

sorptionen bei 653 und 632 cm^{-1} sind auf gekoppelte C—H-Deformationsschwingungen zurückzuführen. Das UV-Spektrum von **4a** in MeOH ähnelt demjenigen des SiMe_3 -substituierten Derivats **3a**^[1b], jedoch sind die Absorptionsbanden von **4a** etwas verbreitert und um etwa 20–35 nm zu niedrigeren Wellenlängen hin verschoben (Abb. 2).

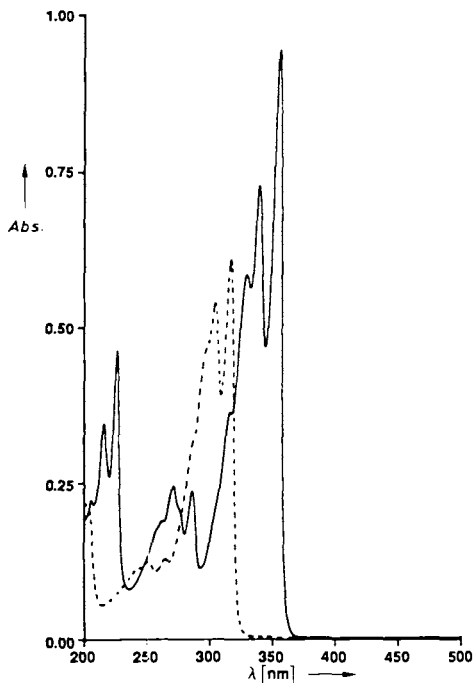


Abb. 2. Elektronenabsorptionsspektrum von **3a** (—) und **4a** (---) in MeOH. $T = 25^\circ\text{C}$, $d = 1\text{ cm}$, $[\mathbf{3a}] = [\mathbf{4a}] = 2.33 \times 10^{-5}\text{ M}$.

Das stabile Tetrakis(trimethylsilyl)-Derivat **3a** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 3)^[13, 14]. Die Verbindung ist nahezu planar: die maximale Abweichung aus der „besten“ Ebene durch das Tetraalkinylethen-Gerüst einschließlich der vier Siliciumatome beträgt 0.032(9) Å. Das Molekül ist leicht verzerrt: Während der C3'–C3–C2-Bindungswinkel 125.3(7)° beträgt – ein Wert ähnlich denjenigen, welche für andere ungespannte *cis*-Endiine berechnet wurden^[15] –, ist der C3'–C3–C4-Bindungswinkel mit 118.2(7)° ungewöhnlich klein. Packungseffekte im Kristallgitter sind wahrscheinlich für die beobachtete Winkelverzerrung verantwortlich^[4]. Die Bindungslängen in **3a** sind normal.

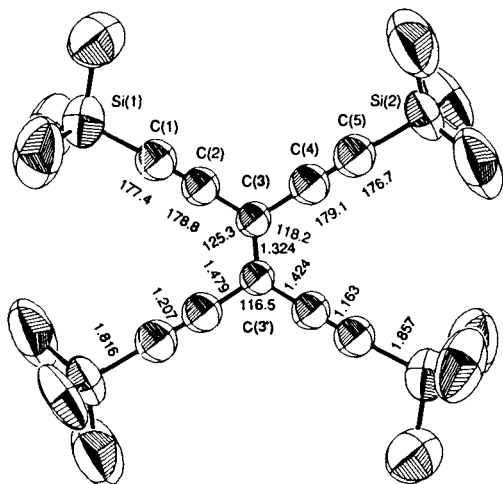


Abb. 3. Molekülstruktur von **3a** im Kristall^[13].

Arbeitsvorschrift

4a: Eine Lösung von 1.25 g (3.0 mmol) Tetrakis(trimethylsilyl)ethen **3a** in 50 mL Methanol wurde mit 200 mg festem K_2CO_3 15 min bei 25°C gerührt. Die Mischung wurde anschließend unter Rühren in ein Pentan-Wasser-Gemisch gegossen, die organische Phase mit Wasser gewaschen und mit MgSO_4 sowie mit Kieselgel getrocknet. Durch Abdampfen des Lösungsmittels bei $\leq 25^\circ\text{C}$ wurden 325 mg (87%) der Verbindung **4a** in Form flüchtiger, farbloser Plättchen erhalten, welche binnen 2 min bräunlich werden. Lösungen von **4a** in Diethylether lassen sich mehr als zwei Monate bei -5°C ohne Zersetzung aufbewahren.

