

- [15] G. Schott, K. Golz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *383*, 314; *ibid.* **1973**, *399*, 7.
- [16] R. J. P. Corriu, J. C. Young in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester **1989**, S. 1241; R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 81; C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371.
- [17] P. Arya, J. Boyer, F. Carré, R. Corriu, G. Lanneau, J. Lappaset, M. Perrot, C. Priou, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1016.
- [18] R. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1130.
- [19] R. Probst, C. Leis, S. Gamper, E. Herdtweck, C. Zybill, N. Auner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1132.
- [20] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, A. L. Spek, J. C. Schoone, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 233.
- [21] J. Boyer, C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, J. C. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 43.
- [22] R. Corriu, G. Lanneau, M. Perrot, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1271.
- [23] Zu einer Lösung des Silans **3** (Sdp. 104–110 °C/0.06 Torr) (1 g, 4.15 mmol) in  $\text{CCl}_4$  (15 mL) gab man langsam bei 0 °C eine Suspension von *N*-Chlorsuccinimid (0.56 g, 4.15 mmol) in  $\text{CCl}_4$  (15 mL). Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur, Abfiltrieren des Succinimids und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man **4** in 85% Ausbeute.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.85$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.4 (q,  $^2J(\text{H},\text{H}) = 6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.5 (s, 1 H, SiH);  $^{29}\text{Si-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = -53.6$  (d,  $^1J(\text{Si},\text{H}) = 279$  Hz).
- [24] R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, A. de Saxcé, J. C. Young, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, 1.
- [25] J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, M. Konijn, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5490.

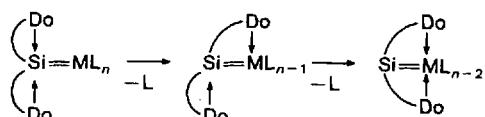
## Photochemische 1,2-Verschiebung der Phosphanliganden im Silandiylkomplex $[(2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Si}=\text{Cr}(\text{CO})_5]^{**}$

Von Hermann Handwerker, Martin Paul, Janet Blümel und Christian Zybill\*

Professor Robert West zum 65. Geburtstag gewidmet

Die sukzessive 1,2-Verschiebung zweier intramolekular gebundener Donorgruppen von Atom A zu Atom B innerhalb eines Moleküls kann als Tandem-Reaktion aufgefaßt werden<sup>[1]</sup>; im hier diskutierten Fall ist A = Si, B = M = Cr.

Derartige Tandem-Reaktionen ermöglichen den Abzug schwach gebundener Donorgruppen vom Siliciumatom in Silandiylkomplexen unter Umlagerung zum Metall (Schema 1). Damit eröffnet die 1,2-Verschiebung von Phosphan- oder Amin-Donorgruppen einen thermodynamisch begünstigten Zugang zu Silandiylkomplexen mit einem dreifach koordinierten Siliciumatom<sup>[2]</sup>.



Schema 1.

Als Schlüsselverbindung wird zunächst der Silandiylkomplex **1** durch Umsetzung des entsprechenden Dichlorsilans mit  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  dargestellt<sup>[3]</sup>; **1** ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert:

[\*] Dr. C. Zybill, Dr. H. Handwerker, Dipl.-Chem. M. Paul, Dr. J. Blümel  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85748 Garching  
Telefax: Int. + 89/3209-3125

[\*\*] Wir danken Prof. H. Schmidbaur für großzügige Unterstützung sowie  
J. Riede für die Erstellung des kristallographischen Datensatzes.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1** (Abb. 1) ergibt eine Cr-Si-Doppelbindungsänge von 2.414(1) Å<sup>[4]</sup>. Der Abstand P1-Si ist mit 2.380(1) Å größer als die Summe der Kovalenzradien (2.25 Å,  $\text{H}_3\text{SiPH}_2$ ), der Abstand P2-Si ist mit 3.725(1) Å als nichtbindend zu betrachten<sup>[5]</sup>. P2 der Diphenylphosphinoeinheit weist im Kristall zum Siliciumatom hin; diese Konstellation entspricht gleichzeitig der sterisch günstigsten Anordnung der Phenylsubstituenten. Die Summe der Winkel, die die drei kovalent an das Siliciumatom gebundenen Substituenten einschließen, beträgt 352.1 °<sup>[6]</sup>.

