

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 Strukturnachweis vor allem auf spektroskopische Daten. Während das 70eV-Massenspektrum von 4 das Molekülion sowie die sukzessive Abspaltung aller Liganden vom $\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ -Gerüst 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 ^1H -NMR-Spektren erscheint je ein scharfes Methylnsignal 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 $\nu(\text{Mo}=\text{S})$ -Banden 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 bestätigen^[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) $[\text{Fe}(\text{CO})_5\text{NO}][\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]$ 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: $\nu_{\text{NO}} = 1738, 1712$ vs (Toluol 1725), $\nu_{\text{C}-\text{NO}} = 592\text{ w}$, $\nu_{\text{CH}} = 1373, 1017\text{ s}$; 4: $\nu_{\text{NO}} = 1734, 1708$ 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.

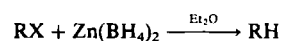
Selektive reduktive Dehalogenierung von tertiären und benzyllischen Halogeniden mit $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ in Diethylether**

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,

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 benzyllischer 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 benzyllischer 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]
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CBr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 1	0.2	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	90 (98)
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 2	0.2	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	89 (97)
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{OCOCF}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 3	1	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0 [b]
1-Bromadamantan 4	4	Adamantan	94
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$ 5	0.2	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$	94
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHBr}$ 6	0.2	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	99
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_3$ 7	1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	91
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ 8	36	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	(93)
$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$ 9	48	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	90
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ 10	0.2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	0 [c]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHBr}$ 11	0.2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	0 [c]
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{Br}$ 12	24	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	0 [b]
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CHBrCH}_3$ 13	24	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	0 [b]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ 14	24	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	81

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt. Die Zahlen in Klammern geben die gaschromatographisch 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 Rühren 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]

* 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.

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

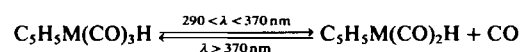
[2] a) W. J. Gensler, F. Johnson, A. D. B. Sloan, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 6074; b) E. J. Corey, N. H. Anderson, R. M. Carlson, J. Paust, E. Vedejs, I. Vlattas, R. E. K. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3245; c) J. Canceill, J.-J. Basselier, J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 1024; J. Canceill, 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] Solvolyse tertiärer 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 tertiärer, benzyliischer und allyliischer Halogenide: H. Toi, Y. Yamamoto, A. Sonoda, S.-I. Murahashi, *Tetrahedron* 37 (1981) 2261, zit. Lit.
- [5] Das Allylbromid **10** wird mit $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ in Dimethoxyethan ohne Polymerisation reduziert (60% Umsatz in 24 h).

Photolyse der Cyclopentadienyl(hydrido)komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in Matrix und in Lösung; Charakterisierung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ und $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ **

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

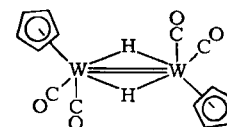
Die Dissoziationsenergie für Übergangsmetall-Wasserstoff-Bindungen ist beachtlich höher als für entsprechende Übergangsmetall-Kohlenstoff-Einfachbindungen^[1]. Daher ist bei der Photolyse von Carbonyl-Hydrido-Komplexen zunächst die Abspaltung von Carbonylliganden unter Bildung hochreaktiver Hydridokomplexfragmente zu erwarten. Wir haben die Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in Lösung bestrahlt ($\lambda > 300 \text{ nm}$) und die Reaktionsprodukte isoliert. Zur Klärung der Primärschritte wurde die Photolyse auch in Gasmatrixen ($\text{Ar}, \text{CH}_4, \text{N}_2, \text{CO}$) 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 $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{H}$ nachweisen.



[z. B. $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$: $\nu(\text{CO}) = 2025.5, 1939.5, 1935.1 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}} = 305 \text{ nm}$; $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{H}$: $\nu(\text{CO}) = 1956.4, 1872.0 \text{ cm}^{-1}$; freies CO: $\nu(\text{CO}) = 2138.0 \text{ cm}^{-1}$; in Argonmatrix bei 12 K]. Die Reaktion ist umkehrbar, wenn nach dem ersten Schritt sichtbares Licht ($\lambda > 370 \text{ nm}$) eingestrahlt wird. Die Fragmente $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{H}$ können durch Liganden L in der Matrix ($\text{L} = \text{N}_2, \text{C}_2\text{H}_4, {}^{13}\text{CO}$) oder in Lösung ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{THF}, \text{PMe}_3$) stabilisiert werden, wobei *cis/trans*-Isomere $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2(\text{L})\text{H}$ entstehen^[3]. In der CO-Matrix bei 12 K beobachteten wir ferner die Bildung der Radikale $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3$ und CHO ^[4], was auf die photoinduzierte Spaltung der Metall-Wasserstoff-Bindung hindeutet.

