

Experimentelles

NMR-Experimente: Alle beschriebenen Experimente wurden in spektroskopisch reinem  $\text{CDCl}_3$  durchgeführt. Methan, Ethan oder Methylfluorid wurden bei Raumtemperatur in eine Lösung mit bekanntem Gehalt an Wirtverbindung eingeletet. Das Gesamtvolumen der Lösung wurde gemessen, und die Konzentrationen der Bestandteile (leerer/gefüllter Wirt und freier/eingeschlossener Gast) wurden durch Integration ( $^1\text{H}$ - und/oder  $^{19}\text{F}$ -NMR) berechnet. Tetrafluormethan wurde über 15 min in eine auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von **2**, **3** oder **4** mit bekanntem Gehalt eingeletet. 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 eingeschlossenem  $\text{CF}_4$  wurden durch Integration bezogen auf  $\text{C}_6\text{F}_6$  bestimmt. Im Fall von **2** fand man z.B. folgende Werte:  $[\text{2}] = 42 \text{ mg in } 0.5 \text{ mL} = 120 \text{ mM}$   $[\text{2-2}] = 60 \text{ mM}$   $[\text{CF}_4]_{\text{gesamt}} = 21 \text{ mM}$   $[\text{CF}_4]_{\text{frei}} = 20.0 \text{ mM}$   $[\text{CF}_4]_{\text{eingeschlossen}} = 0.8 \text{ mM}$ ;  $K_{\text{a},298} = 0.8 \times 10^3 / 59.2 \times 20.2 = 0.7 \text{ M}^{-1}$ .

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 Rühren 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 gerührt 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 100 \text{ mL}$ ) behandelt 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.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.13$  (s, 4H, NH), 6.39 (s, 2H, OH), 5.30 (d,  $J = 16.0 \text{ Hz}$ , 4H, benzyl. CH), 4.23 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.03 (d,  $J = 16.0 \text{ Hz}$ , 4H, benzyl. CH), 1.75–1.33 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.98 (t,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.94 (t,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.93$ , 165.30, 160.13, 146.20, 128.15, 82.3, 67.12, 37.59, 30.47, 19.20, 19.04, 13.77; hochaufgelöstes MS: ber. für  $[\text{M} + \text{H}]^+ = \text{C}_{38}\text{H}_{51}\text{N}_5\text{O}_4$  843.3525, gef. 843.3519.

Synthese von **4**: Das Bisglycoluril **3** (42 mg, 0.05 mmol) wurde 1 h bei Raumtemperatur mit 0.5 mL  $\text{NO}_2$ -gesättigtem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  behandelt. Entfernen des Lösungsmittels ergab quantitativ **4**.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.01$  (s, 4H, NH), 5.31 (d,  $J = 16.3 \text{ Hz}$ , 4H, benzyl. CH), 4.20 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.83 (d,  $J = 16.3 \text{ Hz}$ , 4H, benzyl. CH), 1.76–1.31 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.03 (t,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.93 (t,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 183.50$ , 165.56, 162.21, 158.45, 140.96, 81.94, 75.29, 67.02, 35.28, 30.24, 19.00, 18.85, 13.55 hochaufgelöstes; MS: ber. für  $[\text{M} + 2\text{H}]^+ = \text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{N}_5\text{O}_4$  842.3447, gef. 843.3439.

Eingegangen am 8. Januar 1996 [Z8703]

**Stichworte:** Einschlußverbindungen · Wirt-Gast-Chemie

- [1] R. Wyler, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1699.
- [2] N. Branda, R. Wyler, J. Rebek, Jr., *Science* **1994**, *263*, 1267; R. M. Grotzfeld, N. Branda, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1996**, *271*, 487.
- [3] N. Branda, R. M. Grotzfeld, C. Valdés, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 85.
- [4] A. D. Thomas, L. L. Miller, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4160.
- [5] Eine Vielzahl dieser Charakteristika molekularer 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. Granja, L. K. Buehler, *Nature* **1994**, *369*, 133; e) M. R. Ghadiri, K. Kobayashi, J. R. Granja, R. K. Chadha, D. E. McRee, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 93.
- [6] C. Valdés, U. P. Spitz, L. M. Toledo, S. W. Kubik, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12733.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.

