

Komplex 5. Die Zusammensetzung der Produkte $\text{Cp}_2\text{M}_2\text{Fe}_2\text{S}_4(\text{NO})_2$ ist durch Elementaranalyse und Massenspektren gesichert. Da Einkristalle bisher noch nicht gezüchtet werden konnten, stützt sich der Strukturaufbau vor allem auf spektroskopische Daten. Während das 70eV-Massenspektrum von **4** das Molekülion sowie die sukzessive Abspaltung aller Liganden vom $\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ -Gitter zeigt, wobei für jedes Bruchstück auch das zweifach positiv geladene Ion auftritt, läßt sich das Molekülion **3** nur im Felddesorptions-Massenspektrum (aus Toluol-Lösung) beobachten. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erscheint je ein scharfes Methylenignal bei $\delta = 1.90$ (**3**) bzw. 1.96 (**4**, CDCl_3 -Lösung). Die IR-Spektren^[4b] enthalten neben den Absorptionen für die NO- und die C_5Me_5 -Gruppen keine weiteren Metall-Ligand-Schwingungsbanden. Das Verschwinden der starken $\nu(\text{Mo}=\text{S})$ -Bande von **5** (485 cm^{-1}) sowie der Absorptionen des $\mu_2,\eta^2\text{-S}_2$ - und des $\mu_2,\eta^1\text{-S}_2$ -Liganden in **1** ($599, 495, 445 \text{ cm}^{-1}$) zugunsten einer schwachen Absorption bei 386 cm^{-1} läßt sich am besten durch eine gleichmäßige Verteilung von vier S-Atomen als μ_3 -Liganden auf alle Metallzentren interpretieren.

Die neuen Heterometallcluster **3** und **4** sind ein Bindeglied zwischen dem Cluster $\text{Cp}_4\text{Mo}_4\text{S}_4$, für den MO-Betrachtungen Metall-Metall-Wechselwirkungen nahelegen^[5a], und dem dazu isoelektronischen Komplex $(\text{NO})_4\text{Fe}_4\text{S}_4$, für den Röntgen-Strukturuntersuchungen eine verzerrte Cubanstruktur mit vier Fe–Fe-Bindungen bestätigt haben^[5b].

Eingegangen am 25. Februar 1983 [Z 288]

- [1] H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 87 (1975) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 332.
 [2] R. H. Holm, *Chem. Soc. Rev.* 10 (1981) 455 und zit. Lit.; W. H. Armstrong, P. K. Mascharak, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1699.
 [3] H. Brunner, J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) C41.
 [4] a) Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 0.5 mmol 1 bzw. 2 und 708 mg (1.0 mmol) $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]_{\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3}$ in 230 mL THF wird in einer Tauchlampenapparatur (Hg-Lampe 125 W) 20 h bestrahlt. Die Reaktionsmischung wird konzentriert und an SiO_2 (Säule $40 \times 3.5 \text{ cm}$) chromatographiert, wobei die Komplexe 3 bzw. 4 mit Toluol als rotbraune Zonen eluiert werden. Durch Umkristallisieren aus Toluol/Pentan (6:1) erhält man analysenreine amorphe Kristalle. – b) IR (KBr, cm^{-1}): 3: $\nu_{\text{NO}} = 1738, 1712 \text{ vs}$ (Toluol 1725), $\nu_{\text{C}_5\text{H}_5\text{-NO}} = 592 \text{ w}$, $\nu_{\text{CH}} = 1373, 1017 \text{ s}$; 4: $\nu_{\text{NO}} = 1734, 1708 \text{ vs}$ (Toluol 1720), $\nu_{\text{Mo}-\text{NO}} = 595 \text{ w}$, $\nu_{\text{CH}} = 1374, 1022 \text{ s}$.
 [5] a) T. Toan, R. Broach, L. F. Dahl, *Abstr. 6th ICOMC, Amherst 1973*; W. Danzer, Dissertation, Universität München 1976. Bequemen Zugang zu dieser Verbindungsklasse bietet die Umsetzung von 1 oder 2 mit $[\text{CpM}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) unter analogen Bedingungen. – b) C. T.-W. Chu, F. Y.-K. Lo, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3409.

