

- [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 $[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PiPr}_3)_2]$ ^[7] leicht mit $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ und $t\text{BuC}\equiv\text{CH}$ zu 4 bzw. 5 reagiert. Der Zusatz von NEt_3 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 Alkin(alkinyl)-rhodium(I)-Komplex 6 isolieren. Verbindung 6 steht in Lösung im Gleichgewicht mit 7, wobei das Isomerenverhältnis bei -40°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*- $[\text{RhCl}(=\text{C}-\text{CHR})(\text{PiPr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ ^[8], $t\text{Bu}$ ^[9]) unterscheidet.

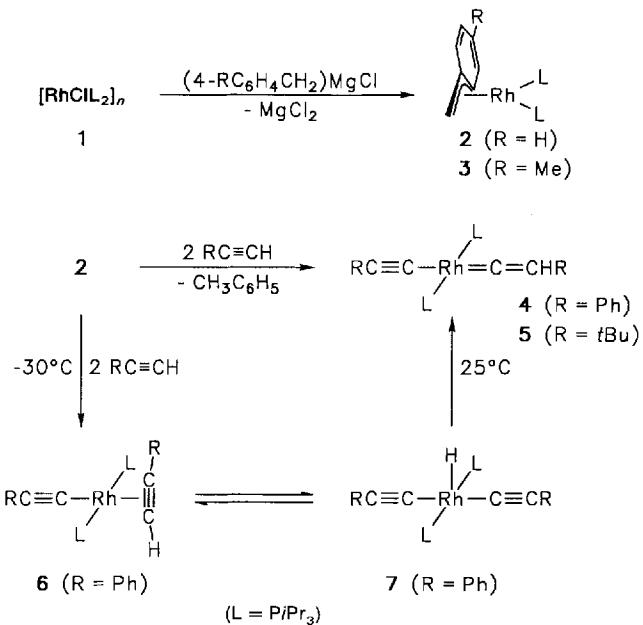
Metall-induzierte Verknüpfung von C_2 -Einheiten zu Eninen und Butatrienen: zwei Wege zur Dimerisierung von 1-Alkinen**

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

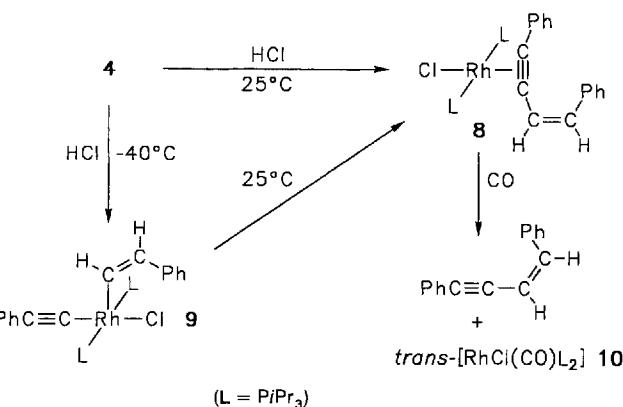
Professor Reinhard W. Hoffmann
zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich durchgeführte Studien zur katalytischen Dimerisierung von 1-Alkinen zu Eninen haben gezeigt, daß mit elektronenreichen Übergangsmetallverbindungen als Katalysatoren der Aufbau der C_4 -Einheit sowohl durch Alkinyl-Vinyl- als auch durch Alkinyl-Vinyliden-Verknüpfung erfolgen kann^[1]. 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^[2], 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*)- $t\text{BuCH}=\text{C}=\text{C=CH}t\text{Bu}$ 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 Alkinyl(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 η^3 -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 benzylischen sowie der *ortho*- und *meta*-ständigen aromatischen Protonen, und bei höherer Temperatur eine σ - π -Umlagerung^[6], erkennbar an der Äquivalenz der Phosphanylagenten ($\text{L} = \text{PiPr}_3$), 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 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 Alkinyl(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.

