

- [3] J. Castro, H. Sørensen, A. Riera, C. Morin, A. Moyano, M. A. Pericás, A. E. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 9388.
- [4] S. O. Symonian, W. A. Smit, A. S. Gybina, A. S. Shashkov, G. S. Mikaelian, V. A. Tarasov, I. I. Ibragimov, R. Capie, D. E. Froen, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1245.
- [5] S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 5289.
- [6] D. C. Billington, I. M. Helps, P. L. Pauson, W. Thomson, D. Willison, *J. Organomet. Chem.* **354** (1988) 233.
- [7] S. C. Brown, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 1205.
- [8] N. E. Schore, M. C. Croudace, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 5436.
- [9] V. Rautenstrauß, P. Mégard, J. Conesa, W. Küster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **102** (1990) 1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1413.
- [10] W. D. Wulff, K. S. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5229.
- [11] a) F. Camps, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas, E. Molins, C. Miravilles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1560; b) F. Camps, A. Llebaria, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 2479; c) K. L. Faron, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8727; d) E. O. Fischer, H. J. Kalder, *J. Organomet. Chem.* **131** (1977) 57; e) F. Camps, A. Llebaria, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas, J. Ros, R. Yáñez, *ibid.* **401** (1991) C17; f) H. Fischer, T. Meissner, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1799.
- [12] K. H. Dötz, R. Noack, K. Harms, G. Müller, *Tetrahedron* **46** (1990) 1235.
- [13] M. E. Krafft, C. A. Julian, I. L. Scott, C. Wright, M. D. McEachin, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 1693.
- [14] Die Strukturen wurden auf der Grundlage der NMR-Daten sowie struktureller und mechanistischer Betrachtungen zugeordnet. Besondere Beachtung wurde den unterschiedlichen Kopplungskonstanten für **2d** und **2e** zwischen Brückenkopf-Proton und dem vicinalen Proton in  $\alpha$ -Position zur Carbonylgruppe geschenkt. Diese Werte ( $J = 4.2$  Hz für **2d** und  $J = 8$  Hz für **2e**) stehen, obwohl geringfügig größer als die von Schore et al. für ähnliche organische Strukturen angegebenen (N. E. Schore, M. J. Knudsen, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 569), in Einklang mit der Struktur; der größere Wert ist die Kopplungskonstante der *cis*-ständigen vicinalen und der kleinere für die entsprechenden *trans*-ständigen vicinalen Protonen. Zudem sind die auf diese Weise erhaltenen Stereoisomere diejenigen, die in einer stereospezifischen Reaktion aus einem *trans*-Olefin (*E*-Crotylamin) und einem *cis*-Olefin (2-Cyclohexenylamin) erwartet werden.
- [15] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 587.
- [16] A. Wienandt, H. U. Reissig, *Organometallics* **9** (1990) 3133, zit. Lit.

## Reaktion zwischen Pentacarbonyl(fulvalen)-molybdänruthenium und Alkinen: Dynamik, Strukturen und Umlagerungen der Produkte sowie erste reversible Umwandlung eines side-on-koordinierten in einen semiüberbrückenden Alkenylidenliganden\*\*

Von Roland Boese, Mark A. Huffman und K. Peter C. Vollhardt\*

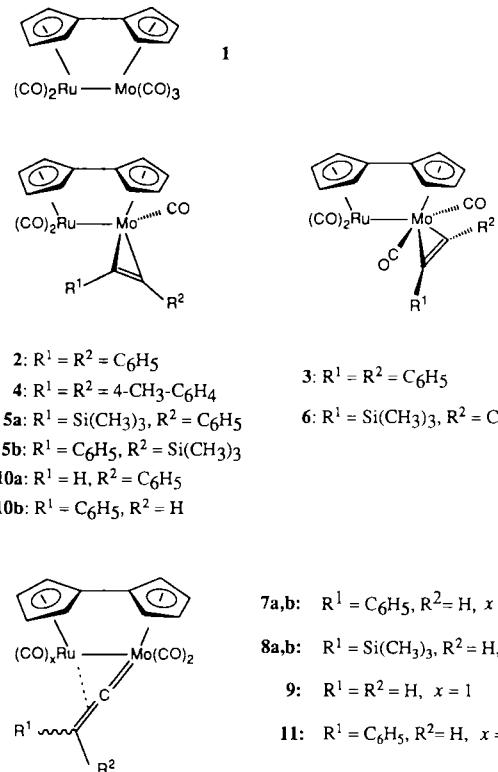
Wir berichten hier über die Reaktionen des heterodinuclearen Fulvalen(Fv)-Komplexes **1** mit Alkinen<sup>[1]</sup>, das dynamische Verhalten der entstehenden Alkinkomplexe, die direkte Beobachtung von Alkin-Alkenyliden-Umlagerungen, die durch die beiden Metallzentren vermittelt werden<sup>[2]</sup>, sowie über die präzedenzlose reversible Umwandlung eines side-on-koordinierten in einen semiüberbrückenden Alkenylidenliganden<sup>[3]</sup>.

