

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 Gesamtvolume 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.

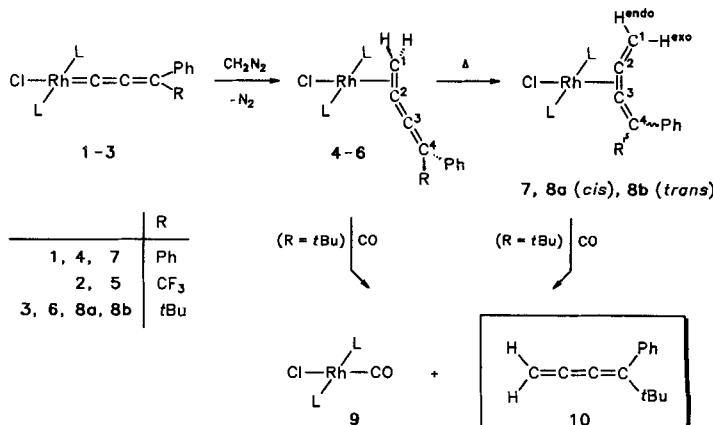
Methyliodid als Quelle für CH_2 : zwei Wege zur Erzeugung 1,1-disubstituierter Butatriene in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls**

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.

isoliert, die nur wenig oxidations- und hydrolyseempfindlich sind und deren Zusammensetzung elementaranalytisch gesichert ist. Aussagekräftig im Hinblick auf die Struktur sind vor allem die ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 1), die für die Butatrien-Kohlenstoffatome vier Signale im Bereich von $\delta = 180$ bis 12

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **4–8** und **12–14** sowie der Cumulene **10** und **16** (ohne Daten für Phosphanliganden, Phenyl- und *tert*-Butylgruppen); zur Bezeichnung $\text{C}^1\text{–C}^4$ und H^{endo} , H^{exo} siehe Schema 1.