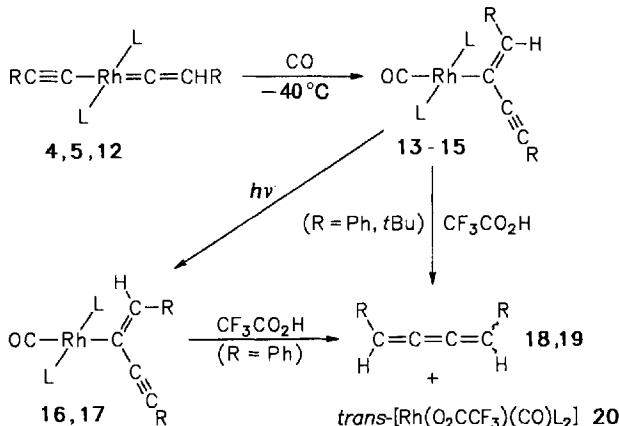


[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. M. Schäfer, Dipl.-Chem. N. Mahr, Dr. J. Wolf
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4605

[**] 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.

tiv. Die ausschließliche Bildung des (*Z*)-Isomers ist dabei wahrscheinlich auf die kinetisch begünstigte Übertragung des Hydridliganden von der dem Phenylsubstituenten gegenüberliegenden Seite zurückzuführen. Die Umwandlung von **9** in **8** verläuft bei Raumtemperatur in Benzol quantitativ und ebenfalls selektiv; das koordinierte Enin liegt ausschließlich in der (*Z*)-Form vor. Bei der Umsetzung von **8** mit CO (C₆H₆, 25 °C) tritt spontan ein Ligandenaustausch ein, wobei neben (*Z*)-PhC≡CCH=CHPh der Carbonyl-Komplex **10**^[11] entsteht.

Die Verknüpfung der C₂-Liganden in **4** (und ebenso in **5**) wird in eine andere Richtung gelenkt, wenn man die Reaktionspartner HX und CO in umgekehrter Reihenfolge einsetzt. Sowohl **4** als auch **5** reagieren mit CO bei – 40 °C in Pentan mit ca. 80 % Ausbeute zu den Eninyl-Komplexen **13** bzw. **14**, die in der (*Z*)-Konfiguration vorliegen (Schema 1).



Schema 1, 4, 13, 16, 18: R = Ph; 5, 14, 17, 19: R = *t*Bu; 12, 15: R = CO₂Me. L = P*i*Pt*r*.

Vermutlich wird CO zuerst an das Rhodiumatom addiert, dadurch eine fünffach koordinierte Zwischenstufe gebildet, die sich dann durch Wanderung des Alkinylliganden an das α -C-Atom der Vinylideneinheit stabilisiert. Sterische Einflüsse dürften erklären, warum der Angriff der Alkinylgruppe ausschließlich an der dem Rest R (Ph, *t*Bu) abgewandten Seite des Moleküls erfolgt. Beim Bestrahlen einer Lösung von **13** bzw. **14** in Benzol findet eine Isomerisierung statt, wobei die thermodynamisch stabileren (*E*)-Isomere **16** und **17** entstehen. Die schrittweise Umwandlung von **4** und **5** in **13** bzw. **14** und schließlich in **16** bzw. **17** ist insofern bemerkenswert, als Wakatsuki et al. bei der Reaktion von $[\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CHtBu})(\text{PPh}_3)_2]$ mit $\text{LiC}\equiv\text{CtBu}$ und CO nur das (*E*)-Isomer des Eninylruthenium-Komplexes $[\text{RuCl}(\eta^1-(E)\text{-C}=\text{CHtBu})\text{C}\equiv\text{CtBu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ erhielten^[2].