[\*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. M. A. Huffman  
Department of Chemistry, University of California at Berkeley  
and  
the Materials and Chemical Sciences Division  
Lawrence Berkeley Laboratory  
Berkeley, CA 94720 (USA)

Prof. Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule  
Universitätsstraße 5 7, W-4300 Essen 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Direktor des Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Materials Sciences Division of the U.S. Department of Energy (DE-AC03-76SF00098), gefördert.

Bei der Bestrahlung von  $[(\text{Fv})\text{MoRu}(\text{CO})_5]$  **1**<sup>[4]</sup> in Gegenwart von Diphenylethyn (THF, 300 nm, 5.5 h) entstanden 48 % **2** sowie Spuren von **3**<sup>[5, 6]</sup>. Das Hauptprodukt **2** lässt sich leicht zum wahrscheinlichen Vorläufer **3** carbonylieren ( $\text{CO}$ , 1 atm, 23 °C, quantitativ); bei 75 °C ist dieser Prozeß reversibel. Die Verbindungen **4**–**6** wurden auf die gleiche Art



synthetisiert (Ausb. 20–56 %). Die ungewöhnliche end-on-Anordnung, parallel zum Fv-Ligand und senkrecht zur M-M-Bindung, der Zwei-Elektronen-Donor-Alkine in **3** und **6** folgt aus den  $^1\text{H}$ - und den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, die **3** als symmetrisch und **6** als unsymmetrisch ausweisen. Im Gegensatz dazu sind gemäß NMR-Spektren die Vier-Elektronen-Donor-Alkine in **2**, **4** und den beiden nicht trennbaren Isomeren **5a,b** (Verhältnis bei –30 °C, 7:1, NOE-Experimente) terminal rechtwinklig angeordnet. Eine Röntgenstrukturanalyse von **2** (Abb. 1)<sup>[5]</sup> bestätigt dies. Die Phenylgruppe in *syn*-Position zur Fv-Einheit erfährt in **2** keine sterische Hinderung; in **5** wird diese Position vom sterisch anspruchsvoller Silylsubstituenten bevorzugt.

In **2** und **4** sind zwei dynamische Prozesse zu beobachten: Zum einen tauschen die beiden Seiten des Fv-Liganden [C(14, 15, 20, 19) und C(13, 12, 17, 18)] mit der gleichen Geschwindigkeit die Positionen wie CO9 mit *einem* der Ru–CO-Liganden (wahrscheinlich CO8;  $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^* = 15.5 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), zum anderen wechseln die Arylcarbinhälften der Alkine die Plätze ( $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^* = 17.6 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Der erste Prozeß lässt sich am besten durch eine stereospezifische Bildung eines bisher nicht nachgewiesenen, doppelt (z. B., durch CO8 und CO9) überbrückten Intermediats mit terminal rechtwinklig angeordneter Alkingruppe erklären, der zweite durch Alkinrotation. Letzterer sollte **5a** und **5b** ineinander überführen; diese Erwartung wurde durch Spinsättigungsexperimente bei 50 °C bestätigt.

Bliebt bei der Photoreaktion von **1** mit beidseitig substituierten Alkinen das Ru-Zentrum augenscheinlich unbeteiligt, so wird es bei Verwendung von Alkinen mit endständi-

