

# Eine Rhodium-vermittelte, schrittweise Alkintrimerisierung, die nicht zu einem Benzol-, sondern selektiv zu einem Hexadienin-Derivat führt\*\*

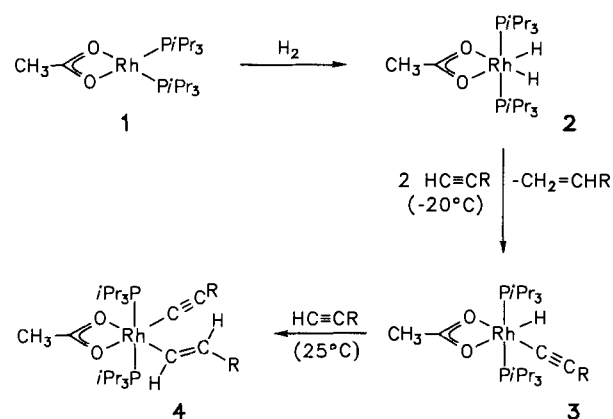
Helmut Werner\*, Martin Schäfer, Justin Wolf,  
Karl Peters und Hans Georg von Schnering

Professor Günther Wilke zum 70. Geburtstag gewidmet

Seit den grundlegenden Arbeiten von Reppe et al.<sup>[1]</sup> ist bekannt, daß zahlreiche Übergangsmetall-Verbindungen die Cyclotrimerisierung von Alkinen zu Benzolderivaten katalysieren<sup>[2]</sup>. Bezüglich des Mechanismus nimmt man an, daß zunächst zwei Alkinmoleküle am Metallatom koordinieren, danach eine oxidative Kupplung unter Bildung eines Metallacyclopentadiens stattfindet und diese reaktive Zwischenstufe mit einem weiteren Alkin zum cyclischen Trimer reagiert. Vor allem durch Vollhardt wurde die bevorzugt durch Cyclopentadienylcobalt-Verbindungen vermittelte [2+2+2]-Cycloaddition von Alkinen sowie von Alkinen und Olefinen zu einer vielseitig anwendbaren Synthesestrategie ausgebaut<sup>[3]</sup>.

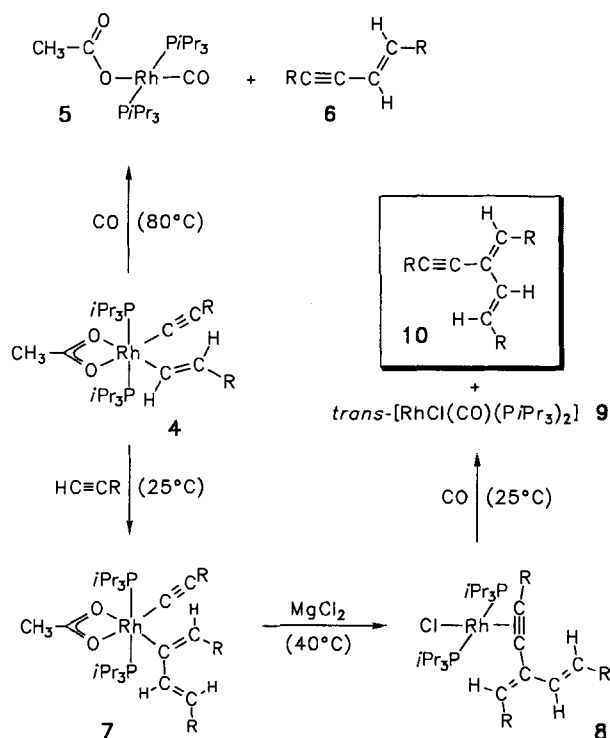
Wir haben kürzlich gezeigt, daß durch Verknüpfung von zwei 1-Alkinen an einem Rhodiumzentrum entweder die Synthese von Eninen (z.B. (Z)-PhCH=CHC≡CPh) oder von Butatrienen (wie z.B. (E,Z)-PhCH=C=C=CHPh) gelingt<sup>[4]</sup>. Schlüsselverbindungen sind dabei die Alkynyl(vinyliden)-Komplexe *trans*-[Rh(C≡CR)(=C=CHR)(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], die ausgehend von [Rh(η<sup>3</sup>-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und zwei Äquivalenten HC≡CR (R = Ph, *i*Bu) zugänglich sind und mit CO oder HCl unter C-C-Bindungsbildung reagieren. Uns gelang jetzt mit dem Acetatorhodium(i)-Komplex **1**<sup>[5]</sup> auch die Trimerisierung eines 1-Alkins, die nicht zu einem Benzol-, sondern selektiv zu einem Hexadienin-Derivat führt.