Die Bestätigung der Konfiguration der durch Verknüpfung von C₂-Einheiten gebildeten Primärprodukte der Reaktion mit CO liefert die Kristallstrukturanalyse von **15**^[12]. Die für die Synthese von **15** benötigte Vorstufe **12** ist im Gegensatz zu **4** und **5** nicht direkt aus **2** und HC≡CCO₂Me erhältlich, sondern entsteht durch Umsetzung von [Rh(η^2 -O₂CCH₃)(PiPr₃)₂] **11**^[7] mit zwei Äquivalenten des Alkins in Gegenwart von Na₂CO₃. Die Überführung von **12** in **15** erfolgt unter ähnlichen Bedingungen (Pentan, -40 °C) wie für **13** und **14** beschrieben. Abbildung 1 zeigt, daß das Zentralatom in **15** quadratisch-planar umgeben ist und die Phosphanliganden in *trans*-Position angeordnet sind. Die Eninyl-Einheit steht senkrecht auf der Molekülebene; der Winkel zwischen den Ebenen [C2, C1, C5] und [P1, Rh, P2] beträgt 91.13 ± 0.48 °. Die Abstände Rh-C5 (2.973(4) Å), Rh-C6 (> 3.5 Å) und der Winkel C5-C6-C7 (175.9(5)°) sowie der Abstand Rh-O2 (3.028(3) Å) sprechen eindeutig gegen eine

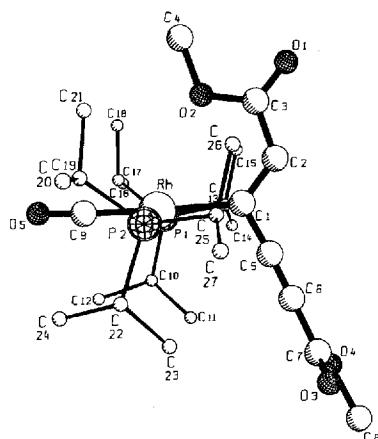


Abb. 1. Struktur von **15** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh-C1 2.099(4), Rh-C9 1.833(4), Rh-P1 2.347(1), Rh-P2 2.345(1), C1-C2 1.352(5), C2-C3 1.459(5), C1-C5 1.421(5), C5-C6 1.198(5), C6-C7 1.430(6), C9-O5 1.147(5); C1-Rh-C9 177.5(1), P1-Rh-P2 168.18(3), Rh-C9-O5 177.7(3), Rh-C1-C2 130.3(3), Rh-C1-C5 113.9(3), C1-C2-C3 126.8(4), C2-C1-C5 115.8(3), C1-C5-C6 177.4(5), C5-C6-C7 175.9(5).

zusätzliche Wechselwirkung der C≡C-Bindung oder der *cis*-ständigen Esterfunktion mit dem Metallatom.

Die Spaltung der Eninyl-Rhodium-Bindung in **13**, **14** und **16** durch $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ in Aceton oder Benzol liefert neben geringen Mengen des entsprechenden Enins die Butatriene **18** und **19** in Ausbeuten von 90–95 %. Zudem entsteht der Carboxylato-Komplex **20** (Schema 1). Gegenüber Essigsäure ist **13** inert, während aus **14** ein 40:60-Gemisch von (*E*)- $\text{iBuC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}/\text{Bu}$ und **19**, und aus **16** ausschließlich (*Z*)- $\text{PhC}\equiv\text{CCH}=\text{CHPh}$ entsteht. Die Produktverhältnisse und der (*E/Z*)-Isomerenanteil der Butatriene (Tabelle 1) deuten darauf hin, daß mit einer relativ starken Säure wie $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ der Angriff der Säure nicht am basischen Metallzentrum erfolgt, sondern eine direkte Protonierung der Drei-fachbindung des Eninyl-Liganden stattfindet. Als Zwischen-

Tabelle 1. Produktverteilung und (*E/Z*)-Isomerenverhältnisse bei Abspaltung der C₄-Einheit aus **13**, **14** und **16** mit HX [13].