- [11] Andere Möglichkeiten wären Einschlüsse von  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4$  oder  $\text{C}_2\text{F}_2$  als Verunreinigungen in käuflichem  $\text{CF}_4$ .
- [12] Die Oxidation mit  $\text{O}_2$ , katalysiert durch Reste von Stickoxiden, konnte nicht ausgeschlossen werden: R. Rathore, E. Bosch, J. K. Kochi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1335.
- [13] 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. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2345.

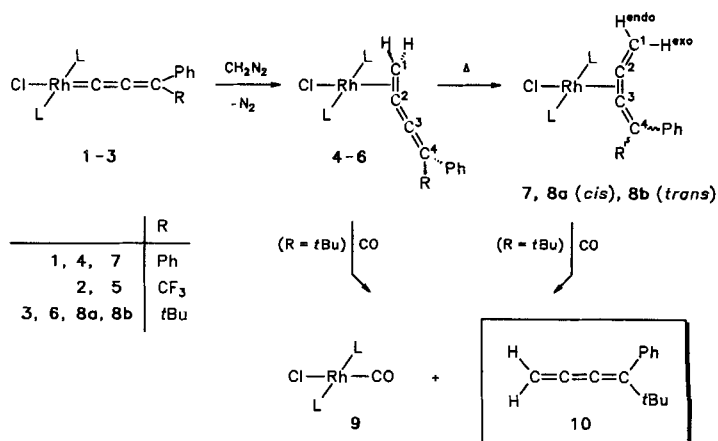
## Methyliodid als Quelle für $\text{CH}_2$ : zwei Wege zur Erzeugung 1,1-disubstituierter Butatriene in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls\*\*

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

Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

Nach der Synthese von Vinylidenkomplexen  $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CRR}')(\text{P}(\text{Pr})_3)_2]$  haben wir kürzlich auch über eine effiziente Methode zur Synthese entsprechender Allenylidenverbindungen  $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{C}=\text{CRR}')(\text{P}(\text{Pr})_3)_2]$  berichtet<sup>[1]</sup>. 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  $\text{CH}_2\text{N}_2$  oder  $\text{CH}_3\text{I}$  erzeugten  $\text{CH}_2$ -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  $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{P}(\text{Pr})_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $t\text{Bu}$ ,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), die gegenüber  $\text{CH}_2\text{N}_2$  inert sind<sup>[3]</sup>, setzen sich die Komplexe **1–3**<sup>[4]</sup> mit Diazomethan im Überschuß bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten vollständig um<sup>[5]</sup>. In nahezu quantitativer Ausbeute werden die roten oder orangefarbenen Butatrienkomplexe **4–6** (Schema 1)



Schema 1.  $\text{L} = \text{P}(\text{Pr})_3$ .

[\*] 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  $^{13}\text{C}$ -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  $\text{H}^{\text{exo}}$ ,  $\text{H}^{\text{endo}}$  siehe Schema 1.

