -Symmetrie ein. Wie in den kürzlich isolierten Tetraphosphacubanen [*t*BuC( $\mu_3$ -P)]<sub>4</sub><sup>[1]</sup> und [*t*BuSi( $\mu_3$ -P)]<sub>4</sub><sup>[2]</sup> ist der Würfel bei **4** so verzerrt, daß die inneren Bindungswinkel am Phosphor weniger als 90° (durchschnittlich 88.2(2)°) betragen. Der durchschnittliche Al-P-Abstand in **4** (241.4(4) pm) ist geringfügig kürzer als der in Al<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-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-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>P=PSiPh<sub>3</sub> (228.9(2) pm)<sup>[6]</sup>.

Vorläufige Ergebnisse deuten an, daß das analoge Gallaphosphacuban [*t*BuGa( $\mu_3$ -PSiPh<sub>3</sub>)]<sub>4</sub> ( $\delta^{31}\text{P}$  = -185) aus [*t*BuGaCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und Ph<sub>3</sub>SiPLi<sub>2</sub> in Et<sub>2</sub>O hergestellt werden kann. Interessanterweise gelang es uns nicht, Cubane mit anderen Substituenten als Ph<sub>3</sub>Si am Phosphor zu isolieren.

**4** ist sowohl gegenüber Elektrophilen als auch Nucleophilen reaktiv. Zum Beispiel setzt sich **4** mit acht Äquivalenten EtOH zu Ph<sub>3</sub>SiPH<sub>2</sub><sup>[6]</sup> und *i*BuAl(OEt)<sub>2</sub><sup>[10]</sup> 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<sub>2</sub>O. Auch mit vier Äquivalenten MeLi in Et<sub>2</sub>O wird der Al<sub>4</sub>P<sub>4</sub>-Käfig abgebaut. Die NMR-Daten legen das Anion [*i*Bu MeAlPSiPh<sub>3</sub>]<sup>⊖</sup> **5** als Reaktionsprodukt nahe<sup>[8]</sup>. Dies wurde durch die Ethanolyse von **5** zu [*i*BuMeAlOEt] bestätigt<sup>[10]</sup>.

Thermolysestudien weisen das neue Al<sub>4</sub>P<sub>4</sub>-Cuban **4** als potentiellen Vorläufer für Aluminiumphosphid aus. Die temperaturprogrammierte EI- oder CI-Massenspektrometrie zeigt, daß die Zersetzung des Cubans bei weniger als 150 °C beginnt. Die wesentlichen flüchtigen Zersetzungspprodukte wurden als Ph<sub>3</sub>SiH und Isobutylen identifiziert. Beim Rückstand, der nach Erhitzen auf 500 °C zurückbleibt, handelt es sich nach XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)-Analyse<sup>[11]</sup> und Röntgenstrukturuntersuchungen um Aluminiumphosphid.

#### Arbeitsvorschriften

- Eine Lösung von *t*Bu<sub>2</sub>AlH (25 Gew.-%) in Toluol (13.4 mL, 20 mmol) wurde zu 5.84 g (20 mmol) Ph<sub>3</sub>SiPH<sub>2</sub> gegeben. Die klare Lösung, aus der H<sub>2</sub> entweicht, wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Abziehen des Lösungsmittels ergab quantitativ weißes, kristallines **3** (Fp = 80 °C, Zers.)
- 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 °C farblose Kristalle von **4** erhalten (Ausbeute 83%).

Ein eingegangen am 23. August 1990 [Z 4148]

#### CAS-Registry-Nummern:

*syn*-**3**, 130149-50-3; *anti*-**3**, 130149-60-7; **4**, 130149-57-4; **5**, 130149-58-5; [*t*BuGa( $\mu_3$ -PSiPh<sub>3</sub>)]<sub>4</sub>, 130149-59-6; *i*Bu<sub>2</sub>AlH, 1191-15-7; Ph<sub>3</sub>SiPH<sub>2</sub>, 122623-38-5; Ph<sub>3</sub>SiPLi<sub>2</sub>, 130149-55-2; [*t*BuGaCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, 127139-90-6; *i*BuAl(OEt)<sub>2</sub>, 37167-69-4.

- T. Wetling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1013.
- M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Angew. Chem. 101* (1989) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 339.
- H. Schumann, H. Benda, *Angew. Chem.* 80 (1968) 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 813.
- 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.
- 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.
- A. H. Cowley, P. C. Knüppel, C. M. Nunn, *Organometallics* 8 (1989) 2490.
- J. F. Janik, E. N. Duesler, W. F. McNamara, M. Westerhausen, R. T. Payne, *Organometallics* 8 (1989) 506. Für weitere Strukturinformationen siehe S. A. Sangokoya, W. T. Pennington, G. H. Robinson, D. C. Hrcic, *J. Organomet. Chem.* 385 (1990) 23.

