

$(t\text{BuLi})_n$ könnte aber auch mit Me_3SiCl unter Bildung eines Lithiierungsreagens^[12] der allgemeinen Formel $(t\text{BuLi} \cdot \text{CILi})_n$ reagieren, das wiederum reaktiver ist. Schließlich könnte 3 auch mit $(t\text{BuLi})_n$ zu sehr wenig 4 reagieren, und das Gleichgewicht $3 \rightleftharpoons 4$ durch die schnelle Reaktion zwischen 4 und zugegebenem Me_3SiCl zugunsten 4 verschoben werden.

Experimentelles

2 · 3 thf: Man löst unter Stickstoff 0.496 g (2.5 mmol) Phenothiazin 1 in 6 mL wasserfreiem thf, kühlt mit einem Aceton/Trockeneis-Bad, gibt 2.5 mmol einer Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan zu, erwärmt die orange Suspension auf Raumtemperatur, erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist, kühlt anschließend auf Raumtemperatur und erhält nach 2 h 0.48 g (45%) **2 · 3 thf** (große orange Kristalle); Schmp. > 300 °C, zufriedenstellende Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{LiNO}_3\text{S}$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250 MHz, 25 °C): $\delta = 6.95$ (t, 4 H), 6.6 (t, 4 H), 3.5 (m, 12 H, thf), 1.3 (m, 12 H, thf).

3 · thf: Man kühlt eine orange Lösung von **2 · 3 thf** mit einem Aceton/Trockeneis-Bad, leitet 2 min CO_2 ein, entfernt von der fahlgelben Lösung das Lösungsmittel, nimmt in 8 mL Toluol auf und erhält nach 1 d aus der fahlgelben Lösung (bei Raumtemperatur aufbewahrt) 0.46 g (57%) **3 · thf** (kleine weiße Kristalle); Schmp. > 250 °C, zufriedenstellende Elementaranalyse für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{LiNO}_3\text{S}$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250 MHz, 25 °C): $\delta = 7.1$ –6.6 (m, 8 H), 3.35 (s, 4 H, thf), 1.37 (s, 4 H, thf).

3a · tmeda: Man löst 0.423 g (2.5 mmol) Diphenylamin 1 a in 6 mL wasserfreiem thf, kühlt und gibt unter Stickstoff 2.5 mmol einer Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan zu, erwärmt die fahlgelbe Lösung auf Raumtemperatur und kühlt mit einem Aceton/Trockeneis-Bad. 2 min wird CO_2 eingeleitet; dabei entfärbt sich die Lösung. Man destilliert das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ab, nimmt in 5 mL Toluol und 5 mL Hexan auf, gibt 0.38 mL (2.5 mmol) tmeda zu, kühlt die fahlgelbe Lösung 7 d auf –20 °C und erhält 0.65 g (77%) **3a · tmeda** (kleine weiße Kristalle); Schmp. 117–120 °C, zufriedenstellende Elementaranalyse für $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{LiN}_3\text{O}_2$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 360 MHz, 10 °C): $\delta = 7.4$ (m, 3 H), 7.1 (m, 4 H), 6.9 (m, 3 H), 2.1 (s, 4 H, $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$), 2.0 (s, 12 H, $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$).

Ph₂NCS₂Li · 2thf: Zu einer gekühlten Lösung von 0.846 g (5 mmol) Diphenylamin in 6 mL wasserfreiem thf gibt man eine Lösung von 5 mmol $n\text{BuLi}$ in Hexan, erwärmt auf Raumtemperatur, versetzt die leicht gekühlte fahlgelbe Lösung mit 0.3 mL (5 mmol) CS₂ und erhält einen voluminösen orangen Niederschlag. Man entfernt das Lösungsmittel, nimmt in 10 mL Toluol auf, erwärmt leicht, kühlt die orange Lösung auf Raumtemperatur und erhält nach 2 h 1.52 g (77%) Ph₂NCS₂Li · 2thf (kleine orangefarbene Kristalle); Schmp. 290–295 °C, zufriedenstellende Elementaranalyse für $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{LiNO}_3\text{S}_2$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250 MHz, 25 °C): $\delta = 7.7$ (d, 6 H), 7.12 (d, 2 H), 6.97 (d, 2 H), 3.6 (m, 8 H, thf), 1.3 (m, 8 H, thf).

