

Abb. 2. Molekülstruktur des ( $\mu$ -Oxo)carbonyl-Komplexes 8 im Kristall. Triclin,  $C\bar{1}\cdot P\bar{1}$ ;  $R_{\text{aniso}} = 0.068$ ,  $R_w = 0.031$ . Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Re(1)-Re(2) 281.7(1), Re(1)-O(5) 197.3(6), Re(2)-O(5) 197.2(8), Re-CO 186-189, C-O 115-121; Re(1)-O(5)-Re(2) 91.1(3), Re(1/2)-Re(2/1)-O(5) 44.4(2); Interplanarwinkel der ebenen  $C_5Me_5$ -Liganden: 2.0°.

Ein weiterer Beweis für die chemische Labilität der Brückenstruktur von 3 ist ihre glatte Spaltbarkeit durch Heterocumulene: Mit Diphenylketen (THF, Raumtemperatur) entsteht quantitativ der dunkelrote, einkernige Komplex 9, dessen Dioxametallacyclobutan-Struktur (Abb. 3) auf die neuartige [2 + 2]-Cycloaddition des Heterocumulens an eine der beiden Re=O-Funktionen zurückzuführen ist<sup>[2,7]</sup>. Obwohl die Reaktionsvielfalt des Trioxo-Komplexes 1 derzeit noch nicht eingrenzbar ist, weisen die hier mitgeteilten Musterreaktionen auf ein breitgefächertes Produktspektrum hin, das grundsätzlich durch Desoxygeierungs- und Redoxprozesse erschließbar sein sollte.

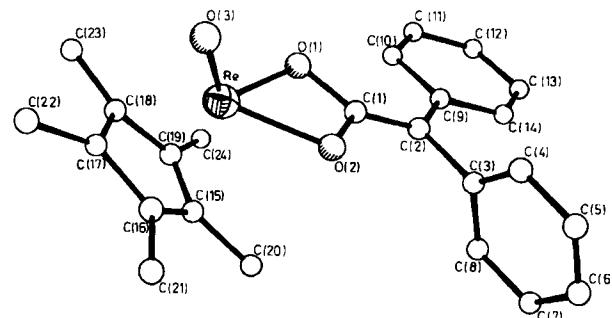


Abb. 3. Molekülstruktur des Dioxametallacyclobutans 9 im Kristall. Monoklin,  $P2_1/c$ ;  $R_{\text{aniso}} = 0.036$ ,  $R_w = 0.029$ . Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Re-O(3) 167.4(5), Re-O(1) 199.0(4), Re-O(2) 198.0(4), C(1)-O(1) 135.0(8), C(1)-O(2) 135.7(6), C(1)-C(2) 135.4(9); Re-O(1)-C(1) 94.7(3), Re-O(2)-C(1) 94.9(3), O(1)-Re-O(2) 65.3(1), O(1)-C(1)-O(2) 104.5(5), O(1)-C(1)-C(2) 131.9(5), O(2)-C(1)-C(2) 123.5(5), O(1)-Re-O(3) 113.3(2), O(2)-Re-O(3) 109.4(2), C(1)-Re-O(3) 118.2(2). Der Metallacyclus ist entlang des O(1)-O(2)-Vektors gefaltet (172.7°).

Eingegangen am 23. März 1984 [Z 775]