<p><b>4:</b> <math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{C}_6\text{D}_6</math>): <math>\delta = 2.61</math> [dvt, <math>N = 10.8</math>, <math>J(\text{H},\text{H}) = 1.6</math> Hz, <math>\text{CH}_2</math>]; <math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100.6 MHz, <math>\text{C}_6\text{D}_6</math>): <math>\delta = 181.50</math> (s, <math>\text{C}=\text{CPh}_2</math>), 111.39 (s, <math>\text{CPh}_2</math>), 108.51 [dt, <math>J(\text{Rh},\text{C}) = 22.1</math>, <math>J(\text{P},\text{C}) = 8.0</math> Hz, <math>\text{C}=\text{CH}_2</math>], 13.03 [d, <math>J(\text{Rh},\text{C}) = 13.6</math> Hz, <math>\text{CH}_2</math>]</p> <p><b>5:</b> <math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = 2.87</math> und <math>2.78</math> [jeweils dddd, <math>J(\text{Rh},\text{H}) = 6.0</math>, <math>J(\text{P}^1,\text{H}) = 5.6</math>, <math>J(\text{P}^2,\text{H}) = 5.6</math>, <math>J(\text{H},\text{H}) = 1.6</math> Hz, je 1 H von <math>\text{CH}_2</math>]; <math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100.6 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = 183.83</math> [s, <math>\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{CF}_3</math>], 125.02 [q, <math>J(\text{F},\text{C}) = 272.2</math> Hz, <math>\text{CF}_3</math>], 109.86 [dt, <math>J(\text{Rh},\text{C}) = 22.1</math>, <math>J(\text{P},\text{C}) = 4.0</math> Hz, <math>\text{C}=\text{CH}_2</math>], 99.34 [q, <math>J(\text{F},\text{C}) = 34.0</math> Hz, <math>\text{C}(\text{Ph})\text{CF}_3</math>], 16.12 [d, <math>J(\text{Rh},\text{C}) = 14.7</math> Hz, <math>\text{CH}_2</math>]; <math>^{19}\text{F}</math>-NMR (376.5 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = -58.60</math> (s)</p> <p><b>6:</b> <math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100.6 MHz, <math>\text{C}_6\text{D}_6</math>): <math>\delta = 179.30</math> [s, <math>\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{rBu}</math>], 100.17 [s, <math>\text{C}(\text{Ph})\text{rBu}</math>], 109.40 [dt, <math>J(\text{Rh},\text{C}) = 23.1</math>, <math>J(\text{P},\text{C}) = 5.0</math> Hz, <math>\text{C}=\text{CH}_2</math>], 12.52 [d, <math>J(\text{Rh},\text{C}) = 13.4</math> Hz, <math>\text{CH}_2</math>]</p> <p><b>7:</b> <math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = 5.46</math> und <math>5.00</math> (jeweils s, br, je 1 H von <math>\text{CH}_2</math>); <math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100.6 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = 142.69</math> [dt, <math>J(\text{Rh},\text{C}) = 17.1</math>, <math>J(\text{P},\text{C}) = 4.0</math> Hz, <math>\text{C}^2/\text{C}^3</math>], 137.96 [dt, <math>J(\text{Rh},\text{C}) = 20.1</math>, <math>J(\text{P},\text{C}) = 5.0</math> Hz, <math>\text{C}^2/\text{C}^3</math>], 127.59 (s, br, <math>\text{CPh}_2</math>), 98.36 (s, br, <math>\text{CH}_2</math>)</p> <p><b>8a:</b> <math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = 5.62</math> [t, <math>J(\text{P},\text{H}) = 2.4</math> Hz, 1 H von <math>\text{CH}_2</math>], 5.21 (s, br, 1 H von <math>\text{CH}_2</math>); <math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100.6 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = 143.57</math> [dt, <math>J(\text{Rh},\text{C}) = 16.1</math>, <math>J(\text{P},\text{C}) = 4.0</math> Hz, <math>\text{C}^2/\text{C}^3</math>], 134.27 [s, <math>\text{C}(\text{Ph})\text{rBu}</math>], 132.59 [dt, <math>J(\text{Rh},\text{C}) = 18.1</math>, <math>J(\text{P},\text{C}) = 4.0</math> Hz, <math>\text{C}^2/\text{C}^3</math>], 100.20 (s, <math>\text{CH}_2</math>); <math>^{31}\text{P}</math>-NMR (162.0 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = 28.05</math> [d, <math>J(\text{Rh},\text{P}) = 