Eingegangen am 2. November 1994 [Z 7447]

Stichworte: Elektrophile Substitution · Heterocyclen · Lithiierung · Lithiumverbindungen

- [1] a) M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 15, Wiley-Interscience, New York, 1990; b) B. J. Wakefield, *Organolithium Methods*, Academic Press, New York, 1988; c) L. Brandsma, H. D. Verkruissse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Springer, Berlin, 1987.
- [2] a) W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 353–451; b) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1624–1654; c) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 167–209; d) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, 37, 47–142; e) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501–1523.
- [3] a) A. R. Katritzky, K. Akutagawa, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 5935–5938; b) *Tetrahedron* **1986**, 42, 2571–2574; c) A. R. Katritzky, L. M. Vazquez de Miguel, G. W. Rewcastle, *Synthesis* **1988**, 215–117.
- [4] a) Kristalldaten für **2 · 3 thf**: $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{LiNO}_3\text{S}$, $M = 421.51$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.612(2)$, $b = 15.848(3)$, $c = 17.013(3)$ Å, $\beta = 98.88(3)$ °, $V = 2294.2(8)$ Å³, $F(000) = 904$, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.165$ mm^{–1}, $T = 153(2)$ K, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.220$ Mg m^{–3}. 3104 Reflexe, davon 2990 unabhängige Reflexe, wurden auf einem Stoe-Siemens-Diffraktometer im Bereich $3.51^\circ \leq \theta \leq 22.50^\circ$ gemessen, von denen 2259 [$I > 2\sigma(I)$] zur Verfeinerung zu $R_1 = 0.0687$, $wR_2 = 0.1888$ verwendet wurden. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und nach der Methode der Kleinsten-Fehlerquadrate, basierend auf F^2 , verfeinert (SHELX92, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2-1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [5] Kristalldaten von **(3a · tmeda)**: $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{Li}_2\text{N}_6\text{O}_4$, $M = 670.74$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.652(2)$, $b = 19.037(4)$, $c = 19.146(4)$ Å, $\beta = 99.95(3)$ °, $V = 3824.1(13)$ Å³, $F(000) = 1440$, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.075$ mm^{–1}, $T = 153(2)$ K, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.165$ Mg m^{–3}. 5131 Reflexe, davon 4968 unabhängige Reflexe, wurden auf einem Stoe-Siemens-Diffraktometer im Bereich $2.61^\circ \leq \theta \leq 22.51^\circ$ gemessen, von denen 2831 [$I > 2\sigma(I)$] zur Verfeinerung zu $R_1 = 0.0721$, $wR_2 = 0.1789$ verwendet wurden. – Die Struktur wurde wie in [4] beschrieben gelöst und verfeinert [4 b].

[6] G. Smith, E. J. O'Reilly, C. H. L. Kennard, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, 42, 1329; H. Küppers, *ibid.* **1988**, 44, 2093; X.-M. Chen, T. C. W. Mak, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1993**, 23, 291.

[7] H. Ahlbrecht, D. Kornetzky, *Synthesis*, **1988**, 775–777.

[8] Kristalldaten für $\text{Ph}_2\text{NCS}_2\text{Li} \cdot 2\text{thf}$: $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{LiNO}_3\text{S}_2$, $M = 395.49$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.261(2)$, $b = 13.615(3)$, $c = 14.824(3)$ Å, $\beta = 96.05(3)$ °, $V = 2059.4(7)$ Å³, $F(000) = 840$, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.274$ mm^{–1}, $T = 153(2)$ K, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.276$ Mg m^{–3}. 2554 Reflexe, davon 2483 unabhängige Reflexe, wurden auf einem Stoe-Siemens-Diffraktometer im Bereich $3.56^\circ \leq \theta \leq 22.49^\circ$ gemessen, von denen 2049 [$I > 2\sigma(I)$] zur Verfeinerung zu $R_1 = 0.0341$, $wR_2 = 0.0742$ verwendet wurden. – Die Struktur wurde wie in [4] beschrieben gelöst und verfeinert [4 b].

[9] K. Tatsumi, I. Matsubara, Y. Inoue, A. Nakamura, R. E. Cramer, G. J. Tagoshi, J. A. Golen, J. W. Gilje, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4928–4938.

[10] M. P. Bernstein, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8008–8018, zit. Lit.

[11] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 619–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 580–582.