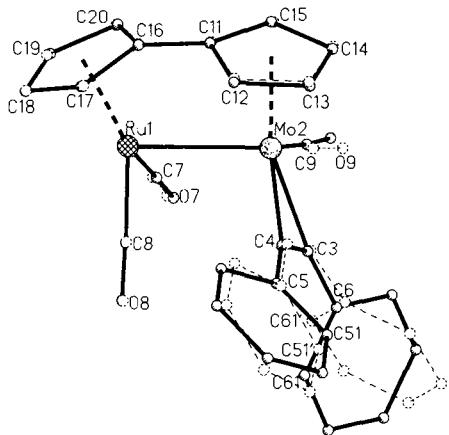


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall ohne H-Atome. Die beiden unabhängigen Moleküle sind übereinander gezeichnet. Gestrichelte Linien: invertiertes Molekül. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] (Interplanarwinkel sind als Winkel zwischen den besten Ebenen durch die Atome in Klammern definiert): Ru1-Mo2 2.840(1), Ru1'-Mo2' 2.860(1), Mo2-C3 2.055(5), Mo2'-C3' 2.060(5), Mo2-C4 2.026(4), Mo2'-C4' 2.023(5), C3-C4 1.304(7), C3'-C4' 1.322(5), C3-C6 1.466(7), C3'-C6' 1.464(5), C11-C16 1.451(7), C11'-C16' 1.453(6), Mo2-Ru1-C7 92.0(2), Mo2'-Ru1'-C7' 93.8(2), Mo2-Ru1-C8 86.0(2), Mo2'-Ru1'-C8' 84.7(2), Ru1-Mo2-C9 90.2(1), Ru1'-Mo2'-C9' 93.8(1), Ru1-Mo2-C3 106.6(1), Ru1'-Mo2'-C3' 107.7(1), Ru1-Mo2-C4 105.4(1), Ru1'-Mo2'-C4' 107.7(1), C3-Mo2-C4 37.3(2), C3'-Mo2'-C4' 37.8(2), C3-C4-C5-C15(4), C3'-C4'-C5'-C15'(5), C4-C3-C6-C16(4), C4'-C3'-C6'-C16'(5), C11-C15/(C16-C20) 29.1(1), C11'-C15'/(C16'-C20') 27.2(1), (C3-C4-C5-C6)/(C5-C51-C55) 147.5(1) Å, (C3'-C4'-C5'-C6')/(C5'-C51'-C55') 149.1(1) Å, (C3-C4-C5-C6)/(C6-C61-C65) 43.6(1) Å, (C3'-C4'-C5'-C6')/(C6'-C61'-C65') 56.5(1) Å, C12-C11-C16-C17 0.7(1) Å, C12'-C11'-C16'-C17' 2.4(1) Å, C3-C4-C5-C51 24.2(1) Å, C3'-C4'-C5'-C51' 12.7(1) Å, C4-C3-C6-C61 36.8(1) Å, C4'-C3'-C6'-C61' 123.0(1) Å.

ger Dreifachbindung einbezogen:  $\text{PhC}_2\text{H}$  und  $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{H}$  liefern die ersten heterodinuclearen Komplexe mit side-on-überbrückenden Vier-Elektronen-Donor-Alkenylidenen (**7** bzw. **8**, 40–50 %)<sup>[15]</sup>. Im Gegensatz zu ähnlichen Systemen<sup>[21]</sup>, von denen nur eines der beiden möglichen Isomere beobachtet wurde, liegen **7** und **8** daher als (nicht trennbare) Mischungen beider möglichen Diastereomere im Verhältnis 3.5:1 bzw. 4:1 vor (die relativen Konfigurationen wurden

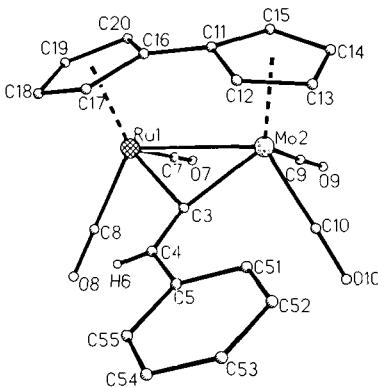


Abb. 2. Struktur von **7** im Kristall ohne H-Atome außer H6. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] (Definition der Interplanarwinkel siehe Legende zu Abb. 1): Ru1-Mo2 2.847(1), Mo2-C3 1.918(4), Ru1-C3 2.091(4), C3-C4 1.388(5), C4-C5 1.478(5), C11-C16 1.452(6); Mo2-Ru1-C7 103.3(1), Ru1-Mo2-C9 88.9(1), Ru1-Mo2-C3 47.3(1), Mo2-Ru1-C3 42.4(1), Ru1-C3-Mo2 90.4(1), C3-C4-C5-C15 123.6(4), (C11-C15)/(C16-C20) 26.7(1) Å, (C3-C4-C5)/(C5-C51-C55) 1.5(1) Å, (Ru1-Mo2-C3)/(C3-C4-C5) 69(1) Å, C12-C11-C16-C17 7.2(1) Å, C3-C4-C5-C51 1.1(1) Å.