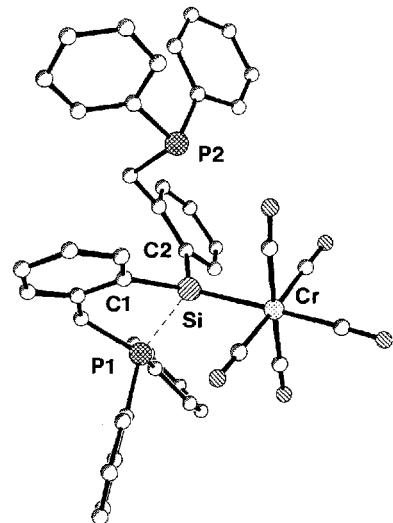


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cr-Si 2.414(1), P1-Si 2.380(1), P2-Si 3.725(1); C1-Si-Cr 121.8(1), C2-Si-C1 121.0(1), C2-Si-C1 109.3(1).

Ein  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-CP-MAS-NMR-Spektrum (CP = Cross Polarization, MAS = Magic Angle Spinning) von pulverförmigem **1** zeigt zwei deutlich unterschiedliche Signale für die beiden Phosphanliganden bei  $\delta = -5.3$  und 19.6 (Abb. 2). In Lösung wird eine wechselseitige „Flip-flop“-Koordination jeweils eines Phosphoratoms an das Siliciumatom beobachtet<sup>[7]</sup>. Der  $C_2$ -symmetrische Übergangszustand dieses schnellen Austauschprozesses läßt sich NMR-spektroskopisch ( $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 1.78$  (s);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 73.2$  (t,  $^1J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si}) = 17.5$  Hz);  $^1\text{H-NMR}$ :

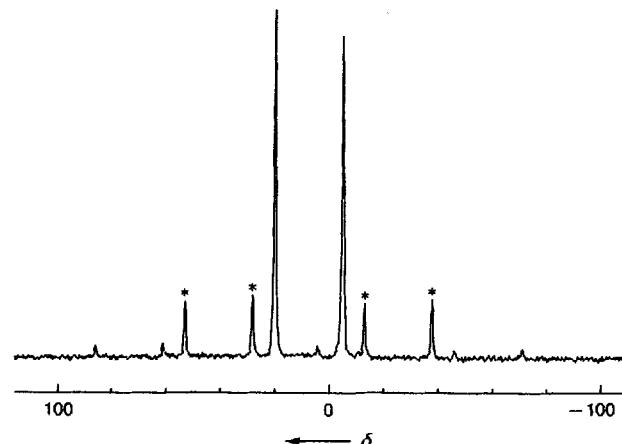
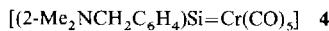


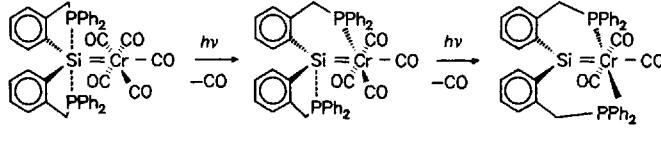
Abb. 2.  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-CP-MAS-NMR-Spektrum (121.5 MHz) von **1**. Rotationsgeschwindigkeit 4000 Hz, Standard:  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$  ext. ( $\delta = 0$ ), Kontaktzeit = 1 ms, 90°-Puls = 4  $\mu\text{s}$ . Rotationsseitenbanden sind durch Sterne gekennzeichnet.