Komplex	$\text{HX}/T [^\circ\text{C}], t$	Solvens	Butatrien Ausb. [%] (E/Z)	Enin Ausb. [%] (E/Z)
13	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/40$, 30 min	C_6H_6	90 (20/80)	10 (100/0)
13	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/25$, 30 min	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	95 (45/55)	5 (0/100)
14	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/40$, 2 h	C_6H_6	40 (80/20)	60 (100/0)
14	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/25$, 2 h	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	>95 (30/70)	<5 (100/0)
16	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/25$, 10 min	C_6H_6	0	100 (0/100)
16	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/25$, 10 min	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	95 (90/10)	5 (0/100)

stufe bildet sich ein kationischer Butatrien-Komplex^[18], aus dem das Cumulen durch Einwirkung des Carboxylat-Ions freigesetzt wird. Die Molekülstruktur von **15** läßt erkennen, daß der Angriff des Protons an der C≡C-Bindung wahrscheinlich von der dem Metall abgewandten Seite erfolgt und daher aus den (*Z*)-Eninyl-Komplexen **13** und **14** hauptsächlich das (*Z*)-Isomer und aus der (*E*)-Eninyl-Verbindung hauptsächlich das (*E*)-Isomer des substituierten Butatriens entsteht.

Mit den vorliegenden Ergebnissen ist der Beweis erbracht, daß bei der Rhodium-vermittelten Verknüpfung von zwei Alkinmolekülen sowohl die Bildung von Eninen als auch von Butatrienen möglich ist, wenn sie über einen Alkinyl-(vinyliden)-Komplex als gemeinsame Zwischenstufe verläuft. Durch Variation der Reaktionsschritte entsteht daraus entweder eine Enin- oder eine Eninylrhodium(I)-Ver-

Tabelle 2. Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **8** und 13–17 (ohne ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten für Phosphanliganden und Phenylgruppen).