nicht bestimmt). Beide Verbindungen sind auch durch thermische Umsetzung von **2** mit den entsprechenden Alkinen zugänglich (42–53 %). Die jeweiligen Isomere von **7** und **8** können ineinander umgewandelt werden, wie die Linienver-

breiterung der NMR-Spektren bei 75 bzw. 23 °C zeigt, und kristallisiert leicht in (wahrscheinlich) einer Form, was eine Röntgenstrukturanalyse von **7** ermöglichte (Abb. 2)<sup>[15]</sup>.

Der Isomerisierungsprozeß wurde an der Stammverbindung **9** genauer untersucht, die durch Protodesilylierung von **8a,b** zugänglich ist (Bu<sub>4</sub>NF, THF, 23 °C, 65 %). Erhitzt man **9**, so verbreitern sich die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der beiden Vinyliden-H-Atome ( $\delta = 2.37, 2.84, J = 14$  Hz) stark, während die Fv-Signale unverändert bleiben. Wegen der thermischen Empfindlichkeit von **9** waren Spinsättigungstransfertechniken nötig, um den Vinyliden-H-H-Seitentausch zu bestätigen (20–60 °C;  $\Delta H^\ddagger = 14.8 \pm 0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -15.3 \pm 2.4 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger = 19.4 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Interessanterweise zeigt  $[\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{CO})_4(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}=\text{CMe}_2)]$  (M = Mo, W)<sup>[7]</sup> ein ähnliches Austauschverhalten. Als Intermediat wurde für diesen Komplex eine symmetrische  $\mu_2\text{-}\eta^1$ -Struktur vorgeschlagen, mit der jedoch das dynamische Verhalten der asymmetrischen, heterodinuclearen Verbindung **9** nicht erklärt werden kann. Vielmehr muß hier eine Vinylidenrotation postuliert werden, die vielleicht an einem nicht überbrückten Isomer<sup>[18]</sup> oder an einer dipolaren semiüberbrückten Form auftritt (siehe unten).

Daß die Vorläufer von **7** und **8** höchstwahrscheinlich terminale Alkinkomplexe sind, ergab die Protodesilylierung von **5a,b** (7:1) bei –78 °C, die zunächst **10a,b** (nicht isoliert) in wechselnden Anteilen liefert. Gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Spektren liegt **10a,b** bei –57 °C im Verhältnis 2:1 vor; das Gleichgewicht mit 1:5 wird bei –40 °C erreicht. Die Diastereomerenzuordnung beruht auf der Annahme, daß die Phenylgruppe die Position *syn* zur Fv-Einheit bevorzugt. Bemerkenswerterweise findet selbst bei –40 °C, also mit beispieloser Leichtigkeit<sup>[2,3a]</sup>, eine Alkin-Alkenyliden-Isomerisierung zu **7a,b** (3.5:1) statt.

Wie side-on-komplexiertes und semiüberbrückendes CO<sup>[3]</sup> sollten sich auch die entsprechenden Alkenylidene leicht durch andere Liganden verdrängen lassen. Tatsächlich wird **7** unter CO-Druck zu isomerenreinem **11** umgesetzt (5 atm, Aceton, 75 °C, 20 h, 60 %)<sup>[15]</sup>, ein Vorgang, der im Vakuum reversibel ist. Das IR-Spektrum von **11** zeigt nur Absorptionsbanden terminaler CO-Liganden, wodurch nahegelegt wird, daß die Verbindung einen Mo-gebundenen terminalen Alkenyliden- oder Alkinliganden enthält. Die <sup>13</sup>C-NMR-Daten sind jedoch mit keiner der beiden Anordnungen vereinbar. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab schließlich, daß eine semiüberbrückende Ph(H)CC-Einheit vorliegt (Abb. 3)<sup>[15]</sup>.

