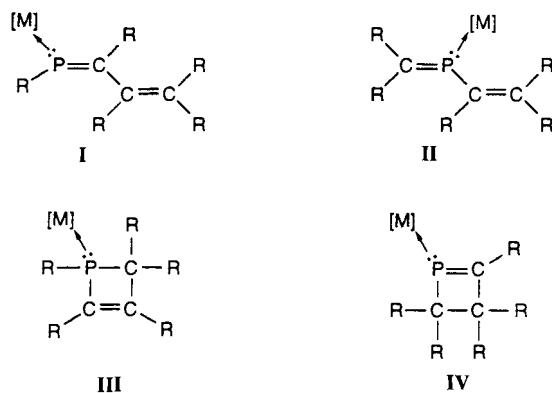


Stereoselektive Synthese und Valenzisomerisierung von η^1 -2-Phosphabutadien- zu η^1 -2,3-Dihydrophosphet-Komplexen**

Rainer Streubel,* Markus Hobbolt, Jörg Jeske und Peter G. Jones

Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

Während für η^1 -1-Phosphabutadien-Komplexe I^[1, 2] (Schema 1) eine Reihe von Synthesewegen etabliert sind, ist bislang nur über ein Beispiel einer „Phospha-Wittig-Reaktion“ mit Isobutyraldehyd unter Bildung eines η^1 -2-Phosphabutadien-Komplexes II berichtet worden.^[3] η^1 -1-Phosphabutadien-Komplexe und die valenzisomeren η^1 -1,2-Dihydrophosphet-Komplexe III



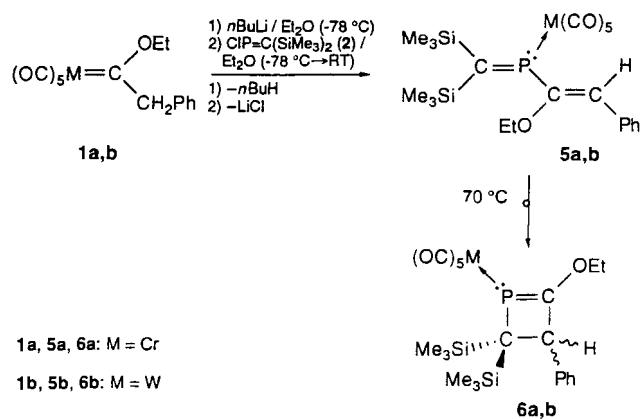
Schema 1. η^1 -1- und 2-Phosphabutadien-Komplexe (I bzw. II) sowie η^1 -1,2- und η^1 -2,3-Dihydrophosphet-Komplexe (III bzw. IV) ([M] symbolisiert ein beliebiges Metallkomplexfragment).

sind etablierte Synthesebausteine der Phosphor-Heterocyclenchemie. So zeichnen sich Verbindungen vom Typ I insbesondere durch ihre Eignung als Dienkomponenten in Diels-Alder-Reaktionen aus und sind für die Synthese von sechsgliedrigen Heterocyclen^[4] von Interesse, während Verbindungen des Typs III z. B. zum Aufbau von fünfgliedrigen Heterocyclen^[5] Bedeutung erlangt haben. Im krassen Gegensatz dazu steht der geringe Kenntnisstand über die Reaktivität der η^1 -2-Phosphabutadien-Komplexe. Bemerkenswert ist z. B., daß die Valenzisomerisierung dieser Verbindungen zu η^1 -2,3-Dihydrophosphet-Komplexen IV nicht bekannt ist.

