

- [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. Lappasset, 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. Zybll, 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 CCl₄ (15 mL) gab man langsam bei 0 °C eine Suspension von *N*-Chlor-succinimid (0.56 g, 4.15 mmol) in CCl₄ (15 mL). Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur, Abfiltrieren des Succinimids und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man **4** in 85% Ausbeute. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 1.85 (s, 6H, CH₃), 3.4 (q, ²J(H,H) = 6 Hz, 2H, CH₂), 5.5 (s, 1H, SiH); ²⁹Si-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = –53.6 (d, ¹J(Si,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.

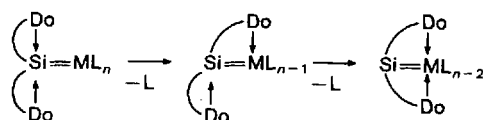
Photochemische 1,2-Verschiebung der Phosphanliganden im Silandiylkomplex [(2-Ph₂PCH₂C₆H₄)₂Si = Cr(CO)₅]^{**}

Von Hermann Handwerker, Martin Paul, Janet Blümel und Christian Zybll*

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^[1]; 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^[2].



Schema 1.

Als Schlüsselverbindung wird zunächst der Silandiylkomplex **1** durch Umsetzung des entsprechenden Dichlorsilans mit Na₂[Cr(CO)₅] dargestellt^[3]; **1** ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert:

[*] Dr. C. Zybll, 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. Schmidbauer für großzügige Unterstützung sowie J. Riede für die Erstellung des kristallographischen Datensatzes.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1** (Abb. 1) ergibt eine Cr-Si-Doppelbindungslänge von 2.414(1) Å^[4]. Der Abstand P1-Si ist mit 2.380(1) Å größer als die Summe der Kovalenzradien (2.25 Å, H₃SiPH₂), der Abstand P2-Si ist mit 3.725(1) Å als nichtbindend zu betrachten^[5]. 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 °^[6].

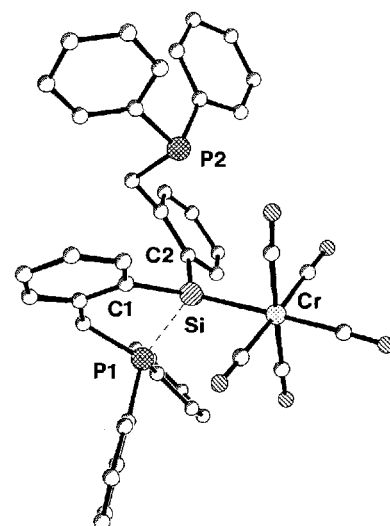


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cr-Si 2.414(1), P1-Si 2.380(1), P2-Si 3.725(1); C1-Si-Cr 121.8(1), C2-Si-Cr 121.0(1), C2-Si-C1 109.3(1).

Ein ³¹P-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 δ = –5.3 und 19.6 (Abb. 2). In Lösung wird eine wechselseitige „Flip-flop“-Koordination jeweils eines Phosphoratoms an das Siliciumatom beobachtet^[7]. Der C₂-symmetrische Übergangszustand dieses schnellen Austauschprozesses läßt sich NMR-spektroskopisch (³¹P-NMR: δ = 1.78 (s); ²⁹Si-NMR: δ = 73.2 (t, ¹J(³¹P²⁹Si) = 17.5 Hz); ¹H-NMR:

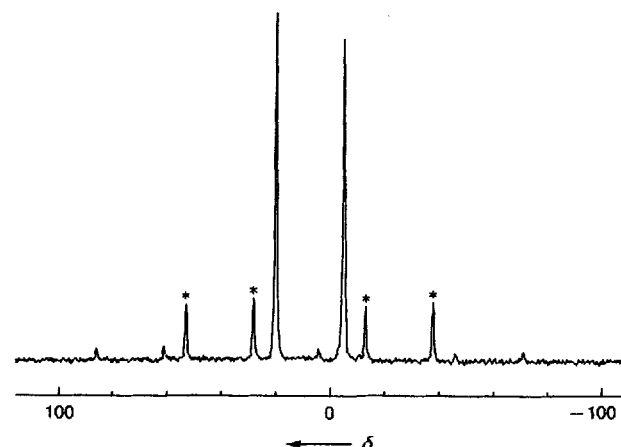
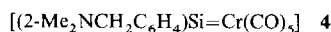


