

Nucleophile Substitutionsreaktionen der Trimethylsilylaminderivate: Lösungen von je 100 mg (ca. 50 μ mol) von **5** und **6** in je 50 mL CH_3CN wurden mit einem ca. 10fachen Überschuss von $n\text{Bu}_4\text{NF}$ unter 1%igem Zusatz von Silikagel versetzt. Die Reaktionsgemische wurden 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde festes $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ im Überschuss zugefügt und die Lösungen 2 h gerührt, filtriert und dann im Vakuum zur Trockne eingeengt. Die Rückstände wurden mit Ethanol gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert.

7: Ausbeute 84 mg, 87%. Elementaranalyse für $\text{C}_{32}\text{H}_{73}\text{N}_3\text{Re}_6\text{S}_3\text{Cl}_8$ ($M = 2061.1$): C 18.65 (18.82), H 3.57 (3.49), N 2.04 (2.31), S 7.78 (7.47), Cl 13.76 (13.42).

8: Ausbeute 86 mg, 89%. Elementaranalyse für $\text{C}_{32}\text{H}_{73}\text{N}_3\text{Re}_6\text{Se}_3\text{Cl}_8$ ($M = 2295.6$): C 16.74 (17.03), H 3.21 (3.76), N 1.83 (2.05), Cl 12.36 (12.48).

Alkylierungsreaktionen: Lösungen von je 50 mg ($n\text{Bu}_4\text{N}$)₂[$\text{Re}_6\text{Q}_5(\mu_3\text{-NSiMe}_3)\text{Cl}_8$] ($\text{Q} = \text{S, Se}$) in je 30 mL CH_2Cl_2 wurden zunächst mit $n\text{Bu}_4\text{NF}$, dann mit einem Überschuss an Benzylchlorid und katalytischen Mengen Triethylamin versetzt. Die Reaktionsgemische wurden 18 h gerührt und anschließend im Vakuum zur Trockne eingeengt. Die Rückstände wurden mit Ethanol gewaschen. Nach Aufnahme in einem Gemisch aus Ethanol und Acetonitril (1:1) wurde ein Überschuss an $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ zugefügt, um einen vollständigen Austausch gegen jegliche anderen möglichen Ammoniumkationen wie z.B. PhMe_3N^+ zu gewährleisten. Die Lösungen wurden im Vakuum zur Trockne eingeengt. Die Rückstände wurden mit Ethanol gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Die LSI-Massenspektren der Produkte waren identisch mit denen von **3** und **4**.

eingegangen am 5. Januar 1996 [Z 8709]

Stichworte: Hybridverbindungen · Massenspektrometrie · organisch-anorganische Composite · Rheniumverbindungen

