

Mengen Triethylamin mit Dimethylmalonat zur Reaktion gebracht, beobachtet man nach einigen Stunden bei 25 °C die vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindung. Nach wäßriger Aufarbeitung wird das 1,4-Addukt erhalten, das 1,2-Addukt konnte nicht nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu beobachtet man unter den gleichen Bedingungen mit dem Enon selbst nahezu keine Reaktion.

Experimentelles

Eine Mischung von **1** (1.30 mL, 6.72 mmol), 2-Cycloheptenon (0.50 mL, 4.48 mmol) und Katalysator **2** (46 mg, 0.22 mmol) wurde in 5 mL Chloroform bei 25 °C 59 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 2 N HCl beendet; nach Standardaufarbeitung erhielt man Diisopropyl-(+)-(3-oxocycloheptyl)malonat (1.21 g, 98%).

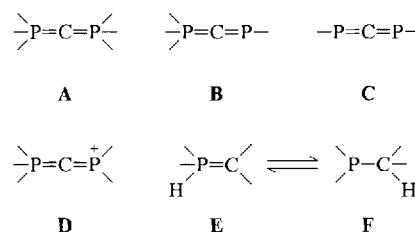
Eingegangen am 15. März 1993 [Z 5930]

- [1] Neuere Beispiele: G. Desimoni, P. Quadrelli, P. P. Righetti, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2927; H. Brunner, H. Zintl, *Monatsh. Chem.* **1991**, *122*, 841; E. W. Dehmlow, V. Knuifinke, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 283; H. Sawamura, H. Hamashima, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8295.
- [2] Akzeptable Enantiomerenüberschüsse sind mit Chalcon und verwandten Verbindungen erzielt worden: A. Sera, K. Takagi, H. Katayama, H. Yamada, K. Matsumoto, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1157; N. Iwasawa, T. Yura, T. Mukaiyama, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1197; A. Loupy, J. Sansoulet, A. Zaparucha, C. Merienne, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 333; C. Botteghi, S. Paganelli, A. Schionato, C. Boga, A. Fava, *J. Mol. Catal.* **1991**, *66*, 7. Ausnahmen: Die folgenden Arbeiten beschreiben jeweils die Reaktionen eines einzelnen Michael-Acceptors, bei denen mäßige Enantiomerenüberschüsse erzielt wurden; die Übertragbarkeit der Reaktionen auf andere Acceptor wird nicht gezeigt: M. Takasu, H. Wakabayashi, K. Furuta, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6943; Y. Hayashi, K. Otaka, N. Saito, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2122.
- [3] Verwendung von Prolin in asymmetrischen, intramolekularen Aldolreaktionen: U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 496; Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615. Verwendung von Prolin in asymmetrischen Michael-Additionen: R. B. Woodward, E. Logusch, K. P. Nambiar, K. Sakan, D. E. Ward, B.-W. Au-Yeung, P. Balaram, L. J. Browne, P. J. Card, C. H. Chen, R. B. Chênevert, A. Fliri, K. Frobel, H.-J. Gais, D. G. Garratt, K. Hayakawa, W. Heggie, D. P. Hesson, D. Hoppe, I. Hoppe, J. A. Hyatt, D. Ikeda, P. A. Jacobi, K. S. Kim, Y. Kobuke, K. Kojima, K. Krowicki, V. J. Lee, T. Leutert, S. Malchenko, J. Martens, R. S. Matthews, B. S. Ong, J. B. Press, T. V. Rajan Babu, G. Rousseau, H. M. Sauter, M. Suzuki, K. Tatsuta, L. M. Tolbert, E. A. Truesdale, I. Uchida, Y. Ueda, T. Ueyhara, A. T. Vasella, W. C. Vladuchick, P. A. Wade, R. M. Williams, H. N.-C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3210; A. P. Kozikowski, B. B. Mugrage, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2274. Die korrespondierenden Alkalimetallsalze sind jedoch nicht in der asymmetrischen Synthese verwendet worden.
- [4] M. Yamaguchi, N. Yokota, T. Minami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1088.
- [5] Um in Chloroform vernünftige Ausbeuten des optisch aktiven Michael-Adduktes zu erhalten, mußten 100 Mol-% des Lithiumsalzes eingesetzt werden. Bei Verwendung von 10 Mol-% des Natrium- oder Kaliumsalzes von Prolin wurden die Addukte in hohen chemischen, aber geringen optischen Ausbeuten erhalten.
- [6] Die Reaktion von Dimethylmalonat in Gegenwart von 10 Mol-% **2** ergab nach 15 h das (*R*)-Addukt in 88% Ausbeute, 40% ee. Der Di-*tert*-butylester ergab nach 63 h das (*R*)-Addukt in 39% Ausbeute, 65% ee.
- [7] Der Katalysator **2** kann leicht durch Umsetzung jeweils eines Äquiv. L-Prolin mit Rubidiumhydroxid-Monohydrat (Kanto Chemical Co.) in Methanol bei 25 °C nach 1–3 h Reaktionszeit erhalten werden. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird **2** bei 25 °C im Vakuum getrocknet. Fp. 269–271 °C (Zers.); $[\alpha]_D^{23} = -61.2^\circ$ ($c = 0.99$, MeOH); korrekte Elementaranalyse für $C_8H_{16}NO_2Rb \cdot 1/2H_2O$.
- [8] Obwohl **1** von der *Re*-Seite von (*E*)-4-Phenyl-3-but-en-2-on (Nr. 4) angreift, ist dieser scheinbare Widerspruch lediglich eine Frage der Nomenklatur; die Richtung der asymmetrischen Induktion ist mit der der anderen acyclischen Michael-Acceptor identisch (Abb. 1).
- [9] Die Umsetzungen von 2-Cyclohexenon sowie (*E*)-3-Penten-2-on mit 2-Nitropropan in Gegenwart von 5 Mol-% **2** ergaben nach 24 h die Addukte nach dem gleichen Modus der asymmetrischen Induktion in 58% ee (61% Ausbeute) bzw. 69% ee (48% Ausbeute). Einzelheiten werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [10] W. Oppolzer, H. J. Löher, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2808; W. Oppolzer, G. Poli, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4717.
- [11] Das Iminiumsalz wurde durch Umsetzung des Enons mit Pyrrolidin-perchlorat in Gegenwart katalytischer Mengen Triethylamin in Methanol bei 25 °C hergestellt: N. J. Leonard, J. V. Paukstelis, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3021.