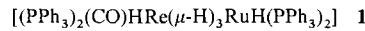
[12] a) P. L. Hall, J. H. Gilchrist, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9571–9574; b) F. S. Mair, W. Clegg, P. A. O'Neil, *ibid.* **1993**, 115, 3388–3389.

Neuartige Koordinationsweise von Olefinen an Dimetallkomplexe: agostische Wechselwirkung einer $\text{sp}^2\text{-C-H-Bindung}$ mit einem Ru-Zentrum und eine π -Bindung zu einem Re-Zentrum

Zhongli He, Laurent Plasseraud, Isabel Moldes, Françoise Dahan, Denis Neibecker, Michel Etienne und René Mathieu*

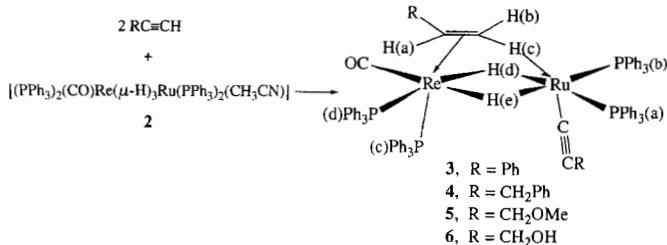
Di- oder Polymetallkomplexe reagieren mit ungesättigten organischen Verbindungen aufgrund der räumlichen Nähe der Metallzentren zu Komplexen mit ungewöhnlichen Koordinationsweisen^[1]. Wir berichten hier über ein neues Beispiel für den Synergismus zweier unterschiedlicher Metallzentren, der zu einer präzedenzlosen Koordinationsweise eines monosubstituierten Alkens führt. Zusätzlich zur klassischen π -Bindung der C-C-Doppelbindung mit einem Metallzentrum geht eine der $\text{sp}^2\text{-C-H-Bindungen}$ des Alkens eine statische agostische Wechselwirkung^[2] mit dem zweiten benachbarten Metallatom ein.

Diese neuartige Koordinationsweise wurde bei Studien zur Reaktivität von zweikernigen Polyhydrido-Rhenium-Ruthenium-Komplexen^[3] mit terminalen Alkinen gefunden. Da der Zweikernkomplex **1** und Alkine des Typs $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}_2\text{OMe}, \text{CH}_2\text{OH}, t\text{Bu}$) nicht miteinander reagieren, untersuchten wir die Reaktivität von **2**, die wegen des labilen Nitrilliganden höher sein sollte^[3b].



In allen Fällen, außer für $\text{R} = t\text{Bu}$, reagiert **2** bei Raumtemperatur mit dem jeweiligen Alkin im Überschuss unter Bildung der Komplexe **3** ($\text{R} = \text{Ph}$), **4** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$), **5** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OMe}$) und **6** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$) in mäßigen bis guten Ausbeuten (Schema 1).

[*] Dr. R. Mathieu, L. Plasseraud, Dr. Z. He, Dr. I. Moldes, Dr. F. Dahan, Dr. D. Neibecker, Dr. M. Etienne
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, UPR 8241
205, Route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 61-55 30 03



Schema 1.

Die Struktur dieser Verbindungen ließ sich anhand spektroskopischer Daten (Tabelle 1) ableiten und wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse an einem Kristall des Komplexes **5** bestätigt.

Tabelle 1. Ausgewählte IR- und NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **3–6**.

3: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2080 \text{ cm}^{-1}$ (m) ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1830 cm^{-1} (CO) (s); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 4.59$ (ddd, $J(\text{H(a)}, \text{H(b)}) = J(\text{P(c)}, \text{H(a)}) = 9.8 \text{ Hz}$; $J(\text{H(a)}, \text{H(c)}) = 8.4 \text{ Hz}$; H(a)), 3.38 (breit d, $J(\text{H(a)}, \text{H(b)}) = 9.8 \text{ Hz}$; H(b)), -1.8 (breit d, $J(\text{H(a)}, \text{H(c)}) = 8.4 \text{ Hz}$; H(c)), -8.40 (ddd, $J(\text{H(d)}, \text{P(a)})$ oder $\text{P(b)}) = J(\text{H(d)}, \text{P(d)}) = 32.5 \text{ Hz}$, $J(\text{H(d)}, \text{P(c)}) = 14 \text{ Hz}$; $\text{H(d)}) = -10.0$ (ddd, $J(\text{H(e)}, \text{P(b)})$ oder $\text{P(a)}) = 17 \text{ Hz}$, $J(\text{H(e)}, \text{P(a)})$ oder $\text{P(b)}) = 65.9 \text{ Hz}$; $\text{H(e)})$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , H_3PO_4 85%): $\delta = 53.9$ ($\text{P(a)} + \text{P(b)}$), 33.5 (dd, $J(\text{P(c)}, \text{P(d)}) = 33.3 \text{ Hz}$, $J(\text{P(a})$ oder $\text{P(b)}, \text{P(c)}) = 5.4 \text{ Hz}$), 29.3 (d, $J(\text{P(d)}, \text{P(c)}) = 33.0 \text{ Hz}$; $\text{P(d)})$; $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 201.4$ (m) (CO), 149.2 ($\text{C}\equiv\text{CPh}$), 116.6 ($\text{C}\equiv\text{CPh}$), 68.1 (d, $J(\text{C,H}) = 153 \text{ Hz}$; CHPh), 39.8 (dd, $J(\text{C,H}) = 112 \text{ Hz}$, 160 Hz ; CH_2).