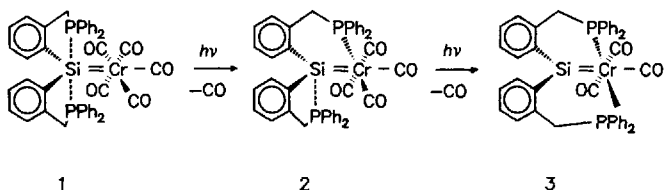
Abb. 2. ³¹P-Festkörper-CP-MAS-NMR-Spektrum (121.5 MHz) von **1**. Rotationsgeschwindigkeit 4000 Hz, Standard: (NH₄)H₂PO₄ ext. (δ = 0), Kontaktpuls = 1 ms, 90°-Puls = 4 μs. Rotationsseitenbanden sind durch Sterne gekennzeichnet.

$\delta = 3.20, 3.47$ (ABX-System, CH_2)) nachweisen. Im ^{13}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



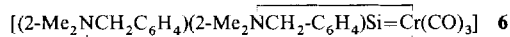
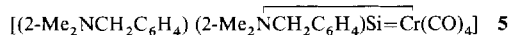
gleichzeitige Inversion am P-Atom. Ein verwandtes Beispiel mit einer derartigen Moleküldynamik ist der Stannandiylkomplex $[(2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Sn}=\text{W}(\text{CO})_5]$ von Abicht und Issleib^[8]. Für die Silandiylkomplexe **1** und **4** läßt sich darüber hinaus 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°C NMR-spektroskopisch der C_2 -symmetrische Übergangszustand „gesehen“; die Bestimmung der Aktivierungsbarriere für diesen Austauschprozeß ist in Lit.^[5a, c] beschrieben.

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



Schema 2.

Das Produkt **6** der Tandem-Reaktion $\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{5} \rightarrow \mathbf{6}$ ist thermolabil, läßt sich jedoch durch Abfangreaktionen mit MeOH oder HCl nachweisen^[9a].



Die Umlagerung $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{3}$ (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 luftempfindlichen, intensiv roten Pulvers erhalten und spektroskopisch vollständig charakterisiert (^{29}Si -NMR: $\delta = 159.7$; siehe auch Experimentelles)^[10].

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) $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ in 150 mL THF wird mit 3.57 g (5.5 mmol) Bis(2-diphenylphosphinomethyl)phenyldichlorsilan, gelöst in 50 mL THF, bei -40°C langsam versetzt. Es wird noch weitere 5 h bei Raumtemperatur gerührt und von ausgefallenem NaCl abfiltriert. **1** wird in 34% Ausbeute als hellgelbes Pulver isoliert. Die Kristallisation erfolgt aus THF/Pentan.

^1H -NMR (400 MHz , CD_2Cl_2 , 25°C , TMS): $\delta = 3.20$ (dd, ABX-System, $^2J(\text{HH}) = 14.0$, $^3J(\text{H}^{31}\text{P}) = 8.5 \text{ Hz}$, 4H , 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), $7.20\text{--}7.28$ (br, 12H), $7.30\text{--}7.38$ (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}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 33.9$ (tdd, $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 126$, $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 9.2$, $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 3.9$, P-CH_2), 128.9 (dd, $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 160$, $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 8.7$), 130.4 (dd, $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 160$, $^2J(\text{H}^{13}\text{C}) = 8.3$, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 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, $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 161$, $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 13.5$, 133.6 (dd, $^1J(\text{H}^{13}\text{C}) = 161$, $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 14.3$, $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 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, CO_a), 226.1 (t, $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 1.8$, CO_b); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.78$ (s); ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C , TMS): $\delta = 73.2$ (t, $^1J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si}) = 17.5$). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2038$ (s), 1981 (w), 1912 (ss, br). Korrekte Elementaranalyse (C, H, P). Schmp. 156°C .

3: 0.26 g (0.3 mmol) **1** werden in 100 mL Methylcyclohexan suspendiert und in einem Schlenk-Rohr aus Quarz bei -30°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.