Das „Phosphonioyl(phosphorandiyl)carben“ $[(iPr_2N)_2P(H)CP(NiPr_2)_2]^+$ als Quelle neuartiger Diphosphaallene mit Ylid-Struktur: die ersten Carbodiphosphorane mit H-substituiertem Phosphor **

Von Michèle Soleilhavoup, Antoine Baceiredo und Guy Bertrand*

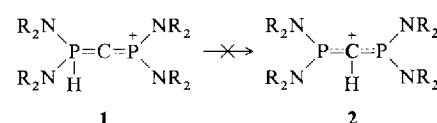
Wir haben die Reihe der bekannten Diphosphaallene, die entweder ylidische und/oder echte Doppelbindungen enthalten, also zu den Typen **A**^[1] **B**^[2] oder **C**^[3] gehören, kürzlich um ein weiteres Glied, die Titelverbindung **1**, ergänzt, deren Struktur sich am besten durch Grenzformel **D**^[4] wiedergeben läßt. Ylide des Typs **E**, die P-H-Bindungen enthalten, sind dagegen rar, und meistens stehen sie mit der Alkylphosphan-Struktur **F** im Gleichgewicht^[5] (Schema 1). Wir be-



Schema 1.

richten nun über die Synthese und Umlagerung der ersten Carbodiphosphorane (Diphosphorandiylmethane) mit P-H-Bindungen sowie über die Deprotonierung des Phosphonioyl(phosphorandiyl)carbens **1**, die zu einem neuartigen Diphosphaallen des Typs $\begin{array}{c} + \\ \diagup \\ P=C=P \\ \diagdown \\ - \end{array}$ führt, das als Intermediat auftritt.