- [1] W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 383.  
[2] 2: Umkristallisation aus *n*-Hexan/Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$ . IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\nu(\text{Re}=O) = 965$  vs, 955 s-vs (sh) [KBr]; 969 vs [CS<sub>2</sub>]; <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $C_6D_6$ , 28°C):  $\delta(C_5H_5)_5 = 1.42$  (s, 15 H),  $\delta(\text{ReCH}_3) = 1.95$  (s, 6 H); EI-MS (70 eV):  $m/z$  366 ( $M^+$ , <sup>185</sup>Re); Molmasse 372 (osmometrisch,  $C_6H_6$ ). – 3 ist in Lösung nur unter strengem  $O_2$ -Ausschluß (Glove-Box, < 1 ppm  $O_2$ ) handhabbar. IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] (KBr):  $\nu(\text{ReO}) = 930$  s (terminal), 634 s und 614 m (Brücke); <sup>1</sup>H-NMR ( $CD_2Cl_2$ , 28°C):  $\delta(CH_3) = 2.03$  (s); EI-MS (70 eV):  $m/z$  352 als massenhöchster Peak ( $C_5Me_5\text{ReO} \ddagger$ ); FD-MS (Toluol):  $m/z$  704 ( $M^+$ , <sup>185</sup>Re). – 4 ·  $CH_2Cl_2$ : IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] (KBr):  $\nu(\text{ReO}) = 973$  m, 934 vs (br), 899 s, 855 m (sh), 827 s (br), 729 m, 700 vs, 688 s-m; <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 28°C):  $\delta(CH_3) = 1.93$  und 2.21 (2s, 30 H),  $\delta(CH_2Cl_2) = 5.32$  (s, 2 H); FD-MS ( $CH_2Cl_2$ ):  $m/z$  1186 ( $M^+$ , <sup>185</sup>Re); Molmasse 1180 (osmometrisch,  $CHCl_3$ ). – 5: IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] (KBr):  $\nu(\text{Re}=O) = 965$  vs, 950 sh; <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 28°C):  $\delta(CH_3) = 2.28$  (s); FD-MS (Toluol):  $m/z$  494 ( $M^+$ ,

<sup>185</sup>Br, <sup>185</sup>Re); Molmasse 478 (osmometrisch in  $CHCl_3$ ). – 8: IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1966$  s, 1923 vs (br), 1865 vs (br); <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 28°C):  $\delta(CH_3) = 1.98$  (s); EI-MS (70 eV):  $m/z$  768 ( $M^+$ , <sup>185</sup>Re). – 9: IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1630$  vs, 1625 vs,  $\nu(\text{Re}=O) = 925$  vs, 889 vs; <sup>1</sup>H-NMR ( $C_6D_6$ , 28°C):  $\delta(CH_3) = 1.46$  (s, 15 H),  $\delta(C_5H_5) = 7.67$ , 7.26, 7.03 [mc, 10 H]; FD-MS (Toluol):  $m/z$  546 ( $M^+$ , <sup>185</sup>Re); Molmasse 550 (osmometrisch,  $C_6H_6$ ). – Für 2-9 liegen korrekte Elementaranalysen vor. Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Reagentien und Komplexe müssen in einer leistungsfähigen Glove-Box gehandhabt werden, insbesondere bei der Bereitung zersetzungsfreier spektroskopierbarer Proben.