119.2</math> Hz]</p> <p><b>8b:</b> <math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = 4.65</math> und <math>4.19</math> (jeweils s, br, je 1 H von <math>\text{CH}_2</math>); <math>^{31}\text{P}</math>-NMR (162.0 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = 28.99</math> [d, <math>J(\text{Rh},\text{P}) = 119.5</math> Hz]</p> <p><b>10:</b> IR (<math>\text{C}_6\text{H}_6</math>): <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2050</math> (<math>\text{C}=\text{C}=\text{C}</math>); <math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = 5.13</math> und <math>5.05</math> [jeweils d, <math>J(\text{H},\text{H}) = 7.6</math> Hz, je 1 H von <math>\text{CH}_2</math>]; <math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100.6 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = 168.64</math> und <math>158.69</math> (jeweils s, <math>=\text{C}=\text{C}</math>), 135.27 (s, <math>\text{CPh}_2</math>), 89.31 (s, <math>\text{CH}_2</math>)</p> <p><b>12:</b> <math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = 5.13</math> und <math>4.78</math> (jeweils s, je 1 H von <math>\text{CH}_2</math>); <math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100.6 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = 142.43</math> [dt, <math>J(\text{Rh},\text{C}) = 18.1</math>, <math>J(\text{P},\text{C}) = 3.0</math> Hz, <math>\text{C}^2/\text{C}^3</math>], 135.87 [dt, <math>J(\text{Rh},\text{C}) = 20.1</math>, <math>J(\text{P},\text{C}) = 5.0</math> Hz, <math>\text{C}^2/\text{C}^3</math>], 127.49 (s, br, <math>\text{CPh}_2</math>), 98.31 (s, <math>\text{CH}_2</math>)</p> <p><b>13:</b> <math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = 2.41</math> [dt, <math>J(\text{Rh},\text{H}) = 2.1</math>, <math>J(\text{P},\text{H}) = 5.1</math> Hz, <math>\text{CH}_2</math>]; <math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100.6 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = 173.34</math> [dt, <math>J(\text{Rh},\text{C}) = 23.1</math>, <math>J(\text{P},\text{C}) = 6.0</math> Hz, <math>=\text{C}=\text{C}</math>], 123.10 (s, <math>\text{CPh}_2</math>), 16.40 [d, <math>J(\text{Rh},\text{C}) = 13.1</math> Hz, <math>\text{CH}_2</math>]</p> <p><b>14:</b> <math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = 2.62</math> (m, <math>\text{CH}_2</math>); <math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100.6 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = 179.00</math> (m, <math>=\text{C}=\text{C}</math>), 122.47 [q, <math>J(\text{F},\text{C}) = 277.4</math> Hz, <math>\text{CF}_3</math>], 112.85 [q, <math>J(\text{F},\text{C}) = 27.3</math> Hz, <math>\text{C}(\text{Ph})\text{CF}_3</math>], 18.86 [d, br, <math>J(\text{Rh},\text{C}) = 13.9</math> Hz, <math>\text{CH}_2</math>]; <math>^{19}\text{F}</math>-NMR (188.3 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = -59.44</math> (s)</p> <p><b>16:</b> MS (70 eV): <math>m/z</math> 184 (<math>M^+</math>); IR (<math>\text{C}_6\text{H}_6</math>): <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1955</math> (<math>\text{C}=\text{C}=\text{C}</math>); <math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{C}_6\text{D}_6</math>): <math>\delta = 4.75</math> [q, <math>J(\text{F},\text{H}) = 3.2</math> Hz, <math>\text{CH}_2</math>]; <math>^{13}\text{C}</math>-NMR (100.6 MHz, <math>\text{C}_6\text{D}_6</math>): <math>\delta = 210.20</math> [q, <math>J(\text{F},\text{C}) = 5.0</math> Hz, <math>=\text{C}=\text{C}</math>], 124.19 [q, <math>J(\text{F},\text{C}) = 273.7</math> Hz, <math>\text{CF}_3</math>], 102.02 [q, <math>J(\text{F},\text{C}) = 32.2</math> Hz, <math>\text{C}(\text{Ph})\text{CF}_3</math>], 83.12 (s, <math>\text{CH}_2</math>); <math>^{19}\text{F}</math>-NMR (188.3 MHz, <math>\text{C}_6\text{D}_6</math>): <math>\delta = -60.70</math> (s)</p>
--