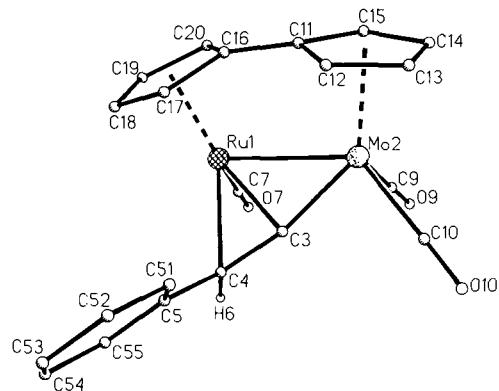


Abb. 3. Struktur von **11** im Kristall ohne H-Atome außer H6. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] (Definition der Interplanarwinkel siehe Legende zu Abb. 1): Ru1-Mo2 2.906(1), Mo2-C3 2.053(2), Ru1-C3 2.191(3), C3-C4 1.340(4), C4-C5 1.478(4), C11-C16 1.452(5); Mo2-Ru1-C7 81.2(1), Mo2-Ru1-C8 116.3(1), Ru1-Mo2-C9 96.3(1), Ru1-Mo2-C3 48.8(1), Mo2-Ru1-C3 44.8(1), Ru1-C3-Mo2 86.3(1), Ru1-C3-C4 121.3(2), Mo2-C3-C4 148.3(3), C3-C4-C5 129.2(3), (C11-C15)/(C16-C20) 25.4(1) Å, (C3-C4-C5)/(C5-C51-C55) 2.3(1) Å, (Ru1-Mo2-C3)/(C3-C4-C5) 160(1) Å, C12-C11-C16-C17 174.2(2) Å, C3-C4-C5-C51 2.6(1) Å.

Die Struktur von **11** ähnelt auffällig derjenigen von **7**, besonders hinsichtlich der asymmetrischen Anordnung des Alkenylidenliganden. Beide Male ist C3 über eine recht kurze Bindung an Mo und eine entsprechend lange Bindung an Ru gebunden. Darüber hinaus ist in **11** C4 stark zum Ru-Atom geneigt, während die CO-Liganden terminal gebunden bleiben<sup>[9]</sup>. Trotz dieser Ähnlichkeiten ändert sich der „Verdrillungswinkel“ der terminalen Methylengruppe bezüglich des Dimetallacyclopans beim Übergang von **7** (69°) zu **11** (160°) ganz erheblich. Es ist bemerkenswert, daß, obwohl beide ungewöhnlich große Auslenkungen (typischerweise nur 10°<sup>[3, 9]</sup>) von den idealen senkrechten bzw. coplanaren Konfigurationen erfahren, die Rotation auch hier (beim Übergang von **7** nach **11**) genau 90° beträgt. Ein Gleichgewicht wie **7** ⇌ **11** war bislang unbekannt. Interessanterweise entsteht **11** auch leicht durch Protodesilylierung von **6**.

Aus den homodinuclearen Analoga von **1** entstehen unter gleichen Reaktionsbedingungen völlig andere Produkte<sup>[1, 6, 10]</sup>, deren Eigenschaften<sup>[11]</sup> teilweise denen der Produkte ähneln, die die verwandten Verbindungen  $[Cp_2M_2]$  ( $M = Ru, Mo$ ) liefern<sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 22. Mai [Z 4642]