[8] <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 295 K, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern): **3**:  $\delta$  = -216.8 (*anti*), -217.6 (*syn*); **4**:  $\delta$  = 213.0. - <sup>1</sup>H-NMR (300.15 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 295 K): **3**:  $\delta$  = 0.36 (8 H, d, breit,  $J$  = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>Al), 0.80 (6 H, d,  $J$  = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.94 (6 H, d,  $J$  = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.97 (6 H, d,  $J$  = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.07 (6 H, d,  $J$  = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.84 (4 H, m,  $J$  = 6.6 Hz, H-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.13 (18 H, m, Phenyl-H), 7.66 (12 H, m, Phenyl-H); **4**:  $\delta$  = 0.23 (8 H, d, breit,  $J$  = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>Al), 0.39 (24 H, d,  $J$  = 6.6 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.24 (4 H, m,  $J$  = 6.6 Hz, HC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.13 (36 H, o-, p-Phenyl-H), 7.66 (24 H, m, Phenyl-H). - <sup>27</sup>Al-NMR (78.21 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 295 K, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> extern):  $\delta$  = 20 (breit).

[9] **4**: Tetragonal, Raumgruppe *P*<sub>4</sub>*2*<sub>1</sub>*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>;  $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$  (Mo<sub>Kα</sub>,  $\lambda$  = 0.71069 Å,  $\mu$  = 2.24 cm<sup>-1</sup>),  $T$  = 24 °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 <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>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 Mg<sub>Kα</sub>-Röntgen-Anode erhalten.

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

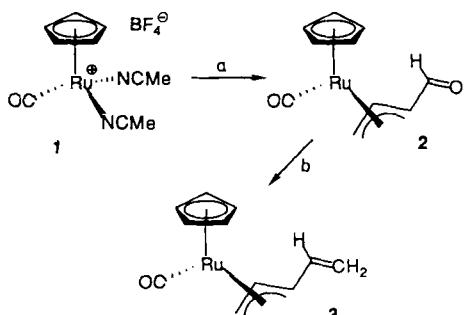
Von Stephen A. Benyunes, Jeremy P. Day, Michael Green\*, Abdul Wahab Al-Saadoon und Tracey L. Waring

Konjugierte Diene als Liganden haben die Entwicklung der Organoübergangsmetall-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<sub>n</sub>M-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<sub>4</sub>H<sub>5</sub>R)(CO)<sub>2</sub>( $\eta$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], die oberhalb -30 °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<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>⊕</sup>-Fragment abfangen.

Darüber hinaus untersuchten wir die Reaktion von 1-(Trimethylsiloxy)buta-1,3-dien mit dem Ru-Komplex **1**<sup>[5]</sup>. Nach langerem Röhren 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<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> wurde **2** glatt in die  $\eta^3$ -Pentadienyl-Verbindung **3** überführt (Schema 1). Die röntgenkristallographische Charakterisierung von *exo-syn*-**2**<sup>[7]</sup>

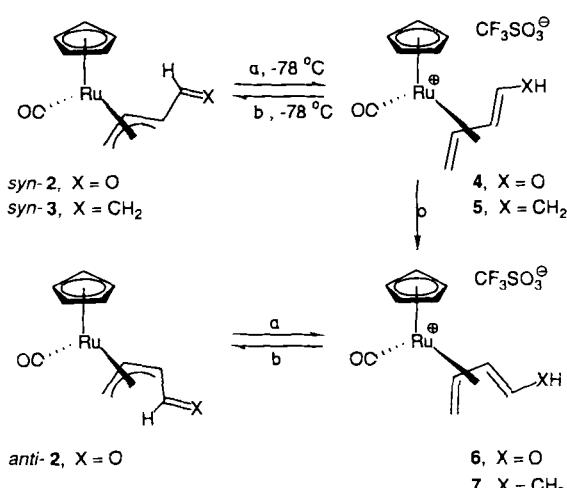
[\*] Prof. M. Green, Dr. S. A. Benyunes, Dr. J.-P. Day, Dr. A. W. Al-Saadoon, Dr. T. L. Waring  
Department of Chemistry  
King's College London  
Strand, GB-London WC2R 2LS (Großbritannien)

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



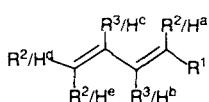
Schema 1. a) 1-(Trimethylsiloxy)buta-1,3-dien, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; b) Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub>, THF, -78 °C.