- 8:** IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1850 (\text{C}\equiv\text{C}), 1585 (\text{C}=\text{C}); ^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.75$ [dd, $J(\text{HH}) = 12.4$, $J(\text{RhH}) = 1.5$ Hz, $=\text{CH}=\text{CHPh}$], 6.45 [d, $J(\text{HH}) = 12.4$ Hz, $\text{CH}=\text{CHPh}$]; $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 133.69$ (s, $=\text{CHPh}$), 119.52 [d, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, $\text{CH}=\text{CHPh}$], 91.68 [dt, $J(\text{RhC}) = 17.1$, $J(\text{PC}) = 3.0$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CPh}$], 78.50 [d, $J(\text{RhC}) = 12.8$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CPh}$]; $^{31}\text{P-NMR}$ (36.2 MHz, $[\text{D}_6]\text{toluol}$): $\delta = 31.99$ [d, $J(\text{RhP}) = 118.7$ Hz].
- 13:** IR (Hexan): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2155 (\text{C}\equiv\text{C}), 1945 (\text{CO}); ^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.02$ [dt, $J(\text{RhH}) = 2.4$, $J(\text{PH}) = 2.3$ Hz, $=\text{CHtBu}$], 1.29, 1.28 (jeweils s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 196.24$ [dt, $J(\text{RhC}) = 55.6$, $J(\text{PC}) = 16.5$ Hz, Rh-CO], 155.17 [t, $J(\text{PC}) = 4.5$ Hz, $=\text{CHtBu}$], 143.22 [dt, $J(\text{RhC}) = 27.4$, $J(\text{PC}) = 13.7$ Hz, Rh-C], 100.61 (s, $\text{C}\equiv\text{CtBu}$), 90.17 [dt, $J(\text{RhC}) = 1.3$, $J(\text{PC}) = 1.8$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CtBu}$], 34.30 [dt, $J(\text{RhC}) = 0.9$, $J(\text{PC}) = 1.3$ Hz, $=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$], 31.95 (s, $\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 31.21 [t, $J(\text{PC}) = 1.8$ Hz, $=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$], 28.84 (s, $\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$); $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 43.09$ [d, $J(\text{RhP}) = 139.2$ Hz].
- 14:** IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2160 (\text{C}\equiv\text{C}), 1930 (\text{CO}); ^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.81$ [dt, $J(\text{RhH}) = 2.3$, $J(\text{PH}) = 2.2$ Hz, $=\text{CHtBu}$], 1.29, 1.28 (jeweils s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 196.24$ [dt, $J(\text{RhC}) = 55.6$, $J(\text{PC}) = 16.5$ Hz, Rh-CO], 155.17 [t, $J(\text{PC}) = 4.5$ Hz, $=\text{CHtBu}$], 143.22 [dt, $J(\text{RhC}) = 27.4$, $J(\text{PC}) = 13.7$ Hz, Rh-C], 100.61 (s, $\text{C}\equiv\text{CtBu}$), 90.17 [dt, $J(\text{RhC}) = 1.3$, $J(\text{PC}) = 1.8$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CtBu}$], 34.30 [dt, $J(\text{RhC}) = 0.9$, $J(\text{PC}) = 1.3$ Hz, $=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$], 31.95 (s, $\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 31.21 [t, $J(\text{PC}) = 1.8$ Hz, $=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$], 28.84 (s, $\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$); $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 40.75$ [d, $J(\text{RhP}) = 143.7$ Hz].
- 15:** IR (Hexan): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2155 (\text{C}\equiv\text{C}), 1955 (\text{CO}); ^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.21$ [dt, $J(\text{RhH}) = 2.6$, $J(\text{PH}) = 2.7$ Hz, $=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$], 3.51, 3.34 (jeweils s, CO_2CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 196.28$ [dt, $J(\text{RhC}) = 57.8$, $J(\text{PC}) = 15.6$ Hz, Rh-CO], 186.60 [dt, $J(\text{RhC}) = 27.8$, $J(\text{PC}) = 13.9$ Hz, Rh-C], 169.74 [dt, $J(\text{RhC}) = 1.9$, $J(\text{PC}) = 1.4$ Hz, $=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$], 155.59 (s, $\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$), 135.11 [dt, $J(\text{RhC}) = 1.9$, $J(\text{PC}) = 3.9$ Hz, $=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$], 100.61 (s, $\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$), 96.60 [t, $J(\text{PC}) = 1.6$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$], 51.46, 50.69 (jeweils s, CO_2CH_3); $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 44.10$ [d, $J(\text{RhP}) = 136.3$ Hz].
- 16:** IR (Hexan): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2120 (\text{C}\equiv\text{C}), 1945 (\text{CO}); ^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.91$ [dt, $J(\text{RhH}) = 1.8$, $J(\text{PH}) = 1.8$ Hz, $=\text{CHPh}$]; $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 196.46$ [dt, $J(\text{RhC}) = 57.2$, $J(\text{PC}) = 14.8$ Hz, Rh-CO], 152.09 [dt, $J(\text{RhC}) = 26.9$, $J(\text{PC}) = 14.3$ Hz, Rh-C], 144.44 [t, $J(\text{PH}) = 5.0$ Hz, $=\text{CHPh}$], 106.04, 97.99 (jeweils s, $\text{C}\equiv\text{C}$); $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 45.09$ [d, $J(\text{RhP}) = 140.7$ Hz].
- 17:** IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2175 (\text{C}\equiv\text{C}), 1930 (\text{CO}); ^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.44$ [dt, $J(\text{RhH}) = 1.9$, $J(\text{PH}) = 1.9$ Hz, $=\text{CHtBu}$], 1.36 (s, $=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$), 1.28 (s, $\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 196.36$ [dt, $J(\text{RhC}) = 56.4$, $J(\text{PC}) = 15.1$ Hz, Rh-CO], 150.65 [t, $J(\text{PC}) = 5.0$ Hz, $=\text{CHtBu}$], 145.89 [dt, $J(\text{RhC}) = 26.2$, $J(\text{PC}) = 13.9$ Hz, Rh-C], 112.28 (s, $\text{C}\equiv\text{CtBu}$), 85.62 [dt, $J(\text{RhC}) = 1.0$, $J(\text{PC}) = 1.9$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CtBu}$], 36.13 [dt, $J(\text{RhC}) = 1.1$ Hz, $J(\text{PC}) = 1.0$ Hz, $=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$], 31.37 (s, $\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 30.72 [t, $J(\text{PC}) = 1.2$ Hz, $=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$], 29.20 (s, $\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$); $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 44.45$ [d, $J(\text{RhP}) = 145.9$ Hz].