Selektive reduktive Dehalogenierung von tertiären und benzylischen Halogeniden mit $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ in Diethylether**

Von Sunggak Kim*, Chang Yong Hong und Sungbong Yang

Die reduktive Dehalogenierung organischer Halogenide ist eine wichtige, bei Synthesen häufig verwendete Reaktion, von der viele Varianten bekannt sind^[1]. $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ ermöglicht die schonende Reduktion alkaliempfindlicher Verbindungen^[2a], die selektive 1,2-Reduktion von Enonen^[2b] und die stereoselektive Reduktion von β -Ketoestern^[2c]. Bisher wurde $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ jedoch nicht verwendet,

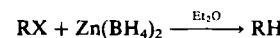
[*] Prof. Dr. S. Kim, C. Y. Hong, S. Yang

Department of Chemistry
Korea Advanced Institute of Science and Technology
Seoul 131 (Korea)

[**] Diese Arbeit wurde von der Korea Science and Engineering Foundation unterstützt.

um organische Halogenide zu reduzieren^[3]. Wir berichten hier über die Verwendung von $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ als Reagens zur selektiven Reduktion tertiärer und benzylischer Halogenide; primäre und sekundäre Alkylhalogenide und Arylhalogenide werden nicht umgesetzt^[4].

Während tertiäre Alkylhalogenide wie **1** (Tabelle 1) von $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ in Dimethoxyethan kaum reduziert werden – nach 24 h bei Raumtemperatur sind nur 5% des Alkans entstanden –, verläuft die gleiche Reaktion in Diethylether sehr gut.



R = tertiärer oder benzylischer Alkylrest; X = Cl, Br

Tabelle 1. Reduktion organischer Halogenide mit $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ in Diethylether bei Raumtemperatur.

Edukte	t [h]	Produkte	Ausb. [%] [a]
n-C ₄ H ₉ CB(C ₂ H ₅) ₂ 1	0.2	n-C ₄ H ₉ CH(C ₂ H ₅) ₂	90 (98)
n-C ₄ H ₉ CC(C ₂ H ₅) ₂ 2	0.2	n-C ₄ H ₉ CH(C ₂ H ₅) ₂	89 (97)
n-C ₄ H ₉ COCOCF ₃ (C ₂ H ₅) ₂ 3	1	n-C ₄ H ₉ CH(C ₂ H ₅) ₂	0 [b]
1-Bromadamantan 4	4	Adamantan	94
(C ₆ H ₅) ₃ CB ₂ 5	0.2	(C ₆ H ₅) ₃ CH	94
(C ₆ H ₅) ₂ CHBr 6	0.2	(C ₆ H ₅) ₂ CH ₂	99
C ₆ H ₅ CHBrCH 7	1	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃	91
C ₆ H ₅ CH ₂ Br 8	36	C ₆ H ₅ CH ₃	(93)
p-BrC ₆ H ₄ CH ₂ Br 9	48	p-BrC ₆ H ₄ CH ₃	90
C ₆ H ₅ CH=CHCH ₂ Br 10	0.2	C ₆ H ₅ CH=CH–CH ₃	0 [c]
C ₆ H ₅ CH=CHBr 11	0.2	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	0 [c]
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₂ Br 12	24	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	0 [b]
CH ₃ (CH ₂) ₈ CHBrCH 13	24	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	0 [b]
C ₆ H ₅ CHBrCH ₂ Br 14	24	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ Br	81

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt. Die Zahlen in Klammern geben die gas-chromatographisch bestimmte Ausbeute an. [b] Edukt wird praktisch quantitativ zurückgewonnen. [c] Halogenid wird vollständig in polymere Produkte umgewandelt.

