

wesentlich geringeren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit erwarten würde^[14].

Diese Ergebnisse unterstützen die Annahme diskreter Alkylidin(aminomethylidin)-Metallkomplexe **A** als Zwischenstufen in Protonen-induzierten Alkylidin-Isocyanid-Kupplungsreaktionen. Bei der formalen Kupplung zweier Alkylidinliganden^[15] wurden keine diskreten Bis(alkylidin)komplexe **C** als Zwischenstufen postuliert, da solche Spezies sehr instabil sein sollten^[16, 17]. Die Beobachtung von Alkylidin-Isocyanid-Kupplungen in den Komplexen **2** in Gegenwart der „nicht-nucleophilen“ Ionen CF_3SO_3^- und BF_4^- zeigt deutlich, wie stark die Alkylidin(aminomethylidin)-Zwischenstufen **A** zur Kupplung aktiviert werden. Vor kurzem berichteten Lippard et al. über Hinweise auf ähnliche Zwischenstufen in Silylhalogenid-induzierten Kupplungen von Siloxymethylidin- und Carbonylliganden^[18].

Experimentelles

Alle kinetischen Experimente wurden unter Argon und unter absolutem Wasserausschluß durchgeführt. Das Reaktionsgefäß wurde in ein konstantes Temperaturbad bei $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ eingetaucht. Die kinetischen Daten wurden durch Vermessen der Infrarot-Absorption der Carbonylbande der Alkylidenkomplexe **2** erhalten.

2: Komplex **1a** (0.107 g, 0.19 mmol) wird in 5 mL Ether gelöst. Die Lösung wird auf -78°C gekühlt und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (20 mL, 0.226 mmol, 1.2 Äquiv.) zugegeben. Beim Aufwärmen auf 0°C bildet sich ein Niederschlag von **2a**, der durch Zentrifugieren abgetrennt wird. Das Produkt wird mit Ether (2 \times 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Komplexe **2b–e** wurden auf analoge Weise erhalten.

Spektroskopische Daten: Die IR-Spektren wurden in CH_2Cl_2 vermessen, die NMR-Spektren in CD_2Cl_2 . Die ersten $\bar{\nu}$ -Werte der IR-Daten beziehen sich auf $\nu(\text{CNCMe}_3)$, die zweiten auf $\nu(\text{CO})$. Die ^1H -NMR-Daten geben den δ -Wert für das C(H)R-Proton an; die ^{13}C -NMR-Daten für das entsprechende C(H)R-Kohlenstoffatom.

2a: IR: $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2189, 1993$; ^1H -NMR (-30°C): $\delta = -3.2$; ^{13}C -NMR (-30°C): $\delta = 230.8$ ($J(\text{C},\text{H}) = 67$ Hz). **2b:** IR: $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2189, 1993$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = -2.57$; ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 230.4$ ($J(\text{C},\text{H}) = 72$ Hz). **2c:** IR: $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2186, 1987$. **2d:** IR: $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2188, 1987$; ^1H -NMR (-30°C , CDCl_3): $\delta = -3.01$; ^{13}C -NMR: $\delta = 230.2$ ($J(\text{C},\text{H}) = 77$ Hz). **2e:** IR: $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2187, 1992$; ^1H -NMR: $\delta = -2.53$; ^{13}C -NMR: $\delta = 241.7$ ($J(\text{C},\text{H}) = 73$ Hz).

3: 0.075–0.15 mmol der Komplexe **2a, c–e** werden in 1 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit Methanol (8 μL , 1.97×10^{-1} mmol) versetzt. Aus der Reaktionslösung werden in regelmäßigen Zeitabständen Aliquote entnommen, und die IR-Spektren bei Raumtemperatur vermessen.

In einer Messreihe mit Komplex **2a** wird die Methanolkonzentration von 6.9×10^{-2} bis 9.8×10^{-1} M variiert. In zwei weiteren Experimenten wird vor der Zugabe von Methanol zu **2e** eine äquivalente Menge von NEt_4Cl (**2f**) und $\text{NEt}_4(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)$ (**2g**) hinzugefügt.