Eingegangen am 20. Februar 1991 [Z 4457]

- [1] a) Y. Hori, K. Noda, S. Kobayashi, H. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3563; b) H. Hauptmann, *Angew. Chem.* 87 (1975) 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 498.
- [2] a) F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler, R. L. Whetten, K. E. Schriver, K. N. Houk, Y. Li, *Science (Washington, D. C.)* 245 (1989) 1088; b) Y. Rubin, M. Kahr, C. B. Knobler, F. Diederich, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 495.
- [3] H. Hopf, M. Kreutzer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 393.
- [4] Zur Synthese des Hexaethinylbenzols, siehe: R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 268.
- [5] a) R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 6687; b) A. T. Balaban, *Comput. Math. Appl.* 17 (1989) 397.
- [6] a) T. X. Neenan, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 2489, zit. Lit.; b) T. X. Neenan, M. R. Callstrom, L. M. Scarmoutzos, K. R. Stewart, G. M. Whitesides, V. R. Howes, *Macromolecules* 21 (1988) 3525.
- [7] T. P. Lockhart, P. B. Comita, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4082.
- [8] a) A. Bohnen, K. H. Koch, W. Lüttke, K. Müllen, *Angew. Chem.* 102 (1990) 548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 525; b) J. L. Brédas, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 1316.
- [9] a) K. C. Nicolaou, C.-K. Hwang, A. L. Smith, S. V. Wendeborn, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7416; b) J. A. Porco, Jr., F. J. Schoenen, T. J. Stout, J. Clardy, S. L. Schreiber, *ibid.* 112 (1990) 7410, zit. Lit.
- [10] H. Hauptmann, *Tetrahedron* 32 (1976) 1293.
- [11] G. H. Posner, G. L. Loomis, H. S. Sawaya, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1373.
- [12] K. P. C. Vollhardt, L. S. Winn, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 709.
- [13] Kristallstrukturdaten für **3a**: $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Si}_4$, $M_r = 412.87$, orthorhombische Raumgruppe $Pcab$, $Z = 4$; $a = 12.927(2)$, $b = 13.057(2)$, $c = 18.004(3)$ Å, $V = 3039$ Å³; $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung, $2\theta \leq 115^\circ$, 2079 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst (SHELX-86), $R = 0.080$, $R_w = 0.099$ für 864 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden. Eine ähnliche Röntgenstrukturanalyse wurde auch für Verbindung **3b** bei 25°C durchgeführt: das Tetraalkinylethen-Gerüst konnte leicht lokalisiert werden; jedoch ließ die starke Unordnung in den Triisopropylsilyl-Gruppen keine weitere Verfeinerung der Struktur zu.
- [14] Unabhängig haben H. Hopf et al. kürzlich eine Röntgenstrukturanalyse von Tetraphenylethinylethen durchgeführt und in einer ausführlichen Arbeit beschrieben: H. Hopf, M. Kreutzer, P. G. Jones, *Chem. Ber.* 124 (1991) Nr. 6.
- [15] Y. Li, Y. Rubin, F. Diederich, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1618.

Einkernige Silylvinyliden-Rhodiumkomplexe aus Silylalkinen: SiMe_3 -Wanderung als Alternative zur [1,2]-H-Verschiebung**

Von Dirk Schneider und Helmut Werner*

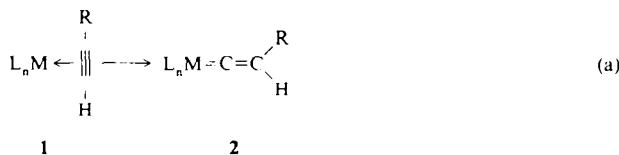
Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Umwandlung von 1-Alkinen in Vinylidene in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls wurde in den letz-

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. D. Schneider
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, W-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert. Herrn R. Lass und Dr. J. Wolf danken wir für einige wichtige Ratschläge.