$\delta = 3.20, 3.47$  (ABX-System,  $\text{CH}_2$ ) nachweisen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signalsätze für die Diphenylphosphinoeinheiten gefunden, die aufgrund der starren Tetraedergeometrie am P-Atom diastereotop sind. Damit vollzieht sich – im Gegensatz zu Komplexen mit N-Donorgruppen wie **4** – für **1** die Flip-flop-Koordination ohne



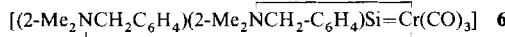
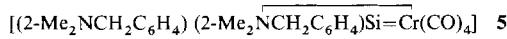
gleichzeitige Inversion am P-Atom. Ein verwandtes Beispiel mit einer derartigen Moleküldynamik ist der Stannandiylkomplex  $[(2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Sn}=\text{W}(\text{CO})_5]$  von Abicht und Issleib<sup>[8]</sup>. Für die Silandiylkomplexe **1** und **4** lässt sich darüber hinaus anhand der konsistenten Ergebnisse sowohl der Kristallstrukturanalysen als auch temperaturabhängiger NMR-spektroskopischer Untersuchungen eindeutig eine asymmetrische Koordination beider Phosphan- bzw. Aminliganden an das Siliciumatom als Grundzustand nachweisen. Die beiden energetisch entarteten Grundzustände werden über einen  $C_2$ -symmetrischen Übergangszustand unter Retention der Konfiguration am Siliciumatom ineinander überführt. In Lösung wird bei  $22^\circ\text{C}$  NMR-spektroskopisch der  $C_2$ -symmetrische Übergangszustand „geschenkt“; die Bestimmung der Aktivierungsbarriere für diesen Austauschprozess ist in Lit.<sup>[5a, c]</sup> beschrieben.

Die Photolyse von **1** führt nun in einer Tandem-Reaktion direkt zu **3** (Schema 2). Im Falle von **4** mit (2-Dimethylaminoethyl)phenyl-Liganden kann **5**, die Zwischenstufe der einfachen 1,2-Aminverschiebung isoliert und durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden<sup>[5a]</sup>.



Schema 2.

Das Produkt **6** der Tandem-Reaktion  $4 \rightarrow 5 \rightarrow 6$  ist thermolabil, lässt sich jedoch durch Abfangreaktionen mit  $\text{MeOH}$  oder  $\text{HCl}$  nachweisen<sup>[9a]</sup>.



Die Umlagerung  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  (Schema 2) verläuft um eine Größenordnung schneller; **2** lässt sich aber dennoch IR-spektroskopisch (Banden bei  $\tilde{\nu} = 2021, 1901, 1875 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachten. Der Phosphan-Silandiyl-Chromkomplex **3** schließlich wird in Form eines äußerst luftrandsfindlichen, intensiv roten Pulvers erhalten und spektroskopisch vollständig charakterisiert ( $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = 159.7$ ; siehe auch Experimentelles)<sup>[10]</sup>.

Danach sind die beiden Phosphanliganden in **3** *trans*-ständig, und die CO-Liganden sind meridional angeordnet. Das Siliciumatom in **3** ist dreifach koordiniert. Photochemische 1,2-Verschiebungen der Donorliganden vom Silicium

zum Metall ermöglichen somit einen allgemeinen Zugang zu Komplexen mit niederkoordiniertem Silicium.