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 betragen die Halbwertszeiten 2 bzw. 48 h. Die Reaktion von

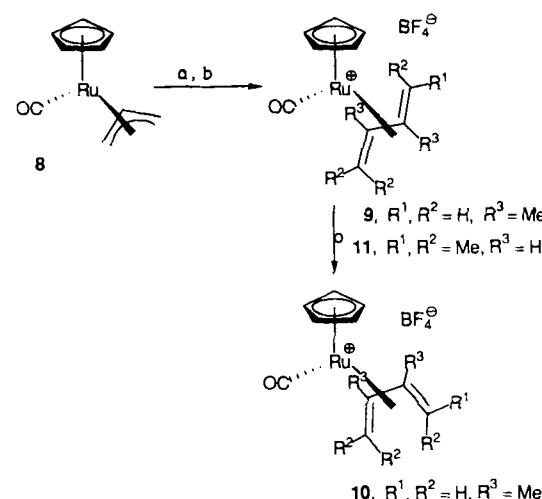
**4** und **6** mit NEt<sub>3</sub> ergab nur *syn*-**2** bzw. *anti*-**2** und lieferte einen weiteren Beweis für die strukturelle Beziehung *syn*-Allyl  $\rightleftharpoons$  *s-trans*-Dien, *anti*-Allyl  $\rightleftharpoons$  *s-cis*-Dien, welche der Protonierung von **2** und **3** zugrundeliegt.

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> )
<b>4</b> ( <i>s-trans</i> ) <sup>[a]</sup>	OH	H	H	8.05	3.65	8.1
<b>5</b> ( <i>s-trans</i> ) <sup>[a]</sup>	Me	H	H	4.94	4.31	7.7
<b>6</b> ( <i>s-cis</i> ) <sup>[b]</sup>	OH	H	H	5.48	1.64	6.3
<b>7</b> ( <i>s-cis</i> ) <sup>[b]</sup>	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-(Trimethylsiloxy)buta-1,3-dien (0.50 g, 3.5 mmol) versetzt und bei 25 °C 3 d ge-

röhrt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  an Aluminiumoxid chromatographiert. Man erhielt **2** (0.18 g, 50%) als orangefarbene Feststoff in einer 4:1-*exo-syn/endo-syn*-Mischung. *exo-syn-2*: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) = 1950 vs, 1650 s  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 9.00 (d, 1 H,  $\text{CHO}$ ,  $J$  = 6.7 Hz), 4.30 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.22 (ddd, 1 H,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 11.1, 9.2, 7.0 Hz), 2.77 (dd, 1 H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 7.0, 1.4 Hz), 2.46 (dd, 1 H,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 9.2, 6.7 Hz), 1.53 (dd, 1 H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 11.1, 1.5 Hz); MS:  $m/z$  263 ( $M^+$ ).

**3:** Eine Lösung von **2** (250 mg, 0.95 mmol) in THF (40 mL) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer THF-Lösung von  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{CH}_2$  (0.8 g, 2.9 mmol) versetzt, dann auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt und 15 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der feste Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Elutionsmittel  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$  1:1). Nach Umkristallisation aus Hexan wurden gelbe Kristalle von **3** (145 mg, 58%) erhalten. *exo-syn-3*: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) = 1940 vs  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.88 (dt, 1 H,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 17.0, 10.1 Hz), 5.17 (dd, 1 H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 16.9, 1.5 Hz), 4.97 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.80 (dd, 1 H,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 10.1, 1.5 Hz), 4.23 (ddd, 1 H,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 10.3, 9.9, 6.9 Hz), 2.84 (t, 1 H,  $=\text{CH}$ ,  $J$  = 9.9 Hz), 2.81 (dd, 1 H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 6.8, 1.9 Hz), 1.29 (dd, 1 H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 10.5, 1.9 Hz); MS:  $m/z$  263 ( $M^+$ ).

**4:** Ein geringer Überschuß an  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  (8  $\mu\text{L}$ , 0.09 mmol) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam zu einer Lösung von **2** (21 mg, 0.08 mmol) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.5 mL) in einem mit Septum verschlossenen NMR-Röhrchen (Durchmesser 5 mm) gegeben. Dieses wurde umgehend in den vorgekühlten Probenhalter des NMR-Spektrometers eingebbracht. Die Spektren wurden während der Erwärmungsphase in Intervallen von  $10^\circ\text{C}$  aufgenommen. Es zeigte sich, daß **4** sofort und quantitativ als einzige Verbindung gebildet wird. *exo-s-trans-4*:  $^1\text{H-NMR}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 8.05 (d, 1 H,  $\text{H}^a$ ,  $J_{ab}$  = 10.4 Hz), 5.59 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.46 (ddd, 1 H,  $\text{H}^c$ ,  $J_{ce}$  = 11.5,  $J_{cb}$  = 8.1,  $J_{cd}$  = 6.9 Hz), 3.82 (dd, 1 H,  $\text{H}^b$ ,  $J_{ba}$  = 10.5,  $J_{bc}$  = 8.0 Hz), 3.65 (d, 1 H,  $\text{H}^e$ ,  $J_{ee}$  = 11.4 Hz), 3.32 (d, 1 H,  $\text{H}^d$ ,  $J_{de}$  = 6.9 Hz). Bei Erwärmung auf  $25^\circ\text{C}$  entsteht eine zweite Serie von Signalen, die *endo-s-cis-6* zugeordnet werden kann.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 5.92 (ddd, 1 H,  $\text{H}^e$ ,  $J_{ee}$  = 11.2,  $J_{ca}$  = 8.2,  $J_{cb}$  = 6.4 Hz), 5.60 (dd, 1 H,  $\text{H}^b$ ,  $J_{ba}$  = 9.2,  $J_{bc}$  = 6.2 Hz), 5.55 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.48 (d, 1 H,  $\text{H}^a$ ,  $J_{ab}$  = 9.2 Hz), 3.30 (dd, 1 H,  $\text{H}^d$ ,  $J_{de}$  = 8.2,  $J_{da}$  = 2.1 Hz), 1.64 (dd, 1 H,  $\text{H}^e$ ,  $J_{ee}$  = 11.4,  $J_{ea}$  = 2.1 Hz).