ten Jahren intensiv untersucht^[1, 2]. Die in Gleichung (a) in allgemeiner Form beschriebene Reaktion ist häufig kinetisch gehemmt, und zwar vorwiegend dann, wenn Edukt **1** und Produkt **2** 18-Elektronen-Komplexe sind^[3]. Mit den Komplexfragmenten $ML_n = [RhCl(PiPr_3)_2]$ und $[IrCl(PiPr_3)_2]$ verläuft die Umlagerung relativ leicht^[4, 5]; hier gelingt es außerdem, Zwischenstufen der Zusammensetzung $[MH(C\equiv R)Cl(PiPr_3)_2]$ zu fassen, was die Vermutung^[1a] bestätigt, daß die Umlagerung schrittweise verläuft.



Über Umwandlungen von zweifach substituierten Alkinen $RC\equiv CR'$ in Vinylidene $C=CRR'$ an einem Metallzen-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **5b–e** und **6a–e** (¹H- und ¹³C-NMR-Daten von $PiPr_3$ -Liganden nur exemplarisch für **5b** und **6b**). NMR-Spektren bei 200 MHz (¹H), 50.3 MHz (¹³C), 17.8 MHz (²⁹Si) und 36.2 MHz (³¹P), stets in C_6D_6 . IR-Spektren in Hexan, nur für **5d** in Toluol und für **6e** in THF.

5b: IR: $\tilde{\nu} = 1848\text{ cm}^{-1}$ ($C\equiv C$); ¹H-NMR: $\delta = 2.33$ (m, $PCiH$), 2.31 (d, $J(RhH) = 0.5\text{ Hz}$, $\equiv CCH_3$), 1.35 (dvt, $J(HH) = 6.9$, $N = 13.5\text{ Hz}$, $PCHCH_3$), 1.19 (dvt, $J(HH) = 6.2$, $N = 12.9\text{ Hz}$, $PCHCH_3$), 0.24 (s, $SiMe_3$); ¹³C-NMR: $\delta = 112.97$ (d, $J(RhC) = 16.7\text{ Hz}$), 62.06 (d, $J(RhC) = 14.3\text{ Hz}$), beide Signale für Alkin-C-Atome, 23.03 (vt, $N = 15.8\text{ Hz}$, PCH), 21.01, 19.80 (jeweils s, $PCHCH_3$), 15.99 (s, $\equiv CCH_3$), 1.80 (s, $SiMe_3$); ³¹P-NMR: $\delta = 32.78$ (d, $J(RhP) = 118.7\text{ Hz}$)

5c: IR: $\tilde{\nu} = 1805\text{ cm}^{-1}$ ($C\equiv C$); ¹H-NMR: $\delta = 7.05$ (m, C_6H_5), 0.33 (s, $SiMe_3$); ¹³C-NMR: $\delta = 132.22$, 131.05, 130.51 (jeweils s, C_6H_5 , ein weiteres Signal vom Solvens verdeckt), 117.00 (dt, $J(RhC) = 18.3$, $J(PC) = 3.2\text{ Hz}$), 77.92 (d, $J(RhC) = 14.4\text{ Hz}$), beide Signale für Alkin-C-Atome, 1.64 (s, $SiMe_3$); ³¹P-NMR: $\delta = 31.20$ (d, $J(RhP) = 115.8\text{ Hz}$)

5d: IR: $\tilde{\nu} = 1805$ ($C\equiv C$), $\tilde{\nu} = 1695$, 1685 cm^{-1} ($C=O$); ¹H-NMR: $\delta = 4.09$ (q, $J(HH) = 7.1\text{ Hz}$, CH_2CH_3), 1.07 (t, $J(HH) = 7.1\text{ Hz}$, CH_2CH_3), 0.35 (s, $SiMe_3$); ¹³C-NMR: $\delta = 155.35$ (s, CO_2Et), 106.61 (dt, $J(RhC) = 20.2$, $J(PC) = 3.6\text{ Hz}$), 100.82 (d, $J(RhC) = 14.6\text{ Hz}$), beide Signale für Alkin-C-Atome, 60.40 (s, CH_2), 14.27 (s, CH_2CH_3), 0.75 (s, $SiMe_3$); ³¹P-NMR: $\delta = 34.01$ (d, $J(RhP) = 114.3\text{ Hz}$)