Die tertiären Halogenide **1**, **2**, **4** und **5** werden leicht in sehr guten Ausbeuten reduziert. Dabei ist präparativ von Bedeutung, daß keine bei $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen häufig beobachtete Eliminierung stattfindet. Überraschenderweise wird das tertiäre Trifluoracetat **3** bei 1 h Reaktionszeit nicht reduziert. Sekundäre Benzylhalogenide wie **6** und **7** werden schnell, primäre wie **8** und **9** langsam reduziert. Allyl- und Vinylhalogenide wie **10** bzw. **11** werden nicht zu den entsprechenden Alkenen reduziert; hier tritt vielmehr sofortige Polymerisation ein^[5]. $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ ist in Ether inert gegenüber primären und sekundären Alkylhalogeniden wie **12** und **13** sowie Arylhalogeniden wie **9**. 1,2-Dibrom-1-phenylethan läßt sich wie erwartet selektiv zum 1-Brom-2-phenylethan reduzieren; dieser Weg eröffnet allgemein einen Zugang zu β -Arylethylhalogeniden.

Arbeitsvorschrift

Reduktion von 1-Bromadamantan **4**: Zu einer Lösung von 430 mg (2 mmol) **4** in 6 mL wasserfreiem Ether werden bei Raumtemperatur unter Röhren 4 mL einer 0.5 M Etherlösung von $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ gegeben; es wird 4 h unter N_2 gerührt und dann mit 1 mL einer gesättigten wäßrigen NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. Nach üblicher Aufarbeitung werden 255 mg (94%) Adamantan erhalten.

Eingegangen am 28. Februar 1983 [Z 291]

[1] Aktuelle Übersicht: A. R. Pinder, *Synthesis* 1980, 425.

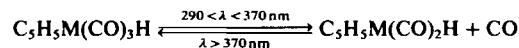
[2] a) W. J. Gensler, F. Johnson, A. D. B. Sloan, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 6074; b) E. J. Corey, N. H. Anderson, R. M. Carlson, J. Paust, E. Vedejs, I. Vlattas, R. E. K. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3245; c) J. Canciell, J.-J. Basselier, J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 1024; J. Canciell, J. Jacques, *ibid.* 1970, 2180; T. Nakata, T. Tanaka, T. Oishi, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4723; T. Nakata, T. Oishi, *ibid.* 21 (1980) 1641.

- [3] Solvolysen tertärer Halogenide mit Zn-Salzen: a) S. Anandaraman, K. N. Gurudutt, C. P. Natarajan, B. Ravindranath, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2189; b) K. N. Gurudutt, B. Ravindranath, S. Srinivas, *Tetrahedron* 38 (1982) 1843.
- [4] Selektive Reduktion tertärer, benzylischer und allylischer Halogenide: H. Toi, Y. Yamamoto, A. Sonoda, S.-I. Murahashi, *Tetrahedron* 37 (1981) 2261, zit. Lit.
- [5] Das Allylbromid 10 wird mit $Zn(BH_4)_2$ in Dimethoxyethan ohne Polymerisation reduziert (60% Umsatz in 24 h).

Photolyse der Cyclopentadienyl(hydrido)komplexe $C_5H_5M(CO)_3H$ ($M = Cr, Mo, W$) in Matrix und in Lösung; Charakterisierung von $[C_5H_5W(CO)_2H_2]$ und $[C_5Me_5W(CO)_2H_2]^{**}$

