

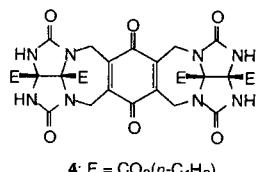
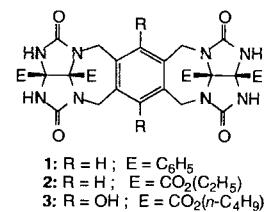
- [4] M. Schnöller, S. B. H. Kent, *Science* **1992**, *256*, 221–225; P. E. Dawson, T. W. Muir, I. Clark-Lewis, S. B. H. Kent, *ibid.* **1994**, *266*, 776–779; G. Tuchscherer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8419–8422.
- [5] P. E. Dawson, S. B. H. Kent, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7263–7266.
- [6] J. Shao, J. P. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3893–3899.
- [7] I. Fisch, G. Künzi, K. Rose, R. E. Offord, *Bioconjugate Chem.* **1992**, *3*, 147–153.
- [8] K. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 30–33.
- [9] B. A. Schwartz, G. R. Gray, *Arch. Biochem. Biophys.* **1977**, *181*, 542–549.
- [10] P. Finch, Z. Merchant, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1975**, 1682–1686. Frühere ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen an Amino-oxyacetylsäure-D-glucose-Oxim beweisen die Präsenz einer Mischung von drei verwechselbaren Isomeren: die cyclische β -Form, sowie die acyclischen *syn*-(*E*)- und die *anti*-(*Z*)-Formen.
- [11] P. Dumen, I. M. Eggleston, S. Cervigni, U. Sila, X. Sun, M. Mutter, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1255–1258.
- [12] Die Verwendung von verschiedenen Peptiden störte den Ablauf der Reaktion nicht.
- [13] R. Albert, P. Marbach, W. Bauer, U. Briner, G. Fricker, C. Bruns, J. Pless, *Life Sci.* **1993**, *53*, 517–525.
- [14] Glucoson **2** (*D*-arabino-hexos-2-ulose) wurde nach D. J. Walton, T. Hvidt, W. A. Szarek, *Carbohydrate Res.* **1987**, *167*, 123 hergestellt.
- [15] M. Mutter, R. Hersperger, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 185–187.
- [16] Die reinen Produkte **18** und **19** wurden mit ESI-MS charakterisiert. Gef.: 2135.6 (ber.: 2135.2).

Synthese und Einschlußverhalten neuer, redoxaktiver dimerer Assoziate **

Xavier Garcías und Julius Rebek, Jr.*

Molekulare Assoziate bieten die Möglichkeit, Erkennungsphänomene zu untersuchen, wobei selbstkomplementäre Verbindungen besonders geeignet sind. Diese Verbindungen können über Wasserstoffbrücken dimerisieren^[11], wobei ein geschlossener Hohlraum entsteht, in dem kleinere, komplementäre Gastmoleküle eingeschlossen werden können^[22]. Wir beschreiben hier Systeme mit unterschiedlichem „Innenfutter“ und die Konsequenzen daraus für ihr Bindungsverhalten.

Die neuen Systeme sind dem Original **1** strukturell ähnlich, ihre inneren, dem Gast zugewandten Oberflächen sind jedoch entweder durch Elektronenüberschuß oder durch Elektronenmangel gekennzeichnet, und ihre Estergruppen führen vor allem bei **2** zu besserer Löslichkeit in organischen Medien^[33]. Die Synthesen verliefen auf schon beschriebenen Wegen: Das Hydrochinon **3** wurde durch Kondensation von 1,4-Bis(acetoxy)-2,3,5,6-



[*] Prof. Dr. J. Rebek, Jr.^{†,1}, Dr. X. Garcías
 Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
 Cambridge, MA 02139 (USA)
 Telefax: Int. +617/253-7929
 E-mail: jrebek@mit.edu

[†] Neue Adresse: Institute for Chemical Biology
 The Scripps Research Institute
 10550 N. Torrey Pines Rd., La Jolla, CA 92037 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch die National Institutes of Health gefördert. X. G. dankt dem Ministerio de Educación y Ciencia (Spanien) für ein MEC/Fulbright-Postdoktoranden-Stipendium.