Spektroskopische Daten: Die IR-Daten beziehen sich auf $\nu(\text{CO})$, die ^{13}C -NMR-Daten auf $\delta(\text{RCCNHCMe}_3)$. IR: $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1947$ (**3a, 3b**), 1946 (**3c**), 1939, 1917 (**3d**), 1924 (**3e**), 1931 (**3f**); ^{13}C -NMR: $\delta = 209.1, 206.8$ (**3a, 3b**), 210, 209, 203, 201 (zwei Isomere von **3c**), 212.5, 210.5 (**3d**), 206, 200 (**3e**), 207.5, 206.5 (**3f**).

Eingegangen am 23. November 1992 [Z 5696]

$1235.7(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.512 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 50.16 \text{ cm}^{-1}$, 5348 unabhängige Reflexe beobachtet, $2\theta < 53.9^\circ$, $R = 0.039$, $R_w = 0.041$. Kristalle von **2b** wurden durch langsame Diffusion von Ether in eine konzentrierte Lösung von **2b** in CH_2Cl_2 erhalten. Kristallographische Daten für **2b**: $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{BClF}_4\text{OP}_2\text{NW}$, $M = 659.53$, $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 13.834(3)$, $b = 13.647(7)$, $c = 14.597(7) \text{ \AA}$, $\beta = 94.68(3)^\circ$, $V = 2747(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.595 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 45.44 \text{ cm}^{-1}$, 4574 unabhängige Reflexe beobachtet, $2\theta < 48.0^\circ$, $R = 0.037$, $R_w = 0.043$; alle Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur, $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), ω - 2θ -Scan, empirische Absorptionskorrektur. (**2b:** Die Intensitäten von drei Reflexen, die in Abständen von 60 min vermessen wurden, nahmen um 27.40% ab und wurden linear korrigiert.) Strukturlösung mit Direkten Methoden, TEXRAY-Programme. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57032, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden

- [6] G. Huttner, A. Frank, E. O. Fischer, *Isr. J. Chem.* **1977**, *15*, 133.
- [7] Die Bindungsparameter von Komplex **2b** sind vergleichbar mit entsprechenden Werten für die verwandten Komplexe a) $[\text{W}(\text{CHCMe}_3)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$; J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wassermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1739; b) $[\text{W}(\text{CHPh})\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$; A. Mayr, M. F. Asaro, M. A. Kjelsberg, K. S. Lee, D. Van Engen, *Organometallics* **1987**, *6*, 432.
- [8] Die graphische Darstellung von $1/k_{\text{beob.}}$ für **2a** in Abhängigkeit von $1/[\text{MeOH}]$ ergibt eine Gerade (Ordinatenabschnitt = 368 s; Steigung = 247 s M).
- [9] E. M. Carnahan, S. J. Lippard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 699.
- [10] A. C. Filippou, W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, C10.
- [11] A. C. Filippou, W. Grünleitner, C. Völkl, P. Kiprof, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *19*, 1167.
- [12] Die Deprotonierung des Alkylidenliganden, vermutlich der langsamste Schritt in jedem mechanistischen Modell für die gegenseitige Umwandlung von **4** und **5**, ist sehr schnell. Die Geschwindigkeit des H-D-Austauschs zwischen **2b** und CH_3OD ist zu schnell, um mit konventionellen spektroskopischen Methoden gemessen zu werden.
- [13] Eine Erhöhung der Konzentration von Y^- , $\text{Y} = \text{CF}_3\text{SO}_3(\text{NEt}_4\text{CF}_3\text{SO}_3)$, führt zur Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit von **2a**. Wahrscheinlich wird die effektive Konzentration von Methanol durch die Bildung eines Addukts aus Methanol und zugegebenem $\text{NEt}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$ vermindert.
- [14] R. G. Wilkins, *Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes*, VCH, Weinheim, **1991**.
- [15] a) G. A. McDermott, A. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 580; b) A. Mayr, C. M. Bastos, N. Daubenspek, G. A. McDermott, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1583.
- [16] a) C. N. Wilker, R. Hoffmann, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 535; b) R. Hoffmann, C. N. Wilker, S. J. Lippard, J. L. Templeton, D. C. Brower, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 146.
- [17] D. C. Brower, J. L. Templeton, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5203.
- [18] J. D. Protasiewicz, A. Masschelein, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 808.