1 erwies sich überraschenderweise als stabil gegenüber einer möglichen Wanderung des Wasserstoffatoms zum zentralen Kohlenstoff, obwohl Ergebnisse von Berechnungen des Wasserstoff-Analogons von **1** (H statt iPr) voraussagten, daß Form **2** um 54 oder 70 kJ mol⁻¹ (SCF- bzw. MP2-Verfahren^[6]) stabiler ist als Form **1** (Schema 2). Diese Beobach-



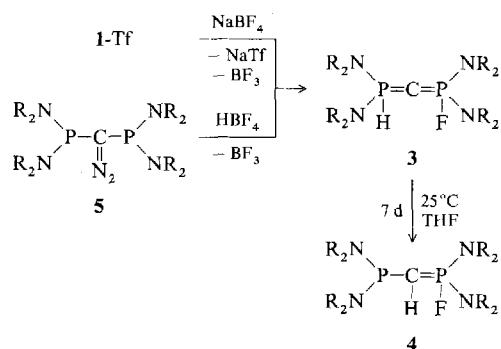
Schema 2. Gegenion $CF_3SO_3^-$ (Tf), R = iPr.

tung war für uns nun Anlaß, **1** mit einem Nucleophil umzusetzen, in der Hoffnung, dabei ein Carbodiphosphoran mit einer P-H-Bindung zu erhalten. In der Tat reagierte **1**-Tf mit Natriumtetrafluoroborat zum gewünschten Carbodiphosphoran **3**. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **3** zeigt ein Dublett (¹J_{PF} = 951.8 Hz) von Dubletts (²J_{PP} = 32.9 Hz) von Dubletts (³J_{PH} = 4.0 Hz) von Quintetts (³J_{PH} = 17.8 Hz), zentriert bei δ = + 59.5, und ein Dublett (¹J_{PH} = 524.2 Hz) von Dubletts (²J_{PP} = 32.9 Hz) von Dubletts (³J_{PF} = 15.3 Hz) von Quintetts (³J_{PH} = 16.1 Hz), zentriert bei δ = 9.2, was ein

[*] Dr. G. Bertrand, M. Soleilhavoup, Dr. A. Baceiredo
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 33/553003

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert. Wir danken Prof. Dr. R. Ahlrichs, Karlsruhe, für die Mitteilung unveröffentlichter Rechenergebnisse und Dr. Reed für anregende Diskussionen.

deutlicher Hinweis darauf ist, daß ein Carbodiphosphoran mit P-H- und P-F-Bindung vorliegt; dies wurde durch ein Dublett von Doublets von Doublets bei $\delta = 18.9$ ($^1J_{PC} = 143.8$ und 195.0 Hz, $^2J_{FC} = 24.8$ Hz) im ^{31}C -NMR-Spektrum bestätigt. Im festen Zustand ist **3** thermisch recht beständig (Schmp. 116°C); in Lösung lagert **3** langsam innerhalb einer Woche bei Raumtemperatur in das isomere Phosphor-Ylid **4** um. **3**, das erste Carbodiphosphoran mit einer P-H-Bindung, kann auch direkt durch Zugabe von Tetrafluoroborsäure zum Diphosphinodiazomethan **5** erhalten werden (Schema 3). Es lag daher nahe, ein Carbodiphosphoran herzustellen.



Schema 3. R = iPr.

len, das zwei P-H-Bindungen aufweist. Bringt man **1** mit *tert*-Butyllithium^[7] zur Reaktion, so erhält man die gewünschte Verbindung **6**, die in Lösung charakterisiert wurde. Das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte ein Singulett bei $\delta = -8.0$, der definitive Strukturbeweis ergab sich aus dem protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum, das ein AA'XX'M₄M₄'-Spinsystem aufwies mit $^1J_{PH} = 465$, $^3J_{PH} = 1$, $^2J_{PP} = 158$, $^4J_{HH} = 0$ und $^3J_{PH(CH_3)} = 15$ Hz; berechnetes und experimentelles Spektrum sind in Abbildung 1 gezeigt. Das