Die Synthese der für die C-C-Bindungsbildung entscheidenden Zwischenstufe **4** ist in Schema 1 zusammengefaßt. Die Verbindung **2**, die durch Addition von H<sub>2</sub> an **1** entsteht<sup>[6]</sup>, reagiert zunächst bei -20 °C in Pentan mit HC≡CCO<sub>2</sub>Me zu dem Alki-



nyl(hydrido)-Komplex **3**, dessen weitere Umsetzung mit einer äquimolaren Menge Propiolsäuremethylester bei Raumtemperatur quantitativ die Alkynyl(vinyl)rhodium(III)-Verbindung **4** liefert. Die *trans*-Stellung der Substituenten an der C=C-Bindung und der Phosphanliganden am Rhodiumatom steht aufgrund der <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Daten außer Zweifel<sup>[7]</sup>.

Die Verbindung **4** ist thermisch recht stabil und gegenüber CO ziemlich inert. Erst beim Erwärmen auf 80 °C findet in Benzol unter CO-Atmosphäre eine Reaktion statt, die fast quantitativ zu **5**<sup>[6]</sup> und dem (*E*)-konfigurierten Butenin **6** (Schema 2)



führt. Erstaunlicherweise reagiert **4** jedoch mit Propiolsäuremethylester (ebenfalls in Benzol) bereits bei Raumtemperatur. Es entsteht nicht wie bei der Umsetzung mit CO ein Butenin, sondern in 78 % Ausbeute ein farbloser kristalliner Feststoff, der als Derivat von **4** mit einer 2-Butadienyl- an Stelle einer Vinylgruppe anzusehen ist. Abbildung 1 zeigt<sup>[8]</sup>, daß das Zentralatom in **7** oktaedrisch koordiniert ist und die Phosphanliganden sich in *trans*-Position befinden. Die Atome O1, O3, C4 und C9 liegen in einer Ebene, sind allerdings aufgrund des kleinen Öffnungswinkels des Acetatoliganden O1-Rh-O3 von 58.8(2)° nicht quadratisch um das Rhodiumatom gruppiert. Auffällig ist die unsymmetrische Koordination der CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>-Gruppe; dabei ist der Abstand Rh-O3 (2.151(5) Å) vergleichbar mit den Rh-O-Abständen in **1** (2.170(3) und 2.174(3) Å)<sup>[5]</sup>, der Abstand Rh-O1 (2.260(6) Å) im Vergleich dazu jedoch signifikant verlängert. Die C<sub>4</sub>-Einheit ist über C9 an das Metallzentrum gebunden und weist an den beiden C=C-Bindungen (C9-C15 und C10-C11) die thermodynamisch günstigere (*E*)-Konfiguration auf. Die beiden Butadienyl-Hälften sind um die C9-C10-Bindung verdreht, wobei der Torsionswinkel (61.8°) deutlich größer als der im quadratisch-planaren Komplex *trans*-[Rh{η<sup>1</sup>-(Z)-C(=CHPh)CH=CH<sub>2</sub>}(CO)(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (46.5°) ist<sup>[9]</sup>. Die Bildung von **7** stellen wir uns so vor, daß zuerst unter partieller Öffnung

[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. M. Schäfer, Dr. J. Wolf  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
Telefax: Int. + 931/888-4605

Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-70506 Stuttgart  
Telefax: Int. + 711/689-1562

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

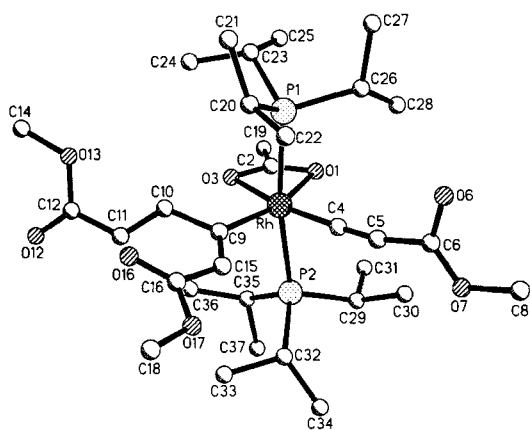


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh-P1 2.431(3), Rh-P2 2.407(3), Rh-O1 2.260(6), Rh-O3 2.151(5), Rh-C4 1.937(8), Rh-C9 2.015(9), C4-C5 1.195(11), C5-C6 1.46(1), C9-C10 1.48(1), C9-C15 1.35(1), C10-C11 1.32(1), C11-C12 1.43(1), C15-C16 1.43(1), C2-O1 1.25(1), C2-O3 1.27(1); P1-Rh-P