4: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2103 \text{ cm}^{-1}$ (m) ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1820 cm^{-1} (CO) (s); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 3.23$ ($\text{H(a)} + \text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{R}$), 2.67 (breit d, $J(\text{H(a)}, \text{H(b)}) = 9 \text{ Hz}$; $\text{H(b)}) = -2.74$ (breit d, $J(\text{H(a)}, \text{H(c)}) = 6 \text{ Hz}$; $\text{H(c)}) = -8.28$ (ddd, $J(\text{H(d)}, \text{P(d)}) = 30 \text{ Hz}$, $J(\text{H(d)}, \text{P(c)}) = 15 \text{ Hz}$, $J(\text{H(d)}, \text{P(a)}) = 41 \text{ Hz}$; $\text{H(d)}) = -10.38$ (dd, $J(\text{H(e)}, \text{P(a)}) = 13 \text{ Hz}$, $J(\text{H(e)}, \text{P(b)}) = 61 \text{ Hz}$; $\text{H(e)})$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 85%): $\delta = 50.5$ (dd, $J(\text{P(a)}, \text{P(b)}) = 22 \text{ Hz}$, $J(\text{P(a)}, \text{P(c)}) = 8 \text{ Hz}$; $\text{P(a)}) = 48$ (d, $J(\text{P(a)}, \text{P(b)}) = 22 \text{ Hz}$; $\text{P(b)}) = 28.7$ (dd, $J(\text{P(c)}, \text{P(d)}) = 33 \text{ Hz}$, $J(\text{P(a}), \text{P(c)}) = 8 \text{ Hz}$; $\text{P(c)}) = 25.4$ (d, $J(\text{P(d)}, \text{P(c)}) = 33 \text{ Hz}$; $\text{P(d)})$; $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 203.4$ (CO), 148.6 ($\text{C}\equiv\text{CR}$), 111.7 ($\text{C}\equiv\text{CR}$), 74.1 (d, $J(\text{C,H}) = 136 \text{ Hz}$; CHR), 39 (dd, $J(\text{C,H}) = 113 \text{ Hz}$, 164 Hz ; CH_2).

5: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2095 \text{ cm}^{-1}$ (m) ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1820 cm^{-1} (CO) (s); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 3.15$ (dd, $J(\text{H(a)}, \text{H(b)}) = 8 \text{ Hz}$, $J(\text{H(a)}, \text{H(c)}) = 5.6 \text{ Hz}$; $\text{H(a)}) = 2.57$ (breit d, $J(\text{H(a)}, \text{H(b)}) = 8 \text{ Hz}$; $\text{H(b)}) = -2.35$ (breit d, $J(\text{H(a)}, \text{H(c)}) = 5.6 \text{ Hz}$; $\text{H(c)}) = -8.48$ (ddd, $J(\text{H(d)}, \text{P(d)}) = 30 \text{ Hz}$, $J(\text{H(d)}, \text{P(c)}) = 14 \text{ Hz}$, $J(\text{H(d)}, \text{P(b)}) = 7 \text{ Hz}$, $J(\text{H(d)}, \text{P(a)}) = 39 \text{ Hz}$; $\text{H(d)}) = -10.46$ (dd, $J(\text{H(e)}, \text{P(a)}) = 13 \text{ Hz}$, $J(\text{H(e)}, \text{P(b)}) = 60 \text{ Hz}$; $\text{H(e)})$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 85%): $\delta = 50.5$ (dd, $J(\text{P(a)}, \text{P(b)}) = 23 \text{ Hz}$, $J(\text{P(a)}, \text{P(c)}) = 8 \text{ Hz}$; $\text{P(a)}) = 48.6$ (d, $J(\text{P(a)}, \text{P(b)}) = 23 \text{ Hz}$; $\text{P(b)}) = 28.8$ (dd, $J(\text{P(c)}, \text{P(d)}) = 35 \text{ Hz}$, $J(\text{P(a)}, \text{P(c)}) = 8 \text{ Hz}$; $\text{P(c)}) = 25.4$ (d, $J(\text{P(d)}, \text{P(c)}) = 35 \text{ Hz}$; $\text{P(d)})$; $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 201.9$ (CO), 138.6 ($\text{C}\equiv\text{CR}$), 112 ($\text{C}\equiv\text{CR}$), 66.6 (d, $J(\text{C,H}) = 153 \text{ Hz}$; CHR), 39.2 (dd, $J(\text{C,H}) = 108 \text{ Hz}$, 166 Hz ; CH_2).