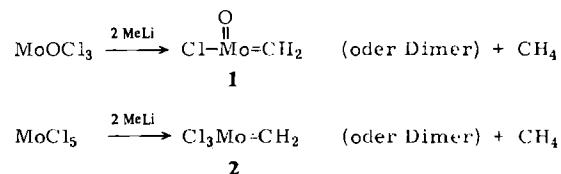
- [3] Nach demselben Formalismus ist auch für das einfachere Derivat 3 eine Re-Re-Bindung anzunehmen wie sie typischerweise im Komplex  $\text{Re}_2(\mu\text{-CSiMe}_3)_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  [ $d(\text{Re}-\text{Re}) = 255.7(1)$  pm] vorliegt: M. Bochmann, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1797. – Es erscheint zwar grundsätzlich auch möglich, daß die beiden Oxo-Brücken die beobachtete Verkürzung des Re(1)-Re(2)-Abstandes erzwingen (Einfachbindungsängen üblicherweise > 280 pm), doch sind auch mehrfach sauerstoffverbrückte Re-Komplexe mit weit größeren, auch „nichtbindenden“ Re-Re-Abständen bekannt (z. B. W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1105). Vgl. auch die für metallorganische Molybdän- und Wolfram-Komplexe sowie für Molybdat-Strukturen geführten Diskussionen: a) M. H. Chisholm, *ACS Symp. Ser.* 155 (1981) 17 ff., American Chemical Society, Washington D.C. 1981; b) R. E. McCarley, T. R. Ryan, C. C. Torardi, *ibid.*, S. 41 ff.; c) F. A. Cotton, D. DeMarco, L. R. Falvello, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7375.  
[4] Referenzverbindungen: a)  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ ,  $d(\text{Re}=O) = 176.1(3)$  pm: E. Amble, S. L. Miller, A. L. Schawlaw, C. H. Townes, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 192; b)  $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $d(\text{Re}=O) = 173-177$  pm: H. Beyer, O. Glemser, B. Krebs, G. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 376 (1970) 87.  
[5] Identitätsnachweis durch Spektrenvergleich (IR, MS, <sup>1</sup>H-NMR) mit authentischen Proben; vgl. J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 27.  
[6] 8 bildet sich auch bei kurzeitiger UV-Bestrahlung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}(\text{CO})_3$  in Gegenwart von Sauerstoff (THF, 25°C; Ausb. bis 30%) sowie bei Umsetzung von 1 mit  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  (Toluol, 48 h, 25°C; Ausb. > 80%): W. A. Herrmann, R. Serrano, unveröffentlicht.  
[7] O-Koordination von Ketenen tritt auch an den oxophilen Metallen in Titan-, Vanadium- und Zirconium-Verbindungen auf; vgl. a) G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2995; b) S. Gambarotta, M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, *ibid.* 20 (1981) 1173; c) D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5499. – In  $\text{Mn}^1$ -Komplexen sind die Ketenen-Liganden dagegen  $\eta^2(\text{C}, \text{C})$ -koordiniert: Vgl. d) A. D. Redhouse, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 88 (1976) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 615; e) W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3133.

## Carbynylolefinierungen mit Methylenmolybdän-Reagentien in wasser- oder ethanolhaltigem Medium\*\*

Von Thomas Kauffmann\*, Petra Fiegenbaum und Raphael Wieschollek

Unter den Übergangsmetall-Reagentien für Carbonylolefinierungen<sup>[2,3]</sup> verdienen die erstmals von uns erhaltenen Molybdän-Komplexe<sup>[2c,d]</sup> Interesse, da sie am leichtesten zugänglich und in ihrer Carbonylselektivität den titanhaltigen Alkylierungsreagentien<sup>[4]</sup> vergleichbar sind.

Wir berichten hier, daß sich die nach Schema 1 zugänglichen Mo-Verbindungen 1 und 2 – anders als das titan-



Schema 1.

[\*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, P. Fiegenbaum, R. Wieschollek  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Oriéans-Ring 23, D-4400 Münster

[\*\*] Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, 15. Mitteilung.  
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 14. Mitteilung: [1].

haltige Tebbe-Reagens<sup>[2a]</sup> und die strukturverwandten Zr-Reagentien von Schwartz et al.<sup>[2b]</sup> – in wasser- oder ethanolhaltigen Lösungsmitteln<sup>[3]</sup> zur Carbonylolefinition eignen, was bei hydrophilen Substraten von Bedeutung ist.

Das nach Schema 1 in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) hergestellte Reagens (5 mmol in 50 mL) wird mit der in Wasser, Ethanol-Wasser-Gemisch oder Ethanol (jeweils ca. 20 mL) gelösten oder suspendierten Carbonylverbindung versetzt (Tabelle 1); erfolgt dies bei  $-70^{\circ}\text{C}$ , so läßt man innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur erwärmen, wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  zugegeben, so hält man diese Temperatur 1 h.

