

Abbildung 4.  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren von a) **1** (die Signale bei  $\delta = 30.57$ ,  $35.49$  sowie  $163.25$  stammen von DMF-Molekülen), b) **1** nach nahezu vollständiger Desolvatisierung (die mit einem Stern gekennzeichneten Signale stammen von kleinen DMF-Restmengen) und c) ethanolhaltigem **1** (die vom eingeschlossenen Ethanol stammenden Signale sind mit E bezeichnet).

mechanismus aufgenommen. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur von in Form polykristalliner Pulver vorliegenden, in Zirkoniarotoren (äußerer Durchmesser 7 mm) befindlichen Proben und MAS-Frequenzen zwischen 4 und 5 kHz aufgenommen – die Stabilitäten waren besser als ca.  $\pm 10$  Hz. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen sind relativ zu Tetramethylsilan angegeben.

Eingegangen am 20. Juli 1998 [Z12178]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 153–156

**Stichwörter:** Festkörperstrukturen • Mikroporosität • Supramolekulare Chemie • Zeolithanaloga • Zink

- [1] I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1190–1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1144–1163.
- [2] a) C. Janiak, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1499–1502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1431–1434, zit. Lit. b) Nachdem wir diese Arbeit eingereicht hatten, erschien eine Veröffentlichung von Yaghi und Mitarbeitern, in der sie ein mikroporöses Gerüst beschreiben, das aus über 1,4-Benzoldicarboxylat-Ionen gebundenen Zinkionen besteht: H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8571–8572.
- [3] Umfassende Übersicht über gegenseitige Durchdringungen von Gerüststrukturen: S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1558–1595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1460–1494.

- [4] Kristallstrukturanalyse von **1**:  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{Zn} \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ,  $M_r = 960.36$ , durchsichtige Oktaeder,  $0.30 \times 0.23 \times 0.20 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Fddd$ ,  $a = 16.638(5)$ ,  $b = 20.198(3)$ ,  $c = 26.273(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 8829(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.445 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 1.400 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 4032$ . Siemens-P4-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scans,  $T = 293 \text{ K}$ . Von 1650 unabhängigen Reflexen ( $2\theta \leq 120^\circ$ ) galten 1156 als beobachtet ( $I_o > 2\sigma(I_o)$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, und die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen eingeführt und mit isotropen thermischen Versetzungsparametern  $U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{aq}}(\text{C})$  nach einem Reitermodell verfeinert. Die Verfeinerung mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methoden gegen  $F^2$  lieferte die abschließenden Gütefaktoren  $R_1 = 0.0767$  sowie  $wR_2 = 0.2143$ . Die Berechnungen wurden mit dem SHELXTL-5.03-Programmpaket durchgeführt. Die im Gerüst enthaltenen DMF-Moleküle waren zufällig in den Kanälen der Struktur verteilt, den schwachen, diffusen Restelektrendichtesignalen konnten keine sinnvollen Atomlagen zugeordnet werden. Der Betrag von ca. sechs DMF-Molekülen pro Zinkion, der in der empirischen Formel angegeben ist, wurde aus den TGA-Messungen abgeleitet, und die Werte der berechneten Dichte, des Absorptionskoeffizienten  $\mu$  sowie von  $F(000)$  sind damit in Einklang. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102315“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [5] Eine Suche in der im April 1998 veröffentlichten Ausgabe der Cambridge-Kristallstrukturdatenbank ergab, daß es bei einer Gesamtzahl von 1787 Strukturen nur drei andere gibt, in der linear angeordnete M-O-C-Gruppen enthalten sind.
- [6] Ein wesentlicher Teil des Pulverdiagramms der aufgeheizten Probe besteht aus einem „amorphen Hügel“, dennoch sind die wichtigsten Linien der Wirtstruktur deutlich sichtbar.

## Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen über eine neuartige, radikalische Kondensationsreaktion\*\*

James M. Tanko\* und Mitra Sadeghipour

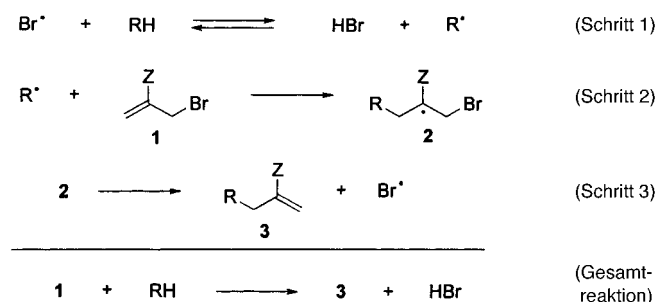
Man ist sich in zunehmendem Maße bewußt, daß es wichtig ist, neue chemische Reaktionen und Prozesse unter Vermeidung des Einsatzes oder der Bildung von toxischen und/oder potentiell umweltschädigenden Verbindungen zu entwickeln. Wir berichten im folgenden über eine neue Reaktion, in der eine C-H-Bindung eines Kohlenwasserstoffs durch die Übertragung einer Allylgruppe in eine C-C-Bindung überführt wird ( $\text{R-H} \rightarrow \text{R-C-C}=\text{C}$ ). Dieser Prozeß ist insbesondere deshalb von besonderem Interesse, da er (anders als bei anderen Reaktionen dieser Art) in einem einzigen Schritt

[\*] Prof. J. M. Tanko, M. Sadeghipour  
Department of Chemistry  
Virginia Polytechnic Institute and State University  
Blacksburg, VA 24061-0212 (USA)  
Fax: (+1) 540-231-3255  
E-mail: jtanko@vt.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9524986) gefördert.

abläuft, ohne stark saure oder alkalische Reaktionsbedingungen oder den Einsatz von Schwermetallen zu erfordern.

Der vorgeschlagene Mechanismus für diese Reaktion ist in Schema 1 dargestellt. Die Abstraktion eines Wasserstoffatoms von R-H (durch Br<sup>•</sup>) führt zu R<sup>•</sup>, welches an die C=C-Bindung eines substituierten Allylbromids (**1**) addiert. Durch eine  $\beta$ -Spaltung geht das Radikaladdukt **2** unter Freisetzung von Br<sup>•</sup> in das Produkt **3** über. Jeder in Schema 1 wiedergegebene Schritt ist wohlbekannt: Bromatome weisen

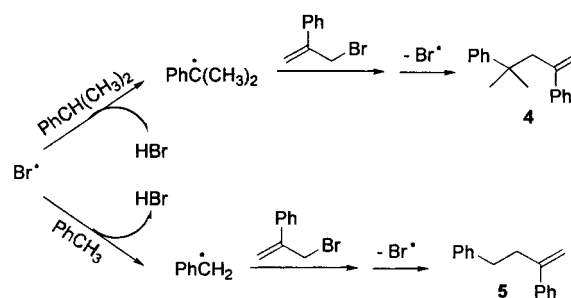


Schema 1. Mechanismus der vorgeschlagenen Allyltransfer-Reaktion.

eine hohe Selektivität für die Abstraktion von Wasserstoffatomen auf (Schritt 1)<sup>[1]</sup> und sind besonders reaktiv gegenüber Benzyl-Wasserstoffatomen (z. B. in der Ziegler-Bromierung).<sup>[2]</sup> Allylbromide haben sich in radikalischen Polymerisationen – und hier insbesondere in zu den Schritten 2 und 3 analogen Reaktionen – als effiziente Kettenfortpflanzungsreagentien erwiesen.<sup>[3]</sup>