Wir berichten hier über die Synthese von η^1 -2-Phosphabutadien-Komplexen durch Reaktion von in situ erzeugten Chrom- oder Wolfram[benzyl(ethoxy)methylen]komplex-Anionen mit [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorophosphoran.^[6] Mit der thermischen Cyclisierung der η^1 -2-Phosphabutadien-Komplexe beschreiben wir einen Zugang zu Metallkomplexen mit dem neuartigen 2,3-Dihydrophosphet-Liganden.^[7]

Deprotonierung der [Benzyl(ethoxy)methylen]komplexe 1a, b^[8] mit *n*-Butyllithium bei -78°C und Zugabe von [Bis(tri-

methylsilyl)methylen]chlorophosphoran 2 ergibt in einer glatten Reaktion die 2-Phosphabutadien-Metallkomplexe 5a, b (Schema 2), die als gelbe Feststoffe in mäßigen bis guten Ausbeuten isoliert werden. Entsprechend den bei Raumtemperatur aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen verlaufen diese P-C-Kupplungsreaktionen stereoselektiv unter Bildung von jeweils ausschließlich einem Isomer.



Schema 2. RT = Raumtemperatur.

Die Konstitutionsvorschläge für die Produkte 5a, b leiten sich aus den NMR-spektroskopischen Daten ihrer Lösungen (Tabelle 1), ihren IR-, MS- und elementaranalytischen Daten (siehe Experimentelles) ab. Die ^{31}P -Resonanzsignale der 2-Phosphabutadien-Metallkomplexe 5a, b werden bei tiefem Feld beobachtet (5a: $\delta = 341.6$; 5b: $\delta = 283.5$), und 5b zeigt einen Betrag der $^1J(\text{P}, \text{W})$ -Kopplungskonstanten ($^1J(\text{P}, \text{W}) = 264.5$ Hz), der etwa dem von {s-trans-[1-Isopropyl-4-phenyl-2-phosphabutadien- κP]pentacarbonylwolfram(o)} ($^1J(\text{P}, \text{W}) = 254$ Hz^[3]) entspricht. Die ^{13}C -Resonanzsignale der Butadien-Kohlenstoffatome der Komplexe 5a, b liegen im Wertebereich der Signale sp²-hybridisierter Kohlenstoffatome und stützen somit weiter den Konstitutionsvorschlag für 5a, b.^[9]

Auffallende Charakteristika der durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[10] bestimmten Struktur von 5a sind die Z-Anordnung der Phenyl- und der Ethoxy-Gruppe an der C(6)-C(7)-Bindung sowie die s-trans-Konfiguration der Doppelbindungseinheiten mit einer η^1 -Koordination des Phosphoratoms an Chrom (Abb. 1). Die C(6)-C(7)- und P-C(16)-Atomabstände betragen 132.8(3) bzw. 166.7(2) pm und zeigen somit lokalisierte Doppelbindungssysteme.

Die in Schema 3 gezeigte Reaktionssequenz wird als Deutung des Reaktionsverlaufs der Bildung von 5a und 5b vorgeschlagen. Eine primäre Reaktion der Metallaallyl-Anionen 3a, b mit 2 unter M-P-Bindungsknüpfung und Bildung von 4a, b erscheint plausibel – insbesondere, da für vorgelagerte Zerfalls- und Dissoziationsreaktionen von 3a, b keine Hinweise erhalten wurden. Ob die Konfiguration der C-C-Doppelbindung in 5a, b auf der Stufe von 3, 4 oder aber erst im Verlauf der Umlagerung 4 → 5 gebildet wird, kann nicht sicher beurteilt werden (vgl. Lit. [11]). Der letzte Reaktionsschritt könnte ein seltenes Beispiel einer von R. Hoffmann und E. L. Muetterties diskutierten Ligand-Ligand-Verknüpfung in der Koordinationssphäre eines siebenfach koordinierten d⁴-Metalls (4) durch reduktive Eliminierung sein^[12, 13].

Da über Valenzisomerisierungen von η^1 -2-Phosphabutadien-Komplexen bislang keine Untersuchungen vorliegen, waren wir an diesem Aspekt besonders interessiert. Erwärmte man Lösun-

[*] Dr. R. Streubel, Dipl.-Chem. M. Hobbolt, Dipl.-Chem. J. Jeske, Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/391-5387
E-mail: streubel@mvs.anchem.tu-bs.de

[**] Chemie viergliedriger Phosphor-Heterocyclen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 1. Mitteilung: R. Streubel, L. Ernst, J. Jeske, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 2113.