5e: IR: $\tilde{\nu} = 1805$ ($C\equiv C$), $\tilde{\nu} = 1675$, 1663 cm^{-1} ($C=O$); ¹H-NMR: $\delta = 0.34$, 0.33 (jeweils s, $SiMe_3$); ²⁹Si-NMR: $\delta = 22.59$ (s, CO_2SiMe_3), -13.17 (s, $\equiv CSiMe_3$); ³¹P-NMR: $\delta = 33.97$ (d, $J(RhP) = 114.3\text{ Hz}$)

6a: IR: $\tilde{\nu} = 1624\text{ cm}^{-1}$ ($C=C$); ¹H-NMR: $\delta = 0.24$ (s, $SiMe_3$); ¹³C-NMR: $\delta = 272.00$ (dt, $J(RhC) = 58.9$, $J(PC) = 13.7\text{ Hz}$, $Rh=C$), 89.71 (dt, $J(RhC) = 14.7$, $J(PC) = 4.2\text{ Hz}$, $\equiv C-R_2$), 2.87 (s, $SiMe_3$), Satelliten von $SiMe_3$; $J(SiC) = 52.6\text{ Hz}$; ²⁹Si-NMR: $\delta = -14.49$ (t, $J(PSi) = 2.2\text{ Hz}$); ³¹P-NMR: $\delta = 41.10$ (d, $J(RhP) = 140.7\text{ Hz}$)

6b: IR: $\tilde{\nu} = 1647\text{ cm}^{-1}$ ($C=C$); ¹H-NMR: $\delta = 2.72$ (m, $PCiH$), 1.74 (t, $J(PH) = 1.9\text{ Hz}$, $\equiv CCH_3$), 1.33 (dvt, $J(HH) = 7.0$, $N = 13.4\text{ Hz}$, $PCHCH_3$), 1.32 (dvt, $J(HH) = 6.9$, $N = 13.3\text{ Hz}$, $PCHCH_3$), 0.10 (s, $SiMe_3$); ¹³C-NMR: $\delta = 280.25$ (dt, $J(RhC) = 57.8$, $J(PC) = 15.3\text{ Hz}$, $Rh=C$), 92.81 (dt, $J(RhC) = 15.3$, $J(PC) = 4.9\text{ Hz}$, $\equiv CRR'$), 23.95 (vt, $N = 19.0\text{ Hz}$, PCH), 20.56 (s, $PCHCH_3$, Diastereotopie nicht aufgelöst), 1.37 (s, $\equiv CCH_3$), -0.91 (s, $SiMe_3$); ³¹P-NMR: $\delta = 41.44$ (d, $J(RhP) = 136.3\text{ Hz}$)

6c: IR: $\tilde{\nu} = 1642\text{ cm}^{-1}$ ($C=C$); ¹H-NMR: $\delta = 7.64$ (m, 2 H von C_6H_5), 7.04 (m, 3 H von C_6H_5), 0.37 (s, $SiMe_3$); ¹³C-NMR: $\delta = 286.68$ (dt, $J(RhC) = 60.7$, $J(PC) = 14.7\text{ Hz}$, $Rh=C$), 128.42, 127.58, 125.65, 124.93 (jeweils s, C_6H_5), 106.44 (dt, $J(RhC) = 14.5$, $J(PC) = 4.9\text{ Hz}$, $\equiv CRR'$), 1.13 (s, $SiMe_3$); ²⁹Si-NMR: $\delta = -15.86$ (t, $J(PSi) = 1.8\text{ Hz}$); ³¹P-NMR: $\delta = 41.62$ (d, $J(RhP) = 136.3\text{ Hz}$)