Um herauszufinden, ob sich diese Reaktionen wie in Schema 1 gezeigt für die „Erfindung“ eines neuen Syntheseprozesses koppeln lassen, haben wir die Reaktion verschiedener Allylbromide mit Toluol und Cumol untersucht (Tabelle 1). Insgesamt war die Massenbilanz dieser Reaktionen hoch, und es wurden gute bis hervorragende Ausbeuten erzielt, insbesondere dann, wenn das Allylbromid einen Substituenten zur Radikalstabilisierung trug (z. B. Z = Ph, CO<sub>2</sub>Et oder CN). Zur Bestätigung der Rolle von Br<sup>•</sup> als Kettenträger in dieser Reaktion wurden eine Reihe von Konkurrenzexperimenten durchgeführt, wobei PhCH<sub>3</sub> und

PhCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> um Br<sup>•</sup> konkurrieren, welches durch Reaktion a) mit  $\alpha$ -(Bromethyl)styrol ( $\alpha$ -BMS, Schema 2) und b) mit molekularem Brom gebildet wurde.



Schema 2. Konkurrenzreaktionen zum Nachweis der Rolle von Br<sup>•</sup> als Kettenträger.

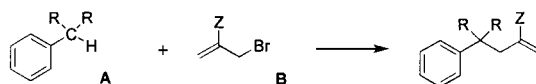
Die Ergebnisse zeigen (Tabelle 2), daß das Verhältnis der Produkte aus dem tertiären und dem primären Radikal in der Reaktion von  $\alpha$ -BMS mit steigender Konzentration des HBr-Abfangreagens (1,2-Epoxybutan) bis zu einem Wert von 25 bei hoher Konzentration abnimmt. Diese Selektivitätsschwankung läßt sich leicht durch die Tatsache erklären, daß Wasserstoffabstraktionen durch Br<sup>•</sup> reversibel verlaufen<sup>[4]</sup> und bei hoher Konzentration des Abfangreagens die Rückreaktion deutlich zurückgedrängt wird. Die Tatsache, daß das für  $\alpha$ -BMS beobachtete Verhältnis der Produkte aus dem tertiären und dem primären Radikal mit dem für eine über freie Radikale verlaufende Bromierung dieser Substrate mit

Tabelle 2. Beobachtete Selektivitäten bei der Reaktion von Toluol und Cumol mit  $\alpha$ -(Brommethyl)styrol ( $\alpha$ -BMS) und Br<sub>2</sub>.

Br <sup>•</sup> -Quelle	1,2-Epoxybutan [Äquiv.]	tert./prim. <sup>[a]</sup> (80 °C)
$\alpha$ -BMS	0.05	50
$\alpha$ -BMS	0.10	48
$\alpha$ -BMS	0.50	34
$\alpha$ -BMS	1.10	25
$\alpha$ -BMS	2	25
Br <sub>2</sub>	1.1	26

[a] Für  $\alpha$ -BMS: tert./prim. = (Ausb.(4)/Ausb.(5)) × 3; für Br<sub>2</sub>: tert./prim. = (Ausb.(PhCBr(CH<sub>3</sub>))/Ausb.(PhCH<sub>2</sub>Br)) × 3.

Tabelle 1. Reaktionen von Alkylarenen mit substituierten Allylbromiden.



R	Z	A <sup>[a]</sup> [mmol]	B [mmol]	Radikalstarter <sup>[b]</sup>	T [°C]	t [h]	HBr-Abfangreagens <sup>[c]</sup>	Ausb. [%]
H	H	47	0.69	DTBPO	120	94	1,2-Epoxybutan	33
H	Ph	47	0.72	DTBPO	120	93	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	82
H	Ph	2.8 <sup>[d]</sup>	0.72	DTBPO	120	93	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	24
CH <sub>3</sub>	Ph	36	0.72	DTBPO	120	93	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100
CH <sub>3</sub>	Ph	1.4 <sup>[d]</sup>	0.72	( <i>t</i> BuO) <sub>2</sub>	120	93	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	66
H	CO <sub>2</sub> Et	47	0.77	(PhCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	80	40	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	47
CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> Et	36	0.77	DTBPO	120	94	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	48
H	CN	38	0.77	(PhCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	80	2	1,2-Epoxybutan	66
CH <sub>3</sub>	CN	29	0.77	DTBPO	120	2	1,2-Epoxybutan	80

[a] Unverdünnt, wenn nicht anders angegeben. [b] 20 Mol-%. [c] 1.1 Äquiv. [d] In 5 mL Benzol.