### Experimentelles

1: Eine Lösung von 1.37 g (5.8 mmol)  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  in 150 mL THF wird mit 3.57 g (5.5 mmol) Bis(2-diphenylphosphinomethyl)phenyldichlorsilan, gelöst in 50 mL THF, bei  $-40^\circ\text{C}$  langsam versetzt. Es wird noch weitere 5 h bei Raumtemperatur gerührt und von ausgefallenem  $\text{NaCl}$  abfiltriert. **1** wird in 34% Ausbeute als hellgelbes Pulver isoliert. Die Kristallisation erfolgt aus THF/Pentan.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 3.20$  (dd), 3.47 (d, ABX-System,  $^2J(\text{HH}) = 14.0$ ,  $^2J(\text{H}^3\text{P}) = 8.5 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6.75 (t,  $^3J(\text{HH}) = 7.3$ , 2H), 6.86 (d,  $^3J(\text{HH}) = 7.3$ , 2H), 6.97 (t,  $^3J(\text{HH}) = 7.9$ , 2H), 7.20–7.28 (br, 12H), 7.30–7.38 (br, 6H), 7.43 (t,  $^3J(\text{HH}) = 7.0$ , 2H), 7.64 (d,  $^3J(\text{HH}) = 7.9$ , 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 33.9$  (tdd,  $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 126$ ,  $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 9.2$ ,  $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 3.9$ ,  $\text{P}-\text{CH}_2$ ), 128.9 (dd,  $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 160$ ,  $^3J(\text{H}^{13}\text{C}) = 8.7$ ), 130.4 (dd,  $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 160$ ,  $^2J(\text{H}^{13}\text{C}) = 8.3$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 130.5 (d,  $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 155$ ), 130.8 (d,  $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 156$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 133.3 (dd,  $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 161$ ,  $^2J(\text{H}^{13}\text{C}) = 13.5$ , 133.6 (dd,  $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 161$ ,  $^2J(\text{H}^{13}\text{C}) = 14.3$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 126.5 (d,  $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 158$ ), 129.3 (d,  $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 160$ ,  $i\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 130.8 (d,  $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 160$ ), 131.8 (dm,  $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 156$ ), 138.3 (dm,  $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 157$ , 139.4 (dm,  $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 159$ ), 140.9 (m), 141.2 (m), 222.3 (s,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 226.1 (t,  $^3J(\text{H}^{13}\text{C}) = 1.8$ ,  $\text{CO}_{\text{eq}}$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.78$  (s);  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 73.2$  (t,  $^1J(\text{H}^{29}\text{Si}) = 17.5$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2038$  (s), 1981 (w), 1912 (ss, br). Korrekte Elementaranalyse (C, H, P). Schmp. 156  $^\circ\text{C}$ .

3: 0.26 g (0.3 mmol) **1** werden in 100 mL Methylcyclohexan suspendiert und in einem Schlenk-Rohr aus Quarz bei  $-30^\circ\text{C}$  bei 254 nm (Hg-Niederdrucklampe) ca. 30 h photolysiert. Dabei schlägt die Farbe der Suspension von hellgelb nach dunkelrot um. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **3** in 80% Ausbeute (171 mg) als rotes Pulver erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 2.3$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.6–7.1 (m, 14H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 36.2$  (d,  $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 8.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 129.3 (d,  $^3J(\text{H}^{13}\text{C}) = 8.5$ ), 132.5 (s), 134.1 (d,  $^2J(\text{H}^{13}\text{C}) = 12.1$ ), 142.1 (d,  $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 5.1$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 220.1 (t,  $^2J(\text{H}^{13}\text{C}) = 5.2$ , CO), 227.1 (t,  $^2J(\text{H}^{13}\text{C}) = 9.2$ , CO);  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 49.2 (s);  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 159.7 (t,  $^2J(\text{H}^{29}\text{Si}) = 12$ ). IR (Methylcyclohexan):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2038$  (s), 1988 (s) (vCO). MS (70 eV):  $m/z$  714 ( $M^+$  für  $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{CrO}_4\text{P}_2\text{Si}$  mit korrekter Isotopenverteilung, 5%), 686 ( $M^+ - \text{CO}$ , 1.5%), 658 ( $M^+ - 2 \text{CO}$ , 0.9), 630 ( $M^+ - 3 \text{CO}$ , 0.8). Schmp. 148  $^\circ\text{C}$ . Korrekte Elementaranalyse (C, H, P).