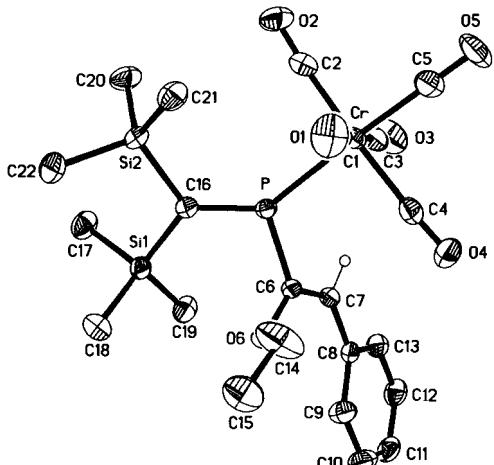
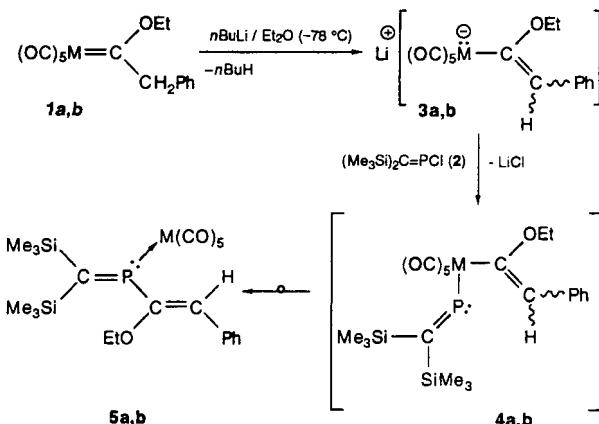


Abb. 1. Struktur von **5a** im Kristall (Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; alle H-Atome außer H7 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: **5a**: P-W 235.09(6), P-C16 166.7(2), P-C6 182.9(2), C6-C7 132.8(3), C7-C6-P 121.08(14), C16-P-C6 107.80(9), C6-P-Cr 113.09(6), Cr-P-C16 139.09(7).



1a - 5a: M = Cr; 1b - 5b: M = W

Schema 3. Vorschlag zum Reaktionsverlauf der Bildung der Komplexe **5a, b**.

gen der Komplexe **5a, b** auf 70 °C, so ist nach 2.5 bis 3 Stunden die Bildung der η^1 -2,3-Dihydrophosphet-Komplexe **6a, b** abgeschlossen (Schema 2). Eine zwischenzeitliche Bildung der s-*cis*-Isomere von **5a, b** wurde hierbei ^{31}P -NMR-spektroskopisch nicht beobachtet. Die Konstitutionen von **6a, b** können eindeutig aus den NMR-spektroskopischen Daten ihrer Lösungen (Tabelle 1), ihren IR-, MS- und elementaranalytischen Daten (siehe Experimentelles) abgeleitet werden.

Struktursignifikante spektroskopische Daten der 2,3-Dihydrophosphet-Ringatome sind die ^{31}P -NMR-Signale (**6a**: $\delta = 171.4$, **6b**: $\delta = 114.2$), die gegenüber denen der Vorstufen deutlich hochfeldverschoben sind, die Tieffeldlage der Resonanzsignale der sp^2 -Kohlenstoffatome (**6a**: $\delta = 216.3$, **6b**: $\delta = 210.7$) sowie die der sp^3 -Kohlenstoffatome (**6a**: $\delta = 31.0$ ($[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]$), 67.7 (CHPh); **6b**: $\delta = 29.9$ ($[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]$, 68.0 (CHPh)); weitere Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der Rückschluß, daß in **6a, b** ein planares Ringsystem vorliegt, erscheint gerechtfertigt, da ansonsten bei einer Ringfaltung und *exo*-/*endo*-Stellung der Substituenten der CHPh-Ringstruktur ein Diastereomerenzweig zu erwarten wäre.

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten [a] von **5a, b** und **6a, b**.