Br<sub>2</sub> identisch ist, bestätigt in Übereinstimmung mit Schema 1 die Rolle von Br<sup>•</sup> als Kettenträger.

Die relativen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{rel}}$  für die Addition von PhCH<sub>2</sub> an Allylbromide (Schema 1, Schritt 2: R<sup>•</sup> = PhCH<sub>2</sub>) wurden (bei 80 °C) ebenfalls über Konkurrenzexperimente ermittelt:  $k_{\text{rel}}$  = 180 (Z = CN), 110 (Z = CO<sub>2</sub>Et), 65 (Z = Ph), 1.0 (Z = H). Der beobachtete Substituenteneffekt entspricht dem von Fischer für die Addition von PhCH<sub>2</sub> an substituierte Alkene erhaltenen.<sup>[5]</sup>

Wenngleich die Reaktivitätsabfolge die gleiche ist, so erweisen sich die Additionen von Benzylradikalen an CH<sub>2</sub>=C(Z)CH<sub>2</sub>Br als deutlich weniger empfindlich gegenüber der Art des Substituenten Z. Eine Auftragung von lg( $k_{\text{rel}}$ ) für die Addition von Benzylradikalen an substituierte Allylbromide gegen lg( $k_{\text{C=C}}$ ) ergibt eine Gerade, deren Steigung ( $m$  = 0.49) deutlich kleiner als 1 ist. Die verminderte Empfindlichkeit bezüglich des Einflusses des Substituenten Z bei der Radikaladdition an CH<sub>2</sub>=C(Z)CH<sub>2</sub>Br kann ein Hinweis darauf sein, daß das resultierende  $\beta$ -Bromradikal-Addukt – vermutlich über Brückenbildung – durch das Br-Atom stabilisiert wird.<sup>[6]</sup> Zur Stützung dieser Hypothese sind jedoch noch weitere Untersuchungen nötig.

Die kinetischen Kettenlängen (d.h. die Geschwindigkeit der Produktbildung relativ zur Geschwindigkeit des Initiatorverbrauchs ( $d[\text{Produkt}]/dt/(-2d[\text{In}_2]/dt)$ )<sup>[7]</sup> wurden aus den Produktausbeuten als Funktion der Zeit bestimmt. Das Profil der bei 120 °C mit 20 Mol-% Di-*tert*-butylperoxid (DTBPO) gestarteten Reaktion von Toluol (38 mmol, unverdünnt) mit  $\alpha$ -BMS (0.56 mmol) ist in Abbildung 1 dargestellt.

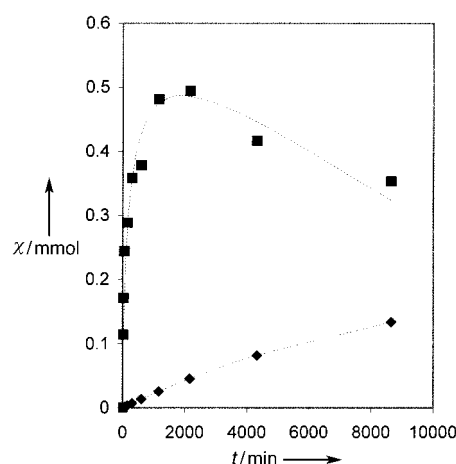
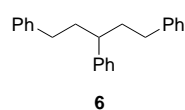


Abbildung 1. Menge  $x$  an Produkt (■) und an Initiatorradikalen In<sup>•</sup> (♦) bei der Reaktion von Toluol (38 mmol, unverdünnt) mit  $\alpha$ -(Brommethyl)styrol (0.56 mmol), gestartet mit Di-*tert*-butylperoxid bei 120 °C.