Von Helmut G. Alt*, Khalil A. Mahmoud und Antony J. Rest

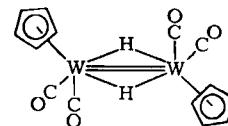
Die Dissoziationsenergie für Übergangsmetall-Wasserstoff-Bindungen ist beachtlich höher als für entsprechende Übergangsmetall-Kohlenstoff-Einfachbindungen^[1]. Daher ist bei der Photolyse von Carbonyl-Hydrido-Komplexen zunächst die Abspaltung von Carbonylliganden unter Bildung hochreaktiver Hydridokomplexfragmente zu erwarten. Wir haben die Verbindungen $C_5H_5M(CO)_3H$ ($M = Cr, Mo, W$) in Lösung bestrahlt ($\lambda > 300$ nm) und die Reaktionsprodukte isoliert. Zur Klärung der Primärschritte wurde die Photolyse auch in Gasmatrices (Ar, CH_4 , N_2 , CO) bei 12 K durchgeführt; die Photolyseprodukte wurden IR-spektroskopisch charakterisiert. Mit Ausnahme der CO-Matrix läßt sich in allen übrigen Fällen als erster Schritt der Photoreaktion die Abspaltung eines CO-Liganden und die Bildung des 16e-Fragments $C_5H_5M(CO)_2H$ nachweisen.



[z. B. $C_5H_5W(CO)_3H$: $\nu(CO) = 2025.5, 1939.5, 1935.1 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}} = 305 \text{ nm}$; $C_5H_5W(CO)_2H$: $\nu(CO) = 1956.4, 1872.0 \text{ cm}^{-1}$; freies CO: $\nu(CO) = 2138.0 \text{ cm}^{-1}$; in Argonmatrix bei 12 K]. Die Reaktion ist umkehrbar, wenn nach dem ersten Schritt sichtbares Licht ($\lambda > 370 \text{ nm}$) eingestrahlt wird. Die Fragmente $C_5H_5M(CO)_2H$ können durch Liganden L in der Matrix ($L = N_2, C_2H_4, ^{13}CO$) oder in Lösung ($L = C_2H_4, THF, PMe_3$) stabilisiert werden, wobei *cis*/trans-Isomere $C_5H_5M(CO)_2(L)H$ entstehen^[3]. In der CO-Matrix bei 12 K beobachteten wir ferner die Bildung der Radikale $C_5H_5M(CO)_3$ und CHO ^[4], was auf die photoinduzierte Spaltung der Metall-Wasserstoff-Bindung hindeutet.

Die Photolyse der drei Carbonyl-Hydrido-Komplexe $C_5H_5M(CO)_3H$ ($M = Cr, Mo, W$; ca. 2 mmol in 300 mL Pentan) bei 15 °C führt zu verschiedenartigen Produkten: Das gelbe, sehr lufotempfindliche $C_5H_5Cr(CO)_3H$ wird in 20 min vollständig in $[C_5H_5Cr(CO)_2]_2$ umgewandelt, wobei CO und H_2 entweichen; 1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion in $[D_8]$ -Toluol bei -40 °C ließ keinerlei Zwischenstufen erkennen. $C_5H_5Mo(CO)_3H$ ist wesentlich lichtbeständiger als das Cr-Derivat; die vollständige photoinduzierte Dehydrierung dauert ca. 3 h, als Hauptprodukt konnte $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ neben sehr wenig

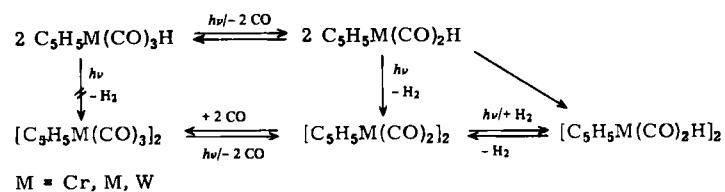
$[C_5H_5Mo(CO)_2]_2$ isoliert werden. Das farblose $C_5H_5W(CO)_3H$ reagiert während 5 h bei UV-Lichteinwirkung nur zu ca. 80%; in der braunen Reaktionslösung befindet sich vorwiegend $[C_5H_5W(CO)_2]_2$ neben sehr wenig $[C_5H_5W(CO)_3]_2$, Hauptprodukt ist aber ein dunkelbrauner Niederschlag [Zers. 115 °C (unter N_2); Ausbeute ca. 55%], dessen IR-, NMR- und Massenspektren für einen Zweikernkomplex $[C_5H_5W(CO)_2H_2]$ sprechen [MS: m/z 612 (M^+) bezogen auf ^{184}W]. Für den in Lösung zersetzbaren Komplex schlagen wir die Struktur