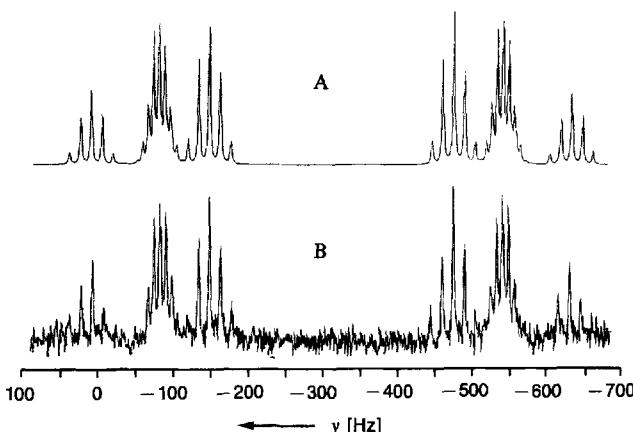
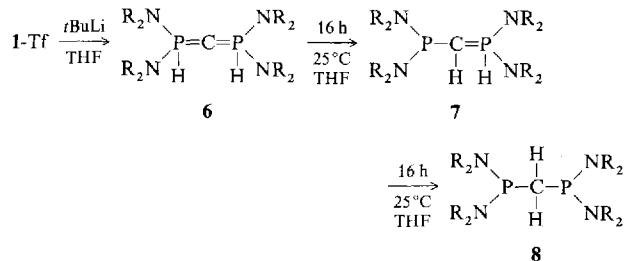


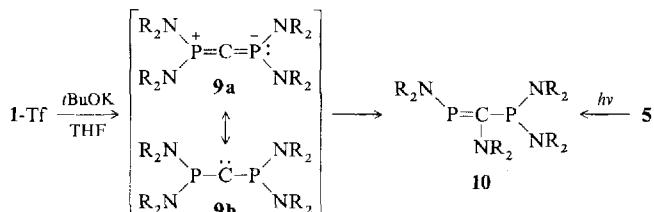
Abb. 1. Berechnetes (A) und experimentelles 32.438 MHz- ^{31}P -NMR-Spektrum von **6** (B). Standard: 85proz. H_3PO_4 .

Carbodiphosphoran **6** lagerte in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von 16 h in das Phosphor-Ylid **7** mit P-H-Bindung um. Diese Verbindung erwies sich ebenfalls als unbeständig; in ca. 15 h wandelte sie sich vollständig in das Diphosphinodiazomethan **8** um (Schema 4). Die Anlagerung von Fluorid bei der Umsetzung von **1** mit Tetrafluoroborat zeigte die starke Lewis-Acidität des dreifach koordinierten Phosphoratoms in **1**, die Umsetzung mit *tert*-Butyllithium dagegen, daß sich **1** leicht reduzieren lässt. Wird **1** mit Kalium-*tert*-butoxid versetzt, so reagiert es unter 1,2-Verschiebung



Schema 4. R = iPr.

der Diisopropylamino-Gruppe vom Phosphor zum Kohlenstoff glatt zum Phosphaalken **10**. Das bei dieser Reaktion durchlaufene Intermediat kann formal als Diphosphaallen **9a** oder als Diphosphinocarben **9b** angesehen werden; wir haben bereits gezeigt, daß das Phosphaalken **10** auch durch Photolyse der entsprechenden Diazoverbindung **5**^[8] erhalten werden kann (Schema 5). Es ist instruktiv, diese experi-



Schema 5. R = iPr.

mentellen Befunde mit theoretischen Voraussagen an Modellverbindungen, die Amino- statt Diisopropylamino-Substituenten tragen, zu vergleichen^[6]. Verbindung **3** entspricht einem lokalen Minimum auf der Energiehyperfläche, scheint aber um 110 oder 116 kJ mol⁻¹ (SCF- bzw. MP2-Vorfahren) instabiler als **4** zu sein.

Entsprechend wäre auch **6** um 120 kJ mol⁻¹ instabiler als **7** und dieses um 140 kJ mol⁻¹ instabiler als **8**. Die überraschende Stabilität der Verbindungen **3**, **6** und **7** kann möglicherweise auf die sperrigen Substituenten zurückgeführt werden, da die Ylid-Struktur mit tetrakoordiniertem, H-substituiertem Phosphor besser an die sterische Hinderung angepaßt ist als die Struktur mit dreifach koordiniertem Phosphor und H-substituiertem Kohlenstoff. Schließlich ist auch die Isomerisierung **9** → **10** nicht überraschend, da das Phosphaalken **10** um 220 kJ mol⁻¹ energieärmer als **9** ist.

1 birgt also ein hohes Potential zur Synthese neuartiger metastabiler Verbindungen, die nach theoretischen Vorhersagen sehr energiereich sind.