5a: ^1H -NMR: $\delta = 0.16$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.36 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.33 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.0$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 3.99 (q, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.0$ Hz, 2 H, OCH_2CH_3), 5.94 (d, $^3J(\text{H}, \text{P}) = 6.9$ Hz, 1 H, CHPh), 7.18 (m, 3 H, o/p-Ph), 7.55 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.3$ Hz, 2 H, m-Ph)
5b: ^1H -NMR: $\delta = 0.26$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.50 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.14 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.0$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 3.93 (q, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.0$ Hz, 2 H, OCH_2CH_3), 6.19 (d, $^3J(\text{H}, \text{P}) = 7.3$ Hz, 1 H, CHPh), 7.13 (m, 3 H, o/p-Ph), 7.22 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.2$ Hz, 2 H, m-Ph)
13C{¹H} -NMR: $\delta = 3.6$ (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 5.1$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.9 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 6.9$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 15.6 (s, OCH_2CH_3), 67.8 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 5.2$ Hz, OCH_2CH_3), 121.8 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 22.0$ Hz, CHPh), 127.9 (s, p-Ph), 128.5 (s, o-Ph), 129.5 (s, m-Ph), 134.5 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 9.1$ Hz, i-Ph), 165.1 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 2.9$ Hz, C=C-P), 197.7 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 24.4$ Hz, P=C), 215.3 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 16.0$ Hz, cis-CO), 221.6 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 4.2$ Hz, trans-CO); $^{31}\text{P}{\{^1\text{H}\}}$ -NMR: $\delta = 341.6$ (s)
5b: ^{13}C -NMR: $\delta = 3.6$ (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 5.4$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 4.0 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 7.3$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 15.6 (s, OCH_2CH_3), 68.1 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 5.6$ Hz, OCH_2CH_3), 123.4 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 23.5$ Hz, CHPh), 128.4 (s, p-Ph), 129.0 (s, o-Ph), 130.0 (s, m-Ph), 134.6 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 9.3$ Hz, i-Ph), 165.9 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 5.5$ Hz, C=C-P), 190.2 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 17.3$ Hz, P=C), 196.8 (d, $^1J(\text{C}, \text{W}) = 126.1$ Hz, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 8.7$ Hz, cis-CO), 198.9 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 29.3$ Hz, trans-CO); $^{31}\text{P}{\{^1\text{H}\}}$ -NMR: $\delta = 283.5$ (d, $^1J(\text{P}, \text{W}) = 264.5$ Hz)
6a: ^1H -NMR: $\delta = 0.00$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.31 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.02 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.0$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 4.09 (m, 2 H, OCH_2CH_3), 4.66 (d, $^3J(\text{H}, \text{P}) = 28.5$ Hz, 1 H, CHPh), 7.06 (m, 5 H, Ph)
13C{¹H} -NMR: $\delta = 0.0$ (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 3.4$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.5 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 3.8$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 14.0 (s, OCH_2CH_3), 31.0 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 17.4$ Hz, CSi ₂), 64.3 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 5.4$ Hz, OCH_2CH_3), 67.7 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 9.7$ Hz, CHPh), 127.3 (s, p-Ph), 128.8 (s, o-Ph), 129.5 (s, m-Ph), 137.0 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 12.2$ Hz, i-Ph), 215.2 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 14.6$ Hz, cis-CO), 216.3 (d, $J(\text{C}, \text{P}) = 23.1$ Hz, P=C), 220.3 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 4.4$ Hz, trans-CO); $^{31}\text{P}{\{^1\text{H}\}}$ -NMR: $\delta = 171.4$ (s)
6b: ^1H -NMR: $\delta = -0.03$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.28 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.04 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.0$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 4.15 (m, 2 H, OCH_2CH_3), 4.67 (d, $^3J(\text{H}, \text{P}) = 28.8$ Hz, 1 H, CHPh), 7.03 (m, 5 H, Ph)
13C{¹H} -NMR: $\delta = 0.4$ (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 3.7$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.1 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 4.6$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 14.5 (s, OCH_2CH_3), 29.9 (d, $J(\text{C}, \text{P}) = 13.0$ Hz, CSi ₂), 64.5 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 5.5$ Hz, OCH_2CH_3), 68.0 (d, $J(\text{C}, \text{P}) = 11.1$ Hz, CHPh), 127.9 (s, p-Ph), 128.5 (s, o-Ph), 129.4 (s, m-Ph), 137.8 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 13.0$ Hz, i-Ph), 196.2 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 8.3$ Hz, cis-CO), 198.3 (s, trans-CO), 210.7 (d, $J(\text{C}, \text{P}) = 27.8$ Hz, P=C); $^{31}\text{P}{\{^1\text{H}\}}$ -NMR: $\delta = 114.2$ (d, $^1J(\text{P}, \text{W}) = 223.9$ Hz)