$(\eta^1\text{-tp-Mn}, \eta^5\text{-tp-Cr}) \rightarrow (\eta^1\text{-tp-Cr}, \eta^5\text{-tp-Mn})$ -Umlagerung eines Thiophen(tp)komplexes durch Dimetallaktivierung, eine neuartige Metallaustauschreaktion**

Von Thomas A. Waldbach, Petrus H. van Rooyen und Simon Lotz*

Reaktionen übergangsmetallkomplexierter Thiophene (tp) sind derzeit von großem Interesse. Eine Vielzahl von Bindungsarten von tp in Mono-, Di- und Trimetallkomplexen ist bekannt^[1]. Ein großer Teil der Forschungsarbeiten konzentriert sich auf Reaktionsmechanismen, die für die Hydrosulfurierung petrochemischer Produkte relevant sein könnten^[2], und auf Verbindungen, die bestimmte optische Eigenschaften haben oder leitfähig sind^[3]. An Übergangsmetalle koordiniertes Thiophen geht viele interessante Reaktionen ein, beispielsweise die Insertion von Über-

* Prof. S. Lotz, T. A. Waldbach, P. H. van Rooyen
Department of Chemistry, University of Pretoria
Pretoria 0002 (Südafrika)

** π -Heteroatom-Komplexe. 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Foundation for Research and Development, Pretoria, gefördert.

[1] A. C. Filippou, W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1023.

[2] A. Mayr, C. M. Bastos, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 797.

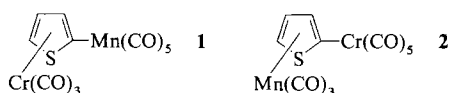
[3] A. Mayr, C. M. Bastos, *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, *40*, 1.

[4] a) A. Mayr, M. F. Asaro, M. A. Kjelsberg, K. S. Lee, D. Van Engen, *Organometallics* **1987**, *6*, 432; b) C. M. Bastos, Ph. D. Thesis, State University of New York at Stony Brook, **1991**.

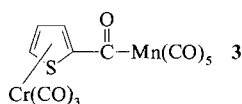
[5] Kristalle von **1a** wurden durch langsames Kühlen einer heißen Lösung von **1a** in Hexan erhalten. Kristallographische Daten für **1a**: $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{ClOP}_2\text{NW}$, $M = 562.65$, $P1$ (Nr. 2), $a = 11.5645(6)$, $b = 11.6849(8)$, $c = 9.8517(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 108.838(5)$, $\beta = 100.921(5)$, $\gamma = 89.095(5)^\circ$, $V =$

gangsmetallen in eine C-S-Bindung von Thiophen^[4], die Dimerisierung von Thiophen^[5], die intermolekulare Wanderung von Silylgruppen^[6], die intramolekulare Umwandlung von η^1 -Schwefel- in η^2 -Olefinisomere von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}(\text{benzo}[b]\text{tp})]$ ^[7] und die Reaktionen zweier Isomere von $[\text{Cp}^*\text{Ir}(2,5\text{-Me}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{S})]$ mit Carbonylisenkomplexen^[8] und Alkinen^[9]. Wir berichten hier über eine Umlagerung, bei der zwei Metallatome über einen $\eta^1:\eta^5$ -tp-Brückenliganden in einem aktivierten Heterodimetallkomplex die Plätze tauschen (Metallaustausch).

Eine Lösung von $[(\eta^5\text{-}2\text{-LiC}_4\text{H}_3\text{S})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ^[10] in THF, aus *n*BuLi (10% Überschuß) und $[(\eta^5\text{-tp})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ^[11] bei -50°C hergestellt, wurde mit einem Äquivalent $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) 1 h bei -90°C und anschließend 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingeeengt, der Rückstand mit Dichlormethan/Hexan (1:1) an Kieselgel chromatographiert. Die Chromatographie liefert zwei orange Produkte stark unterschiedlicher Polarität – Hauptprodukt **2** (10% Ausbeute) und Nebenprodukt **1** (< 2%) – sowie $[(\eta^5\text{-tp})\text{Cr}(\text{CO})_3]$, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ und einen Rückstand, der so polar ist, daß er nicht eluiert werden kann. Höhere Ausbeuten an **1** (10%) wurden durch kürzere Reaktionszeit, niedrigere Temperatur und schnellere Säulenchromatographie erreicht.