Experimentelles

3: Zu einer Lösung von **1** (1 mmol) in Dichlormethan (5 mL) wurde bei Raumtemperatur die äquimolare Menge NaBF_4 gegeben. Die Lösung wurde 2 h gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der Rückstand mehrmals mit Et_2O gewaschen. **3** blieb als weißes Pulver zurück (70% Ausbeute, Schmp. 116°C). ^{31}P -NMR: $\delta = 59.5$ (ddq, $J(\text{P}, \text{P}) = 32.9$ Hz, $J(\text{P}, \text{F}) = 951.8$ Hz, $J(\text{P}, \text{H}) = 4.0$ und 17.3 Hz), 9.2 (ddq, $J(\text{P}, \text{P}) = 32.9$, $J(\text{P}, \text{F}) = 15.3$ Hz, $J(\text{P}, \text{H}) = 524.2$ und 167.1 Hz); ^{13}C -NMR: $\delta = 17.9$ (ddd, $J(\text{P}, \text{C}) = 143.8$ und 195.0 Hz, $J(\text{F}, \text{C}) = 24.8$ Hz, $=\text{C}=$), 22.7 (s, CH_3), 22.9 (d, $J(\text{P}, \text{C}) = 2.6$ Hz, CH_3), 46.4 (d, $J(\text{P}, \text{C}) = 4.4$ Hz, CHNP), 48.1 (dd, $J(\text{P}, \text{C}) = 5.7$ Hz, $J(\text{F}, \text{C}) = 2.5$ Hz, CHNP); ^1H -NMR: $\delta = 1.25$ (d, $J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$ Hz, 48 H, CH_3), 3.70 (m, $J(\text{H}, \text{H}) = 6.8$ Hz, 8 H, CHNP) 7.20 (dt-artig, $J(\text{P}, \text{H}) = 524.2$ Hz, $J(\text{P}, \text{H}) = J(\text{F}, \text{H}) = 4.0$ Hz, 1 H, $\text{HP}=\text{C}=\text{P}$).

4: Eine Lösung von **3** (1 mmol) in THF (5 mL) wurde eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde **4** als viskoses Öl erhalten (90% Ausbeute). ^{31}P -NMR: $\delta = 71.2$ (ddq, $J(\text{P}, \text{P}) = 81.1$ Hz, $J(\text{P}, \text{F}) = 1015.4$ Hz, $J(\text{P}, \text{H}) = 17.3$ und 16.8 Hz), 39.3 (bd, $J(\text{P}, \text{P}) = 81.1$ Hz); ^{13}C -NMR: $\delta = 22.7$ und 23.2 (s, CH_3), 23.8 und 23.9 (d, $J(\text{P}, \text{C}) = 7.1$ und 6.8 Hz, CH_3), 28.1 (ddd, $J(\text{P}, \text{C}) = 99.6$ und 44.5 Hz, $J(\text{F}, \text{C}) = 15.3$ Hz, $=\text{C}=$), 47.6 (d, $J(\text{P}, \text{C}) = 12.1$ Hz, CHNP), 49.0 (t-artig, $J(\text{P}, \text{C})$ und $J(\text{F}, \text{C}) < 2$ Hz,

CHNPF); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.11$ und 1.21 (d, $J(\text{H}, \text{H}) = 6.6$ Hz, 24H , CH_3), 1.35 und 1.42 (d, $J(\text{H}, \text{H}) = 6.9$ Hz, 24H , CH_3), 2.75 (ddd, $J(\text{P}, \text{H}) = 16.8$ und 5.4 Hz, $J(\text{F}, \text{H}) = 10.9$ Hz, 1H , $=\text{CH}$), 3.4 (dsept, $J(\text{P}, \text{H}) = 12.8$ Hz, $J(\text{H}, \text{H}) = 6.6$ Hz, 4H , CHNP), 3.9 (dsept, $J(\text{P}, \text{H}) = 17.3$ Hz, $J(\text{H}, \text{H}) = 6.9$ Hz, 4H , CHNP).

6: Zu einer Lösung von **1** (1 mmol) in $[\text{D}_6]\text{THF}$ (5 mL) gab man bei -78°C die äquimolare Menge $t\text{BuLi}$. **6** wurde ohne weitere Reinigung $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch in Lösung charakterisiert (Abb. 1).