Wir untersuchen gegenwärtig, ob eine Freisetzung des Hexadiens **10** aus **8** auch mit Propiolsäuremethylester möglich ist. Falls dies gelingt, so sollte sich bei der Ligandenverdrängungsreaktion mit  $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$  statt **9** der Alkynyl(hydrido)rhodium-Komplex **3** bilden, der einen Katalysezyklus in Gang setzen könnte. Klein et al.<sup>[14]</sup> haben kürzlich gezeigt, daß der Cobaltcluster  $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-H})(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PMe}_3)_6]$  Phenylacetylen bei 100 °C katalytisch zu dem linearen, von **10** stereochemisch verschiedenen Hexadienin  $\text{PhC}\equiv\text{CC(Ph)=CHCH=CHPh}$  trimerisiert, wobei über die Natur der einzelnen Reaktionsschritte nur Vermutungen geäußert werden konnten. Unseres Wissens ist die Bildung von **10** aus drei 1-Alkinmolekülen das erste Beispiel einer Oligomerisierungsreaktion, deren schrittweiser Verlauf durch die Isolierung mehrerer wichtiger Zwischenstufen weitgehend geklärt ist.

Eingegangen am 2. August 1994 [Z 7201]

**Stichworte:** Alkintrimerisierung · Dienine · Komplexe mit Kohlenstoffliganden · Rhodiumverbindungen

- [1] W. Reppe, N. von Kutepow, A. Magin, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 717–723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 722–728.
- [2] Siehe beispielsweise: a) L. S. Meriwether, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, R. N. Reusch, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 5155–5163; b) L. S. Meriwether, M. F. Leto, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, *ibid.* **1962**, *27*, 3930–3941; c) J. P. Collman, J. W. Kang, W. F. Little, M. F. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1298–1303; d) G. M. Whitesides, W. J. Ehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3800–3807; e) C. Hoogzand, W. Hübel in *Organic Synthesis via Metal Carbonyls* (Hrsg.: I. Wender, P. Pino), Wiley, New York, **1968**, Kap. 3; f) D. R. McAlister, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1666–1668; g) N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081–1119; h) D. P. Smith, J. R. Strickler, S. D. Gray, M. A. Bruck, R. S. Holmes, D. E. Wigley, *Organometallics* **1992**, *11*, 1275–1288.
- [3] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525–541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539–555; siehe hierzu auch: H. Bönemann, *ibid.* **1985**, *97*, 264–279 bzw. **1985**, *24*, 248–263.
- [4] M. Schäfer, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1377–1379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1315–1318.
- [5] H. Werner, M. Schäfer, O. Nürnberg, J. Wolf, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 27–38.
- [6] M. Schäfer, J. Wolf, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 85–91.
- [7] M. Schäfer, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**.
- [8] Daten zur Strukturbestimmung. 7: Kristalle aus Methanol/Wasser (3:1), vermessener Kristall  $0.4 \times 0.5 \times 0.25$  mm; monoklin; Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 18.442(2)$ ,  $b = 10.448(1)$ ,  $c = 19.148(3)$  Å,  $\beta = 91.17(1)^\circ$ ,  $V = 3688.7(4)$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.323$  g cm<sup>-3</sup>; max.  $2\theta = 50^\circ$ ; 5903 gemessene Reflexe; davon 5384 unabhängig, 3525 beobachtet [ $F > 3\sigma(F)$ ]. – 8: Kristalle aus Pentan (–30 °C), vermessener Kristall  $0.2 \times 0.3 \times 0.15$  mm; triklin; Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 12.011(2)$ ,  $b = 14.538(3)$ ,  $c = 10.504(2)$  Å,  $\alpha = 91.50(1)$ ,  $\beta = 100.42(1)$ ,  $\gamma = 84.20(1)^\circ$ ,  $V = 1794.6(5)$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.316$  g cm<sup>-3</sup>; max.  $2\theta = 45^\circ$ ; 4705 gemessene Reflexe; davon 4705 unabhängig, 3473 beobachtet [ $F > 3\sigma(F)$ ]. Für 7 und 8: Philips/STOE-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator; Lp- und empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan-Methode); Direkte Methoden (Siemens SHELXTL PLUS (PC)), Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren; für 7:  $R = 0.083$ ,  $R_w = 0.049$ ; Reflex/Parameter-Verhältnis 15.00; Restelektronendichte  $+1.02/-1.21$  e Å<sup>-3</sup>; für 8:  $R = 0.072$ ,  $R_w = 0.055$ ; Reflex/Parameter-Verhältnis 17.45; Restelektronendichte  $+0.89/-1.11$  e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401093 (7) und 401094 (8) angefordert werden.
- [9] R. Wiedemann, P. Steinert, M. Schäfer, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9864–9865.
- [10] a) H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 327–356; b) H. Werner, M. Baum, D. Schneider, B. Windmüller, *Organometallics* **1994**, *13*, 1089–1097.
- [11] T. Rappert, O. Nürnberg, H. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 1359–1364.
- [12] C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1828–1834.
- [13] C. U. Pittman, Jr., L. R. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *90*, 203–210.
- [14] H. F. Klein, M. Mager, S. Isringhausen-Bley, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Organometallics* **1992**, *11*, 3174–3175.