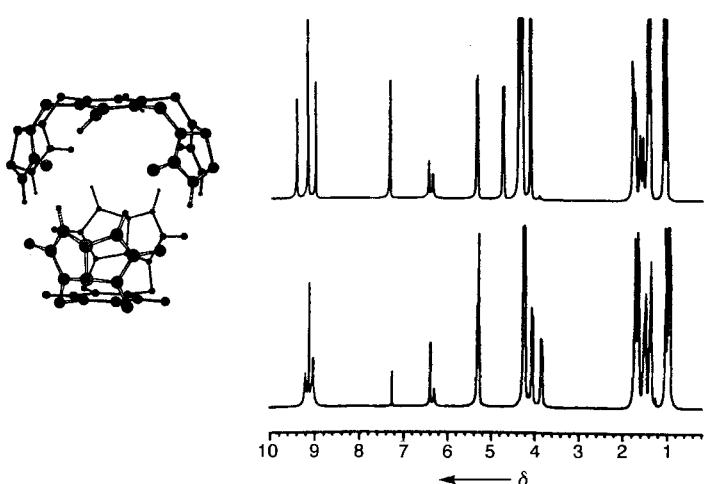


Abb. 1. Links: Energieminimierte Struktur [8] des Heterodimers **3-4** (die Glycolurester sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt). Rechts: 500-MHz ^1H -NMR-Spektren der äquimolaren Gemische aus **2** und **3** (oben) sowie **3** und **4** (unten).

tetrakis(brommethyl)benzol^[4] mit dem passenden Glycoluril im Überschuß erhalten. Das Chinon **4** erhielt man – ohne erkennbare Nebenreaktionen – durch NO_2 -Oxidation von **3** in CH_2Cl_2 .

3 und **4** zeigen in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform die spektroskopischen Merkmale gut definierter Assoziate^[5]. Die Resonanzen der NH-Protonen bei tiefem Feld ($\delta \approx 9$) und die im allgemeinen scharfen NMR-Signale sprechen dafür, daß in Lösung die dimere Kapsel dominiert. **2**, eine strukturverwandte Verbindung, liegt sogar im kristallinen Zustand als dimere Kapsel vor^[6].

Zusätzlich zur Selbstorganisation zu Homodimeren findet man in Gemischen aus **3** und **4** oder aus einem von ihnen und **2** die Disproportionierung in Heterodimere^[7] (Abb. 1). Dieses Verhalten deckt sich mit Beobachtungen in unseren und anderen Labors. Die Hohlräume der Heterodimere und die der Originale **1-1** oder **2-2**, die durch Benzolringe als Abstandshalter charakterisiert sind, weisen nahezu identische Volumina auf. Die den Gästen zugewandten π -Oberflächen der Heterodimere zeichnen sich jedoch durch unterschiedliche Elektronendichten aus.

Der Einschluß von kleinen, komplementären molekularen Gästen konnte NMR-spektroskopisch direkt beobachtet werden, und die Assoziationskonstanten für die Bildung der verkapselften Komplexe wurden wie schon beschrieben^[22] berechnet. Die Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt; die chemischen Verschiebungen der eingeschlossenen Gäste zeigt Tabelle 2. Neben Methan^[9] und Ethan wurden auch Methylfluorid (CH_3F) und Tetrafluormethan (CF_4) als Gäste eingesetzt, da nach jüngsten Berechnungen^[10] CF_4 als Gast für diese Kapseln mindestens so geeignet sein sollte wie CH_4 . Es war uns jedoch weder mit ^1H - noch mit ^{19}F -NMR-Methoden möglich, den Einschluß von CF_4 zu beobachten.

Tabelle 1. Die Assoziationskonstanten K_a (M^{-1} , 298 K) für die Verkapselung von Gästen in den Dimeren **N-N**, **N = 2, 3, 4** ($K_{a,298} = [\text{N-Gast-N}]/[\text{N-N}] \times [\text{freier Gast}]$).