Eingegangen am 19. April 1993 [Z 6021]

- [1] L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131.
- [2] a) C. Zybill, *Top. Curr. Chem.* **1992**, *160*, 1; b) C. Zybill, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1989**, *37*, 248; c) C. Zybill, H. Handwerker, H. B. Friedrich, *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, im Druck; d) C. Zybill, C. Leis, H. Handwerker, *Chem. Rev.* **1993**, 93, in Druck; e) C. Zybill, H. Handwerker, *GIT Fachz. Lab.* **1993**, *7*, im Druck; f) T. D. Tilley in *The Silicon Heteroatom Bond* (Hrsg.: Z. Rappoport, S. Patai), Wiley, New York, **1991**, S. 309.
- [3] Die Synthese der lithiumierten Phosphanvorstufen wurde erstmals von Issleib et al. beschrieben: H. P. Abicht, K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 237.
- [4] 1: Kristalldaten:  $\text{C}_{43}\text{H}_{32}\text{CrO}_5\text{P}_2\text{Si}$  ( $0.4 \times 0.45 \times 0.4 \text{ mm}$ ),  $M_r = 770.76$ , triklin,  $\overline{P\bar{1}}$  (Nr. 2),  $a = 11.795$  (1),  $b = 12.225$  (1),  $c = 15.051$  (1)  $\text{\AA}$ ,  $V = 1890.0 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.35 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.52 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 800 \text{ e}$ . Meßparameter: Enraf-Nonius-CAD4-Turbo,  $T = 23^\circ\text{C}$ , 5928 gemessene Reflexe ( $\pm 13$ ,  $\pm 13$ ,  $\pm 17 \text{ hkl}$ ), davon wurde drei Reflexe verworfen und insgesamt 4623 unabhängige Reflexe mit  $F_o > 3\sigma(F)$  zur Verfeinerung benutzt. Zersetzung (56 h,  $-1.8\%$ ), keine Zersetzungs-, Extinktions- oder Absorptionskorrektur durchgeführt. Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELX86), 597 Parameter, Verfeinerung: Vollmatrix, kleinste Quadrate ( $R = [\sum |F_o| - |F_c|]/\sum |F_o|$ ,  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2]/\sum w|F_o|^2$ ) $^{1/2}$ ,  $w = l/[c^2(F_o) - kF_o^2]$ ,  $k = 0.00$ ,  $l = 2.5090$ ),  $R = 0.038$ ,  $R_w = 0.027$ , alle Schweratome mit anisotropen, alle Wasserstoffatome mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert; Restelektronendichte  $+0.22/-0.20 \text{ e \AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57430, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] a) H. Handwerker, C. Leis, R. Probst, P. Bissinger, A. Grohmann, P. Kiprot, E. Herdtweck, J. Blümel, N. Auner, C. Zybill, *Organometallics* **1993**, *12*, 2162; b) C. Leis, D. L. Wilkinson, H. Handwerker, C. Zybill, G. Müller, *ibid.* **1992**, *11*, 514; c) R. Probst, C. Leis, S. Gamper, E. Herdtweck, N. Auner, C. Zybill, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1132; d) C. Leis, C. Zybill, J. Lachmann, G. Müller, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1163.

- [6] Ähnliche Pyramidalisierungseffekte am Siliciumatom sind von den Strukturen mehrerer Disilaethene bekannt: R. West, *Angew. Chem. 1987, 99, 1231; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1987, 26, 1201.*
- [7] a) F. Carré, C. Cercavau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *Angew. Chem. 1989, 101, 474; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1989, 28, 489;* b) R. J. P. Corriu, *Pure Appl. Chem. 1988, 60, 99;* c) E. Colomer, R. J. P. Corriu, M. Lheureux, *Chem. Rev. 1990, 90, 265;* d) J. T. B. H. Jastrzebski, P. A. van der Schaaf, J. Boersma, G. van Koten, D. J. A. de Ridder, D. Heijdenreijk, *Organometallics 1992, 11, 1521.*
- [8] H. P. Abicht, K. Jurkschat, A. Tzschach, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnerring, *J. Organomet. Chem. 1987, 326, 357.*
- [9] a) H. Handwerker, Dissertation, Technische Universität München, 1993; b) H. Handwerker, M. Paul, J. Riede, C. Zybill, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [10] Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **3** scheiterte bisher an der Verzwilligung der Kristalle.