- [1] S. Uriel, K. Boubekeur, P. Batail, J. Orduna, E. Canadell, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5307–5313.
- [2] a) R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 515; b) T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1150–1162; c) S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 868–885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 840–856; d) T. Saito, N. Yamamoto, T. Nagase, T. Tsuboi, K. Kobayashi, T. Yamagata, H. Imoto, K. Unoura, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 764–770; e) D. H. Johnston, D. C. Gaswick, M. C. Loneragan, C. L. Stern, D. F. Shriner, *ibid.* **1992**, *31*, 1869–1873; f) N. Perchenek, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 103–108; g) S. J. Hilsenbeck, V. G. Young, Jr., R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1822–1832; h) G. M. Ehrlich, C. J. Warren, D. A. Vennos, D. M. Ho, R. C. Haushalter, F. J. DiSalvo, *ibid.* **1995**, *34*, 4454–4459.
- [3] a) O. M. Yaghi, M. J. Scott, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4778–4784; b) J.-C. Gabriel, K. Boubekeur, P. Batail, *ibid.* **1993**, *32*, 2894–2900.
- [4] Die LSI-Massenspektren wurden wie in Lit. [1] beschrieben aufgenommen. Für die CID-Experimente [8] wurde Helium als Stoßgas verwendet. Der Druck wurde so eingestellt, daß die Intensität des Hauptstrahls 50% des ursprünglichen Wertes betrug. Die Spektren wurden mit verknüpften Scans [9] und konstantem $B/E^2/B$ -Verhältnis für die Tochterionen- bzw. für die Vorstufenionen-Spektren aufgenommen.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{33}\text{H}_{75}\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_8\text{Re}_6$, $M_r = 2075.13$, orangefarbene Kristalle, monoklin, $P2_1/n$, $a = 12.895(3)$, $b = 11.468(5)$, $c = 18.365(4)$ Å, $\beta = 90.87(2)^\circ$, $V = 2715.5(1.5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.54$ g cm⁻³; $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung; empirische Absorptionskorrekturen ($\mu = 141.2$ cm⁻¹). Auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer wurden bei 230 K 5943 unabhängige Reflexe mit ω -2 θ -Scans bis $\theta = 27^\circ$ gemessen. Die Struktur wurde nach der Patterson-Methode gelöst. Die Verfeinerung der Kleinsten Fehlerquadrate von 266 Parametern für 3056 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ über die volle Matrix ergab eine Konvergenz gegen $R = 0.036$ und $R_w = 0.045$ ($GOF = 1.297$). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-51 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos beim Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: Int. +1233/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk) angefordert werden.
- [6] Vorläufige kristallographische Daten für **6**: $\text{C}_{33}\text{H}_{81}\text{N}_3\text{SiCl}_8\text{Se}_3\text{Re}_6$, $M_r = 2365.78$, orangefarbene, tafelartige Kristalle, monoklin, $P2_1/c$, $a = 24.948(1)$, $b = 11.7636(6)$, $c = 22.279(1)$ Å, $\beta = 111.287(1)^\circ$, $V = 6092(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.58$ g cm⁻³. Auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor wurden 20 696 Reflexe mit $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung bis $\theta = 27^\circ$ gemessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Versuche, die vollständige Struktur und ihre trikline Tieftemperaturmodifikation zu bestimmen, sind noch nicht abgeschlossen und werden gesondert veröffentlicht.
- [7] a) R. J. P. Corriu, V. Huynh, J. J. E. Moreau, M. Pataud-Sat, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3257–3260; b) R. J. P. Corriu, V. Huynh, J. J. E. Moreau, *ibid.* **1984**, *25*, 1887–1890.
- [8] a) K. Levens, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 589–599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 509–519; b) F. W. McLafferty, P. F. Bente, R. Kornfeld, S.-C. Tsai, I. Howe, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2120–2129.
- [9] R. K. Boyd, *Spectrosc. Int. J.* **1982**, *1*, 169–200.

Gangselektive Polymerisation von Isocyaniden durch zweikernige μ -Ethindiyyl-Komplexe**

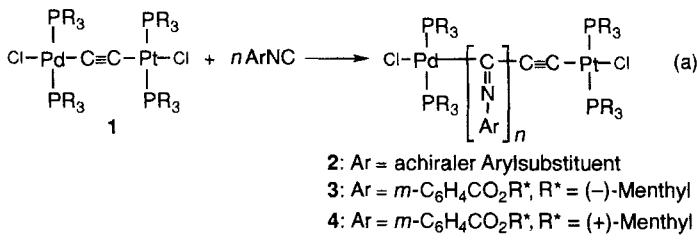
Fumie Takei, Koichi Yanai, Kiyotaka Onitsuka und Shigetoshi Takahashi*

Der makromolekularen Asymmetrie, die sich aus der helicalen Struktur eines Polymergerüstes ergibt, wird gegenwärtig großes Interesse entgegengebracht. So wurde über Synthesen von helical-chiralen, optisch aktiven Polymeren aus Methacrylaten, Chloranil und Isocyanaten berichtet^[1]. Derartige Polymere sind wegen ihrer stabilen helicalen Konformation als neuartige Materialien sowie wegen ihrer Verwandtschaft zu Biomolekülen von besonderer Bedeutung^[2].

Polyisocyanide haben eine 4₁-helicale Struktur^[3] und liegen aufgrund der gehinderten Drehbarkeit um die C-C-Einfachbindungen im Polymergerüst typischerweise als ein 1:1-Gemisch aus rechts- (*P*) und linksgängigen (*M*) Konformationsisomeren vor. Durch eine gangselektive Polymerisation von Isocyaniden, die selektiv zu Produkten mit einer bevorzugten helicalen Gängigkeit führt (screw-sense-selective (SSS) polymerization), erhält man optisch aktive Polyisocyanide mit *P*-oder *M*-helicaler Struktur. Von Versuchen zur SSS-Polymerisation von Isocyaniden mit Übergangsmetallkatalysatoren, die mit chiralen Amin-^[4], Phosphan-^[5] und Acetato-Liganden^[6] modifiziert wurden, ist bereits berichtet worden. Auch chirale Isocyanide^[7] wurden polymerisiert.