vor. Die beiden verbrückenden Hydridoliganden lassen sich im 1H -NMR-Spektrum [$\delta(WH) = -13.24$, $[D_6]$ -Aceton, -30 °C] anhand der Intensität der Wolframsatelliten [$J(W,H) = 83.1 \text{ Hz}$; 24% der Signalintensität] eindeutig nachweisen. Die C_5H_5 -Liganden zeigen nur ein einziges Singulettignal ($\delta = 6.14$). Im IR-Spektrum bestätigt das Auftreten von nur zwei CO-Banden (1930 und 1860 cm^{-1} , in Toluol) den symmetrischen Aufbau des Zweikernkomplexes. Vergleichsdaten sind für den Osmiumkomplex $[C_5Me_5Os(CO)H_2]$ bekannt^[7].

Die Photolyse des Pentamethylcyclopentadienyl-Derivats $C_5Me_5W(CO)_2H$ in Pentanlösung verläuft analog: Als Hauptprodukt wird der rotbraune Komplex $[C_5Me_5W(CO)_2H_2]$ mit Toluol von der Chromatographiersäule eluiert [$Fp > 300 \text{ °C}$; Ausbeute 65%]. IR (Pentan): $\nu(CO) = 1920, 1848 \text{ cm}^{-1}$; 1H -NMR ($[D_6]$ -Aceton): $\delta = 1.85$ (s, 15), -9.30 (s, 1), $J(W,H) = 82.8 \text{ Hz}$; ^{13}C -NMR ($[D_6]$ -Aceton): $\delta = 102.3$ (C_5), 9.9 (Me_5), 225.1 (CO); MS: m/z 752 (M^+) bezogen auf ^{184}W . Die beiden diamagnetischen Verbindungen $[C_5H_5W(CO)_2H_2]$ und $[C_5Me_5W(CO)_2H_2]$ sind die ersten zweifach hydridoverbrückten Neutralkomplexe, die formal eine $W=W$ -Bindung aufweisen.

Wir nehmen an, daß die Photolyse der Edukte $C_5H_5M(CO)_3H$ in Lösung nach



abläuft. Das zunächst erzeugte Fragment $C_5H_5M(CO)_2H$ erfährt vorwiegend eine photoinduzierte Dehydrierung, wobei die entstandenen Radikale zu $[C_5H_5M(CO)_2]_2$ dimerisieren, das seinerseits photochemisch Wasserstoff addiert. Diese Annahme wird durch das Experiment gestützt: $[C_5Me_5Mo(CO)_3]_2$ nimmt unter UV-Bestrahlung sehr schnell Wasserstoff auf und bildet das 1:1-Addukt $[C_5Me_5Mo(CO)_2H_2]$ [IR (Pentan): $\nu(CO) = 1929, 1858 \text{ cm}^{-1}$; 1H -NMR ($[D_6]$ -Aceton): $\delta = 1.90$ (Me), -10.01 (MoHMo)], das bei der Photolyse von $C_5Me_5Mo(CO)_3H$ nicht nachgewiesen werden konnte. Da bei der Photolyse von $C_5H_5Cr(CO)_3H$ sowie $C_5Me_5Cr(CO)_3H$ in Lösung nur $[C_5H_5Cr(CO)_2]_2$ bzw. $[C_5Me_5Cr(CO)_2]_2$ gefunden werden, ist eine direkte photoinduzierte Dehydrierung des Edukts auszuschließen. Im Gegensatz zu den Mo- und W-Derivaten sind $[C_5H_5Cr(CO)_2]_2$ und $[C_5Me_5Cr(CO)_2]_2$ nicht im-

[*] Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Dr. A. J. Rest, K. A. Mahmoud
Department of Chemistry, The University
Southampton, SO9 5NH (England)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.