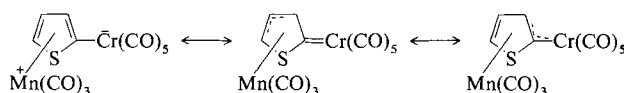
Wenn Kristalle von Komplex **1** in polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder THF gelöst werden, tritt spontan ein Metallaustausch ein, der zum thermodynamisch bevorzugten **2** führt. Die Umwandlung von **1** in **2** wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Anhand der Signalintensitäten wurde festgestellt, daß eine reine Probe von **1** (15 mg) sich bei 30°C in deuteriertem Aceton innerhalb von 24 h fast vollständig (> 85%) in **2** umwandelt. Da die Spektren ausschließlich Signale von **1** und/oder **2** (> 99% der Gesamtintensität) zeigen, kann die Bildung von Nebenprodukten ausgeschlossen werden. Diese Umwandlung wird durch eine sehr schwache Bindung des π -koordinierten tp-Liganden an die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe, durch labile CO-Liganden im $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Fragment, durch eine relativ starke tp-Mn- σ -Bindung, durch koordinierende Lösungsmittel (z.B. THF) und die Bildung des thermodynamisch stabileren Produkts begünstigt. Diese irreversible Umwandlung erfolgt jedoch nicht in Dichlormethan, so daß analytisch reine Kristalle sowohl von **1** als auch von **2** aus Dichlormethan/Hexan-Mischungen erhalten werden konnten. Für den Austausch der Metalle gegeneinander wird ein neuartiges, intramolekulares „Umkappen“ (flip) des tp-Liganden postuliert. Während **1** durch CO-Insertion in den stabilen Komplex **3** übergeht, rea-



giert **2** unter CO-Atmosphäre nicht. Alle Komplexe wurden durch Elementaranalyse, IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und Massenspektren charakterisiert; diese Daten^[12] stimmen gut überein.

Das IR-Spektrum von **1** zeigt das typische Absorptionsmuster für unabhängige $\text{Cr}(\text{CO})_3$ - und $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppen.

Daß der tp-Ligand in **1** mehr Elektronendichte auf das Chromatom als in der Vorstufe überträgt^[11], deuten die zu kleineren Wellenzahlen verschobenen Absorptionen an. Im IR-Spektrum von **2** kommt es zu Bandenüberlagerungen, die eine eindeutige Zuordnung verhindern. Die Absorptionen des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments liegen bei niedrigeren Frequenzen als in $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{I}]$, aber bei höheren als in $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{I}]^{-1}$ ^[13]. Die ^1H -NMR-Spektren von **1** und **2** zeigen jeweils die drei erwarteten Resonanzsignale für die nichtäquivalenten tp-Protonen, unterscheiden sich aber in den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Die Verminderung der Elektronendichte im tp-Liganden beim Übergang von **1** nach **2** spiegelt sich in der Tieffeld-Verschiebung der Signale von **2** wider. Auch die ^{13}C -NMR-Spektren von **1** und **2** bestätigen die postulierten Strukturen. Das breite $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Resonanzsignal bei $\delta = 208$ und das für die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit bei $\delta = 238$ für **1** fehlen im Spektrum von **2**. Stattdessen wird hier ein breites Signal für das $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Fragment bei $\delta = 219$ und zwei für $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmente typische Signale bei $\delta = 218$ (*cis*-CO) und 222 (*trans*-CO) beobachtet; diese Daten stimmen gut mit Literaturwerten überein^[14]. Der relativ hohe Wert für das an das Chromatom gebundene *ipso*-C-Atom deutet einen gewissen Doppelbindungscharakter an (Schema 1).



Schema 1. Resonanzstrukturen von **2**.