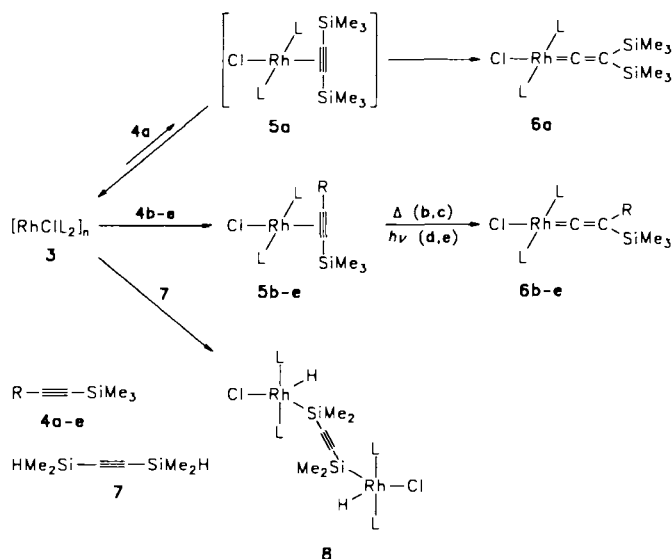
6d: IR: $\tilde{\nu} = 1675$ ($C=O$), $\tilde{\nu} = 1585\text{ cm}^{-1}$ ($C=C$); ¹H-NMR: $\delta = 4.03$ (q, $J(HH) = 7.1\text{ Hz}$, CH_2), 1.03 (t, $J(HH) = 7.1\text{ Hz}$, CH_2CH_3), 0.39 (s, $SiMe_3$); ¹³C-NMR: $\delta = 284.13$ (dt, $J(RhC) = 63.1$, $J(PC) = 13.1\text{ Hz}$, $Rh=C$), 159.40 (s, CO_2Et), 105.71 (dt, $J(RhC) = 15.3$, $J(PC) = 4.4\text{ Hz}$, $\equiv CRR'$), 59.85 (s, CH_2), 14.47 (s, CH_2CH_3), 0.19 (s, $SiMe_3$); ³¹P-NMR: $\delta = 43.08$ (d, $J(RhP) = 136.3\text{ Hz}$)

6e: IR: $\tilde{\nu} = 1675$ ($C=O$), $\tilde{\nu} = 1580\text{ cm}^{-1}$ ($C=C$); ¹H-NMR: $\delta = 0.35$, 0.31 (jeweils s, $SiMe_3$); ¹³C-NMR: $\delta = 284.82$ (dt, $J(RhC) = 62.1$, $J(PC) = 13.8\text{ Hz}$, $Rh=C$), 159.62 (s, CO_2SiMe_3), 104.70 (dt, $J(RhC) = 15.3$, $J(PC) = 4.4\text{ Hz}$, $\equiv CRR'$), 0.06, 0.03 (jeweils s, $SiMe_3$); ²⁹Si-NMR: $\delta = 20.74$ (s, CO_2SiMe_3), -11.32 (t, $J(PSi) = 1.5\text{ Hz}$, $\equiv CSiMe_3$); ³¹P-NMR: $\delta = 43.52$ (d, $J(RhP) = 136.3\text{ Hz}$)

trum ist bisher wenig bekannt^[1, 6]. Wir zeigen hier, daß eine solche Isomerisierung mit Silylalkinen $RC\equiv CSiMe_3$ am Rhodium problemlos gelingt, und unabhängig vom Rest R eine [1,2]- $SiMe_3$ -Wanderung entlang der Alkin-C-C-Bindung analog einer [1,2]-H-Verschiebung stattfindet.

Komplex **3**^[7] reagiert mit äquimolaren Mengen an **4a** bei Raumtemperatur nicht; gibt man jedoch **4a** in großem Überschuß zu einer Lösung von **3** in Pentan bei -20°C , so schlägt die Farbe der Lösung sehr rasch von violett nach orangerot um. Nach wenigen Minuten ist die Lösung wieder violett. Durch Tieftemperatur-Kristallisation isoliert man dunkelviolette Kristalle von **6a**, deren spektroskopische Daten (siehe Tabelle 1) die in Schema 1 gezeigte Struktur bestätigen. Typisch ist die Lage des ¹³C-NMR-Signals des α -C-Atoms des Vinyliden-Liganden^[1] sowie das Auftreten eines scharfen Triplets im ²⁹Si-NMR-Spektrum, das die Äquivalenz der $SiMe_3$ -Gruppen belegt. Arbeitet man die Reaktionslösung sofort nach Zugabe des Alkins bei -78°C auf, so läßt sich ein orangefarbener Feststoff **5a** isolieren, dessen IR-Spektrum [$\nu(C\equiv C) = 1832\text{ cm}^{-1}$] auf das Vorliegen eines Alkin-Komplexes hinweist. **5a** ist extrem labil und lagert sich selbst in festem Zustand sehr rasch in **6a** um.