plex  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PiPr}_3)_2]$ <sup>[7]</sup> leicht mit  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  und  $t\text{BuC}\equiv\text{CH}$  zu **4** bzw. **5** reagiert. Der Zusatz von  $\text{NEt}_3$  zum Reaktionsgemisch hat sich bewährt. Führt man die Umsetzung von **2** mit Phenylacetylen bei  $-40^\circ\text{C}$  in Pentan durch, so lässt sich als Zwischenprodukt der Alkin(alkinyl)-rhodium(I)-Komplex **6** isolieren. Verbindung **6** steht in Lösung im Gleichgewicht mit **7**, wobei das Isomerenverhältnis bei  $-40^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  etwa 60:40 beträgt. Bei Raumtemperatur in Benzol lagert sich **7** innerhalb von 3 Stunden vollständig in **4** um. Die in Form von blaugrünen, kristallinen Feststoffen anfallenden Alkinyl(vinyliden)-Komplexe **4** und **5** sind in Lösung nur begrenzte Zeit unzersetzt haltbar, was sie von den bemerkenswert stabilen (für die Synthese von **4** und **5** allerdings nicht verwendbaren) Chloro(vinyliden)-Verbindungen *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CH})(\text{PiPr}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ <sup>[8]</sup>,  $t\text{Bu}$ <sup>[9]</sup>) unterscheidet.

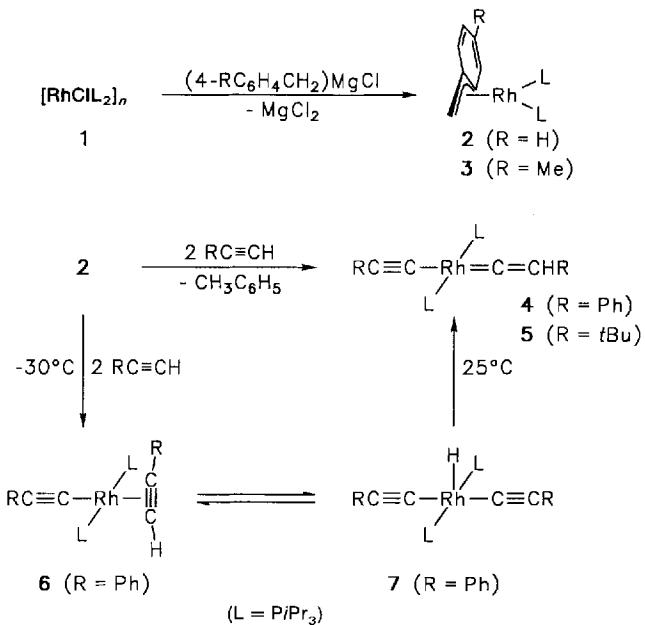
## Metall-induzierte Verknüpfung von $\text{C}_2$ -Einheiten zu Eninen und Butatrienen: zwei Wege zur Dimerisierung von 1-Alkinen\*\*