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  $\text{C}^1$  sowie die Kopplung  $^1J(\text{C},\text{H})$  (161.4 Hz) für 4 deuten an, daß dieses Kohlenstoffatom recht ausgeprägten  $\text{sp}^3$ -Charakter hat und die Bindung zwischen Rh,  $\text{C}^1$  und  $\text{C}^2$  derjenigen eines Metallacyclopropan nahe kommt.

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

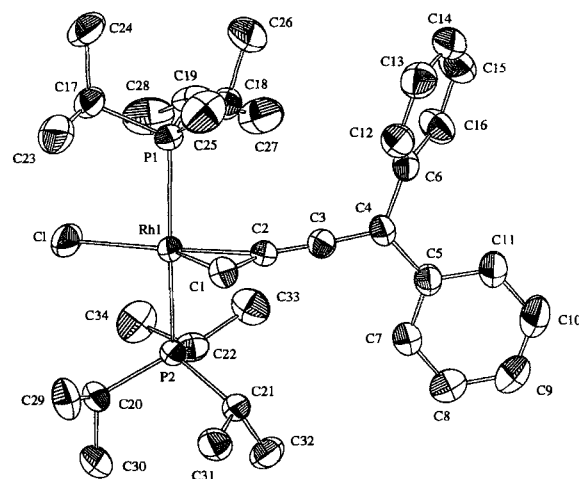


Abb. 1. Molekülstruktur von 4 im Kristall (ORTEP-Diagramm). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh– $\text{P}^1$  2.365(1), Rh– $\text{P}^2$  2.355(1), Rh–Cl 2.349(1), Rh– $\text{C}^1$  2.060(2), Rh– $\text{C}^2$  2.063(2),  $\text{C}^1$ – $\text{C}^2$  1.408(3),  $\text{C}^2$ – $\text{C}^3$  1.272(3),  $\text{C}^3$ – $\text{C}^4$  1.335(3);  $\text{P}^1$ –Rh– $\text{P}^2$  166.45(2),  $\text{P}^1$ –Rh–Cl 88.16(3),  $\text{P}^1$ –Rh– $\text{C}^1$  96.70(7),  $\text{P}^1$ –Rh– $\text{C}^2$  90.56(6),  $\text{P}^2$ –Rh–Cl 87.42(2),  $\text{P}^2$ –Rh– $\text{C}^1$  94.35(7),  $\text{P}^2$ –Rh– $\text{C}^2$  92.89(6), Cl–Rh– $\text{C}^1$  144.36(7), Cl–Rh– $\text{C}^2$  175.65(6),  $\text{C}^1$ –Rh– $\text{C}^2$  40.0(1), Rh– $\text{C}^1$ – $\text{C}^2$  70.1(1), Rh– $\text{C}^2$ – $\text{C}^3$  144.7(2),  $\text{C}^2$ – $\text{C}^3$ – $\text{C}^4$  174.8(2).