Wir zeigten kürzlich^[8], daß Isocyanide mehrfach nacheinander ausschließlich in die Pd-C-Bindungen des zweikernigen μ -Ethindiyyl-Komplexes **1** inserieren und es dadurch zu einer neuartigen lebenden Polymerisation kommt. Interessanterweise sind einkernige Acetylid-Komplexe vom Typ $[(\text{PR}_3)_2\text{PdX}(\text{C}\equiv\text{CR})]$ polymerisationsaktiv. Wir haben uns nun die Katalysatoreigenschaften von **1** zur SSS-Polymerisation von Isocyaniden zunutze gemacht.

Aus der Umsetzung von **1** mit *n* Äquivalenten Phenyl-, *p*-Tolyl- oder 4-*n*-Butylphenylisocyanid [Gl. (a)] isoliert man in nahe-

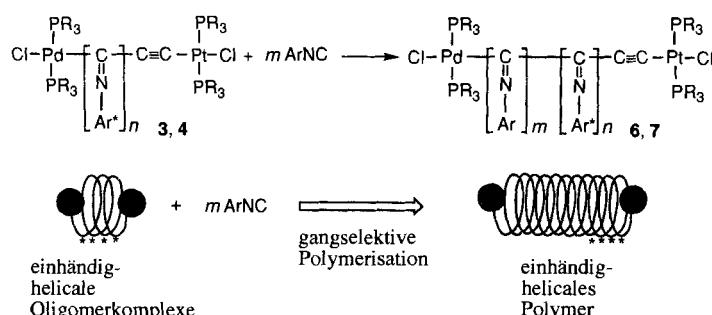


zu quantitativer Ausbeute die Oligomere **2** (zum Beispiel mit $n = 10$) und die Polymere **2** (zum Beispiel mit $n = 100$). Da diese Verbindungen noch die aktive Endgruppe $[-\text{C}-\text{Pd}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}]$ tragen, können sie erneut als Initiatoren zur Polymerisation von Isocyaniden eingesetzt werden^[8]. Wird zur Polymerisation ein chirales Isocyanid verwendet, führt seine Umsetzung mit **1** zu den chiralen Oligomer-Komplexen **3**, die zur Polymerisation weiterer Isocyanidmonomere herangezogen werden können.

[*] Prof. Dr. S. Takahashi, F. Takei, K. Yanai, Dr. K. Onitsuka
 The Institute of Scientific and Industrial Research
 Osaka University, Ibaraki, Osaka 567 (Japan)
 Telefax: Int. + 6/879-8459
 E-mail: takahashi@sanken.osaka-u.ac.jp

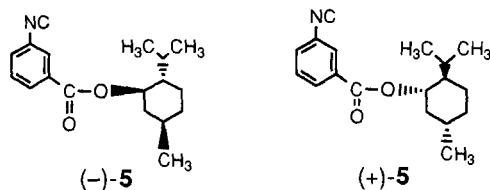
[**] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas (Reactive Organometallics, No. 05236104) des japanischen Ministeriums für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

Unser Zugang zu einer allgemein anwendbaren SSS-Polymerisation von Isocyaniden nutzt diese charakteristischen Eigenchaften der Komplexe zusammen mit der in Schema 1 gezeigten Technik der Blockcopolymerisation.



Schema 1. Gangselektive Polymerisation von Isocyaniden.

Um die chiralen Oligomerkomplexe **3** darzustellen, wurde **1** mit je 2, 10, 20 und 30 Äquivalenten des chiralen Isocyanids *m*-CNC₆H₄CO₂R* (−)-**5** (R* = (−)-Menthyl^[19], $[\alpha]_D^{20} = -83^\circ$ ($c = 0.21$ in CHCl₃)) zur Umsetzung gebracht. Man erhielt die oligomeren Komplexe **3a** ($n = 2$, $m/z = 1440$, $[\alpha]_D^{20} = +2^\circ$), **3b** ($n = 10$, $M_n = 3720$, $[\alpha]_D^{20} = +22^\circ$), **3c** ($n = 20$, $M_n = 6580$, $[\alpha]_D^{20} = +176^\circ$) bzw. **3d** ($n = 30$, $M_n = 10080$, $[\alpha]_D^{20} = +228^\circ$), die unter anderem anhand ihrer ³¹P-NMR- und Circulardichroismus(CD)-Spektren sowie durch Molekulargewichtsbestimmungen^[110] charakterisiert wurden. Die verwandten chiralen Komplexe **4** wurden durch entsprechende Umsetzungen von **1** mit *m*-CNC₆H₄CO₂R* (+)-**5** (R* = (+)-Menthyl, $[\alpha]_D^{20} = +82^\circ$ ($c = 0.13$ in CHCl₃))^[19] erhalten. Der Komplex **4d** ($n = 30$) hat einen spezifischen optischen Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = -225^\circ$, und sein CD-Spektrum ist zu dem von **3d** spiegelbildlich. Daraus lässt sich schließen, daß es sich bei **3d** und **4d** um ein Enantiomerenpaar handelt.