6 [a]: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2097 \text{ cm}^{-1}$ (m) ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1827 cm^{-1} (CO) (s); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 3.00$ (m; H(a)), 2.40 (m; H(b)), -2.47 (m; H(c)), -8.80 (m; H(d)), -10.50 (bd, $J = 61 \text{ Hz}$; $\text{H(e)})$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 85%): $\delta = 50.5$ (dd, $J(\text{P(a)}, \text{P(b)}) = 22 \text{ Hz}$; $\text{P(b)}) = 27.9$ (dd, $J(\text{P(c)}, \text{P(d)}) = 35 \text{ Hz}$, $J(\text{P(a)}, \text{P(c)}) = 8 \text{ Hz}$; $\text{P(c)}) = 24.5$ (d, $J(\text{P(d)}, \text{P(c)}) = 35 \text{ Hz}$; $\text{P(d)})$; $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 202.4$ ($\text{C}\equiv\text{O}$), 140.4 ($\text{C}\equiv\text{CR}$), 114.4 ($\text{C}\equiv\text{CR}$), 54.6 (d, $J(\text{C,H}) = 160 \text{ Hz}$; CHR), 37.2 (dd, $J(\text{C,H}) = 107 \text{ Hz}$, 166 Hz ; CH_2).

[a] Mit diesem Komplex wurden keine heteronuklearen Entkopplungsexperimente durchgeführt.

Komplex **3** lässt sich in ähnlicher Ausbeute auch durch die Reaktion von **1** und Phenylacetylen bei 50°C in Gegenwart von *tert*-Butylethylen als Wasserstoffacceptor darstellen. Die geringere thermische Stabilität der Verbindungen **4–6** verhindert die Anwendung dieser Methode auf die anderen eingesetzten Alkine.

Die IR-Spektren der Komplexe **3–6** zeigen charakteristische Absorptionen für einen σ -gebundenen Acetylidliganden^[4] (zwischen 2103 und 2080 cm^{-1}) sowie für eine terminale CO-Gruppe (zwischen 1830 und 1820 cm^{-1}). Die zur Strukturaufklärung

wichtigsten Daten erhielten wir aber aus einer NMR-Analyse, zu der auch homo- und heteronukleare Entkopplungsexperimente gehörten.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erscheinen neben den Resonanzsignalen für R und Ph fünf Multiplets für jeweils ein H-Atom. Zwei der Signalgruppen sind relativ zum TMS-Signal tieffeld- (H(a) und H(b)), drei hochfeldverschoben (H(c) , H(d) und H(e)); Kennzeichnung siehe Schema 1).