7: Nach 16 h bei Raumtemperatur in $[\text{D}_6]\text{THF}$ hatte sich **6** nahezu vollständig in **7** umgewandelt, wie das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigte: $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 49.5$ (d, $J(\text{P}, \text{P}) = 174.7$ Hz), 13.1 (brdd, $J(\text{P}, \text{P}) = 174.7$ Hz, $J(\text{P}, \text{H}) = 486.3$ Hz).

8: Nach 16 h bei Raumtemperatur hatte sich **7** in $[\text{D}_6]\text{THF}$ in **8** umgewandelt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und **8** bei -20°C aus Toluol/Pentan umkristallisiert; farblose Kristalle (85% Ausbeute, Schmp. 167 – 168°C). MS: m/z 477 ($M + \text{H}^+$). $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 44.0$; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 24.2$ und 24.6 (s, CH_3), 24.1 und 24.5 (d, $J(\text{P}, \text{C}) = 3.3$ und 10.7 Hz, CH_3), 30.3 (t, $J(\text{P}, \text{C}) = 21.9$ Hz CH_2), 46.3 (t-artig, $J(\text{P}, \text{C}) = 5.0$ Hz, NCH); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.15$ und 1.17 (d, $J(\text{H}, \text{H}) = 6.6$ Hz, 48H , CH_3), 2.1 (t, $J(\text{P}, \text{H}) = 5.0$ Hz, 2H , CH_2), 3.40 (dsept, $J(\text{P}, \text{H}) = 7$ Hz, $J(\text{H}, \text{H}) = 6.6$ Hz, 8H , CHN).

10: Zu einer Lösung von **1** (1 mmol) in THF (5 mL) wurde bei -78°C die äquimolare Menge $t\text{BuOK}$ gegeben. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen, entfernte das Lösungsmittel im Vakuum und extrahierte den Rückstand mit Pentan (10 mL). Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieb **10** als viskoses Öl (45% Ausbeute) [8].

Eingegangen am 22. Januar 1993 [Z 5822]

- [1] Übersichtsartikel: H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1971**, *20*, 1; C. N. Matthews, G. H. Birum, *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 373; H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. 1952-, Vol. Ea, **1982**, S. 616; H. J. Bestmann, R. Zimmermann in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 6 (Hrsg.: B. M. Trost, F. Fleming, E. Winterfeldt), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 171.
- [2] R. Appel, V. Barth, H. Kunze, B. Laubach, V. Paulen, F. Knoll, *ACS Symp. Ser.* **1981**, *171*, 395.
- [3] Übersichtsartikel: R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 181.
- [4] M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Nieger, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10959.
- [5] Übersichtsartikel: O. I. Kolodyazhnyi, V. P. Kukhar, *Russ. Chem. Rev.* **1983**, *52*, 1096.
- [6] R. Ahlrichs, O. Treutler, Universität Karlsruhe, persönliche Mitteilung.
- [7] E. J. Corey, S. M. Albonico, U. Koelliker, T. K. Schaaf, R. K. Varma, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1491.
- [8] A. Baceiredo, A. Igau, G. Bertrand, M. J. Menu, Y. Dartiguenave, J. J. Bonnet, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7868; M. J. Menu, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, J. J. Bonnet, G. Bertrand, A. Baceiredo, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 201.

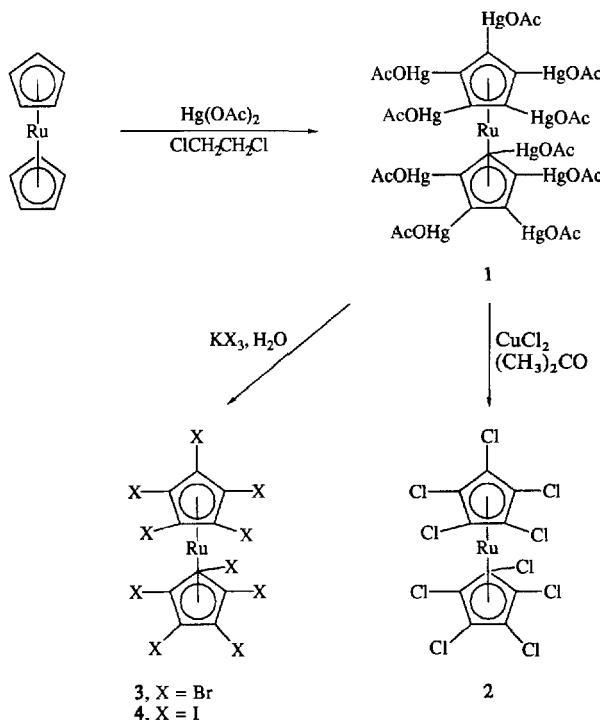
Decamercurierung von Ruthenocen**

Von Charles H. Winter*, Young-Hee Han,
Robert L. Ostrander und Arnold L. Rheingold