- [6] a) $\Delta G_{208}^* = 59.3$ für **2**, $\Delta G_{203}^* = 58.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ für **3**; für Berechnungen siehe [5]; b) ähnliches Beispiel: L. E. Crascall, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3445–3452.
- [7] M. Schäfer, J. Wolf, H. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1341–1343.
- [8] H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, J. Wolf, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 722–726.
- [9] H. Werner, U. Brekau, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 1438–1446.
- [10] Für vergleichbare Vorgänge am Iridiumzentrum siehe: a) A. Höhn, H. Werner, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 745–746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 737–738; b) *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, 255–272; c) M. D. Fryzuk, N. T. McManus, S. J. Rettig, G. S. White, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 67–68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 73–75; d) M. D. Fryzuk, L. Huang, N. T. McManus, P. Paglia, S. J. Rettig, G. S. White, *Organometallics* **1992**, 11, 2979–2990.
- [11] C. Busetto, A. D’Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1828–1834.
- [12] Daten zur Strukturbestimmung: Kristalle aus Methanol (-30°C), vermessener Kristall $0.25 \times 0.2 \times 0.15$ mm; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, $a = 12.713(4)$, $b = 12.954(2)$, $c = 20.235(6)$ Å, $\beta = 106.951^\circ$, $V = 3187$ Å 3 ; $\rho_{\text{ber.}} = 1.289 \text{ g cm}^{-3}$; $T = 293$ K; max. $2\theta = 46^\circ$ [Mo_{K} -Strahlung, $\lambda = 0.70930$ Å, Graphitmonochromator, Zircon-Filter (Faktor 15.41)]; 4840 gemessene Reflexe; davon 4599 unabhängig, 3205 beobachtet [$F_0 > 3\sigma(F_0)$]; Lp- und empirische Absorptionskorrektur (Ψ -Scan-Methode, min. Transmission 96.89%), Direkte Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren, 359 Parameter (Enraf-Nonius-SDP); $R = 0.025$, $R_w = 0.027$; Reflex/Parameter-Verhältnis 8.89; Restelektronendichte +0.23–−0.24 eÅ $^{-3}$; Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57299, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] Charakterisierung der Triene und Enine ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit Literaturdaten: (E)-**18**[14]; (Z)-**18**[14]; (E)-**19** [14, 15]; (Z)-**19** [14–16]; (E)- $\text{PhC}\equiv\text{CCH}=\text{CHPh}$ [1 b]; (Z)- $\text{PhC}\equiv\text{CCH}=\text{CHPh}$ [1 c]; (E)- $t\text{BuC}\equiv\text{CCH}=\text{CHtBu}$ [17].
- [14] M. Tigchelaar, H. Kleijn, C. J. Elsevier, J. Meijer, P. Vermeer, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 2237–2238.
- [15] a) J. Westmijze, I. Nap, J. Meijer, H. Kleijn, P. Vermeer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1983**, 102, 154–157; b) H. Kleijn, M. Tigchelaar, R. J. Bulle, C. J. Elsevier, J. Meijer, P. Vermeer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 240, 329–333.
- [16] Y. Wakatsuki, M. Satoh, H. Yamazaki, *Chem. Lett.* **1989**, 1585–1588.
- [17] W. T. Boese, A. S. Goldman, *Organometallics* **1991**, 10, 782–786.
- [18] Eine vergleichbare Neutralverbindung wurde kürzlich isoliert: T. Rappert, O. Nürnberg, H. Werner, *Organometallics* **1993**, 12, 1359–1364.

bindung, aus der die Dimere freigesetzt werden (spektroskopische Daten der Komplexe sind in Tabelle 2 zusammengefaßt). Gegenwärtig untersuchen wir, ob außer der Alkinyl-Vinyliden- auch Metall-initiierte Alkinyl-Allenyliden- sowie Vinyl-Vinyliden-Kupplungen möglich sind und ob auch hierbei zwei Reaktionswege offen stehen.