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zeigen unter anderem ein Dublett bei $\delta \approx 70$ ($J(\text{C-H}) = 153$ – 160 Hz) sowie ein Dublett eines Dubletts bei $\delta \approx 39$ ($J(\text{C-H}) = 107$ – 113 Hz und 160 – 166 Hz), die den Kohlenstoffatomen eines koordinierten Alkens zugeordnet werden können. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Entkopplungsexperimente ergaben außerdem, dass die kleinere Kopplungskonstante des $^{13}\text{C-NMR}$ -Hochfeldsignals durch Kopplung mit H(c) hervorgerufen wird. Beide Beobachtungen, sowohl die reduzierte $^1\text{J}(\text{C-H})$ -Kopplung als auch das Hochfeldsignal des entsprechenden Wasserstoffatoms, sind in Einklang mit einer agostischen Wechselwirkung der sp^2 -C-H(c)-Bindung mit einem Metallzentrum^[2, 5]. Darüber hinaus lassen sich für **3** in $^{13}\text{C}\{^3\text{P}\}$ -Entkopplungsexperimenten für die koordinierten Kohlenstoffatome des Styroliganden schwache, nicht aufgelöste Kopplungen mit den am Rheniumzentrum gebundenen Phosphoratomen erkennen. Eine Verschälerung des H(c) -Signals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tritt auf, wenn die am Rutheniumzentrum gebundenen Phosphoratome selektiv ^{31}P -entkoppelt werden. Diese spektroskopischen Daten sind konsistent mit einer π -Koordination des Alkens am Rheniumzentrum und einer agostischen C-H-Wechselwirkung mit dem benachbarten Rutheniumatom.

Endgültig bestätigt wurde die angenommene Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse^[6] von Kristallen des Komplexes **5** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OMe}$; Abb. 1). Wie erwartet, liegt ein Dimetallkomplex vor, wobei die beiden Metallzentren durch zwei Hydridoliganden verbrückt werden und der Alkenligand π -gebunden am Rheniumzentrum ist. Ein Wasserstoffatom der Olefin-Methylengruppe befindet sich in bindendem Abstand zum Rutheniumzentrum. Dieses Wasserstoffatom ist *trans* zum Acetylidliganden angeordnet. Bei einer solchen Anordnung wird die potentiell freie apicale Position am Rutheniumzentrum besetzt.

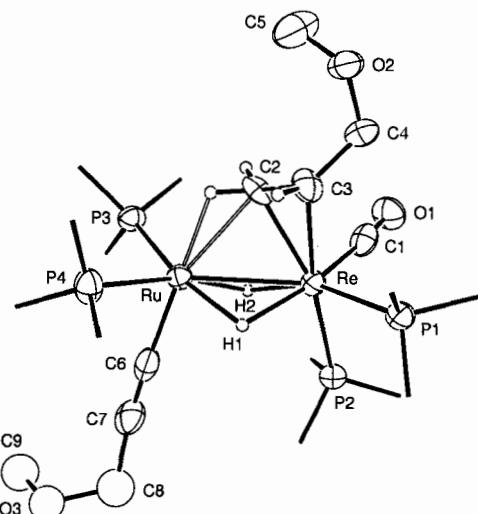


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall (Phenylgruppen weggelassen). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Re-Ru 2.7084(8), Re-C2 2.168(8), Re-C3 2.261(9), Ru-C2 2.357(7), Ru-H1(C2) 1.86(9), C2-C3 1.399(12), Ru-C6 1.985(11), C6-C7 1.179(15); P3-Ru-H1(C2) 84(2), P4-Ru-H1(C2) 96(2), C6-Ru-H1(C2) 177(2), Re-Ru-H1(C2) 72(2), Re-Ru-C2 50.1(2), P1-Re-C2 117.4(2), P1-Re-C3 81.1(2), C1-Re-C2 88.5(4), C1-Re-C3 90.0(4), P2-Re-C2 148.4(2), P2-Re-C3 173.1(2), Ru-Re-C2 56.4(2), Ru-Re-C3 84.3(2).

Auch der Ru-C2-Abstand ist in Einklang mit einer Ru-C-Wechselwirkung und paßt gut zum Abstand (2.38(2) Å) des Kohlenstoffatoms einer Methylengruppe mit agostischer Wechselwirkung in $[\text{Ru}(\eta^3\text{-Butenyl})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3][\text{PF}_6]$ ^[7]. Die C-C-Doppelbindung des Alkens ist nahezu parallel zur H2-Re-P1-Achse; die Re-C2-Bindung ist signifikant kürzer als die Re-C3-Bindung. Dies erinnert stark an die Koordinationsweise von verbrückenden, η^1, η^2 -gebundenen Alkenylgruppen^[8].