Die Reaktion von **3** mit **4b–e** führt zum Teil fast quantitativ zu den Silylalkin-Komplexen **5b–e** (Schema 1), die im Gegensatz zu **5a** bei Raumtemperatur stabil sind. Beim Er-



Schema 1. L = $PiPr_3$; **4**: a, R = $SiMe_3$; b, R = Me; c, R = Ph; d, R = CO_2Et ; e, R = CO_2SiMe_3 .

wärmen in Pentan oder Hexan reagieren lediglich **5b, c**, nicht jedoch **5d, e**, zu den Isomeren **6**. Die Umwandlung von **5d, e** in die entsprechenden Silylvinyliden-Komplexe **6** gelingt dagegen photochemisch mit 55–60% Ausbeute. Hinweise auf eine schrittweise Reaktionsfolge mit einer Acetylid(silyl)-metall-Verbindung als Zwischenstufe gibt es nicht. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten von **5b, c** einerseits von **5d, e** andererseits ist noch unklar; die Lage der Charge-Transfer(CT)- und $\pi-\pi^*$ -Übergänge in den UV-Spektren von **5c** und **5d** unterscheiden sich z. B. praktisch nicht.

Die Eigenschaften der violetten, kurzzeitig luftstabilen Feststoffe **6b–e** gleichen denen von **6a** und denen früher beschriebener Komplexe $trans-[RhCl(=C=CHR)(PiPr_3)_2]$ (R = H, Me, iBu , Ph, CO_2Me)^[4]. Auffallend ist allerdings, daß in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **6b–e** bereits bei Raumtemperatur jeweils der doppelte Signalsatz für die Protonen bzw. Kohlenstoffatome der Phosphan- CH_3 -Grup-

pen beobachtet wird, was auf eine eingeschränkte Drehbarkeit der Vinylidenliganden um die Rh-C-Bindung hinweist. Die Ursache hierfür ist vermutlich eine sterische Hinderung zwischen den zwei Substituenten am β -C-Atom des Vinylidens und den sperrigen PiPr_3 -Liganden. Für die Komplexe $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{PiPr}_3)_2]$ ist eine ähnliche Rotationshinderung bis -80°C nicht nachweisbar^[4].

Die C-Si-Bindung in **6a-e** läßt sich protolytisch sehr leicht spalten. Werden die Silylvinyliden-Komplexe in Benzol oder Hexan an Al_2O_3 (Aktivitätsstufe III) chromatographiert, eluiert man nicht die aufgetragenen Verbindungen, sondern die desilylierten Komplexe $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{PiPr}_3)_2]$ ^[4]. Verwendet man durch D_2O desaktiviertes Aluminiumoxid, so erhält man die deuterierten Derivate $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CDR})(\text{PiPr}_3)_2]$.

Überraschenderweise zeigt das SiMe_2H -substituierte Alkin **7** ein gänzlich anderes Verhalten gegenüber **3** als das SiMe_3 -Analogon **4a**. Es reagiert unter gleichen Bedingungen in Pentan mit **3** zu der Zweikernverbindung **8**^[8]. Die oxidative Addition der Si-H-Bindung ist offensichtlich gegenüber der π -Koordination des Alkins am Metall eindeutig bevorzugt. Einkernige Rhodiumkomplexe der Zusammensetzung $[\text{RhH}(\text{SiX}_3)(\text{Y})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{X} = \text{Cl}, \text{OEt}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) sind bekannt^[9], jedoch für $\text{X} = \text{Alkyl}$ in Lösung wenig stabil.