Gast	Wirt		
	2-2	3-3	4-4
CH_4	33	70	10
C_2H_6	51	51	13
CH_3F	10	17	<0.3
CF_4	0.7	0.6	<0.2

Tabelle 2. $\delta(^1\text{H})$ - und $\delta(^19\text{F})$ -Werte der in N-N eingeschlossenen und der freien Gäste.

Gast	Wirt			
	2-2	3-3	4-4	-
CH ₄	-1.51/-	-1.33/-	-0.57/-	0.22/-
C ₂ H ₆	-0.99/-	-0.81/-	0.02/-	0.85/-
CH ₃ F	2.50/-176.35	2.68/-175.76	-/-	4.27/-175.06
CF ₄	-/-61.11	-/-60.24	-/-	-/-62.48

Die Assoziationskonstanten für den Einschluß von Methan und Ethan waren für alle Wirthohlräume ähnlich groß, wobei das Hydrochinon grundsätzlich ein besserer Wirt war als das Chinon. Die Hochfeldverschiebung der Gästesignale war im Inneren des Chinondimers ($\Delta\delta \approx 0.8$ ppm) beträchtlich kleiner als im Inneren des Hydrochinondimers ($\Delta\delta \approx 1.7$ ppm).

Das spiegelt wahrscheinlich die geringere Anisotropie wider, die die Gäste im elektronenarmen Chinon erfahren. Die Untersuchung der fluorierten Methane führte zu einigen experimentellen Problemen; der Einschluß von CH₃F in 2-2 und 3-3 konnte jedoch direkt beobachtet werden. Abbildung 2 zeigt das ¹⁹F-NMR-Spektrum.

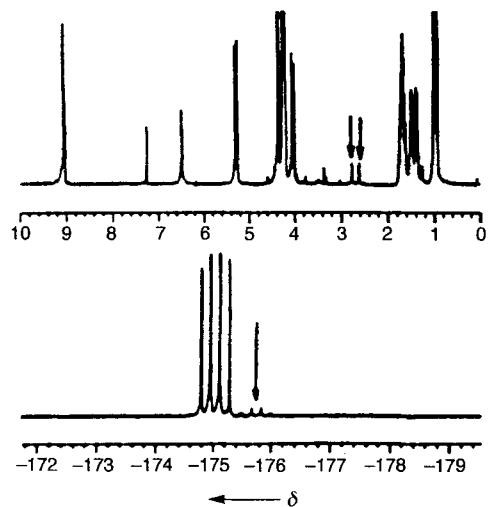


Abb. 2. Oben: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz) von 3 (28.5 mM) in CDCl₃ mit CH₃F (155 mM). Unten: ¹⁹F-NMR-Spektrum (282 MHz) derselben Probe. Die Signale von eingeschlossenem CH₃F sind durch Pfeile gekennzeichnet.

und das ¹H-NMR-Spektrum von in 3-3 eingeschlossenem CH₃F. Die Verkapselung bewirkt eine Hochfeldverschiebung der Signale, wie es für Moleküle zwischen zwei π -Oberflächen erwartet wird. Mit 4 konnte CH₃F unter ähnlichen Bedingungen nicht eingekapselt werden, und als obere Grenze für $K_{a,298}$ wurde 0.3 M⁻¹ unter der Annahme berechnet, daß nicht mehr als 5% der 4-4-Hohlräume besetzt sind.