Die anfängliche Kettenlänge dieser Reaktion ist hoch (400), und innerhalb von 24 h wird eine Produktausbeute von 90 % erhalten (man beachte, daß die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  von DTBPO bei 120 °C 10<sup>3</sup> min beträgt). Bei längeren Reaktionszeiten verringert sich die Produktausbeute, da auch die C=C-Bindung des Produkts für eine Radikaladdition zur Verfügung steht. Bei längeren Reaktionszeiten wird GC/MS-analytisch Verbindung **6** als Nebenprodukt nachgewiesen.

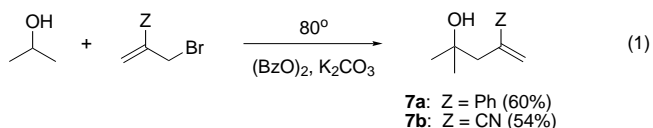


Andere Systeme lieferten ähnliche Ergebnisse (Tabelle 3). Generell scheint der Einfluß von Z auf die Kettenlänge mit der Reaktivität des Allylbromids gegenüber PhCH<sub>2</sub> (d.h. Z = CN  $\geq$  CO<sub>2</sub>Et > Ph > H) einherzugehen, und die Kettenlängen für PhCH<sub>3</sub> sind größer als die für PhCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Diese Befunde legen die Vermutung nahe, daß die Addition des Benzylradikals an die C=C-Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist.<sup>[8]</sup>

Tabelle 3. Anfängliche Kettenlängen für die Reaktion von Alkylarenen (unverdünnt) mit Allylbromiden (120 °C, (tBuO)<sub>2</sub> als Radikalstarter).

Z	R	anfängliche Kettenlänge	Z	R	anfängliche Kettenlänge
H	H	10	Ph	CH <sub>3</sub>	60
Ph	H	400	CO <sub>2</sub> Et	CH <sub>3</sub>	60
CO <sub>2</sub> Et	H	800	CN	CH <sub>3</sub>	400
CN	H	700			

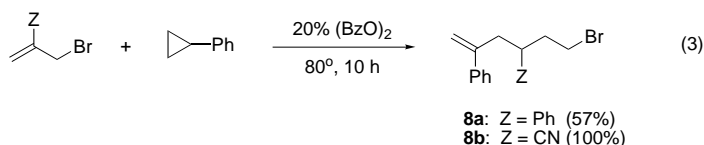
Diese Reaktion wurde auch auf andere Substrate mit reaktiven C-H-Bindungen ausgedehnt (z. B. sekundäre Alkohole).<sup>[9]</sup> Die Reaktion von *i*PrOH (1.56 M) mit  $\alpha$ -BMS (0.14 M) in Benzol liefert in 60 % Ausbeute den tertiären Alkohol **7a** [Gl. (1)]. Die entsprechende Reaktion von *i*PrOH (2.0 M) mit  $\alpha$ -Bromacrylnitril (0.2 M) führt in 54 % Ausbeute zu **7b**.



Schließlich ist Br<sup>•</sup> bekanntlich auch gegenüber Cyclopropanen reaktiv, wobei über eine S<sub>H</sub>2-Reaktion offenkettige Produkte erhalten werden: Der Angriff von Br<sup>•</sup> erfolgt (unter Konfigurationsumkehr) an dem am wenigsten gehinderten Kohlenstoffatom des Cyclopropanes unter Bildung des stabilsten Radikals [Gl. (2)].<sup>[10]</sup>