^1H -NMR (400 MHz , CD_2Cl_2 , 25°C , TMS): $\delta = 2.3$ (s, 2H , CH_2), $7.6\text{--}7.1$ (m, 14H , C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 36.2$ (d, $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 8.7 \text{ Hz}$, CH_2), 129.3 (d, $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 8.5$), 132.5 (s), 134.1 (d, $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 12.1$), 142.1 (d, $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 5.1$, C_6H_5), 220.1 (t, $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 5.2$, CO), 227.1 (t, $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 9.2$, CO); ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 49.2 (s); ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2 : 159.7 (t, $^2J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si}) = 12$). IR (Methylcyclohexan): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2038$ (s), 1988 (s) (vCO). MS (70 eV): m/z 714 (M^+ für $\text{C}_{43}\text{H}_{32}\text{CrO}_5\text{P}_2\text{Si}$ 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°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*, im 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 lithiierten 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, $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 11.795$ (1), $b = 12.225$ (1), $c = 15.051$ (1) Å, $V = 1890.0$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.35 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 4.52 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 800$ e. Meßparameter: Enraf-Nonius-CAD4-Turbo, $T = 23^\circ\text{C}$, 5928 gemessene Reflexe (± 13 , ± 13 , $\pm 17 hkl$), davon wurde drei Reflexe verworfen und insgesamt 4623 unabhängige Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ zur Verfeinerung benutzt. Zersetzung (56 h , -1.8%), keine Zersetzungs-, Extinktions- oder Absorptionskorrektur durchgeführt. Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELX86), 597 Parameter, Verfeinerung: Vollmatrix, kleinste Quadrate ($R = [\sum \|F_o\| - |F_c|] / \sum \|F_o\|$, $R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2] / [\sum wF_o^2]^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o) + kF_o^2]$, $k = 0.00$, $l = 2.5090$), $R = 0.038$, $R_w = 0.027$, alle Schweratome mit anisotropen, alle Wasserstoffatome mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert; Restelektronendichte $+0.22 / -0.20 \text{ e Å}^{-3}$. 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. Kiprof, 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. Cerveau, 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 Schnering, *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 Verzwillingung der Kristalle.

Metall-induzierte Verknüpfung von C₂-Einheiten zu Eninen und Butatrienen: zwei Wege zur Dimerisierung von 1-Alkinen**

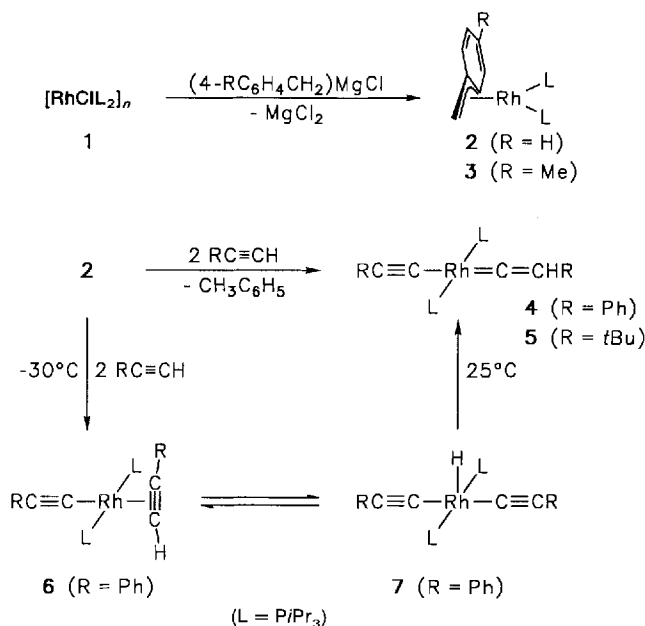
Von Martin Schäfer, Norbert Mahr, Justin Wolf und Helmut Werner*