- 4:** ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.61$ [dvt, $N = 10.8$, $J(\text{H},\text{H}) = 1.6$ Hz, CH_2]; ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 181.50$ (s, $\text{C}=\text{CPh}_2$), 111.39 (s, CPh_2), 108.51 [dt, $J(\text{Rh},\text{C}) = 22.1$, $J(\text{P},\text{C}) = 8.0$ Hz, $\text{C}=\text{CH}_2$], 13.03 [d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 13.6$ Hz, CH_2]; **5:** ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.87$ und 2.78 [jeweils dddd, $J(\text{H},\text{H}) = 6.0$, $J(\text{P}^1,\text{H}) = 5.6$, $J(\text{P}^2,\text{H}) = 5.6$, $J(\text{H},\text{H}) = 1.6$ Hz, je 1 H von CH_2]; ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 183.83$ [s, $\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{CF}_3$], 125.02 [q, $J(\text{F},\text{C}) = 272.2$ Hz, CF_3], 109.86 [dt, $J(\text{Rh},\text{C}) = 22.1$, $J(\text{P},\text{C}) = 4.0$ Hz, $\text{C}=\text{CH}_2$], 99.34 [q, $J(\text{F},\text{C}) = 34.0$ Hz, $\text{C}(\text{Ph})\text{CF}_3$], 16.12 [d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 14.7$ Hz, CH_2]; ^{19}F -NMR (376.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -58.60$ (s); **6:** ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 179.30$ [s, $\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{tBu}$], 100.17 [s, $\text{C}(\text{Ph})\text{Bu}$], 109.40 [dt, $J(\text{Rh},\text{C}) = 23.1$, $J(\text{P},\text{C}) = 5.0$ Hz, $\text{C}=\text{CH}_2$], 12.52 [d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 13.4$ Hz, CH_2]; **7:** ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.46$ und 5.00 (jeweils s, br, je 1 H von CH_2); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.69$ [dt, $J(\text{Rh},\text{C}) = 17.1$, $J(\text{P},\text{C}) = 4.0$ Hz, C^2/C^3], 137.96 [dt, $J(\text{Rh},\text{C}) = 20.1$, $J(\text{P},\text{C}) = 5.0$ Hz, C^2/C^3], 127.59 (s, br, CPh_2), 98.36 (s, br, CH_2); **8a:** ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.62$ [t, $J(\text{P},\text{H}) = 2.4$ Hz, 1 H von CH_2], 5.21 (s, br, 1 H von CH_2); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.57$ [dt, $J(\text{Rh},\text{C}) = 16.1$, $J(\text{P},\text{C}) = 4.0$ Hz, C^2/C^3], 134.27 [s, $\text{C}(\text{Ph})\text{Bu}$], 132.59 [dt, $J(\text{Rh},\text{C}) = 18.1$, $J(\text{P},\text{C}) = 4.0$ Hz, C^2/C^3], 100.20 (s, CH_2); ^{31}P -NMR (162.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.05$ [d, $J(\text{Rh},\text{P}) = 119.2$ Hz]; **8b:** ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.65$ und 4.19 (jeweils s, br, je 1 H von CH_2); ^{31}P -NMR (162.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.99$ [d, $J(\text{Rh},\text{P}) = 119.5$ Hz]; **10:** IR (C_6H_6): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2050 (C=C=C); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.13$ und 5.05 [jeweils d, $J(\text{H},\text{H}) = 7.6$ Hz, je 1 H von CH_2]; ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 168.64$ und 158.69 (jeweils s, =C=), 135.27 (s, CPh_2), 89.31 (s, CH_2); **12:** ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.13$ und 4.78 (jeweils s, je 1 H von CH_2); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.43$ [dt, $J(\text{Rh},\text{C}) = 18.1$, $J(\text{P},\text{C}) = 3.0$ Hz, C^2/C^3], 135.87 [dt, $J(\text{Rh},\text{C}) = 20.1$, $J(\text{P},\text{C}) = 5.0$ Hz, C^2/C^3], 127.49 (s, br, CPh_2), 98.31 (s, CH_2); **13:** ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.41$ [dt, $J(\text{Rh},\text{H}) = 2.1$, $J(\text{P},\text{H}) = 5.1$ Hz, CH_2]; ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.34$ [dt, $J(\text{Rh},\text{C}) = 23.1$, $J(\text{P},\text{C}) = 6.0$ Hz, =C=], 123.10 (s, CPh_2), 16.40 [d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 13.1$ Hz, CH_2]; **14:** ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.62$ (m, CH_2); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 179.00$ (m, =C=), 122.47 [q, $J(\text{F},\text{C}) = 277.4$ Hz, CF_3], 112.85 [q, $J(\text{F},\text{C}) = 27.3$ Hz, $\text{C}(\text{Ph})\text{CF}_3$], 18.86 [d, br, $J(\text{Rh},\text{C}) = 13.9$ Hz, CH_2]; ^{19}F -NMR (188.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -59.44$ (s); **16:** MS (70 eV): m/z 184 (M^+); IR (C_6H_6): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 1955 (C=C=C); ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.75$ [q, $J(\text{F},\text{H}) = 3.2$ Hz, CH_2]; ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 210.20$ [q, $J(\text{F},\text{C}) = 5.0$ Hz, =C=], 124.19 [q, $J(\text{F},\text{C}) = 273.7$ Hz, CF_3], 102.02 [q, $J(\text{F},\text{C}) = 32.2$ Hz, $\text{C}(\text{Ph})\text{CF}_3$], 83.12 (s, CH_2); ^{19}F -NMR (188.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -60.70$ (s)

zeigen. Zwei dieser Signale weisen eine relativ große Rh-C-Kopplung auf und sind daher den metallgebundenen C-Atomen des Butatrienliganden zuzuordnen. Die Lage des Signals von C^1 sowie die Kopplung $^1J(\text{C},\text{H})$ (161.4 Hz) für **4** deuten an, daß dieses Kohlenstoffatom recht ausgeprägten sp^3 -Charakter hat und die Bindung zwischen Rh, C^1 und C^2 derjenigen eines Metallacyclopans nahe kommt.