Umsetzungen mit **1**: Die Alkenausbeuten (Tabelle 1) sind bei Zugabe des Substrats in Ethanol oder Ethanol/Wasser bei  $-70^{\circ}\text{C}$  praktisch wie bei der Zugabe des Substrats in wasserfreiem THF, mit einer Ausnahme: Mit Benzaldehyd setzt sich **1** in Gegenwart von Wasser oder Ethanol aus ungeklärten Gründen besser um. Die Carbonylolefinition ist also in der Regel rascher als ein Austausch des Cl-Substituenten in **1** gegen OEt oder OH. Wird Wasser bei  $0^{\circ}\text{C}$  zugegeben, so tritt dagegen ein deutlicher Reaktivitätsverlust ein.

Umsetzungen mit **2**: In ethanol- oder wasserhaltigem THF sind die Alkenausbeuten wesentlich geringer als in wasserfreiem THF (Tabelle 1). Die drastische Verminderung der Ausbeute durch Ethanol-Zusatz bei der Umsetzung mit Heptanal geht zum Teil darauf zurück, daß dessen Diethylacetal **4** (13%) gebildet wird. Da **4** zweifellos über eine halbacetalartige Zwischenstufe entsteht und nach Hydrolyse viel Heptanal zurückgewonnen wird, entzieht sich vermutlich ein Teil des Heptanals der Carbonylolefinition durch Bildung von **3**.

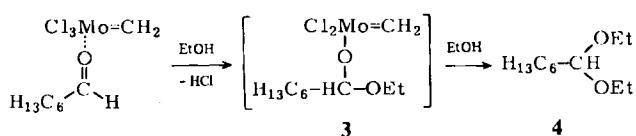


Tabelle 1. Carbonylolefinitionen in THF unter EtOH-, H<sub>2</sub>O- oder EtOH/H<sub>2</sub>O-Zusatz. Molverhältnis Reagens:Carbonylverbindung = 2:1, bei Konkurrenzversuchen = 2:1:1. Ausbeuteangaben in Klammern beziehen sich auf die Umsetzung in wasserfreiem THF.

Reag.	Carbonyl-verb.	Zusatz-lösungs-mittel	T [°C]	Ausb. [%] [a]	Ausb. [%] zurück- gewonnene Carbonylverb.
1	Ph-CHO	EtOH	-70	90 (20)	1 (4)
1	Ph-CHO	H <sub>2</sub> O	0	50	22
1	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHO	EtOH	-70	92 (93)	0 (0)
1	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHO	EtOH/ H <sub>2</sub> O (4:6)	-70	83	5
1	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHO	H <sub>2</sub> O	0	55	16
1	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -CHO	EtOH	-70	23 (25)	0 (0)
1	Ph-CO-Me	EtOH	-70	48 (49)	47 (39)
1	{ 4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHO + Ph-CO-Me }	EtOH	-70	62/1 [b]	12/87
2	Ph-CHO	EtOH	(63/1)	(10/60)	
2	Ph-CHO	EtOH	-70	36 (65)	46 (30)
2	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHO	H <sub>2</sub> O	0	31	61
2	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHO	EtOH	-70	41 (84)	56 (3)
2	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -CHO	EtOH	-70	10 (65)	59 (25)

[a] Bezogen auf eingesetzte Carbonylverbindung, gaschromatographisch bestimmt. [b] Bevorzugte Olefinierung des Aldehyds.

Stabilität von **1** und **2** gegen protische Lösungsmittel: Wir versetzten die THF-Lösung (ca. 50 mL) dieser Reagenzien mit 20 mL Ethanol oder Wasser, fügten nach bestim-

ten Zeiten eine Carbonylverbindung zu und ermittelten die Alkenausbeuten. Wie Abbildung 1 zeigt, sind **1** und **2** trotz eines großen Überschusses an Wasser (Molverhältnis H<sub>2</sub>O : **1** = 220 : 1) bzw. Ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH : **2** = 70 : 1) nach 30 min bei  $0^{\circ}\text{C}$  bzw. nach 30 min bei  $-70^{\circ}\text{C}$  noch ziemlich reaktiv. Der Aktivitätskurve zufolge bildet sich aus **2** rasch eine neue, beständige Spezies.