Wie **1** polymerisieren auch die chiralen Komplexe **3** das chirale Monomer (−)-**5** glatt in siedendem THF zu Polymeren mit enger Molmassenverteilung ($M_w/M_n < 1.08$). Obwohl die Monomere einen negativen optischen Drehwert haben, zeigen sowohl die Oligomere als auch die Polymere einen hohen positiven Wert. Die spezifische Drehung steigt proportional mit zunehmendem Molekulargewicht von **3** und erreicht einen konstanten Wert von $[\alpha]_D^{20} = +260^\circ$ bei M_w größer als ca. 20 000, was einem Polymerisationsgrad P_n von etwa 70 entspricht. Die Ursache für diese hohen optischen Drehwerte ist zweifelsfrei die makromolekulare Asymmetrie, die durch die helicale Chiralität der Polymergerüste und nicht durch die chiralen Menthylgruppen, die an das Polymer gebunden sind, hervorgerufen wird. Da nach fünfstündigem Erhitzen einer Lösung von **3e** ($n = 100$) in THF unter Rückfluß der $[\alpha]$ -Wert unverändert bleibt, lässt sich schließen, daß die helicale Struktur von **3e** in Lösung stabil ist. Die aus (+)-**5** synthetisierten Polymere **4** zeigen negative optische

Drehwerte, bei denen derselbe Zusammenhang mit M_w besteht wie bei den Werten der Polymere **3**. Darüber hinaus sind beispielsweise die CD-Spektren von **3e** ($n = 100$) und **4e** ($n = 100$) spiegelbildlich zueinander, was darauf hindeutet, daß die Polymerisation des chiralen Isocyanids **5** gangselektiv verläuft und die Polymere **3** und **4** ein Enantiomerenpaar sind. Die absolute Gängigkeit (*P* oder *M*) der helicalen Polymere **3** und **4** ist noch nicht bekannt.

Des weiteren haben wir auch die durch die chiralen Oligomerkomplexe **3** und **4** initiierten SSS-Polymerisation achiraler Isocyanide untersucht. Die Gangselektivität der Polymerisation wurde dabei auf der Grundlage der spezifischen optischen Drehung der entstehenden Polymere abgeschätzt. So wurde der oligomere Komplex **3d** mit *m* Äquivalenten 3-Propoxycarbonylphenylisocyanid zu den Polymeren **6d-Pr** umgesetzt, deren Molekulargewichte und spezifische Drehwerte in Tabelle 1 zusammengefaßt sind. Das Verhältnis von M_w zu $[\alpha]$ deutet darauf

Tabelle 1. Molekulargewichte M_w und Drehwerte der Polymere **6** und **7** [a].

Initiator [b]	Monomer ArNC	Polymer	$M_w \times 10^{-3}$ [c]	$[\alpha]_D^{20}$ [d]
3d		6d-Pr	24.0 30.0	205 157
3b		6b-diPr	13.5 21.0	126 92
		6c-diPr	14.5 23.5	288 246
3d		6d-diPr	17.5 25.0	280 272
		7b-diPr	29.0 18.0	272 -261
4d			27.5	-269

[a] Siehe Schema 1. [b] Siehe Text. [c] Bestimmt durch GPC-Analyse; kalibriert durch Lichtstreuung mit absoluten Molekulargewichten der Homopolymere **3**. [d] $c = 0.1$ in CHCl₃.