Die Kristallstrukturanalyse von **4** belegt (Abb. 1)^[6], daß eine verzerrte quadratisch-planare Koordination am Zentralatom vorliegt und die Atome Cl, Rh und C1–C4 sich in einer Ebene befinden. Die Achse Cl–Rh–C2 ist nahezu linear (175.65(6) $^\circ$), während die Achse P1–Rh–P2 (166.45(2) $^\circ$) etwas stärker von der Linearität abweicht. Trotz der unsymmetrischen Koordination der $\text{C}=\text{CH}_2$ -Einheit an das Metall sind die Bindungen Rh–C1 und Rh–C2 gleich lang, was den Komplex **4**

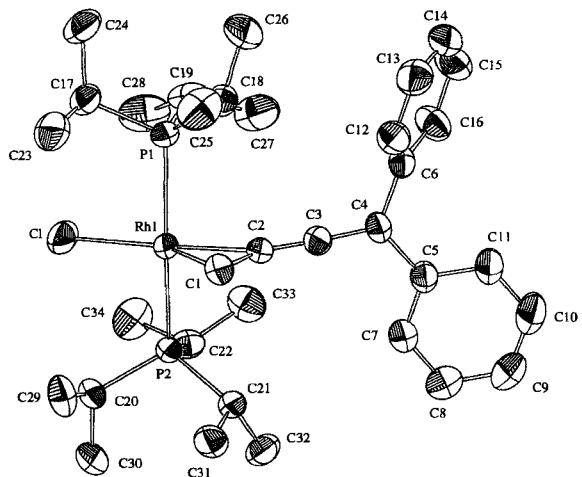


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall (ORTEP-Diagramm). Wichtige Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Rh–P1 2.365(1), Rh–P2 2.355(1), Rh–Cl 2.349(1), Rh–C1 2.060(2), Rh–C2 2.063(2), C1–C2 1.408(3), C2–C3 1.272(3), C3–C4 1.335(3); P1–Rh–P2 166.45(2), P1–Rh–Cl 88.16(3), P1–Rh–C1 96.70(7), P1–Rh–C2 90.56(6), P2–Rh–Cl 87.42(2), P2–Rh–C1 94.35(7), P2–Rh–C2 92.89(6), Cl–Rh–C1 144.36(7), Cl–Rh–C2 175.65(6), C1–Rh–C2 40.0(1), Rh–C1–C2 70.1(1), Rh–C2–C1 69.9(1), C1–C2–C3 144.7(2), C2–C3–C4 174.8(2).

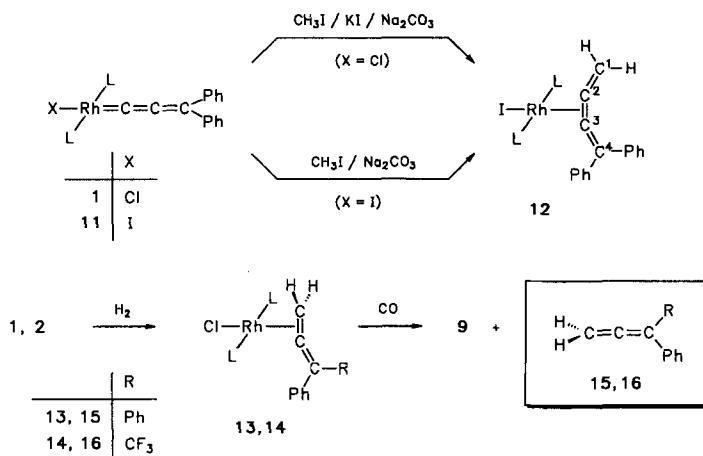
von der strukturell ähnlichen Verbindung *trans*-[RhCl $\{(1,2-\eta)\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2=\text{C}^3\text{HC}^4\text{O}_2\text{Et}\}(\text{PiPr}_3)_2$] (Rh–C1 = 2.120(5), Rh–C2 = 1.991(5) \AA)^[7] unterscheidet.