Professor Reinhard W. Hoffmann
zum 60. Geburtstag gewidmet

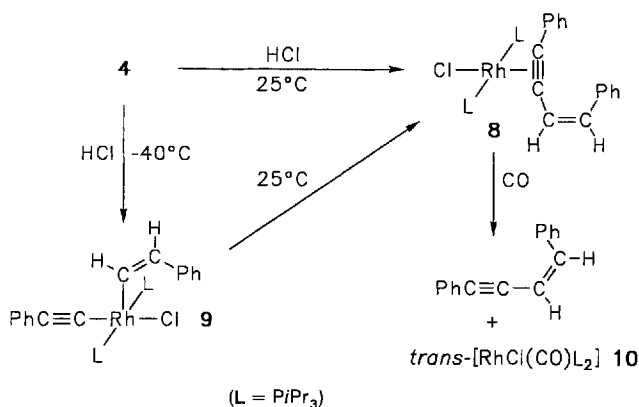
Kürzlich durchgeführte Studien zur katalytischen Dimerisierung von 1-Alkinen zu Eninen haben gezeigt, daß mit elektronenreichen Übergangsmetallverbindungen als Katalysatoren der Aufbau der C₄-Einheit sowohl durch Alkynyl-Vinyl- als auch durch Alkynyl-Vinyliden-Verknüpfung erfolgen kann^[1]. Aus den intermediär gebildeten Eninylmetall-Komplexen wird zum Teil stereoselektiv durch Einwirkung eines weiteren Moleküls RC≡CH das Eninderivat freigesetzt. Wakatsuki et al. fanden zudem^[2], daß bei der katalytischen Dimerisierung von *t*BuC≡CH durch [RuH₂(CO)(PPh₃)₃] nicht das Enin *t*BuC≡CCH=CH*t*Bu, sondern das isomere Butatrien (*Z*)-*t*BuCH=C=C=CH*t*Bu gebildet wird. Sie postulierten als Zwischenstufe ebenfalls einen Eninyl-Komplex, der mit einem σ-Butatrienyl-Komplex im Gleichgewicht steht und das Trien liefern soll. Uns gelang jetzt ausgehend von Alkynyl(vinyliden)rhodium-Verbindungen nicht nur die Synthese von Enin-, sondern auch von Eninylmetall-Komplexen, die mit Säuren HX in Abhängigkeit von der Säurestärke bevorzugt zu Eninen oder zu Butatrienen reagieren.

Der Schlüssel zum Erfolg ist die η³-Benzylrhodium(I)-Verbindung **2**. Sie entsteht ebenso wie das am Benzolring substituierte Derivat **3**^[3] 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 fluktuierendes Verhalten: Bei tiefer Temperatur findet eine suprafaciale Umlagerung^[4, 5], erkennbar an der Äquivalenz der benzylichen sowie der *ortho*- und *meta*-ständigen aromatischen Protonen, und bei höherer Temperatur eine σ-π-Umlagerung^[6], erkennbar an der Äquivalenz der Phosphanliganden (L = *PiPr*₃), statt. Dabei tritt das koordinativ ungesättigte Intermediat [Rh(η¹-CH₂C₆H₄R)(*PiPr*₃)₂] auf, was erklärt, warum **2** im Unterschied zum Allyl-Kom-

plex [Rh(η³-C₃H₅)(*PiPr*₃)₂]^[7] leicht mit PhC≡CH und *t*BuC≡CH zu **4** bzw. **5** reagiert. Der Zusatz von NEt₃ zum Reaktionsgemisch hat sich bewährt. Führt man die Umsetzung von **2** mit Phenylacetylen bei -40 °C in Pentan durch, so läßt sich als Zwischenprodukt der Alkynyl(alkynyl)-rhodium(I)-Komplex **6** isolieren. Verbindung **6** steht in Lösung im Gleichgewicht mit **7**, wobei das Isomerenverhältnis bei -40 °C in [D₈]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 Alkynyl(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*-[RhCl(=C=CHR)(*PiPr*₃)₂] (R = Ph^[8], *t*Bu^[9]) unterscheidet.



Die Reaktion von **4** mit einer Lösung von 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 HCl-Gas bei -40 °C in Ether, so entsteht statt **8** nahezu quantitativ die Alkynyl(vinyl)-Verbindung **9**. Wahrscheinlich findet zuerst eine oxidative Addition von HCl am Zentralatom von **4** und danach eine Hydridwanderung zum α-C-Atom des Vinylidenliganden statt^[10]. Die Reaktion von **4** mit 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.