Die Reaktion von Phenylcyclopropan (32 mmol, unverdünnt) mit  $\alpha$ -BMS (0.56 mmol) führt zur Bildung von 6-Brom-2,4-diphenylhex-1-en **8a** in 57 % Ausbeute [Gl. (3)],



wobei 43 % der Ausgangsverbindung zurückbleiben. In Benzol (0.72 mmol  $\alpha$ -BMS und 7.2 mmol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-c-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> in 4 mL Lösungsmittel) geht die Ausbeute auf 42 % zurück (44 % nichtumgesetzte Ausgangsverbindung). Die entsprechende Reaktion von Phenylcyclopropan (32 mmol, unverdünnt) mit

$\alpha$ -Bromacrylonitril (0.77 mmol) liefert in quantitativer Ausbeute **8b**. In Benzol (1 mmol  $\alpha$ -Bromacrylonitril und 10 mmol Phenylcyclopropan in 3.7 mL Lösungsmittel) sinkt die Ausbeute auf 85 %. Diese Reaktion eines Allylbromids mit einem Cyclopropan ist deshalb von besonderem Interesse, weil sie in einer einfachen einstufigen Synthese einen Zugang zu  $\Delta^5$ -Hexenylbromiden ermöglicht, welche ihrerseits hervorragende Vorstufen für die Herstellung von fünf- und sechsgliedrigen Ringen durch Radikalreaktionen mit  $R_3MH$  ( $M = Ge, Sn, Si$ ) sind.<sup>[11]</sup>

Die hier beschriebene neuartige Reaktion für die Allylierung eines Kohlenwasserstoffs (und anderer Substrate) verläuft über eine Radikalkettenreaktion, an der ein Bromradikal beteiligt ist. Diese Reaktion ist deshalb einzigartig, weil sie diese Umwandlung auf umweltfreundliche Weise in nur einem Schritt bewerkstelligt und damit zeigt, daß „grüne Chemie“ nicht notwendigerweise bedeutet, daß bei den Reaktionsausbeuten und Selektivitäten Kompromisse gemacht werden müssen.

### Experimentelles

Typischerweise werden der Kohlenwasserstoff, das Allylbromid, der Initiator, das Solvens (falls eingesetzt) und ein HBr-Abfangreagens (z. B.  $K_2CO_3$  oder Epoxid) in einen 30-mL-Druckbehälter gegeben. Die resultierende Mischung wird durch einen dreimaligen Gefrier-Abpump-Auftau-Cyclus von Sauerstoff befreit und in ein geheiztes Ölbad plaziert. Anschließend wird die Reaktionsmischung filtriert, mit gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen und eingeeengt. Das Rohprodukt wird durch präparative Dünnschicht- oder HPL-Chromatographie gereinigt. Alle Produkte wurden durch IR-, UV-,  $^1H$ -NMR- und  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch und darüber hinaus elementaranalytisch oder durch HRMS vollständig charakterisiert. Typische Reaktionsbedingungen und Ansatzgrößen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Eingegangen am 9. Juli 1998 [Z12122]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 159–161

**Stichwörter:** Brom • C-C-Kupplung • Radikale • Radikalreaktionen • Reaktionsmechanismen

- [1] S. S. Friedrich, E. C. Friedrich, L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 900; G. A. Russell, K. A. Desmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3139; G. A. Russell in *Free Radicals, Vol I* (Hrsg.: J. K. Kochi), Wiley, New York, **1973**, S. 275–331.
- [2] L. Poutsma, *Free Radicals, Vol. II* (Hrsg.: J. K. Kochi), Wiley, New York, **1973**, S. 159–229.
- [3] G. F. Meijis, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymer Bulletin* **1990**, 24, 501.
- [4] D. D. Tanner, N. Wada, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2190.
- [5] M. Walbinder, J.-Q. Wu, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 910.
- [6] P. S. Skell, J. G. Traynham, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 160.
- [7] J. H. Espenson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, McGraw Hill, New York, **1981**, S. 134–146.
- [8] Die Geschwindigkeitskonstanten für die Addition von Benzylradikalen an substituierte Alkene liegen im Bereich  $10^2$ – $10^3 M^{-1} s^{-1}$ .<sup>[5]</sup> Die Geschwindigkeitskonstanten für die Abstraktion eines Wasserstoffatoms von Toluol liegt in der Größenordnung  $10^5 M^{-1} s^{-1}$  (unter Zugrundelegung einer Aktivierungsenergie von 7.6 kcal mol<sup>-1</sup> und  $\lg(A) = 13.5$  (cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)); H. R. Anderson, Jr., H. A. Scherage, E. R. VanArtsdalen, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1258.
- [9] R. J. Kolt, D. D. M. Wayne, D. Griller, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4259.
- [10] K. J. Shea, P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6728; D. E. Applequist, L. F. McKenzie, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2262.