Bei mehrstündigem Erwärmen in Toluol auf 80–90 $^\circ\text{C}$ wandeln sich die Verbindungen **4** und **6** in die thermodynamisch stabileren Komplexe **7** bzw. **8** um. Die Isomerisierung ist sehr gut an dem Farbumschlag von Rot bzw. Orange nach Gelb zu erkennen. Im Fall von **8** entsteht ein Gemisch der Isomere **8a**/**8b**, die sich in der Stellung der Phenyl- und *tert*-Butylgruppe zum Zentralatom unterscheiden. Verfolgt man die Umlagerung von **6** ^{31}P -NMR-spektroskopisch, so findet man zunächst ein Verhältnis **8a**:**8b** von ca. 2:1, das sich nach 10 h (Toluol, 90 $^\circ\text{C}$) nach 10:1 verschiebt. Eine vollständige Überführung von **8b** in **8a** gelingt nicht. Durch fraktionierende Kristallisation aus Aceton (-78 $^\circ\text{C}$) kann **8a** in reiner Form isoliert und anhand des Vergleiches mit den ^1H -NMR-Daten von **8b** als das Isomer, dessen Phenylgruppe an C^4 zum Metall gerichtet ist, identifiziert werden. Die Zuordnung der Signale für die H^{endo} - und H^{exo} -Protonen an C^1 erfolgt in Anlehnung an die von Gladysz durch NOE-Experimente getroffene Zuordnung der Resonanzen der CH_2 -Protonen des Allenkomplexes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\eta^2\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ ^[8]. Bei den bisher beschriebenen 1,1,4,4-tetrasubstituierten Butatrienrhodium(I)-Verbindungen *trans*-[RhCl $\{(2,3-\eta)\text{R}_2\text{C}^1=\text{C}^2=\text{C}^3=\text{C}^4\text{R}'_2\}(\text{PPh}_3)_2$], die aus [RhCl(PPh₃)₃] und freien Butatrienen erhältlich sind^[9], ist stets die zentrale $\text{C}=\text{C}$ -Bindung am Metall koordiniert; die Fixierung einer endständigen $\text{R}_2\text{C}=\text{C}$ -Bindung wurde von Stang am Platin(0) nachgewiesen^[10].

Ähnlich wie der Butenin-Komplex *trans*-[RhCl $\{(1,2-\eta)\text{PhC}^1=\text{C}^2\text{C}^3\text{H}=\text{C}^4\text{HPh}\}(\text{PiPr}_3)_2$]^[11] reagieren auch die Verbindungen **4–8** in Benzol mit CO bei Raumtemperatur sehr rasch, wobei unter Ligandenaustausch der Carbonylkomplex **9**^[12] entsteht. Von den frei werdenden Butatrienen sind diejenigen mit CPh₂ und C(Ph)CF₃ als Endgruppe nicht stabil und gehen Folgereaktionen ein. Die bisher noch nicht beschriebene Verbindung **10** wurde analytisch (GC/MS) und durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen anderer Butatriene^[13, 14] charakterisiert.

Erstaunlicherweise gibt es noch einen zweiten Weg zur Umwandlung einer metallgebundenen Allenylideneinheit in einen

Butatrienliganden. Der Komplex **1** reagiert mit CH_3I nicht wie erwartet zu einer Methylrhodium(III)-Verbindung, sondern (in Gegenwart von Na_2CO_3 im Überschub) zu einem Produktgemisch, das neben **7** auch das entsprechende Iodo-Derivat **12** enthält. Eine nachfolgende Reaktion des Produktgemisches mit KI liefert fast quantitativ **12**^[15]. Setzt man **11**^[2a] mit Methyliodid und Na_2CO_3 in Aceton/THF bei Raumtemperatur um, so erhält man den Komplex **12**, der mit einer Ausbeute von 76% isoliert werden kann (Schema 2). Mechanistisch interpretieren



Schema 2. $\text{L} = \text{P}(\text{Pr}_3)$.