hin, daß eine SSS-Polymerisation der achiralen Isocyanide im Anfangsstadium der Reaktion stattfindet, die Selektivität jedoch mit zunehmendem Polymerisationsgrad abnimmt. Werden **3b** und **3c** als Initiatoren verwendet, tritt der Selektivitätsverlust bereits zu einem frühen Zeitpunkt der Reaktion auf. Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten, wenn *n*-Butylphenylisocyanide mit **3** als Initiatoren polymerisiert wurden. Der Verlust der Selektivität während des Kettenwachstums ist vermutlich auf schwache sterische Wechselwirkungen zwischen den eintretenden Isocyanidmonomeren und $\{\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2\text{Pd}[-\text{C}(=\text{NAr})_2]\}$ als Reaktionszentrum und Träger der helicalen Chiralität zurückzuführen. Daher wurde die Polymerisation des Monomers **3,5-Dipropanoylphenylisocyanid 8** untersucht.

Die chiralen Komplexe **3** polymerisieren das sterisch anspruchsvolle Monomer **8** in nahezu quantitativer Ausbeute zu den Polymeren **6-diPr**. Eine Zusammenstellung der Molekulargewichte und Drehwerte findet sich in Tabelle 1. Die Polymere **6b-diPr** haben relativ kleine spezifische Drehwerte, was auf die geringe Stereoselektivität der Polymerisation hindeutet. Die Polymere **6c-diPr** dagegen weisen recht große $[\alpha]$ -Werte auf, deren Betrag mit zunehmendem Molekulargewicht geringfügig abnimmt. Die Polymere **6d-diPr** hingegen zeigen selbst bei hohen Molekulargewichten von mindestens $M_w = 29\,000$ große $[\alpha]$ -Werte. Wie erwartet, haben die mit **3** als Initiator synthetisierten Polymere **6** einen negativen Drehwert, wogegen die durch **4** polymerisierten Verbindungen **7-diPr** spezifische Drehwerte mit

entgegengesetzten Vorzeichen, aber gleichen Beträgen wie die der entsprechenden Polymere **6-diPr** aufweisen. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß die chiralen Komplexe **3** und **4** in der Lage sind, die SSS-Polymerisation sterisch anspruchsvoller, achiraler Isocyanide zu initiieren und daß die helicale Chiralität des Initiators während der SSS-Polymerisation erhalten bleibt. Da die durch **3c** initiierte Polymerisation unter leichter Abnahme der Selektivität verläuft, scheint die SSS-Polymerisation achiraler Isocyanide als Initiatoren chirale Oligomerkomplexe mit mindestens sieben Drehungen einer einhändigen Helix zu benötigen^[11].

Die hier beschriebene SSS-Polymerisation achiraler Isocyanide zeigt, daß chirale Übergangsmetallkomplexe, die durch chirale Isocyanide modifiziert wurden, als effiziente Polymerisations-Initiatoren wirken können. Dadurch wird eine neue Methode zur Darstellung von einhändig-helicalen Polyisocyaniden verfügbar.

Eingegangen am 24. Januar 1996 [Z 8749]