[a] Alle Spektren von **5a** in CDCl_3 , von **5b** und **6a, b** in C_6D_6 , 25 °C; ^1H -NMR: 200.1 (**5a, b** und **6b**) und 300.1 MHz (**6a**), ^{13}C -NMR: 50.3 (**5a, b** und **6b**) und 75.5 MHz (**6a**), ^{31}P -NMR: 81.0 (**5a, b** und **6b**) und 121.5 MHz (**6a**); die deuterierten Lösungsmittel wurden als interner und 85proz. H_3PO_4 als externer Standard verwendet.

Experimentelles

5a, b: 1.97 g (5.78 mmol) {[Benzyl(ethoxy)methylen]pentacarbonylchrom(0)} **1a** oder 3.42 g (7.24 mmol) {[Benzyl(ethoxy)methylen]pentacarbonylwolfram(0)} **1b** werden in 55 bzw. 72 mL Diethylether gelöst und unter Rühren bei -78 °C mit 3.61 bzw. 4.53 mL nBuLi-Lösung (1.6 M, 5.78 bzw. 7.24 mmol) versetzt. Nach 45 min Rühren gibt man 55 bzw. 70 mL Diethylether und nach weiteren 20 min 1.30 g (5.78 mmol) bzw. 1.63 g (7.24 mmol) [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphoran **2** in 6 bzw. 10 mL Diethylether hinzu. Die Reaktionsmischungen werden innerhalb von 120 min auf RT erwärmt, weitere 3 h gerührt und anschließend im Vakuum (0.1 mbar) zur Trockne eingeengt. Die Rückstände versetzt man mit 140 bzw. 160 mL n-Hexan und filtriert nach 30 min über Celite. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleiben Feststoffe, die bei -50 °C zweimal mit je 10 mL n-Pentan gewaschen und im Vakuum (0.1 mbar) getrocknet werden. Kristallisation aus Pentan bei -30 °C ergibt gelbe Einkristalle von **5a**.

5a: gelbes Pulver, Ausbeute: 1.51 g (2.86 mmol) $\approx 49\%$, Schmp. 90 °C (Zers.); **5b:** gelbes Pulver, Ausbeute: 3.62 g (5.48 mmol) $\approx 76\%$, Schmp. 104 °C (Zers.).

Ausgewählte IR-spektroskopische und MS-Daten von **5a, b**: **5a:** MS (CI(NH₃), ^{52}Cr): m/z 529 [(M + H)⁺]; (KBr, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Bereich): $\tilde{\nu} = 2064.8$ vs, 1998.9 s, 1971.8 vs, 1937.2 vs cm^{-1} ; **5b:** MS (EI, 70 eV, ^{184}W): m/z 660 [(M)⁺]; IR (KBr, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Bereich): $\tilde{\nu} = 2072.9$ s, 1997.6 m, 1967.9 s, 1929.9 vs cm^{-1} ; korrekte C,H-Elementaranalysen für **5a, b**.

6a, b: Man erwärmt 0.73 g (1.38 mmol) **5a** oder 0.64 g (5.78 mmol) **5b** in 30 mL Toluol 2.5 h bzw. in 70 mL n-Hexan 3 h auf 70 °C und entfernt anschließend die Lösungsmittel im Vakuum (0.1 mbar). Es verbleiben Feststoffe, die bei -60 °C dreimal mit je 5 mL (**5a**) bzw. zweimal mit je 4 mL n-Pentan (**5b**) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet werden.