## Bildung und Struktur neuer Metallo- und Metallapolysulfane $[\text{MS}_y]^+$ ( $y = 2-16$ )\*\*

Ian Dance\*, Keith Fisher und Gary Willett

Die Reaktionen von Liganden mit nackten Metall-Ionen in der Gasphase sind zunehmend besser erforscht und verstanden<sup>[1]</sup>. Reaktionen mit Schwefel wurden bisher nur wenig untersucht<sup>[2,3]</sup>, obwohl die Bildung von Metallapolysulfan-Ionen aus Ethylensulfid bekannt ist<sup>[3,4]</sup>. Bei der Untersuchung der Bildung und Struktur von  $[\text{M}_x\text{S}_y]^+$ -Clustern, die durch Laserablation an Metallsulfiden hergestellt wurden (die Sulfide werden durch Bestrahlen mit einem Laser im Vakuum verdampft und die Produkte als dünne Filme abgeschieden)<sup>[5]</sup>, beobachteten wir die Bildung von Kationen der Zusammensetzung  $[\text{MS}_y]^+$ , die vermutlich aus elementarem Schwefel, der bei der Laserablation freigesetzt wird, entstehen. Weitere Untersuchungen zeigten, daß die meisten Metall-Ionen  $\text{M}^+$  in der Gasphase mit  $\text{S}_8$  reagieren und dabei eine Reihe von Polysulfankomplexen des Typs  $[\text{MS}_y]^+$  ( $y = 6-12$ ) der ersten Übergangsmetallreihe und stellen Dichtefunktionalberechnungen der Strukturen der wichtigsten Spezies vor.

Die gasförmigen Metall-Ionen  $\text{M}^+$  wurden durch Laserablation am Metall selbst (Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn), am Metalloxyd (Sc) oder am Metallsulfid (Mn, Fe) in der Ionenfalle eines Fourier-Transformations-Ionencyclotron-Resonanz (FTICR)-Massenspektrometers erzeugt. Dabei hielt eine schwefelgefüllte Kapillare einen Schwefelbasisdruck von  $2-3 \times 10^{-8}$  mbar aufrecht. Nach 0.1–2 s, während derer die in der Ionenfalle befindlichen Metall-Ionen  $\text{M}^+$  durch gegenseitige Stöße relaxierten, wurden alle restlichen Ionen entfernt und dann die Reaktion der thermalisierten Ionen  $\text{M}^+$  mit dem Überschuß an  $\text{S}_8$ <sup>[6]</sup> bis zu 100 s lang aufgezeichnet. Abbildung 1 zeigt ein entsprechendes Massenspektrum der Mangankomplexe.

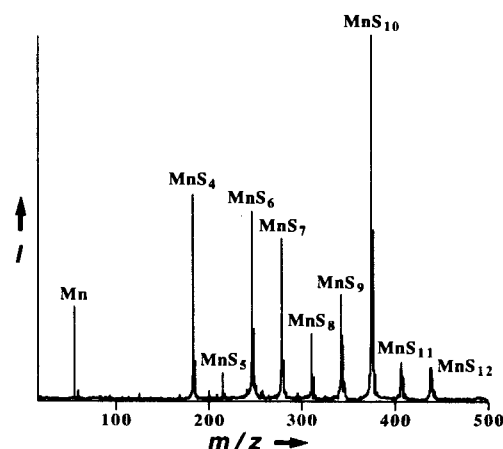


Abb. 1. Massenspektrum der als Produkte der Reaktion zwischen  $\text{Mn}^+$  und  $\text{S}_8$  bei  $2-3 \times 10^{-8}$  mbar entstehenden positiven Ionen. Das Spektrum wurde nach 10 s Reaktionszeit, d. h. nach der völligen Umsetzung von  $\text{Mn}^+$ , aufgenommen.

[\*] Prof. I. Dance, Dr. K. Fisher, Dr. G. Willett  
School of Chemistry, University of New South Wales  
Sydney 2052 (Australien)  
Telefax: Int. + 2/662-2835

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council gefördert. Den Australian Numerical Simulation and Modelling Services danken wir für die großzügige Bereitstellung von Rechnerkapazität.