Geeignete Kristalle von **1** und **2** für Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Hexan-Mischungen erhaltenen. Die Komplexe **1** (orange) und **2** (gelb) kristallisieren in unterschiedlichen Raumgruppen^[15]. Die Konformationen im Festkörper sind im wesentlichen gleich (Abb. 1 und 2), einige Bindungslängen unterscheiden sich jedoch deutlich. So beträgt der Abstand zwischen dem Mn-Atom und dem Zentrum des tp-Rings in **2** 1.720(5) Å, der entsprechende Cr-tp-Abstand in **1** dagegen 1.850(3) Å. Der tp-Ligand in **1** hat die typischen Bindungslängen eines η^5 -koordinierten Thiophens, d.h. die C4-C5- und C6-C7-Abstände sind eindeutig kürzer als der Abstand C5-C6. In **2** sind dagegen die C6-C7 und C5-C6-Abstände etwa gleich lang und entsprechen normalen $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ -Einfachbindungen (1.48 Å)^[16]. Beide allylischen Resonanzstrukturen (Schema 1) sind daher für **2** plausibel. Die Bindung $\text{Cr}(\eta^1)\text{-C7}$ in **2** ist kurz [2.112(4) Å] und

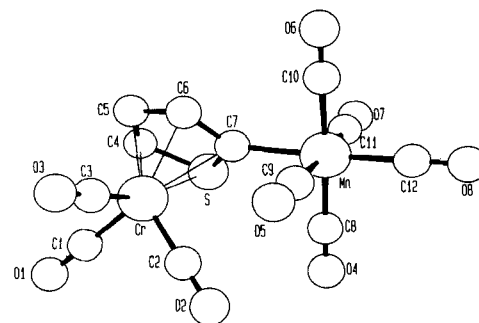


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel $^\circ$: Cr-tp(Mittelpunkt) 1.850(3), Mn-C7 2.079(2), Cr-S 2.381(1), Cr-C4 2.198(3), Cr-C5 2.218(3), Cr-C6 2.228(3), Cr-C7 2.289(2), S-C4 1.723(3), S-C7 1.764(2), C4-C5 1.371(4), C5-C6 1.428(4), C6-C7 1.390(3); C4-C5-C6 111.8(3), C5-C6-C7 115.5(3), C6-C7-S 107.6(2), C7-S-C4 93.3(1), S-C4-C5 111.7(2), S-C7-Mn 122.0(1), C6-C7-Mn 129.7(2).

mit der entsprechenden Bindung in Aminocarbenchromkomplexen^[17] vergleichbar. In Analogie zu den ¹³C-NMR-Daten deutet dieser Abstand ein Cr=C7-Bindung an^[14].

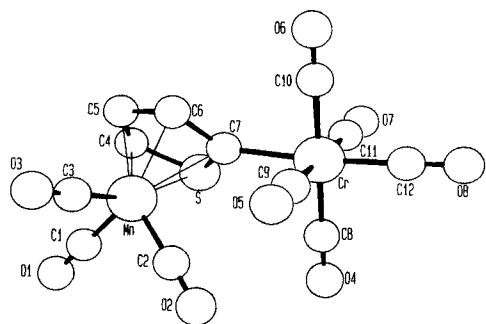


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mn-tp(Mittelpunkt) 1.720(5), Cr-C7 2.112(4), Mn-S 2.330(1), Mn-C4 2.131(4), Mn-C5 2.150(4), Mn-C6 2.252(3), Mn-C7 2.229(4), S-C4 1.729(4), S-C7 1.768(4), C4-C5 1.399(6), C5-C6 1.472(5), C6-C7 1.485(5); C4-C5-C6 115.3(4), C5-C6-C7 109.3(3), C6-C7-S 109.7(3), C7-S-C4 94.5(2), S-C4-C5 110.0(4), S-C7-Cr 122.0(2), C6-C7-Cr 127.7(3).