6a: hellgelbes Pulver, Ausbeute: 0.54 g (1.02 mmol) $\approx 74\%$, Schmp. 83 °C (Zers.);

6b: hellgelbes Pulver, Ausbeute: bzw. 0.51 g (0.77 mmol) $\approx 76\%$, Schmp. 84 °C (Zers.).

Ausgewählte IR-spektroskopische und MS-Daten von **6a, b**: **6a**: MS (EI, 70 eV, ^{52}Cr): m/z 528 [$(M)^+$]; IR (CH_2Cl_2 , $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Bereich): $\bar{\nu} = 2068.0 \text{ cm}^{-1}$, 1953.0 vs, 1948.0 vs, 1942.0 vs cm^{-1} ; **6b**: MS (EI, 70 eV, ^{184}W): m/z 660 [$(M)^+$]; IR (KBr, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Bereich): $\bar{\nu} = 2074.4 \text{ s}$, 1992.2 m, 1950.5 vs, 1917.5 vs cm^{-1} ; korrekte C,H-Elementaranalyse für **6a, b**.

Eingegangen am 22. November 1996 [Z 9803]

Stichworte: Carbenkomplexe · Phosphorheterocyclen · Valenzisomerisierung

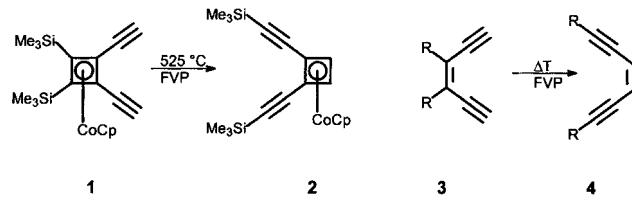
- [1] B. A. Boyd, R. J. Thoma, W. H. Watson, R. A. Neilson, *Organometallics* **1988**, 7, 572.
- [2] A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1990**, 9, 788.
- [3] A. Marinetti, S. Bauer, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 597.
- [4] a) N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3077; b) H. Trauner, E. de la Cuesta, A. Marinetti, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 384.
- [5] a) N. Maigrot, L. Ricard, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 534; b) N. Maigrot, M. Sierra, C. Charrier, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1994**, 131, 397.
- [6] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 2159.
- [7] Bislang ist das 2,3-Dihydrophosphet-Ringsystem nur als Teilstruktur des Ringsystems von 2-Dewar-Phosphininen bekannt: J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 280.
- [8] D. J. Dahrenbourg, M. Y. Dahrenbourg, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, 5, 247.
- [9] A. Appel, *Phosphaalkynes in Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 157ff. und zit. Lit.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **5a**: $C_{22}\text{H}_{29}\text{CrO}_6\text{PSi}_2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$: $a = 773.10(6)$, $b = 2139.3(2)$, $c = 1651.7(2) \text{ pm}$, $\beta = 100.575(10)^\circ$; $V = 2.6853(4) \text{ nm}^3$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.307 \text{ Mg m}^{-3}$; $\lambda = 0.71073 \text{ pm}$, $T = 143 \text{ K}$; der Kristall (Größe: $0.75 \times 0.4 \times .4 \text{ mm}$) wurde in einem Perfluorpolyether bei -130°C auf einem STOE-STADI-4-Diffraktometer montiert. Von insgesamt 4779 Reflexen bis $2\theta = 50^\circ$ waren 4738 unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS86) und mit voller Matrix und dem Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 verfeinert (SHELXL93). Methylwasserstoffatome wurden mit starren Gruppen berücksichtigt, alle anderen Wasserstoffatome mit einem Riding-Modell. Endgültiger Wert $wR2 = 0.0809$ basierend auf F^2 für alle Daten, konventioneller $R(F)$ -Wert $R1 = 0.0317$, 296 Parameter; max. $\Delta\rho = 362 \text{ e nm}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-100026“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [11] Die Ausbildung der Konfiguration an der C-C-Doppelbindung auf der Stufe des Metallaallyl-Anions bzw. Vinylmetallates nehmen an: C. P. Casey, W. R. Brunsvoeld, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 391.
- [12] Theoretische Untersuchungen zur Struktur und reduktiver Eliminierung von Komplexen mit siebenfach koordinierten Metallzentren: R. Hoffmann, B. F. Beier, E. L. Muetterties, A. R. Rossi, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 511.
- [13] Beispiele reduktiver Ligand-Ligand-Kupplungsreaktionen an siebenfach koordinierten Mo^{II} -Zentren: a) C. T. Lam, P. W.-R. Corfield, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 617; b) J. C. Dewan, C. M. Giandomenico, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4069.