Man könnte deshalb diese Koordinationsweise auch als eine gehemmte Wanderung eines Hydridoliganden von einem Metallzentrum (in diesem Falle Ruthenium) zu einer verbrückenden, η^1, η^2 -gebundenen Alkenylgruppe betrachten. Diese Koordinationsweise entspricht somit dem letzten Schritt in der Hydrierung eines Alkins und Bildung des entsprechenden Alkens an einer Heterodimetall-Einheit. Zur agostischen Wechselwirkung ist anzumerken, daß die Verbindung formal ein 32-Elektronen-Dimetallkomplex ist, das heißt, es fehlen zwei Elektronen zur Edelgaskonfiguration. Diese koordinative Ungesättigkeit erklärt sicherlich die Stabilisierung dieser ungewöhnlichen Alken-Koordination in den Komplexen **3–6**.

Um einen besseren Einblick in den Reaktionsmechanismus zu gewinnen und um die Herkunft der Wasserstoffatome aufzuklären, die auf das Alkin übertragen werden, haben wir **2** mit $\text{PhC}\equiv\text{CD}$ umgesetzt. Im Produkt, $[\text{D}_2]\text{-3}$, haben die Signale von H(b) und H(d) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weniger als 10% der Intensität der Signale von H(a) und H(c). Dies zeigt, daß Styrol über einen Hydridtransfer von Komplex **2** gebildet wird und daß einer der verbrückenden Hydridoliganden in **3** aus der oxidativen Addition eines zweiten Moleküls Phenylacetylen stammt, wodurch der Acetylidligand gebildet wird.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die Komplexe **1** und **2** wurden nach bekannten Methoden hergestellt [3].

Generelle Vorschrift: Zu 0.2 g (0.14 mmol) **2** in CH_2Cl_2 (10 mL) wurden 0.8 mmol des Alkins gegeben, und die Lösung wurde bei Raumtemperatur 3 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 (4 mL) aufgenommen. Nach Zugabe von Methanol (4 mL) und Kühlen auf -20°C konnten **3** (65%), **4** (26%), **5** (36%) und **6** (19%) isoliert werden. – Alternative Darstellung von **3**: Zu einer Lösung von 0.2 g von **1** in THF (20 mL) wurden 0.1 mL Phenylacetylen sowie 0.3 mL *tert*-Butylethylen gegeben, und die Mischung wurde 5 h auf 50°C erwärmt. Aufgearbeitet wurde wie zuvor beschrieben; **3** wurde in 75% Ausbeute isoliert.

Eingegangen am 25. Oktober 1994 [Z 7424]

Stichworte: Agostische Wechselwirkungen · C-H-Aktivierung · Rheniumverbindungen · Rutheniumverbindungen · Zweikernkomplexe

- [1] Siehe beispielsweise E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 91; E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *65*, 219.
- [2] M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1.
- [3] a) M. Cazanoue, Z. He, D. Neibecker, R. Mathieu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 307; b) Z. He, D. Neibecker, N. Lughan, R. Mathieu, *Organometallics* **1992**, *11*, 817; c) Z. He, S. Nefedov, N. Lughan, D. Neibecker, R. Mathieu, *ibid.* **1993**, *12*, 3837.
- [4] K. W. Lee, W. T. Pennington, A. W. Cordes, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 631.
- [5] Ein ähnlicher Wert (110 Hz) wurde für eine sp^2 -C-H-Gruppe mit agostischer Wechselwirkung zu einem Zirconiumzentrum gefunden: F. R. Lemke, D. J. Szalda, R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8466.
- [6] Röntgenstrukturanalyse von **5**, CH_2Cl_2 : $\text{C}_{82}\text{H}_{77}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{P}_4\text{ReRu}$; Kristallgröße $0.40 \times 0.20 \times 0.10$ mm; monokline Raumgruppe $C2/c$; $Z = 8$; $a = 25.119(2)$, $b = 14.637(2)$, $c = 38.971(3)$ Å, $\beta = 94.40(1)^\circ$; $V = 14286(3)$ Å³; $\rho_{\text{ber.}} = 1.481 \text{ g cm}^{-3}$; $2\theta_{\text{max}} = 44^\circ$; $\lambda(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.71073$ Å; Graphit-Monochromator; ω - 2θ -Scan; $T = 293$ K; 8978 gemessene Reflexe, 8755 unabhängige Reflexe, davon 5147 beobachtet ($F^2 > 3\sigma(F^2)$); Lp-Korrektur, Gaußsche Absorptionskorrektur, $\mu = 2.04 \text{ mm}^{-1}$ ($T_{\text{min.}} = 0.637$, $T_{\text{max.}} = 0.800$); direkte Methoden (SHELXS-86); Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Verfahren der Kleinsten Fehlerquadrate, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, außer denen