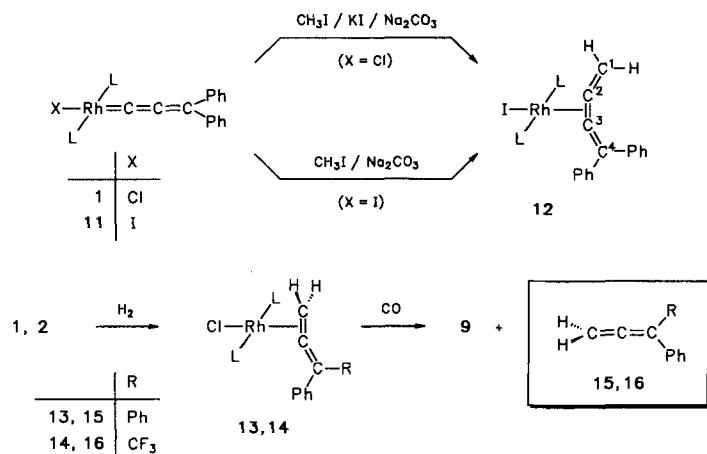
von der strukturell ähnlichen Verbindung *trans*-[RhCl{(1,2- $\eta$ )- $\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2=\text{C}^3\text{HC}^4\text{O}_2\text{Et}$ }(PiPr $_3$ ) $_2$ ] (Rh– $\text{C}^1$  = 2.120(5), Rh– $\text{C}^2$  = 1.991(5) Å)<sup>[7]</sup> unterscheidet.

Bei mehrstündigem Erwärmen in Toluol auf 80–90 °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  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch, so findet man zunächst ein Verhältnis 8a:8b von ca. 2:1, das sich nach 10 h (Toluol, 90 °C) nach 10:1 verschiebt. Eine vollständige Überführung von 8b in 8a gelingt nicht. Durch fraktionierende Kristallisation aus Aceton (–78 °C) kann 8a in reiner Form isoliert und anhand des Vergleiches mit den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 8b als das Isomer, dessen Phenylgruppe an  $\text{C}^4$  zum Metall gerichtet ist, identifiziert werden. Die Zuordnung der Signale für die  $\text{H}^{\text{endo}}$ - und  $\text{H}^{\text{exo}}$ -Protonen an  $\text{C}^1$  erfolgt in Anlehnung an die von Gladysz durch NOE-Experimente getroffene Zuordnung der Resonanzen der  $\text{CH}_2$ -Protonen des Allenkomplexes [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2)(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$ ] $\text{BF}_4$ <sup>[8]</sup>. Bei den bisher beschriebenen 1,1,4,4-tetrasubstituierten Butatrienrhodium(I)-Verbindungen *trans*-[RhCl{(2,3- $\eta$ )- $\text{R}_2\text{C}=\text{C}^2=\text{C}^3=\text{C}^4\text{R}'_2$ }(PPh $_3$ ) $_2$ ], die aus [RhCl(PPh $_3$ ) $_3$ ] und freien Butatrienen erhältlich sind<sup>[9]</sup>, ist stets die zentrale C=C-Bindung am Metall koordiniert; die Fixierung einer endständigen  $\text{R}_2\text{C}=\text{C}$ -Bindung wurde von Stang am Platin(0) nachgewiesen<sup>[10]</sup>.

Ähnlich wie der Butenin-Komplex *trans*-[RhCl{(1,2- $\eta$ )-PhC $^1\equiv\text{C}^2\text{C}^3\text{H}=\text{C}^4\text{HPh}$ }(PiPr $_3$ ) $_2$ ]<sup>[11]</sup> reagieren auch die Verbindungen 4–8 in Benzol mit CO bei Raumtemperatur sehr rasch, wobei unter Ligandenaustausch der Carbonylkomplex 9<sup>[12]</sup> entsteht. Von den frei werdenden Butatrienen sind diejenigen mit CPh $_2$  und C(Ph)CF $_3$  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<sup>[13,14]</sup> charakterisiert.