Die meisten Reaktionen in der Organometallchemie basieren auf Ligandensubstitutionsreaktionen. Der formale Platzwechsel zweier an einen Liganden gebundenen Metallatome bedingt das Aufbrechen und Knüpfen vieler Bindungen und ist unseres Wissens für einfache Organometallverbindungen noch nicht beschrieben. Nachdem dieser Austausch verwirklicht wurde, ist die Substitution des Chromatoms in $[(\eta^5\text{-trp})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ durch ein Manganatom über einen Dimetallkomplex zu einer interessanten Möglichkeit geworden. Anfängliche Versuche, das $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment durch einen anderen Substituenten zu ersetzen oder den tp-Liganden zu protonieren, um zur Zielverbindung $[\eta^5\text{-tp})\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ zu gelangen, schlugen aufgrund der bemerkenswerten Stabilität von **2** fehl. Wird **2** mit HBF_4 unter CO-Atmosphäre und bei erhöhter Temperatur umgesetzt, entsteht ein instabiles Intermediat, dessen IR-Spektrum eine zusätzliche Carbonylschwingung bei 1658 cm^{-1} aufweist und das bei der Aufarbeitung spontan zu **2** zurückreagiert.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß wir über das erste Beispiel für einen Metallaustausch berichten, von dem wir einen größeren Anwendungsbereich erwarten. Der Mechanismus und die Kinetik des Austauschprozesses wird derzeit untersucht. Das vorliegende Beispiel demonstriert eindrücklich die Bedeutung der Aktivierung von Liganden durch Übergangsmetalle in Heterodimetallkomplexen.

Eingegangen am 4. Dezember 1992 [Z 5727]

- [1] R. J. Angelici, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *105*, 61–76; T. B. Rauchfuss, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 259–329; D. L. Kershner, F. Basolo, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *79*, 279–292.
- [2] R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 387–394; D. A. Lesch, J. W. Richardson, Jr., R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2901–2906; L. Dong, S. B. Duckett, K. F. Ohman, W. D. Jones, *ibid.* **1992**, *114*, 151–160.
- [3] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711–738; H. S. Nalwa, *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, *5*, 349–377; O. A. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 183–200.
- [4] J. Chen, L. M. Daniels, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 199–204; S. Luo, A. E. Ogilvy, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, S. R. Wilson, *Organometallics* **1991**, *10*, 1002–1009.
- [5] R. M. Chin, W. D. Jones, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 340–341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 357–358.
- [6] M. S. Loft, D. A. Widdowson, T. J. Mowlem, *Synlett* **1992**, *2*, 135–136.
- [7] M.-G. Choi, R. J. Angelici, *Organometallics* **1992**, *11*, 3328–3334.
- [8] J. Chen, L. M. Daniels, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2544–2552.