**5:** Die analoge Protonierung von **3** bei tiefer Temperatur ergab *exo-s-trans-5*.  $^1\text{H-NMR}$ : ( $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 5.65 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.94 (dq, 1 H,  $\text{H}^a$ ,  $J_{ab}$  = 11.5,  $J_{a-Me}$  = 6.4 Hz), 4.58 (dd, 1 H,  $\text{H}^b$ ,  $J_{ba}$  = 11.5,  $J_{bc}$  = 7.7 Hz), 4.31 (d, 1 H,  $\text{H}^e$ ,  $J_{ee}$  = 12.7), 4.22 (d, 1 H,  $\text{H}^d$ ,  $J_{de}$  = 6.8 Hz), 4.15 (dt, 1 H,  $\text{H}^c$ ,  $J_{ce}$  = 12.7,  $J_{cb} \approx J_{cd} \approx 7.0$  Hz), 1.86 (d, 3 H, Me,  $J_{Me-a}$  = 6.4 Hz).

**11:** Zu einer Lösung von **8** (50 mg, 0.21 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  nacheinander  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  (85 proz., 21  $\mu\text{L}$ , 0.23 mmol) und 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien (70 mg, 0.64 mmol) gegeben. Anschließend wurde 4 d bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt (allmählicher Farbwechsel von Orange nach Dunkelgrün). Das Reaktionsgemisch wurde durch Celite filtriert und im Vakuum eingeengt. Nach Zugabe von  $\text{Et}_2\text{O}$  fiel ein blaßgrüner Niederschlag aus, der nach Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $-40^\circ\text{C}$ ) orange-gelbe Kristalle von **11** (53 mg, 64%) lieferte. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) = 2004 vs  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 5.36 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.89 (d, 1 H,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 9.4 Hz), 4.24 (d, 1 H,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 9.4 Hz), 2.14 (s, 6 H, 2 Me), 2.10 (s, 3 H, Me), 2.02 (s, 3 H, Me);  $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 119.5 ( $\text{CMe}_2$ ), 110.0 ( $\text{CMe}_2$ ), 90.8 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 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:

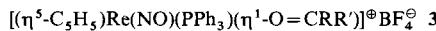
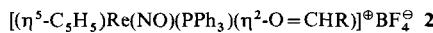
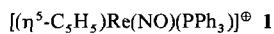
**1:** 101680-17-5; (*exo, syn*)-**2**, 130197-97-6; (*endo, syn*)-**2**, 130272-85-4; (*exo, syn*)-**3**, 130197-98-7; (*endo, syn*)-**3**, 130272-86-5; (*exo, s-trans*)-**4**, 130198-00-4; (*endo, s-trans*)-**4**, 130272-81-0; (*exo, s-trans*)-**5**, 130404-06-7; (*endo, s-trans*)-**5**, 130272-82-1; **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  $\eta^5\text{C}_5\text{Me}_5$ - 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. Krivikha, O. V. Gusev, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* 362 (1989) 351–362.

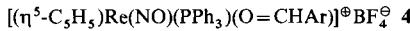
## $\pi/\sigma$ -Gleichgewichte in Metall-Komplexen organischer Carbonylverbindungen: Synthese und Struktur chiraler Rhenium-Komplexe [ $(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{O}=\text{CHAR})\text{X}$ \*\*]

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  $\sigma$ -Komplexe, 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 Temperaturniedrigung eine merkliche Verschiebung einiger Resonanzsignale beobachtet wurde, zeigten die Tieftemperatur-NMR-Spektren ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 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** ( $1740$ – $1729 \text{ cm}^{-1}$ ) und der  $\sigma$ -Komplexe **3** ( $1697$ – $1680 \text{ cm}^{-1}$ ) 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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 $^{-1}$  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.