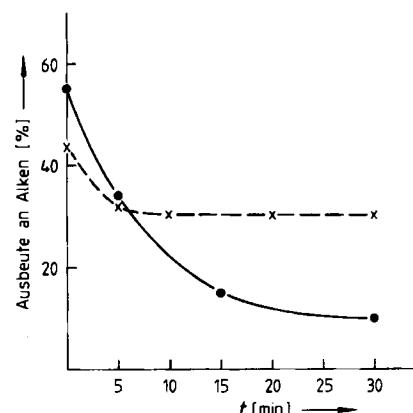
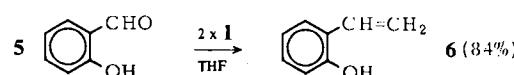


Abb. 1. Reaktivitätsverlust von **1** (—) und **2** (----) bei der Einwirkung von H<sub>2</sub>O bzw. EtOH; Umsetzungen von **1** mit 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CHO bei  $0^{\circ}\text{C}$  und von **2** mit Ph-CHO bei  $-70^{\circ}\text{C}$ . Meßpunkte auf der Ordinate: protisches Lösungsmittel und Carbonylverbindung gleichzeitig zugegeben.

Da **1** und **2** gegen Verbindungen mit OH-Gruppen relativ unempfindlich sind, war zu erwarten, daß Hydroxyaldehyde mit diesen Reagentien leicht olefiniert werden können. In der Tat verläuft die Umsetzung **5 → 6** in wasserfreiem THF glatt<sup>[6]</sup>.



Eingegangen am 21. Februar 1984 [Z 716]

[1] Th. Kauffmann, M. Bisling, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 293.

[2] a) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3611; b) F. W. Hartner, Jr., J. Schwartz, *ibid.* 103 (1981) 4979; c) Th. Kauffmann, B. Ennen, J. Sander, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* 95 (1983) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 244; d) Th. Kauffmann, G. Kieper, *ibid.* 96 (1984) 502 bzw. 23 (1984) Nr. 7.

[3] Die von R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5399, beschriebenen Carbonylolefinitionen mit einem Nb- und Ta-Reagens ergeben schlechte Ausbeuten.

[4] M. T. Reetz, *Top. Curr. Chem.* 106 (1982) 1; D. Seebach, B. Weidmann, L. Widmer in R. Scheffold: *Modern Synthetic Methods* 1983, Salle, Frankfurt 1983.

[5] Carbonylolefinitionen in wasserhaltigem Medium wurden erstmals von R. Wieschollek (Universität Münster) beobachtet.

[6] Arbeitsvorschrift: **6**: Nach Lösen von 1.37 g (5 mmol) MoCl<sub>5</sub> in 50 mL wasserfreiem THF bei Raumtemperatur hat sich nach 2 h der Komplex (THF)<sub>2</sub>MoOCl<sub>4</sub> gebildet [7]. Die Lösung wird unter Röhren bei  $-70^{\circ}\text{C}$  mit 10 mmol MeLi (ca. 1.5 M in Ether) und nach 1.5 h mit 305 mg (2.5 mmol) o-Hydroxybenzaldehyd versetzt. Man läßt innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur erwärmen, hydrolysiert mit 20 mL Wasser und neutralisiert mit NaHCO<sub>3</sub>. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 20 mL Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zur Bildung eines wasserlöslichen Mo-Komplexes mit einer K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]-Lösung (2 g in 20 mL H<sub>2</sub>O) ausgeschüttelt, zweimal mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Einengen wird das Alken säulenchromatographisch (Silicagel, 13 × 4 cm, CHCl<sub>3</sub>) abgetrennt. Ausbeute: 228 mg (76%).

[7] C. A. McAuliffe, A. Werfali, *Inorg. Chim. Acta* 60 (1980) 87.