- [9] J. Chen, R. J. Angelici, *Organometallics* **1992**, *11*, 992–996.
- [10] M. N. Nefedova, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *244*, C21–C23.
- [11] E. O. Fischer, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2395–2399.
- [12] **1**: IR(CH_2Cl_2), $\text{Mn}(\text{CO})_5$: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2130(\text{m})$, 2075(w), 2038(vs), 2021(s); $\text{Cr}(\text{CO})_5$: 1947(s), 1856(s, br); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$, 10°C): $\delta = 6.16$ (dd, $^3J = 3.53$ Hz, $^4J = 0.73$ Hz, 1H; H5), 5.98 (dd, $^3J = 3.53$, 3.07 Hz, 1H; H6 oder H4), 5.94 (dd, $^3J = 3.07$ Hz, $^4J = 0.75$ Hz, 1H; H6 oder H4); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.43 MHz, $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$, 10°C): $\delta = 235$ (CrCO), 208 (MnCO), 112 (C7) m 109, 97, 96 (C4–6); MS (70 eV), $m/z(\%)$ 413(11) [$M^+ - \text{H}$]; $R_f = 0.60$; korrekte C, H-Analyse für $\text{CrMnC}_{12}\text{H}_3\text{SO}_8$. **2**: IR(CH_2Cl_2), $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2065(\text{m})$, 2044(vs), 1992(m), 1977(m), 1924(s); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$, 10°C): $\delta = 7.11$ (d, $^3J = 3.58$ Hz, 1H, H6 oder H4), 6.78 (t, $^3J = 3.20$ Hz, 1H; H5), 6.50 (d, $^3J = 2.94$ Hz, 1H; H6 oder H4); $^{13}\text{C-NMR}$ 75.43 MHz, $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$, 10°C): $\delta = 218$ (*cis*-CrCO), 222 (*trans*-CrCO), 219 (MnCO), 164 (C7), 109, 103, 102 (C4–6); MS (70 eV): $m/z(\%)$ 414(8) [M^+]; $R_f = 0.71$; korrekte C, H-Analyse für $\text{CrMnC}_{12}\text{H}_3\text{SO}_8$.
- [13] E. Lindner, H. Behrens, *Spectrochim. Acta* **1967**, *A23*, 3025.
- [14] B. E. Mann, *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, *12*, 135–213.
- [15] Diffraktometer Enraf-Nonius-CAD4, $T = 297\text{ K}$, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.7107\text{ Å}$), Graphitmonochromator, $3 < \theta < 30^\circ\text{C}$. Kristalldaten für **1**: $\text{C}_{12}\text{H}_3\text{O}_8\text{SCrMn}$, $M_r = 414.15$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 13.120(1)$, $b = 6.842(1)$, $c = 16.885(2)\text{ Å}$, $\beta = 93.32(19)^\circ$ nach 25 Reflexen mit $18 < \theta < 20^\circ$, $V = 1513.1(2)\text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.85\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 816$, $\mu = 1.65\text{ mm}^{-1}$. 4881 unabhängige Reflexe, davon 3511 beobachtete [$|I| > 3\sigma(I)$]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen mit einem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen, wobei die isotropen thermischen Parameter nicht festgelegt wurden, um eine unabhängige Verfeinerung zu ermöglichen. 212 Parameter, $R = 0.056$, $R_w = 0.044$ mit $w = \sigma^{-2}(F_{\text{beob.}})$. Austausch der beiden Metallatome gegeneinander ergab $R = 0.064$, $R_w = 0.050$. Kristalldaten für **2**: $\text{C}_{12}\text{H}_3\text{O}_8\text{SCrMn}$, $M_r = 414.15$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 7.155(1)$, $b = 8.586(1)$, $c = 12.338(2)\text{ Å}$, $\alpha = 80.97(1)$, $\beta = 86.84(1)$, $\gamma = 82.67(6)^\circ$ (nach 25 Reflexen mit $16 < \theta < 17^\circ$), $V = 742.0(2)\text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.81\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 408$, $\mu = 1.68\text{ mm}^{-1}$. 4312 unabhängige Reflexe, davon 3572 beobachtete [$|I| > 3\sigma(I)$]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden auf experimentell bestimmten Positionen in die Verfeinerung einbezogen, wobei die isotropen thermischen Parameter nicht festgelegt wurden, um eine unabhängige Verfeinerung zu ermöglichen. 220 verfeinerte Parameter, $R = 0.038$, $R_w = 0.029$ mit $w = \sigma^{-2}(F_{\text{beob.}})$. Austausch der beiden Metallatome gegeneinander ergab $R = 0.047$, $R_w = 0.039$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [16] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1988**, S. 19.
- [17] U. Schubert in *Transition Metal Carbene Complexes* (Hrsg.: U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiss, K. H. Dötz, F. R. Kreißl), Verlag Chemie, Weinheim **1983**, S. 94–96.

Eine neuartige Synthese von Pyrrol-2-carbonsäurederivaten durch Ringtransformation von 1,2-Thiazoliumsalzen unter Schwefelextusion

Von Andreas Rolfs und Jürgen Liebscher*

Pyrrol-2-carbonsäurederivate haben in jüngster Zeit Interesse als neue Leitstruktur für hochwirksame Antikonvulsiva^[1] erlangt und sind seit längerem von Bedeutung als analgetische und antiinflammatorische Substanzen^[2, 3]. Darüber hinaus nutzt man derartige Pyrrole bei der Darstellung von Naturstoffen und analogen Verbindungen, wie beispielsweise Porphyrinen^[4], Oligopyrrolen^[5] oder Nucleosiden^[6]. Bisher ließen sich Pyrrol-2-carbonsäurederivate unter anderem durch Ringschlußreaktionen und Ringtransformationen, vielfach unter Beschränkungen im Substituentenmuster, gewinnen^[7]. Im folgenden wird über einen leistungsfähigen Zugang zu Pyrrol-2-carbonsäureestern und -nitrilen

[*] Prof. Dr. J. Liebscher, Dipl.-Chem. A. Rolfs
Fachbereich Chemie der Humboldt-Universität
Hessische Straße 1–2, O-1040 Berlin
Telefax: Int. +30/2846-8343