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von CF₄ wurde bei hoher Amplitude und 298 K mit und ohne Zusatz von 1 gemessen. Bei dieser Temperatur wurde keine Hochfeldverschiebung des Fluorsignals beobachtet (Abb. 3a). Der Grund dafür könnte in der geringen Löslichkeit sowohl von 1 als auch von CF₄ liegen (die Löslichkeit von 1-1 in CDCl₃ beträgt nur 3 mM). Bei Temperaturniedrigung auf 273 K trat ein sehr kleiner Peak auf (0.8% des Signals von freiem CF₄; Abb. 3b), der allerdings gegenüber dem Signal von freiem CF₄ tieffeldverschoben war. Wenn dieses Signal eingeschlossenes CF₄ repräsentiert^[11], kann $K_{a,273}$ zu 2.8 M⁻¹ berechnet werden. Um die Reproduzierbarkeit dieses Signals zu prüfen, gab man das besser lösliche 2-2 in mit CF₄

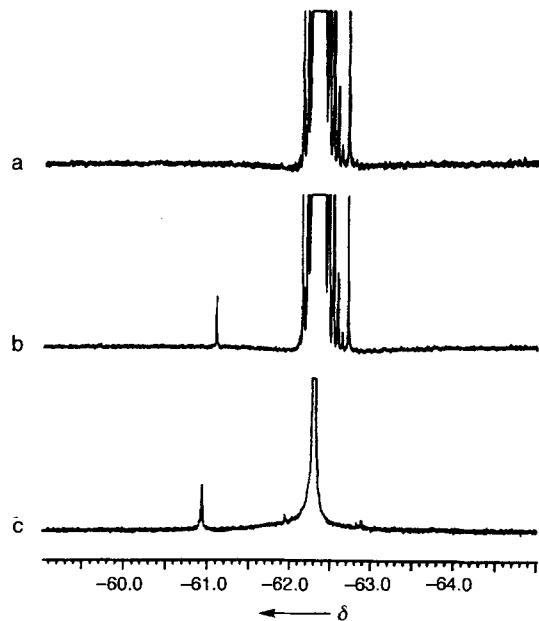


Abb. 3. ¹⁹F-NMR-Spektren von mit CF₄ gesättigtem CDCl₃ in Gegenwart von 1 bei 298 (a, 470 MHz) und 273 K (b, 470 MHz) sowie von 2 bei 298 K (c, 282 MHz).

gesättigtes CDCl₃, dem C₆F₆ als interner ¹⁹F-Integrationsstandard zugefügt war. Wieder beobachtete man nur in Gegenwart des Wirthohlräums eine Tieffeldverschiebung (Abb. 3c). Die Assoziationskonstante für den Einschluß der zugehörigen Spezies, vermutlich CF₄, in 2-2 bei 298 K konnte aus der integrierten Intensität zu 0.7 M⁻¹ berechnet werden. Ähnliche Ergebnisse erhielt man mit 3-3. Die Assoziationskonstanten für CH₄ sind drei- bis viermal kleiner als die, die Collet et al. mit Cryptophanen beobachtet haben; sie beschrieben aber auch eine Abnahme der Affinität, wenn in Chlormethan H durch F ersetzt wurde^[9].

Es bleibt ein Rätsel, warum eingeschlossenes CF₄ im ¹⁹F-NMR-Spektrum bei tieferem Feld erscheint als freies CF₄ ($\delta = -62.48$ bezogen auf CCl₃F). Es war nicht möglich, dieses Tieffeldsignal für CF₄ in 4-4 zu beobachten, und so kann als obere Grenze von $K_{a,298}$ 0.2 M⁻¹ berechnet werden, wenn man annimmt, daß nicht mehr als 1% des CF₄ eingeschlossen ist. Fox et al. führten Berechnungen der Gibbs-Energie durch und schlugen vor, die Gastmoleküle in bezug auf ihre Bindungsaffinität an 1-1 wie folgt zu ordnen: CHCl₃ < CF₄ < CH₄^[10]; dies wird durch die hier beschriebenen Experimente bestätigt. In quantitativer Hinsicht waren die Berechnungen jedoch weniger erfolgreich, da die Bindungsstärke von CF₄ überschätzt und die von CHCl₃ unterschätzt wurde (relativ zu der von CH₄).