Die Verwendung von Silylalkinen zur Synthese von Vinylidenkomplexen ist vermutlich nicht auf Rhodium beschränkt^[10]. Vahrenkamp und Mitarbeiter haben kürzlich gezeigt, daß bei der Umsetzung von $[\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}]$ und **4b** der Silylalkin-verbrückte Cluster $[\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-MeC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ entsteht sowie als Nebenprodukt durch Umlagerung $[\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}\equiv\text{C}(\text{Me})\text{SiMe}_3)]$ ^[11]. Aus $[\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}]$ und **4a** entsteht kein Vinylidenkomplex, sondern Clusterfragmentierung tritt ein. Am Rhodium ist dagegen der Reaktionsverlauf mit allen bisher verwendeten Silylalkinen eindeutig. Hervorzuheben ist die Leichtigkeit, mit der die $[1,2]\text{-SiMe}_3$ -Verschiebung gelingt, die bei freien Alkinen nur unter extremen Temperaturbedingungen möglich ist^[12].

Arbeitsvorschriften

6a: Eine Lösung von 287 mg (0.63 mmol) **3** in 25 mL Pentan wird bei -20°C mit 1 mL **4a** versetzt. Nach einer raschen Farbänderung von violett nach orangerot schlägt die Farbe der Lösung innerhalb weniger Minuten wieder nach violett um. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand in wenig Hexan gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. Die erhaltenen Kristalle werden durch Dekantieren von der überstehenden Lösung getrennt, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und getrocknet; $\text{Fp} = 72^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute 242 mg (61%). - **5b-e:** Eine Lösung von 397 mg (0.87 mmol) **3** in 30 mL Pentan wird bei 0°C mit einer äquimolaren Menge **4b-e** versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung analog **6a**; orange-gelbe Kristalle; **5b:** $\text{Fp} = 86^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute 53%; **5c:** $\text{Fp} = 86^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute 57%; **5d:** $\text{Fp} = 69^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute 84%; **5e:** $\text{Fp} = 74^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute 89%. - **6b:** Eine Lösung von 171 mg (0.30 mmol) **5b** in 20 mL Pentan wird 6 h bei 35°C gerührt und danach im Vakuum auf ca. 3 mL eingengt. Nach Abkühlen auf -78°C bilden sich dunkelviolette Kristalle; $\text{Fp} = 83^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute 53%. - **6c:** Analog **6b**, jedoch 25 h bei 60°C in Hexan; $\text{Fp} = 97^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute 67%. **6d:** Eine Lösung von 189 mg (0.30 mmol) **5d** in 20 mL Benzol wird ca. 5 h bei Raumtemperatur bestrahlt, wobei ein Farbwechsel von orange nach rotviolett erfolgt; Aufarbeitung analog **6a**; $\text{Fp} = 116^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute 54%. - **6e:** Analog **6d**; $\text{Fp} = 107^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute 59%. - **8:** Eine Lösung von 397 mg (0.87 mmol) **3** in 30 mL Pentan wird bei 0°C mit der äquimolaren Menge **7** versetzt. Es fällt sofort ein hellgelber Feststoff aus, der mehrmals mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird; $\text{Fp} = 102^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute 415 mg (90%). - Von allen Komplexen liegen korrekte Elementaranalysen vor.

Eingegangen am 2. Januar 1991 [Z 4367]

[1] a) M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 59; b) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* 91 (1991) 197; c) A. B. Antonova, A. A. Johansson, *Usp. Khim.* 58 (1989) 1197; d) H. Werner, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1077.