Eingegangen am 27. April 1993 [Z 6038]

- [1] a) A. Dobson, D. S. Moore, S. D. Robinson, M. B. Hursthause, L. New, *Polyhedron* **1985**, 4, 1119–1130; b) L. Dahlenburg, K.-M. Frosin, S. Kerstan, D. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 407, 115–124; c) A. M. Echavarren, J. Lopez, A. Santos, J. Montoya, *ibid.* **1991**, 414, 393–400; d) C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Zanobi, P. Frediani, A. Albinati, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5453–5454; e) I. P. Kovalev, K. V. Yevdakov, Y. A. Strelenko, M. G. Vinogradov, G. I. Nikishin, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 386, 139–146; f) J. Ohshita, K. Furumori, A. Matsuguchi, M. Ishikawa, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3277–3280; g) B. M. Trost, C. Chan, G. Ruhter, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3486–3487.
- [2] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, H. Kumegawa, T. Satoh, J. Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9604–9610.
- [3] Kristallstrukturanalyse: O. Nürnberg, Dissertation, Universität Würzburg, 1993.
- [4] a) $\Delta G_{208}^* = 40.2$ für **2**, $\Delta G_{203}^* = 39.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ für **3**; für Berechnungen siehe [5]; b) ähnliches Beispiel: M. D. Fryzuk, D. H. McConville, S. J. Rettig, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 445, 245–256.
- [5] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1992, S. 306–313.

Der erste trigonal-bipyramidale Cluster mit interstitieller C_2 -Hantel in $[\text{Rb}\{\text{Pr}_5(\text{C}_2)\}\text{Cl}_{10}]^{**}$

Von Gerd Meyer* und Stefan Uhrlandt

Die Strukturen der metallreichen Lanthanoidhalogenide enthalten vorwiegend oktaedrische M_6 - oder tetraedrische M_4 -Cluster, die fast ausnahmslos durch interstitielle Atome Z , d. h. auch durch M-Z -Bindungen, stabilisiert sind. Beispiele sind $[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{12}]^{[1]}$, $[(\text{Gd}_2\text{N})\text{Cl}_3]^{[2]}$ und $[\text{Na}_2(\text{Pr}_4\text{O}_2)\text{Cl}_9]^{[3]}$. Man erhält diese Verbindungen durch Synproportionierung ($\text{MX}_3 + \text{M}$; $\text{X} = \text{Halogen}$; eventuell unter Zusatz von Alkalimetallchlorid als Flüssmittel) bei hohen Temperaturen in Gegenwart des Elements Z . Ein alternativer Syntheseweg ist die metallothermische Reduktion der Trihalogenide mit Alkalimetallen ($\text{MX}_3 + \text{A} + \text{Z}$; $\text{A} = \text{Alkalimetall}$)^[4], die zu ternären Halogeniden wie $[\{\text{Er}_{10}(\text{C}_2)_2\}\text{Br}_{18}]^{[5]}$, meist aber zu quaternären Halogeniden wie $[\text{Cs}_2\{\text{Er}_{10}(\text{C}_2)_2\}\text{I}_{18}]^{[6]}$ oder $[\text{Cs}_2\{\text{Pr}_6(\text{C}_2)\}\text{I}_{12}]^{[7]}$ führt.

[*] Prof. Dr. G. Meyer, Dipl.-Chem. S. Uhrlandt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-30167 Hannover
Telefax: Int. + 511/762-3006

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.