Schließlich erhielten wir einen qualitativen Beleg für den Einschluß von Stickoxiden in 4-4. Frühere Versuche, NO in 1-1 einzuschließen, führten zur Zersetzung^[12]. Die erfolgreiche Oxidation von 3 zu 4 mit NO₂ regte jedoch zu folgendem Experiment an: 3-3 wurde in CH₂Cl₂ mit NO₂ im Überschuß behandelt, anschließendes Abziehen der flüchtigen Substanzen ergab einen festen Rückstand, der in CDCl₃ aufgenommen wurde. Diese Lösung zeigte das charakteristische NMR-Spektrum von reinem 4-4. Setzte man eine äquivalente Menge 3-3 diesem Material zu, traten im NMR-Spektrum nur die Signale von 4-4 auf. Offensichtlich enthielt die CDCl₃-Lösung ein oxidierendes Agens, höchstwahrscheinlich ein verkapseltes Stickoxid, geeignet, 3 in 4 zu überführen. Die Struktur dieses eingeschlossenen Oxidationsmittels ist noch nicht geklärt^[12]. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß viele ungewöhnliche Eigenschaften von verkapselften Gästen in kovalenten Wirten beobachtet wurden^[13].

Experimentelles

NMR-Experimente: Alle beschriebenen Experimente wurden in spektroskopisch reinem CDCl_3 durchgeführt. Methan, Ethan oder Methylfluorid wurden bei Raumtemperatur in eine Lösung mit bekanntem Gehalt an Wirtverbindung eingeleitet. Das Gesamtvolumen der Lösung wurde gemessen, und die Konzentrationen der Bestandteile (leerer/gefüllter Wirt und freier/eingeschlossener Gast) wurden durch Integration (^1H - und/oder ^{19}F -NMR) berechnet. Tetrafluormethan wurde über 15 min in eine auf -40°C gekühlte Lösung von **2**, **3** oder **4** mit bekanntem Gehalt eingeleitet. Man fügte Hexafluorbenzol ($2 \mu\text{L}$) als internen Standard für die Integration zu und versiegelte das Röhrchen in der Kälte. Die Konzentrationen an freiem und eingeschlossenen CF_4 wurden durch Integration bezogen auf C_6F_6 bestimmt. Im Fall von **2** fand man z.B. folgende Werte: $[\text{2}] = 42 \text{ mg in } 0.5 \text{ mL} = 120 \text{ mM}$ $[\text{2-2}] = 60 \text{ mM}$ $[\text{CF}_4]_{\text{gesamt}} = 21 \text{ mM}$ $[\text{CF}_4]_{\text{frei}} = 20.0 \text{ mM}$ $[\text{CF}_4]_{\text{eingeschlossen}} = 0.8 \text{ mM}$; $K_{a,298} = 0.8 \times 10^3 / 59.2 \times 20.2 = 0.7 \text{ M}^{-1}$.

Synthese von 3: Kalium-*tert*-butoxid (1.68 g, 15 mmol) wurde bei Raumtemperatur auf einmal zu einer Lösung von 5.13 g (15 mmol) 1,5-Bis(carboxybutyl)-glycoluril (wie für das entsprechende Ethylderivat beschrieben [3] hergestellt) in 50 mL wasserfreiem DMSO gegeben. Nachdem sich unter Röhren alles aufgelöst hatte (ungefähr 45 min) fügte man festes 1,4-Bis(acetoxy)-2,3,5,6-tetrakis(brommethyl)benzol [4] (562 mg, 1 mmol) zu und rührte bei Raumtemperatur 2 h weiter. Die gelbliche Lösung wurde in 500 mL 0.1 N HCl gegossen, die dabei kräftig gerüttelt wurde. Die entstandene Suspension wurde abgesaugt und der Rückstand mit Wasser gewaschen ($5 \times 100 \text{ mL}$). Man erhielt einen weißen Feststoff, der getrocknet, mit heißem CH_2Cl_2 ($3 \times 100 \text{ mL}$) behandel und filtriert wurde. Aus den vereinigten Filtraten gewann man 250 mg **3** als Rohprodukt; die Säulenchromatographie ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} 98/2$) lieferte 168 mg (20%) des reinen Materials. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.13 \text{ (s, 4H, NH), 6.39 (s, 2H, OH), 5.30 (d, } J = 16.0 \text{ Hz, 4H, benzyl, CH), 4.23 (m, 8H, CH}_2\text{O), 4.03 (d, } J = 16.0 \text{ Hz, 4H, benzyl, CH), 1.75–1.33 (m, 16H, CH}_2\text{CH}_2\text{), 0.98 (t, } J = 7.3 \text{ Hz, 3H, CH}_3\text{), 0.94 (t, } J = 7.3 \text{ Hz, 3H, CH}_3\text{), } ^{13}\text{C-NMR (75 MHz, } \text{CDCl}_3\text{): } \delta = 165.93, 165.30, 160.13, 146.20, 128.15, 82.3, 67.12, 37.59, 30.47, 19.20, 19.04, 13.77; \text{ hochauflötes MS: ber. für } [M + H]^+ = \text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_{14} = 843.3525, \text{ gef. 843.3519.}$