wir die Bildung von **12** so, daß im Primärschritt eine oxidative Addition von CH_3I am Rhodium erfolgt, danach eine Insertion der Allenylideneinheit in die Rh- CH_3 -Bindung stattfindet, aus der $\text{Rh}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2$ -Zwischenstufe durch β -H-Eliminierung ein Butatrien(hydrido)diiodorhodium(III)-Komplex entsteht und dieser nach reduktiver Eliminierung von HI das Produkt bildet. Den ersten beiden Schritten analog ist die Bildung der Iridiumverbindungen $[\text{IrCl}(\text{I})\{\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2\}(\text{P}(\text{Pr}_3)_2)]$ und $[\text{IrI}\{\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2\}\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}]$ aus den entsprechenden Vinylidenkomplexen und Methyliodid^[16]; eine nachfolgende β -H-Verschiebung findet hierbei nicht statt. Erste Untersuchungen mit CD_3I zeigen, daß unter gleichen Bedingungen aus **11** die analoge deuterierte Verbindung *trans*- $[\text{RhI}\{(\text{2,3-}\eta)\text{C}^1\text{D}_2=\text{C}^2=\text{C}^3=\text{C}^4\text{Ph}_2\}(\text{P}(\text{Pr}_3)_2)]$ entsteht. Kinetische Messungen sollen einen genaueren Einblick in den mechanistischen Verlauf dieser Reaktion liefern.

Mit Wasserstoff reagieren die Verbindungen **1** und **2** unterschiedlich schnell. Während die Umsetzung von **1** mit H_2 in Benzol bei Raumtemperatur erst nach 40 h beendet ist, benötigt die Reaktion von **2** nur 30 min. Unter hydrierender Spaltung der Rh-C-Doppelbindung entstehen quantitativ die Allenkomplexe **13** bzw. **14**^[17]. Erstaunlich ist, daß unter den gewählten Bedingungen der Allenligand nicht hydriert wird. Erst bei Verlängerung der Reaktionszeit auf 10 Tage und Erhöhung der Temperatur auf 60 °C bildet sich ein weiteres Produkt, bei dem es sich laut NMR-Daten um $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{P}(\text{Pr}_3)_2)]^{[18]}$ handelt. Im Hinblick auf die Struktur von **13** und **14** ist wichtig, daß in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren für die CH_2 -Protonen nur ein Signal auftritt, was eine Koordination der *unsubstituierten* Doppelbindung des Allens an das Zentralatom belegt. Eine Verschiebung des $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{Pr}_3)_2)]$ -Fragments entlang der Cumulenachse, wie sie bei $[\text{Fe}(\eta^2\text{-Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{CMe}_2)(\text{CO})_4]$ ^[19] und $[\text{PtCl}_2(\eta^2\text{-Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{CMe}_2)]$ ^[20] auftritt, läßt sich nicht nachweisen.

In gleicher Weise wie für **6** und **8** kann bei Einwirkung von CO auf **13** und **14** (1 min bei 10 °C in Benzol) der olefinische Ligand

freigesetzt werden. 1,1-Diphenylallen **15** ist bereits bekannt^[21]; **16** wurde ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch (siehe Tabelle 1) charakterisiert.

Eingegangen am 18. Dezember 1995 [Z 8659]

Stichworte: Allenylidenkomplexe · Butatriene · Isomerisierungen · Rhodiumverbindungen