- [2] Für Umlagerungen von 1-Alkinen in Vinylidene an Metallclustern siehe: a) E. Roland, W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2858; b) T. Albiez, W. Bernhardt, C. von Schnering, E. Roland, H. Bantel, H. Vahrenkamp, *ibid.* 120 (1987) 141; c) H. Vahrenkamp in H. Werner, G. Erker (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis* 2, Springer, Heidelberg 1989, S. 235.
- [3] Theoretische Arbeiten: a) N. M. Kostić, R. F. Fenske, *Organometallics* 1 (1982) 974; b) J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1461.
- [4] $\text{M} = \text{Rh}$: a) H. Werner, J. Wolf, F. J. Garcia Alonso, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* 336 (1987) 397; b) H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, J. Wolf, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 722; c) H. Werner, U. Brekau, *ibid.* 44 (1989) 1438.
- [5] $\text{M} = \text{Ir}$: a) F. J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem.* 97 (1985) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 406; b) A. Höhn, H. Otto, M. Dzialis, H. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 852; c) A. Höhn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 382 (1990) 255.
- [6] Sakurai et al. erwähnen in einer Zuschrift, daß das makrocyclische Trisalkin $[\text{O-SiMe}_2\text{-C}\equiv\text{C-SiMe}_2]_3$ mit $\text{C}_4\text{H}_8\text{Mn}(\text{CO})_5$ zu einem Vinyliden-Mangan-Komplex reagiert; nähere Angaben dazu sind nicht bekannt; H. Sakurai, K. Hiram, Y. Nakadaira, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6880.
- [7] a) Isolierung: H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* 287 (1985) 395; b) **3** ist in Benzol monomer (ber. $M_r = 458.85$; gef. $M_r = 498$), im Kristall jedoch dimer. Röntgenstrukturanalyse: J. Haas, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1990. Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Binger für diese Mitteilung.
- [8] Spektroskopische Daten: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2108\text{ cm}^{-1}$ (RhH); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 2.71$ (m, PClH), 1.35 (dvt, $J(\text{HH}) = 7.0$, $N = 13.9\text{ Hz}$, PCHCH_3), 1.25 (dvt, $J(\text{HH}) = 6.6$, $N = 13.5\text{ Hz}$, PCHCH_3), 0.93 (s, SiMe_3), -16.34 (dt, $J(\text{RhH}) = 21.5$, $J(\text{PH}) = 13.1\text{ Hz}$, RhH); $^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -35°C , 17.8 MHz): $\delta = 14.52$ (dt, $J(\text{RhSi}) = 36.4$, $J(\text{PSi}) = 9.7\text{ Hz}$); $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -35°C , 36.2 MHz): $\delta = 44.74$ (d, $J(\text{RhP}) = 115.7\text{ Hz}$, dd in off-resonance).
- [9] R. N. Hazeldine, R. V. Parish, D. J. Parry, *J. Chem. Soc. A* 1969, 683.
- [10] Bei Photolyse von $\text{trans}[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{PiPr}_3)_2]$ und **4d** entsteht sehr wahrscheinlich der Vinylidenkomplex $\text{trans}[\text{IrCl}(\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{CO}_2\text{Et})(\text{PiPr}_3)_2]$; R. Lass, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, in Vorbereitung.
- [11] H. Bantel, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 123 (1990) 661.
- [12] a) M. Karpf, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 1852; b) T. J. Barton, B. L. Groh, *Organometallics* 4 (1985) 575.

β -Alkyl- und β -Alkyl- α -hydroxycarbonsäure-Derivate über radikalische oder ionische 1,4-Addition von Dialkylaluminiumchloriden an α,β -ungesättigte N-Acylurethane **

Von Karola Rück und Horst Kunz *

Professor Leopold Horner gewidmet

Chirale, β -verzweigte Carbonsäuren sind interessante Bausteine für Synthesen von Naturstoffen. Gleiches gilt für β -Alkyl- α -hydroxycarbonsäure-Derivate, wobei diese – verglichen mit den Produkten von Aldolreaktionen an Enolaten – vertauschte α - und β -Substituenten haben. Kürzlich berichteten wir über einen neuen Zugang zu chiralen β -Alkylcarbonsäuren durch 1,4-Addition von Dialkylaluminiumhalogeniden an α,β -ungesättigte N-Acylurethane^[1]. Besonderes Merkmal dieser Reaktion ist, daß Diethylaluminiumchlorid glatt den Ethylrest auf die Acceptoren überträgt, während Dimethylaluminiumchlorid unter gleichen Bedingungen nicht reagiert. Letzteres katalysiert vielmehr die 1,4-Addition höherer Alkylreste. Im Gegensatz zu unseren Ergebnissen^[1] beobachteten Evans et al.^[2a] bei Diels-Alder-Reaktionen zwar auch 1,4-Addition von Organoaluminium-Verbindungen als Nebenreaktion, jedoch nicht nur mit Et_2AlCl , sondern auch mit Me_2AlCl .

* Prof. Dr. H. Kunz, Dipl.-Chem. K. Rück
Institut für Organische Chemie der Universität Mainz
Johann-Joachim-Becher-Weg 18 20, W-6500 Mainz

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Karola Rück dankt für ein Doktorandenstipendium des Fonds der Chemischen Industrie und für ein Stipendium der Adolf-Todt-Stiftung.