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

Butatrienliganden. Der Komplex **1** reagiert mit  $\text{CH}_3\text{I}$  nicht wie erwartet zu einer Methylrhodium(III)-Verbindung, sondern (in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Überschuß) zu einem Produktgemisch, das neben **7** auch das entsprechende Iodo-Derivat **12** enthält. Eine nachfolgende Reaktion des Produktgemisches mit KI liefert fast quantitativ **12**<sup>[15]</sup>. Setzt man **11**<sup>[2a]</sup> mit Methyljodid und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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



wir die Bildung von **12** so, daß im Primärschritt eine oxidative Addition von  $\text{CH}_3\text{I}$  am Rhodium erfolgt, danach eine Insertion der Allenylideneinheit in die  $\text{Rh}-\text{CH}_3$ -Bindung stattfindet, aus der  $\text{Rh}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2$ -Zwischenstufe durch  $\beta$ -H-Eliminierung ein Butatrien(hydrido)diodorhodium(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  $[\text{Ir}\{\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2\}\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}]$  aus den entsprechenden Vinylidenkomplexen und Methyljodid<sup>[16]</sup>; eine nachfolgende  $\beta$ -H-Verschiebung findet hierbei nicht statt. Erste Untersuchungen mit  $\text{CD}_3\text{I}$  zeigen, daß unter gleichen Bedingungen aus **11** die analoge deuterierte Verbindung  $\text{trans}[\text{RhI}\{(2,3-\eta)\text{-C}^1\text{D}_2=\text{C}^2=\text{C}^3=\text{C}^4\text{Ph}_2\}(\text{P}(\text{Pr})_3)_2]$  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  $\text{H}_2$  in Benzol bei Raumtemperatur erst nach 40 h beendet ist, benötigt die Reaktion von **2** nur 30 min. Unter hydrierender Spaltung der  $\text{Rh}-\text{C}$ -Doppelbindung entstehen quantitativ die Allenkomplexe **13** bzw. **14**<sup>[17]</sup>. 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  $60^\circ\text{C}$  bildet sich ein weiteres Produkt, bei dem es sich laut NMR-Daten um  $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{P}(\text{Pr})_3)_2]$ <sup>[18]</sup> handelt. Im Hinblick auf die Struktur von **13** und **14** ist wichtig, daß in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren für die  $\text{CH}_2$ -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  $[\text{Fe}(\eta^2\text{-Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{CMe}_2)(\text{CO})_4]$ <sup>[19]</sup> und  $[\text{PtCl}_2(\eta^2\text{-Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{CMe}_2)]$ <sup>[20]</sup> 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  $10^\circ\text{C}$  in Benzol) der olefinische Ligand

freigesetzt werden. 1,1-Diphenylallen **15** ist bereits bekannt<sup>[21]</sup>; **16** wurde  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -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  $[\{\text{RhCl}(\text{P}(\text{Pr})_3)_2\}]$  und  $\text{HC}\equiv\text{CCPh}(\text{R})\text{OH}$  ( $\text{R} = \text{CF}_3$ ,  $i\text{Bu}$ ) 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  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in Ether versetzt. Nach 5 min Rühren wird das Solvens abgezogen und der Rückstand aus Pentan ( $-78^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert. Hellrote (**4**), rote (**5**) oder orange Kristalle (**6**). Ausb. 95%.
- [6] Daten zur Strukturbestimmung: Kristalle aus Pentan ( $-10^\circ\text{C}$ ),  $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{ClP}_2\text{Rh}$  (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<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ver.}} = 1.288$  g cm<sup>-3</sup>;  $T = 293(2)$  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 ( $\Psi$ -Scan-Verfahren, min. Transmission 97.49%); Lösung durch Patterson-Methode, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinst-Fehlerquadrat-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  $+0.296/-0.170$  e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) 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: teched@chemcrs.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. Maspero, 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)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 4 mL eines Lösungsmittelgemisches aus Aceton und THF (1:1) werden bei Raumtemperatur 60 µL (135 mg, 0.95 mmol)  $\text{CH}_3\text{I}$  zugetroffen. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens abgezogen und der Rückstand mit 3 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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 ( $0^\circ\text{C}$ ) gewaschen. Ausb. 83 mg (82%). Schmp.  $146^\circ\text{C}$  (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  $\text{H}_2$ -Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der gelbe Rückstand zweimal mit je 1 mL kaltem Pentan ( $0^\circ\text{C}$ ) 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.