Eine rekonstitutive Bergman-Umlagerung: Synthese eines CpCo-komplexierten, tetraethinylierten Cyclobutadiens**

Markus Altmann, Gaby Roidl, Volker Enkelmann und Uwe H. F. Bunz*

1979 wurde von Vollhardt und Fritch^[1] die Diethinylcyclobutadien-Umlagerung, d.h. die Umwandlung von **1** zu **2** unter den Bedingungen der Flash-Vakuum-Pyrolyse (FVP), beschrieben. Diese gehört zu der größeren Gruppe der Bergman-Umlagerungen (**3** → **4**).^[2–5] Bei der Umwandlung **1** → **2** war es jedoch nicht möglich, Zwischenstufen mit einer 1,4-Dehydrobenzol-artigen Struktur abzufangen. Als einziges thermodynamisch stabiles Produkt konnte **2** erhalten werden, bei dem die sterische Wechselwirkung, die von den benachbarten Trimethylsilylgruppen in **1** ausging, aufgehoben war. Obwohl diese Umlagerung mechanistisch von großem Reiz ist, scheint sie a priori nicht von präparativem Nutzen zu sein.

Wir beschäftigen uns mit der Synthese sowie den chemischen und den Materialeigenschaften komplexierter, mehrfach ethinylierter Cyclobutadiene. Mit Stille-Beletskaya-artigen Kupplungen^[6] gelang uns die Synthese von Tricarbonyl(tetraethinylcyclobutadien)eisen.^[7] Diese Kupplungsmethode ist jedoch auf tetraethinylierte Cyclobutadien-Derivate, stabilisiert durch CpCo-Liganden, z. B. **7** (siehe Schema 1), nicht anwendbar, da



die entsprechenden komplexierten iodierten Cyclobutadiene nicht zugänglich sind.^[8] Ein erster Versuch zur Darstellung von **7** ging von der Dimerisierung von Bis(trimethylsilyl)hexa-1,3,5-triin über $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ aus, die jedoch zu einer nicht trennbaren Mischung von Verbindungen führte.

Wir zogen daher die Diethinylcyclobutadien-Umlagerung eines geeigneten Vorläufers als einen möglichen Weg zur Synthese von **7** in Betracht. Die Reaktion von **1** mit Brom(triisopropylsilyl)ethin, unter den Bedingungen der Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung,^[9] führte zum zweifachen Kupplungsprodukt **5** in 53 % Ausbeute. Zusätzlich konnten 22 % des Dimers **6** als Produkt einer gemischten Kreuzkupplung-Homokupplung erhalten werden.

Das kristalline Bisdiin **5** wurde mit einem Heißluftfön durch ein eng geschlungenes Quarzrohr ($2 \times 10^{-4} \text{ Torr}$, 550°C) destilliert. Chromatographie (Pantan/Flash-Kieselgel) des Reaktionsproduktes führte zur Isolierung einer Verbindung mit einem beträchtlich niedrigerem R_f -Wert (66 %) und zu reisoliertem Ausgangsmaterial **5** (24%). Die NMR-spektroskopischen Daten des Reaktionsproduktes deuteten auf die Bildung von **7a** hin (siehe Tabelle 1). Ein dunkler, unlöslicher und nicht schmelzbarer Film auf der Innenseite des Quarzrohres (10%),

[*] Dr. U. H. F. Bunz, Priv.-Doz. M. Altmann, Dipl.-Chem. G. Roidl, Priv.-Doz. Dr. V. Enkelmann
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55021 Mainz
Telefax: Int. +6131/379-100
E-mail: Bunz@mpip-mainz.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.