- [1] a) F. J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 401–402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 406–407; b) H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, J. Wolf, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 722–726; c) H. Werner, U. Brekau, *ibid.* **1989**, *44*, 1438–1446.
- [2] a) H. Werner, T. Rappert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 669–678; b) H. Werner, N. Mahr, T. Rappert, R. Wiedemann, J. Wolf, *Organometallics* **1994**, *13*, 2721–2727.
- [3] F. J. Garcia Alonso, U. Brekau, unveröffentlichte Untersuchungen.
- [4] Die Synthese von **1** wurde beschrieben [2a]; die Verbindungen **2** und **3** sind analog aus $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{Pr}_3)_2)_2]$ und $\text{HC}\equiv\text{CCPh}(\text{R})\text{OH}$ ($\text{R} = \text{CF}_3$, tBu) in 90–95% Ausbeute zugänglich.
- [5] Allgemeine Arbeitsvorschrift für **4**–**6**: Eine Lösung von 0.15 mmol **1**, **2** oder **3** in 3 mL Benzol wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit 1.5 mL einer 0.28 M Lösung von CH_2N_2 in Ether versetzt. Nach 5 min Rühren wird das Solvens abgezogen und der Rückstand aus Pentan (-78°C) umkristallisiert. Hellrote (4), rote (5) oder orange Kristalle (6). Ausb. 95%.
- [6] Daten zur Strukturbestimmung: Kristalle aus Pentan (-10°C). $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Rh}$ (663.1); vermessener Kristall $0.3 \times 0.3 \times 0.4$ mm; monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 18.52(1)$, $b = 11.193(3)$, $c = 16.523(9)$ Å, $\beta = 93.35(3)^\circ$, $Z = 4$, $V = 3420(3)$ Å 3 ; $\rho_{\text{ber.}} = 1.288 \text{ g cm}^{-3}$; $T = 293(2)$ K; max. $2\theta = 48^\circ$; 5567 gemessene Reflexe; davon 5351 unabhängig, 4654 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.70930$ Å), Graphitmonochromator, Zirkonfilter (Faktor 16.4); Lp- und empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan-Verfahren, min. Transmission 97.49%); Lösung durch Patterson-Methode, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinstfehlerquadrate-Verfahren; $R1 = 0.0214$, $wR2 = 0.0568$ [für 4654 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$], $R1 = 0.0305$, $wR2 = 0.0610$ (für alle 5351 Datenreflexe); Reflex-Parameter-Verhältnis 8.33; Restelektronendichte $+0.296/-0.170 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-30“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033; E-mail: tecched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [7] H. Werner, D. Schneider, M. Schulz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, 175–182.
- [8] J. Pu, T.-S. Peng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1992**, *11*, 3232–3241.
- [9] a) L. Hagelee, R. West, J. Calabrese, J. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4888–4892; b) P. J. Stang, M. R. White, G. Maas, *Organometallics* **1983**, *2*, 720–725.
- [10] M. R. White, P. J. Stang, *Organometallics* **1983**, *2*, 1654–1658.
- [11] M. Schäfer, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1377–1379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1315–1318.
- [12] a) C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspéro, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1828–1834; b) K. Wang, G. P. Rosini, S. P. Nolan, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5082–5088.
- [13] W. Runge, W. T. Brady, *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, 1980.
- [14] H. Westmijze, I. Nap, J. Meijer, H. Kleijn, P. Vermeer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1983**, *102*, 154–157, zit. Lit.
- [15] Arbeitsvorschrift für **12**: Zu einer Lösung von 88 mg (0.14 mmol) **1** und 500 mg (4.72 mmol) Na_2CO_3 in 4 mL eines Lösungsmittelgemisches aus Aceton und THF (1:1) werden bei Raumtemperatur 60 μL (135 mg, 0.95 mmol) CH_3I zugesetzt. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens abgezogen und der Rückstand mit 3 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Der Extrakt wird zur Trockene gebracht, der Rückstand in 4 mL THF gelöst und die Lösung mit 300 mg (1.81 mmol) KI versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens entfernt, der Rückstand mit 5 mL Benzol extrahiert, der Extrakt im Vakuum eingeengt und der ausgefallene gelbe Feststoff dreimal mit je 2 mL Aceton (0°C) gewaschen. Ausb. 83 mg (82%). Schmp. 146°C (Zers.).
- [16] a) A. Höhn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 255–272; b) M. D. Fryzuk, L. Huang, N. T. McManus, P. Paglia, S. J. Rettig, G. S. White, *Organometallics* **1992**, *11*, 2979–2990.
- [17] Allgemeine Arbeitsvorschrift für **13** und **14**: Eine Lösung von 0.20 mmol **1** bzw. **2** in 5 mL Benzol wird 40 h (**1**) bzw. 30 min (**2**) unter H_2 -Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der gelbe Rückstand zweimal mit je 1 mL kaltem Pentan (0°C) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 95%.
- [18] H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 395–407.
- [19] R. Ben-Shoshan, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2231–2232.
- [20] K. Vrieze, H. C. Volger, A. P. Praat, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 467–475.
- [21] P. Beltrame, D. Pitea, A. Marzo, M. Simonetta, *J. Chem. Soc. B* **1967**, 71–75.