- [1] Zusammenfassung der neueren Studien: P. A. McGovern, K. P. C. Vollhardt, *Synlett* 1990, 493.  
 [2] a) J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1461; b) A. B. Antonova, A. A. Joganson, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 58 (1989) 693; c) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* 91 (1991) 197.  
 [3] Diese Bindungsart findet man bei verwandten Liganden, insbesondere bei CO: a) H. Werner, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1077; b) A. L. Sargent, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1563; c) R. A. Doyle, L. M. Daniels, R. J. Angelici, *ibid.* 111 (1989) 4995; d) Y. Chi, F.-J. Wu, B.-J. Liu, C.-C. Wang, S.-L. Wang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 873.  
 [4] K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, *Organometallics* 3 (1984) 82.  
 [5] Alle neuen isolierten Verbindungen wurden vollständig charakterisiert. Beispielsweise **2**: grüne Prismen,  $F_p = 225^\circ C$  (Zers.);  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CD_3COCD_3$ ):  $\delta = 7.61 - 7.34$  (m, 10 H), 6.17 (br s, 1 H), 5.75 (br s, 1 H), 5.65 (br s, 1 H), 5.44 (br s, 1 H), 5.16 (br s, 1 H), 5.06 (br s, 1 H), 4.08 (br s, 1 H), 3.98 (br s, 1 H);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz,  $[D_8]THF$ ):  $\delta = 241.9, 208.1, 205.0, 203.7, 199.4, 140.8, 138.7, 129.3, 129.2, 129.1, 128.4, 127.7$  (2 C), 103.5, 96.0, 95.8, 90.3, 89.1, 85.2, 84.7, 81.2, 77.7, 76.8; IR (THF):  $\tilde{\nu}_{CO} = 1985, 1935\text{ cm}^{-1}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  587 ( $M^+$ , 3.0), 559 ( $M^+ - CO$ , 19.4), 502 ( $M^+ - 3CO$ , 100). Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 18.966(5)$ ,  $b = 16.003(4)$ ,  $c = 16.265(3)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 114.93(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 4477(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\mu = 1.234\text{ mm}^{-1}$ ,  $\varrho_{rel} = 1.74\text{ g cm}^{-3}$ ;  $Mo_K$ -Strahlung;  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ; 7203 unabhängige Reflexe, davon 5982 beobachtet [ $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ],  $R = 0.030$ ,  $R_w = 0.036$ . – **7**: rote Nadeln,  $F_p = 155.5 - 156.5^\circ C$ ;  $^1H$ -NMR (Gleichgewichtsverhältnis der Diastereomere in Lösung 3.5:1, 300 MHz,  $[D_8]THF$ ): Überschüßkomponente:  $\delta = 7.11 - 6.72$  (m, 5 H), 6.26 (m, 1 H), 5.60 (m, 1 H), 5.57 (m, 1 H), 5.54 (s, 1 H), 5.17 (m, 1 H), 4.84 (m, 1 H), 4.75 (m, 1 H), 4.45 (m, 1 H), 2.37 (m, 1 H); Unterschüßkomponente:  $\delta = 7.11 - 6.72$  (m, 5 H), 6.05 (m, 1 H), 5.80 (m, 1 H), 5.57 (m, 1 H), 5.52 (m, 1 H), 5.29 (m, 1 H), 4.86 (m, 1 H), 4.70 (s, 1 H), 4.23 (m, 1 H), 3.08 (m, 1 H);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz,  $[D_8]THF$ ): Überschüßkomponente:  $\delta = 319.3, 229.1, 228.5, 206.5, 144.2, 128.8, 126.2, 125.3, 97.5, 96.4, 94.7, 88.4, 88.0, 87.2, 86.6, 86.1, 86.0, 72.6, 61.5$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu}_{CO} = 1989, 1931, 1894\text{ cm}^{-1}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  511 ( $M^+$ , 8.3), 483 ( $M^+ - CO$ , 23.0), 455 ( $M^+ - 2CO$ , 4.2), 427 ( $M^+ - 3CO$ , 100). Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.201(2)$ ,  $b = 11.523(2)$ ,  $c = 14.940$  Å,  $\alpha = 79.99(2)^\circ$ ,  $\beta = 76.60(2)$ ,  $\gamma = 76.54(2)^\circ$ ,  $V = 1163.3(4)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu = 1.19\text{ mm}^{-1}$ ,  $\varrho_{rel} = 1.46\text{ g cm}^{-3}$ ;  $Mo_K$ -Strahlung;  $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ; 2953 unabhängige Reflexe, davon 2652 beobachtet [ $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ],  $R = 0.031$ ,  $R_w = 0.035$ ; Fehlordnung wie gezeigt (Abb. 1). – **11**: Dunkelrote Kristalle,  $F_p = 115^\circ C$  (Zers.);  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $[D_8]THF$ ,  $-40^\circ C$ ):  $\delta = 7.36$  (m, 2 H), 7.17 (m, 2 H), 7.14 (s, 1 H), 6.98 (m, 1 H), 6.42 (m, 1 H), 6.04 (m, 1 H), 5.87 (m, 1 H), 5.75 (m, 1 H), 5.55 (m, 1 H), 5.44 (m, 1 H), 4.72 (m, 2 H);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz,  $[D_8]THF$ ,  $-50^\circ C$ ):  $\delta = 247.4, 243.4, 241.5, 205.7, 203.2, 152.1, 141.0, 128.5, 126.5, 125.6, 97.5, 96.8, 96.0, 95.7, 93.1, 90.9, 88.6, 87.3, 85.2, 84.1$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu}_{CO} = 2039(s)$ , 1984(s), 1954(m), 1903(s), 1827(s) cm $^{-1}$ ; FAB-MS (NBA):  $m/z$  540 ( $M^+$ , 512 ( $M^+ - CO$ ), 485 ( $M^+ - 2CO$ )). Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 15.931(2)$ ,  $b = 8.176(1)$ ,  $c = 16.463(2)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 117.79(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1896.8(4)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu = 1.45\text{ mm}^{-1}$ ,  $\varrho_{rel} = 1.889\text{ g cm}^{-3}$ ;  $Mo_K$ -Strahlung;  $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ ; 5518 unabhängige Reflexe, davon 4992 beobachtet [ $F_0 \geq 3.5\sigma(F)$ ],  $R = 0.031$ ,  $R_w = 0.038$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum

Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-320235 (2), 320236 (7) und 320237 (11), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

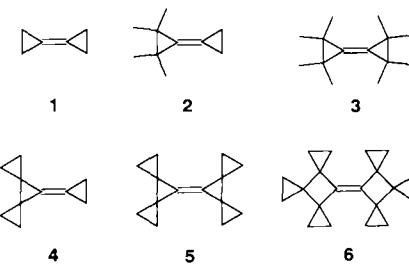
- [6] Mit Sauerstoff reagiert **2** zu  $[(Fv)Ru(CO)_2Mo(PhC_2Ph)(O)]$ , das vorher schon unter Bedingungen entstanden war, die offenbar Luftkontakt nicht ausschlossen: J. S. Drage, M. Tilset, K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, *Organometallics* 3 (1984) 812.  
 [7] S. F. T. Froom, M. Green, R. J. Mercer, K. R. Nagle, A. G. Orpen, S. Schwiegk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1666.  
 [8] Siehe D. R. Senn, A. Wong, A. T. Patton, M. Marsi, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6096, zit. Lit.  
 [9] Wichtige Studie: H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1565.  
 [10] J. S. Drage, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* 5 (1986) 280.  
 [11] M. A. Huffman, K. P. C. Vollhardt, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [12] Siehe a) D. L. Davies, A. F. Dyke, A. Endesfelder, S. A. R. Knox, P. J. Naish, A. G. Orpen, D. Plaas, G. E. Taylor, *J. Organomet. Chem.* 198 (1980) C43; b) R. E. Colborn, D. L. Davies, A. F. Dyke, A. Endesfelder, S. A. R. Knox, A. G. Orpen, D. Plaas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2661; c) R. J. Mercer, M. Green, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 567.

## 7,7'-Bi(dispiro[2.0.2.1]heptylidene) – das perspirocyclopropanierte Bicyclopropyliiden\*\*

Von Stephan Zöllner, Herwig Buchholz, Roland Boese, Rolf Gleiter und Armin de Meijere\*

Professor Michael Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet

Schon Bicyclopropyliiden **1**<sup>[1]</sup> ist ein ungewöhnliches tetrasubstituiertes Alken<sup>[2]</sup>, das aufgrund seines hochliegenden HOMOs<sup>[3]</sup> und seiner gespannten Doppelbindung<sup>[4]</sup> gegenüber Elektrophilen besonders reaktiv ist<sup>[5]</sup>. Vier bzw. acht Methylsubstituenten wie in **2** und **3** erniedrigen die  $\pi$ -Ionisierungssnergie<sup>[6]</sup> und erhöhen damit die Nucleophilie, doch wirkungsvoller sind spiroanellierte Cyclopropanringe, wie das He(I)-Photoelektronenspektrum des 7-Cyclopropyldispiro[2.0.2.1]heptans **4**<sup>[7]</sup> belegt<sup>[8]</sup>. Das Nonplusultra



in dieser Reihe dürfte das perspirocyclopropanierte Bicyclopropyliiden **5** bieten. Auch wenn sich dies nicht vollständig in der Lage des  $\pi$ -HOMOs widerspiegeln sollte, könnte **5** in seiner Nucleophilie noch das früher von uns vorgestellte perspirocyclopropanierte Bicyclobutyliden **6**<sup>[9]</sup> übertreffen.

- [\*] Prof. Dr. A. de Meijere [\*], Dr. S. Zöllner, Dipl.-Chem. H. Buchholz  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13  
 Dr. R. Boese  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH Essen  
 Prof. Dr. R. Gleiter  
 Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

[†] Neue Anschrift:  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Tammanstraße 2, W-3400 Göttingen

- [\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Den Firmen Hoechst AG, Hüls AG und BASF AG danken wir für Chemikalienspenden. H. B. dankt der Hermann-Schlosser-Stiftung für ein Promotionsstipendium.