Von Martin Schäfer, Norbert Mahr, Justin Wolf und Helmut Werner\*

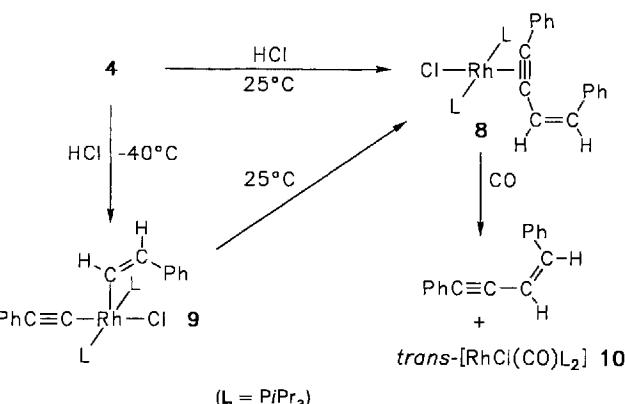
Professor Reinhard W. Hoffmann  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich durchgeführte Studien zur katalytischen Dimerisierung von 1-Alkinen zu Eninen haben gezeigt, daß mit elektronenreichen Übergangsmetallverbindungen als Katalysatoren der Aufbau der  $\text{C}_4$ -Einheit sowohl durch Alkinyl-Vinyl- als auch durch Alkinyl-Vinyliden-Verknüpfung erfolgen kann<sup>[1]</sup>. Aus den intermediär gebildeten Eninylmetall-Komplexen wird zum Teil stereoselektiv durch Einwirkung eines weiteren Moleküls  $\text{RC}\equiv\text{CH}$  das Eninderivat freigesetzt. Wakatsuki et al. fanden zudem<sup>[2]</sup>, daß bei der katalytischen Dimerisierung von  $t\text{BuC}\equiv\text{CH}$  durch  $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPPh}_3)_3]$  nicht das Enin  $t\text{BuC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}t\text{Bu}$ , sondern das isomere Butatrien (*Z*)- $t\text{BuCH}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}t\text{Bu}$  gebildet wird. Sie postulierten als Zwischenstufe ebenfalls einen Eninyl-Komplex, der mit einem  $\sigma$ -Butatrienyl-Komplex im Gleichgewicht steht und das Trien liefern soll. Uns gelang jetzt ausgehend von Alkinyl(vinyliden)rhodium-Verbindungen nicht nur die Synthese von Enin-, sondern auch von Eninylmetall-Komplexen, die mit Säuren  $\text{HX}$  in Abhängigkeit von der Säurestärke bevorzugt zu Eninen oder zu Butatrienen reagieren.

Der Schlüssel zum Erfolg ist die  $\eta^3$ -Benzylrhodium(I)-Verbindung **2**. Sie entsteht ebenso wie das am Benzolring substituierte Derivat **3**<sup>[3]</sup> durch Umsetzung von **1** mit dem entsprechenden Grignard-Reagens; die Ausbeute ist in beiden Fällen ca. 80%. Sowohl **2** als auch **3** zeigen in Lösung fluktuerendes Verhalten: Bei tiefer Temperatur findet eine suprafaciale Umlagerung<sup>[4, 5]</sup>, erkennbar an der Äquivalenz der benzylischen sowie der *ortho*- und *meta*-ständigen aromatischen Protonen, und bei höherer Temperatur eine  $\sigma$ - $\pi$ -Umlagerung<sup>[6]</sup>, erkennbar an der Äquivalenz der Phosphanliganden ( $\text{L} = \text{PiPr}_3$ ), statt. Dabei tritt das koordinativ ungesättigte Intermediat  $[\text{Rh}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R})(\text{PiPr}_3)_2]$  auf, was erklärt, warum **2** im Unterschied zum Allyl-Kom-



Die Reaktion von **4** mit einer Lösung von  $\text{HCl}$  in Benzol bei Raumtemperatur führt erstaunlicherweise nicht zur Abspaltung von Phenylacetylen, sondern liefert mit einer Ausbeute von ca. 50% den Enin-Komplex **8**. Arbeitet man mit  $\text{HCl}$ -Gas bei  $-40^\circ\text{C}$  in Ether, so entsteht statt **8** nahezu quantitativ die Alkinyl(vinyl)-Verbindung **9**. Wahrscheinlich findet zuerst eine oxidative Addition von  $\text{HCl}$  am Zentralatom von **4** und danach eine Hydridwanderung zum  $\alpha$ -C-Atom des Vinylidenliganden statt<sup>[10]</sup>. Die Reaktion von **4** mit  $\text{HCl}$  zu **9** ist nicht nur regio-, sondern auch stereoselektiv.



[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. M. Schäfer, Dipl.-Chem. N. Mahr, Dr. J. Wolf  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
Telefax: Int. + 931/888-4605

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Degussa AG gefördert. Wir danken Herrn Dr. O. Nürnberg für die Unterstützung bei der Kristallstrukturanalyse.