der Phenylringe, die als isotrope, starre Gruppen verfeinert wurden (C-C = 1.395 Å), und denen der CH_2OCH_3 -Kette (Sauerstoffatom O3 und Methylkohlenstoffatom C9 sind fehlgeordnet) und den zwei fehlgeordneten Kohlenstoffatomen des Solvens Dichlormethan. H-Atome an fehlgeordneten Atomen wurden nicht berechnet, weitere H-Atome wurden in einer Differenz-Fourier-Karte lokalisiert, diejenigen an C4 und C5 sowie an den Phenylringen wurden mit Geometriebeschränkung (C-H = 0.97 Å) in die Berechnungen eingeführt, die H-Atome an C2 und C3 wurden verfeinert, die beiden verbrückenden Hydridoliganden wurden mit Moleküldynamik-Methoden (Orpen) berechnet und variabel gehalten, Schwankungsparameter = 341, $R(F_0) = 0.037$, $R_w = 0.048$, $w = [\sigma^2(F_0) + 0.0011 F_0^2]$, $S = 1.097$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturermittlung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[7] T. V. Ashworth, A. A. Chalmer, E. Meintjes, H. Oosthuizen, E. Singleton, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 237.

[8] Siehe beispielsweise den Fall eines Re_2 -Komplexes: K. W. Lee, W. T. Pennington, A. W. Cordes, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 631.

Aminocarbin-Komplexe von Chrom in hoher Oxidationsstufe – Synthese, Struktur und Reaktivität**

Alexander C. Filippou*, Bernhard Lungwitz, Klaus M. A. Wanninger und Eberhardt Herdtweck

Im Jahre 1975 berichteten R. R. Schrock et al. über die Synthese von $[\text{Li}(\text{dmp})][(\text{iBuCH}_2)_3\text{Ta}\equiv\text{CtBu}]$, dmp = *N,N'*-Dimethylpiperazin, dem ersten Carbin-Komplex eines Übergangsmetalls in hoher Oxidationszahl^[1]. Zahlreiche Carbin-Komplexe dieses Typs von Übergangsmetallen der zweiten und dritten Reihe sind in der Folgezeit dargestellt worden^[2]. Darunter sind insbesondere Molybdän- und Wolfram-Komplexe des Typs $[(\text{RO})_3\text{M}\equiv\text{CR}']$ (R, R' = Alkyl, Aryl; R' = Amino) als Katalysatoren zur Metathese von Alkinen eingehend untersucht worden^[3]. Für die Synthese dieser Komplexe sind im wesentlichen zwei Methoden entwickelt worden. Die erste beruht auf der Umsetzung von Mo^{VI} - und W^{VI} -Halogeniden mit Alkylolithiumverbindungen^[4] und die zweite auf der oxidativen Decarbonylierung von Carbin-Komplexen des Fischer-Typs^[5]. Dagegen sind analoge Carbin-Komplexe von Übergangsmetallen der ersten Reihe bis heute nicht bekannt. So blieben bisher Versuche zur Darstellung von Chrom-Carbin-Komplexen des Schrock-Typs wegen der oxidierenden Wirkung von Cr^{VI} -Halogeniden auf Alkylierungsmittel^[6] oder der leichten oxidativen Spaltung der Chrom-Kohlenstoff-Dreifachbindung in Carbin-Komplexen des Fischer-Typs erfolglos^[7]. Wir berichten hier über die Synthese, die Struktur und das Reaktionsverhalten der ersten Carbin-Komplexe von Chrom in hoher Oxidationsstufe.

Die Oxidation von **1a** und **1b**^[8] mit Brom in CH_2Cl_2 bei -78°C führt selektiv zu den kationischen Aminocarbin-Komplexen in **2a** und in **2b** [Gl. (a)]. In analoger Weise erhält man aus **1a** und PhICl_2 den kationischen Chloro-Komplex in

[*] Prof. Dr. A. C. Filippou, Dipl.-Chem. B. Lungwitz

Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Humboldt-Universität
Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin
Telefax: Int. + 30/28468-639

Dipl.-Chem. K. M. A. Wanninger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Dr. E. Herdtweck
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Professor Dr. E. O. Fischer und Herrn Prof. Dr. W. A. Herrmann für Unterstützung.