Synthese von 4: Das Bisglycoluril **3** (42 mg, 0.05 mmol) wurde 1 h bei Raumtemperatur mit 0.5 mL NO_2 -gesättigtem CH_2Cl_2 behandelt. Entfernen des Lösungsmittels ergab quantitativ **4**. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.01 \text{ (s, 4H, NH), 5.31 (d, } J = 16.3 \text{ Hz, 4H, benzyl, CH), 4.20 (m, 8H, CH}_2\text{O), 3.83 (d, } J = 16.3 \text{ Hz, 4H, benzyl, CH), 1.76–1.31 (m, 16H, CH}_2\text{CH}_2\text{), 1.03 (t, } J = 7.3 \text{ Hz, 3H, CH}_3\text{), 0.93 (t, } J = 7.3 \text{ Hz, 3H, CH}_3\text{), } ^{13}\text{C-NMR (75 MHz, } \text{CDCl}_3\text{): } \delta = 183.50, 165.56, 162.21, 158.45, 140.96, 81.94, 75.29, 67.02, 35.28, 30.24, 19.00, 18.85, 13.55 \text{ hochauflötes MS: ber. für } [M + 2\text{H}]^+ = \text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_{14} = 842.3447, \text{ gef. 843.3439.}$

Eingegangen am 8. Januar 1996 [Z8703]

Stichworte: Einschlußverbindungen · Wirt-Gast-Chemie

- R. Wyler, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1699.
- N. Branda, R. Wyler, J. Rebek, Jr., *Science* **1994**, *263*, 1267; R. M. Grotfeld, N. Branda, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1996**, *271*, 487.
- N. Branda, R. M. Grotfeld, C. Valdés, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 85.
- A. D. Thomas, L. L. Miller, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4160.
- Eine Vielzahl dieser Charakteristika molekulärer Assoziate wird in folgenden Arbeiten beschrieben: a) C. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 712; b) P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69; c) J. Yang, E. Fan, S. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5314; d) M. R. Ghadiri, J. R. Granga, L. K. Buehler, *Nature* **1994**, *369*, 133; e) M. R. Ghadiri, K. Kobayashi, J. R. Granga, R. K. Chatha, D. E. McRee, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 93.
- C. Valdés, U. P. Spitz, L. M. Toledo, S. W. Kubik, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12733.
- C. Valdés, U. P. Spitz, S. W. Kubik, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2031; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1885; R. G. Chapman, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9081.
- Das Molecular Modeling wurde mit MacroModel 3.5X (MM2*-Kraftfeld) durchgeführt: F. Mohamadi, N. G. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 440.
- Zur Komplexierung von Methan in einem Cryptophan siehe L. Garel, J.-P. Dutasta, A. Collet, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1249; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1169.
- T. Fox, B. E. Thomas, M. McCarrick, P. A. Kollman, *J. Phys. Chem.*, eingereicht. Wir danken den Autoren für die hilfreiche Korrespondenz und einen Vorabdruck ihres Manuskripts.