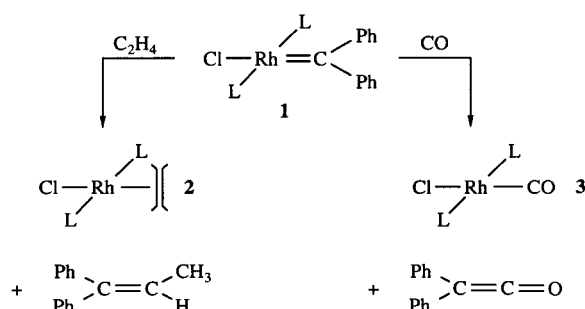
- [11] a) J. Luszyk, B. Maillard, S. Deycard, D. A. Lindsay, K. U. Ingold, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3509; b) D. J. Hart, *Science* **1984**, 223, 883; c) W. R. Dolbier, X. X. Rong, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4824; d) B. Giese, B. Kopping, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 681; e) C. Chatgililoglu, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 188.

## Der erstmalige Nachweis bindungsisomerer Keten-Metallkomplexe\*\*

Elke Bleuel, Matthias Laubender, Birgit Weberndörfer und Helmut Werner\*

Professor Otto J. Scherer zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei Reaktivitätsstudien der kürzlich von uns synthetisierten Carbenrhodiumkomplexe  $trans-[RhCl(=CR')(L)_2]$  ( $R' = \text{Aryl}$ ;  $L = PR_3, AsR_3, SbR_3$ )<sup>[1]</sup> hatten wir gefunden, daß diese mit Olefinen, CO und Isocyaniden erstaunlich leicht unter C-C-Verknüpfung reagieren. Während z. B. aus **1** und Ethen in einer stereospezifisch ablaufenden Reaktion neben **2** ausschließlich 1,1-Diphenylpropen (und nicht 1,1-Diphenylcyclopropan) entsteht (Schema 1), bildet sich bei Einwirkung von CO auf **1** die Carbonylverbindung **3** und Diphenylketen.<sup>[1, 2]</sup>



Schema 1.  $L = P^iPr_3$ .

Da durch Arbeiten von Herrmann, Cutler, Roper und anderen bekannt ist, daß sowohl bei Umsetzungen von Diazoalkanen  $R_2CN_2$  mit Metallocarbonylen als auch bei Reaktionen von Metallocarbenen mit CO unter höherem Druck Ketenkomplexe entstehen,<sup>[3]</sup> interessierte uns, ob die metallassistierte Bildung von  $Ph_2C=C=O$  aus **1** und CO über die Zwischenstufe  $trans-[RhCl(Ph_2C=C=O)(P^iPr_3)_2]$  verläuft. Versuche, eine solche Verbindung nach kontrollierter Zugabe von CO zu einer Lösung von **1** in  $C_6D_6$  oder  $CDCl_3$  spektroskopisch nachzuweisen, schlugen fehl. Wir wählten

[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. E. Bleuel, Dipl.-Chem. M. Laubender, Dipl.-Chem. B. Weberndörfer, Institut für Anorganische Chemie der Universität Am Hubland, D-97074 Würzburg Fax: (+49)931-888-4605 E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG gefördert.