Stichworte: Alkinkomplexe · Chiralität · Isocyanide · Polymerisation

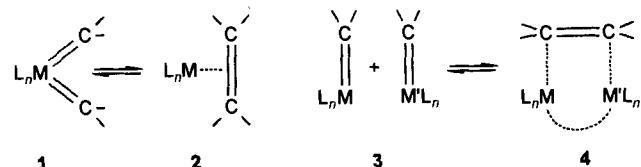
- [1] O. Vogl, G. D. Jaycox, *CHEMTECH* **1986**, 698; Y. Okamoto, T. Nakano, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 349.
- [2] Siehe: Y. Okamoto, *CHEMTECH* **1987**, 176; R. J. M. Nolte, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 11; J. P. Gao, J. P. Chen, Z. Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5377.
- [3] O. Vogl, G. D. Jaycox, *Polymer* **1987**, 28, 2179.
- [4] P. C. J. Kamer, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6818, zit. Lit.
- [5] Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1509; Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, M. Sisido, *Macromolecules* **1992**, 25, 6810.
- [6] T. J. Jeming, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7926.
- [7] A. J. M. van Beijner, R. J. M. Nolte, A. J. Naaktgeboren, J. W. Zwinkker, W. Drenth, *Macromolecules* **1983**, 16, 1679.
- [8] K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 851; K. Onitsuka, K. Yanai, F. Takei, T. Joh, S. Takahashi, *Organometallics* **1994**, 13, 3862.
- [9] Ausgehend von $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ und (–)-Menthol (Fluka, $[\alpha] = -50^\circ$) oder (+)-Menthol (Aldrich, $[\alpha] = +48^\circ$) erhält man blaßgelbe, viskose Flüssigkeiten.
- [10] Das Molekulargewicht M_w von **3a** (ber. m/z 1440) wurde mit FAB-Massenspektrometrie bestimmt. Das Molekulargewicht der anderen Verbindungen (ber. **3b**: m/z 3719; **3c**: m/z 6569; **3d**: m/z 9419) über Dampfdruckosmometrie. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **3a** erscheinen scharfe Signale der PEt_3 -Gruppen bei $\delta = 16.1$ (gebunden an Pt, $J(\text{Pt}, \text{P}) = 2348$ Hz) sowie $\delta = 14.0$ und 13.3 (gebunden an Pd, $J(\text{P}, \text{P}) = 360$ Hz) relativ zu 10proz. H_3PO_4 (extern). Recht breite Phosphan-Signale bei $\delta = 15.4$ (gebunden an Pt) und 13.4 (gebunden an Pd) wurden für **3b** und **3d** beobachtet. In den IR-Spektren treten die Absorptionsen der $\text{C}=\text{N}$ -Schwingung von **3a** bei 1570 cm^{-1} , von **3b-d** und **4d** bei 1650 cm^{-1} auf.
- [11] T. Nakano, Y. Okamoto, K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1318.

Intermolekulare Carben-Carben-Kupplung eines nucleophilen Vinyliden- mit einem elektrophilen 1-Methoxyethylidenliganden**

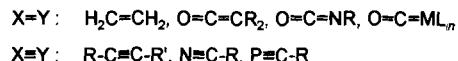
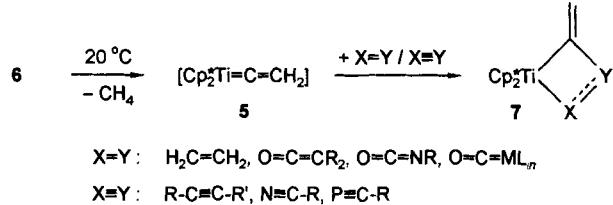
Rüdiger Beckhaus*, Jürgen Oster, Rhett Kempe und Anke Spannenberg

Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

Knüpfung und Spaltung von C-C-Bindungen sind grundlegende Probleme der metallorganischen Chemie. Experimentell und theoretisch von Interesse sind unter anderem sowohl die Olefinbildung durch intramolekulare Kupplung von Carbenliganden (**1** → **2**) als auch die Spaltung der C-C-Doppelbindung in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen (**2** → **1**)^[1-6]. Eine intermolekulare, heterodinucleare C-C-Kupplung (**3** → **4**) ist hingegen bislang unbekannt^[7].



Unsere Untersuchungen zum Titanaallen **5** ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$), das vorzugsweise durch selektive Methaneliminierung aus $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_3]$ **6** hergestellt wird, ergaben, daß **5** ein nucleophiles α -C-Atom aufweist, was sich in der Regiochemie der gebildeten Cycloadditionsprodukte **7**^[8] sowie in Reaktionen mit Elektrophilen widerspiegelt^[8a, 9]. Hier berichten wir über das Verhalten von **5** gegenüber einem klassischen Fischer-Carbenkomplex mit inverser M=C-Polarität.



Setzt man $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ **8** mit **6** in *n*-Hexan als Lösungsmittel zwischen -30 und 25°C um, so entstehen in einer ungewöhnlichen Kupplung des Fischer-Carbenkomplexes **8** mit dem intermediär gebildeten Schrock-Carbenkomplex **5** unter metallzentrierter Verknüpfung eines Vinyliden-, Carben- und Carbonylkohlenstoffatoms die neuartigen heterodinucle-

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Beckhaus, Dipl.-Chem. J. Oster
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen

Telefax: Int. + 241/8888-288
E-mail: r.beckhaus@ac.rwth-aachen.de

Dr. R. Kempe, Dr. A. Spannenberg
Arbeitsgruppe Komplexbildung der Max-Planck-Gesellschaft an der Universität Rostock

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Unser Dank gilt Prof. Dr. G. E. Herberhold für die Bereitstellung von Institutsmitteln, dem Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Rosenthal, Rostock, für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und den Gutachtern für wertvolle Hinweise.