Die Photolyse der drei Carbonyl-Hydrido-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; ca. 2 mmol in 300 mL Pentan) bei 15 °C führt zu verschiedenartigen Produkten: Das gelbe, sehr luftempfindliche $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ wird in 20 min vollständig in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ umgewandelt, wobei CO und H_2 entweichen; ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion in $[\text{D}_8]\text{-Toluol}$ bei -40 °C ließ keinerlei Zwischenstufen erkennen. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ ist wesentlich lichtbeständiger als das Cr-Derivat; die vollständige photoinduzierte Dehydrierung dauert ca. 3 h, als Hauptprodukt konnte $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ neben sehr wenig

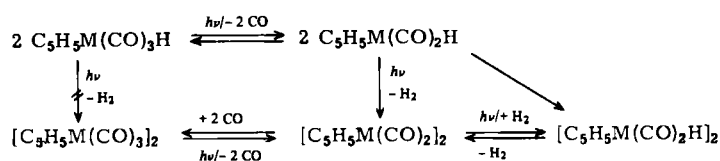
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ isoliert werden. Das farblose $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ reagiert während 5 h bei UV-Lichteinwirkung nur zu ca. 80%; in der braunen Reaktionslösung befindet sich vorwiegend $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2]_2$ neben sehr wenig $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$, Hauptprodukt ist aber ein dunkelbrauner Niederschlag [Zers. 115 °C (unter N_2); Ausbeute ca. 55%], dessen IR-, NMR- und Massenspektren für einen Zweikernkomplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ sprechen [MS: m/z 612 (M^+) bezogen auf ${}^{184}\text{W}$]. Für den in Lösung zersetzlichen Komplex schlagen wir die Struktur



vor. Die beiden verbrückenden Hydridoliganden lassen sich im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum [$\delta(\text{WHW}) = -13.24$, $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$, -30 °C] anhand der Intensität der Wolframsatelliten [$J(\text{W}, \text{H}) = 83.1 \text{ Hz}$; 24% der Signalintensität] eindeutig nachweisen. Die C_5H_5 -Liganden zeigen nur ein einziges Singulettssignal ($\delta = 6.14$). 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 $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Os}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ bekannt^[7].

Die Photolyse des Pentamethylcyclopentadienyl-Derivats $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{H}$ in Pentanlösung verläuft analog: Als Hauptprodukt wird der rotbraune Komplex $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ mit Toluol von der Chromatographiesäule eluiert [$\text{Fp} > 300$ °C; Ausbeute 65%. IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 1920, 1848 \text{ cm}^{-1}$; ${}^1\text{H}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{-Aceton}$): $\delta = 1.85$ (s, 15), -9.30 (s, 1), $J(\text{W}, \text{H}) = 82.8 \text{ Hz}$; ${}^{13}\text{C}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{-Aceton}$): $\delta = 102.3$ (C_5), 9.9 (Me_5), 225.1 (CO); MS: m/z 752 (M^+) bezogen auf ${}^{184}\text{W}$]. Die beiden diamagnetischen Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ und $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ sind die ersten zweifach hydridoverbrückten Neutralkomplexe, die formal eine $\text{W}=\text{W}$ -Bindung aufweisen.

Wir nehmen an, daß die Photolyse der Edukte $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ in Lösung nach



$\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$

abläuft. Das zunächst erzeugte Fragment $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{H}$ erfährt vorwiegend eine photoinduzierte Dehydrierung, wobei die entstandenen Radikale zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2$ dimerisieren, das seinerseits photochemisch Wasserstoff addiert. Diese Annahme wird durch das Experiment gestützt: $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ nimmt unter UV-Bestrahlung sehr schnell Wasserstoff auf und bildet das 1:1-Addukt $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ [IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 1929, 1858 \text{ cm}^{-1}$; ${}^1\text{H}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{-Aceton}$): $\delta = 1.90$ (Me), -10.01 (MoHMo)], das bei der Photolyse von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ nicht nachgewiesen werden konnte. Da bei der Photolyse von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ sowie $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ in Lösung nur $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ bzw. $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ gefunden werden, ist eine direkte photoinduzierte Dehydrierung des Edukts auszuschließen. Im Gegensatz zu den Mo- und W-Derivaten sind $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ und $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ 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.