- Andere Möglichkeiten wären Einschlüsse von C_2F_6 , C_2F_4 oder C_2F_2 als Verunreinigungen in käuflichem CF_4 .
- Die Oxidation mit O_2 , katalysiert durch Reste von Stickoxiden, konnte nicht ausgeschlossen werden: R. Rathore, E. Bosch, J. K. Kochi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1335.
- Zu Beispielen siehe a) D. J. Cram, *Nature* **1992**, *356*, 29; b) D. J. Cram, R. Jaeger, K. Deshayes, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10111; c) C. N. Eid, Jr., C. B. Knobler, D. A. Gronbeck, D. J. Cram, *ibid.* **1994**, *116*, 8506; d) A. Collet, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5725; e) R. M. Hatt, J. S. Bradshaw, K. Pawlak, R. L. Bruening, B. J. Tarbet, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1261; f) P. Timmermann, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, J. P. M. van Duynhoven, D. N. Reinhardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2345.

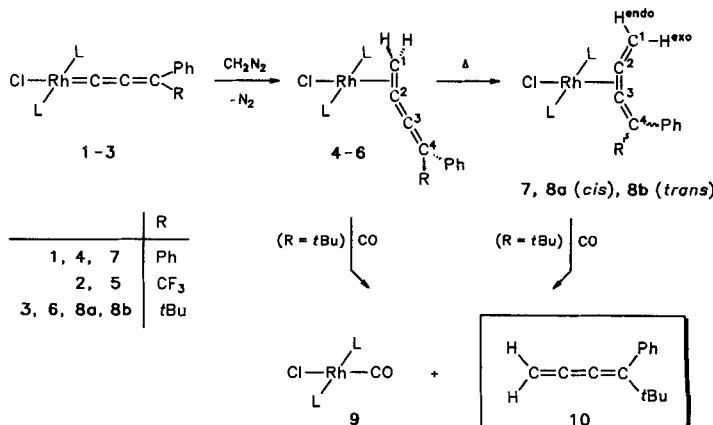
Methyliodid als Quelle für CH_2 : zwei Wege zur Erzeugung 1,1-disubstituierter Butatriene in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls**

Helmut Werner*, Matthias Laubender, Ralf Wiedemann und Bettina Windmüller

Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

Nach der Synthese von Vinylidenkomplexen *trans*-[RhCl(=C=CRR')(PiPr₃)₂]^[1] haben wir kürzlich auch über eine effiziente Methode zur Synthese entsprechender Allenylidenverbindungen *trans*-[RhCl(=C=C=CRR')(PiPr₃)₂] berichtet^[2]. Beim Studium der Reaktivität dieser Verbindungen fanden wir jetzt, daß die Allenylideneinheit auf zwei Wegen in sonst aufgrund ihrer Labilität nur schwer zugängliche 1,1-disubstituierte Butatriene $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CRR}'$ überführt werden kann. Für die Verknüpfung eines aus CH_2N_2 oder CH_3I erzeugten CH_2 -Fragments mit einer Allenylideneinheit $\text{C}=\text{C}=\text{CRR}'$, die zu einem Butatrien führt, gibt es bisher kein Beispiel. Allene sind aus den Allenylidenrhodiumkomplexen ebenfalls erhältlich.

Im Gegensatz zu den Verbindungen *trans*-[RhCl(=C=CHR)(PiPr₃)₂] ($\text{R} = \text{Ph, } t\text{Bu, CO}_2\text{Me}$), die gegenüber CH_2N_2 inert sind^[3], setzen sich die Komplexe **1–3**^[4] mit Diazomethan im Überschuß bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten vollständig um^[5]. In nahezu quantitativer Ausbeute werden die roten oder orangefarbenen Butatrienkomplexe **4–6** (Schema 1)



Schema 1. $\text{L} = \text{PiPr}_3$.

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. M. Laubender, Dipl.-Chem. R. Wiedemann, Dipl.-Chem. B. Windmüller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/8884605

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und von der Degussa AG gefördert.