Die Mercurierung von Cyclopentadienylübergangsmetall-Komplexen war aufgrund des elektronenreichen Charakters und der hohen Stabilität des Bis(cyclopentadienyl)eisen(II)-Gerüsts^[1] im wesentlichen auf Ferrocen und seine Derivate beschränkt. Eine frühe Arbeit von Fischer et al. über die Mercurierung von Ruthenocen berichtet von verunreinigten mono- und dimercurierten Komplexen^[2a]; Nesmeyanov et al. zeigten, daß Ruthenocen in geringer Ausbeute monomercuriert werden kann^[2b]. Weiterführende Untersuchungen haben gezeigt, daß die Reaktion von Ruthenocen mit

Hg^{II} -Salzen eher Addukte mit Ru-Hg-Bindung liefert als die Produkte von elektrophilen Substitutionen^[3]. Wir haben kürzlich berichtet, daß Pentamethylruthenocen mit Quecksilberacetat bevorzugt am unsubstituierten Cyclopentadienyliganden pentamercuriert wird^[4]. Ob diese Mercurierungsreaktionen auf andere Cyclopentadienylübergangsmetall-Komplexe, die im Vergleich zu Ferrocen und Pentamethylruthenocen viel elektronenärmer sind, übertragen werden können, ist spekulativ. Wir berichten hier, daß Ruthenocen nahezu quantitativ decamercuriert und das entstandene permutterierte Ruthenocen effektiv zu Decahalogenruthenocen direkt halogeniert werden kann. Die Permercurierung von elektronenarmem Ruthenocen läßt vermuten, daß eine Vielzahl permutterter Cyclopentadienylkomplexe sowie durch nachfolgende Derivatisierung Komplexe mit neuartigen pentahalogenierten Cyclopentadienyliganden herstellbar sind.

Wird Ruthenocen mit 10 Äquiv. Quecksilberacetat in Dichlorethan 18 h unter Rückfluß umgesetzt, entsteht der nahezu weiße Feststoff Deca(acetoxymercurio)ruthenocen **1** in 88% Ausbeute, der aus dem Reaktionsmedium ausfällt (Schema 1). Komplex **1** ist in allen gängigen Solventien völlig unlös-



Schema 1. Synthese und Reaktionen von **1**. Die Komplexe **1** und **2** werden unter Rückfluß hergestellt.

lich, so daß er durch Elementaranalyse und IR-, nicht aber durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte. Das IR-Spektrum von **1** weist die für die HgO_2CCH_3 -Gruppe charakteristischen starken Absorptionsbanden bei 1570 , 1403 , 1382 , 1337 und 643 cm^{-1} auf. Im Vergleich hierzu zeigt Quecksilberacetat starke Absorptionen bei 1555 , 1400 , 1330 und 653 cm^{-1} .

Die vollständige Mercurierung von **1** wurde durch seine Reaktion mit Halogeniden bestätigt. Wird **1** mit 50 Äquiv. CuCl_2 in Aceton 12 h unter Rückfluß umgesetzt, entsteht Decachlorruthenocen **2** als weißer, kristalliner Feststoff in 73% Ausbeute nach Aufarbeitung (Schema 1). $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Rohprodukts **2** zeigten keine Signale von teilklorierten Ruthenocenen. Die Reaktion von **1** mit KBr_3 und KI_3 (hergestellt aus KX und X_2 in Wasser) ergab Decabrom-

[*] Prof. Dr. C. H. Winter, Y.-H. Han
Department of Chemistry, Wayne State University
Detroit, MI 48202 (USA)
Telefax: Int. + 313/577-1377

Dr. R. L. Ostrander, Prof. Dr. A. L. Rheingold
Department of Chemistry, University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research (F49620-93-1-0072 für C.H.W.) gefördert.