

Cluster 3; spektroskopische Daten^[1,2] und Analogieschlüsse – ein derartiger RuCoHg-Cluster, 4, ist bekannt^[4] – sprechen für die vorgeschlagene Struktur.

Eingegangen am 28. Mai,
ergänzt am 8. Juli 1985 [Z 1315]

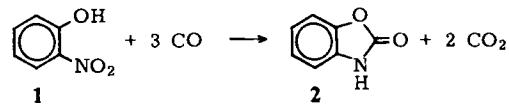
- [1] P. Braunstein, U. Schubert, M. Burgard, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4057, zit. Lit.
- [2] P. Braunstein, J. Rosé, *Gold Bull.* 18 (1985) 17.
- [3] E. G. Mednikov, V. V. Bashilov, V. I. Sokolov, Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, *Polyhedron* 2 (1983) 141.
- [4] P. Braunstein, J. Rosé, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 391.
- [5] Korrekte Elementaranalyse. 1: IR (KBr): $\nu = 2071$ (s), 2025 (vs), 1980 (sh), 1920 (w), 1870 (s) cm^{-1} . UV (CH_2Cl_2) $\lambda_{\max} = 330, 616 \text{ nm}$; 2: IR (KBr): $\nu = 2083$ (s), 2033 (vs), 1972 (m), 1912 (w), 1879 (s) cm^{-1} . UV (CH_2Cl_2) $\lambda_{\max} = 326, 365, 548 \text{ nm}$.
- [6] Philips-PW1100-Diffraktometer; C2/c, $Z = 4$, $a = 14.812(8)$, $b = 9.266(6)$, $c = 26.397(12) \text{\AA}$, $\beta = 94.75(2)^\circ$, $3 \leq \theta \leq 28^\circ$, 3873 unabhängige Reflexe, davon 2574 mit $I \geq 3\sigma(I)$, Mo $\kappa\alpha$ -Strahlung, $R = 0.050$, $R_w = 0.068$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51490, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [7] P. Braunstein, J. Rosé, A. Dedieu, Y. Dusausoy, J. P. Mangeot, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck; P. Braunstein, J. Rosé, Y. Dusausoy, J. P. Mangeot, *C. R. Acad. Sci. Ser. II* 294 (1982) 967.
- [8] Y. Yamamoto, H. Yamazaki, T. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2329; A. Albinati, A. Moor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *ibid.* 104 (1982) 7672.
- [9] G. Bor, G. Sbrignadello, F. Marcati, *J. Organomet. Chem.* 46 (1972) 357.
- [10] P. Chini, L. Colli, M. Peraldo, *Gazz. Chim. Ital.* 90 (1960) 1005.
- [11] P. Braunstein, R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1845.
- [12] IR (Nujol): $\nu = 2067$ (m), 2010 (vs), 1984 (s), 1973 (s), 1967 (sh), 1925 (m), 1905 (s), 1855 (m), 1813 (m), 1790 (s) cm^{-1} ; UV (CH_2Cl_2) $\lambda_{\max} = 505, 643 \text{ nm}$.

Reduktive Carbonylierung von *o*-Nitrophenol mit einem Heterogenkatalysator aus einem Fe-Pd-Cluster; CO-Wanderung in $[\text{FePdPt}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]^{**}$

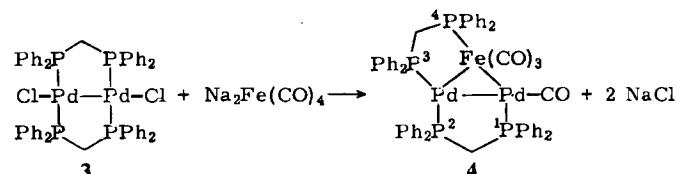
Von Pierre Braunstein*, Jacques Kervennal und Jean-Luc Richert

Heterogene Bimetall-Katalysatoren aus heteronuclearen Clustern lassen verbesserte katalytische Eigenschaften er-

warten^[1,2]. So gelang uns die selektive Carbonylierung von Nitrobenzol zu Phenylisocyanat^[2] mit einem Katalysator aus $[\text{Pd}_2\text{Mo}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2]$ ^[3]. Wir interessierten uns nun für Fe-Pd-Katalysatoren zur Carbonylierung von *o*-Nitrophenol 1 zu Benzoxazol-2-on 2, das als Struktur-Element in Herbiziden vorkommt^[4] und ein hohes Synthesepotential hat.



Unser Ziel war die Synthese eines neutralen, niedrigwertigen Fe-Pd-Carbonylclusters und dessen Stabilisierung durch verbrückende Liganden wie Bis(diphenylphosphino)methan (dpmm); diese Stabilisierung sollte verhindern, daß der Cluster bei der Imprägnierung des anorganischen Trägers (Herstellung des Katalysators) fragmentiert. Es ist bekannt, daß selbst bei thermodynamisch stabilen Clustern Gerüstumlagerungen schon unter sehr milden Imprägnierungsbedingungen stattfinden können^[5].



Die Umsetzung des Pd₂-Komplexes 3 mit Na₂Fe(CO)₄ ergab den FePd₂-Cluster 4^[6], dessen Struktur spektroskopisch^[6] sowie durch Vergleich mit verwandten Systemen^[8] bestimmt wurde. Der Cluster 4 katalysiert nach thermischer Behandlung, auf SiO₂ gebunden, die reduktive Carbonylierung von *o*-Nitrophenol 1 zum Benzoxazolon 2 besser (größerer Umsatz und höhere Selektivität) als ein einfaches Gemisch aus Eisenoxalat und Palladiumacetat (Tabelle 1). Der Katalysator aus 4 behält seine Eigenschaften auch nach wiederholtem Gebrauch^[9].

Tabelle 1. Katalytische reduktive Carbonylierung von *o*-Nitrophenol 1 zu Benzoxazol-2-on 2.

Experi- ment	Katalysator [a]	1 [g]		Katalysator [g]		Molver- hältnis		Reaktionsbe- dingungen [b]	Um- satz [%]	Selekti- vität [%]
		total	Fe	Pd	1/Fe	1/Pd				
1	Pd(OAc) ₂ + Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ /SiO ₂	6.95	3.7	0.019	0.056	151	96	200	5	40
2	4/SiO ₂	6.95	2.75	0.014	0.055	203	97	200	4	98.5
3	zurückgewonnener Katalysator aus Experiment 2	6.5	2.6	0.013	0.052	201	96	200	5	80
										94.5

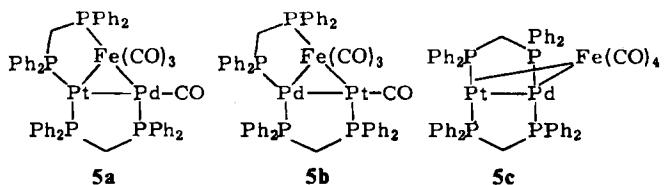
[a] Imprägnierung durch Spray-Methode [2]. Katalysator für Exp. 1: 0.422 g (1.88 mmol) Pd(OAc)₂ und 0.416 g (1.11 mmol) Fe₂(C₂O₄)₃ wurden bei 50°C in 600 mL AcOH und 150 mL H₂O vermischt. Mit dieser Mischung wurden 10 g SiO₂ (Shell) imprägniert; Trocknung bei 350°C, 16 h. Katalysator für Exp. 2: 7 g SiO₂ wurden mit 1 g 4 in 100 mL THF imprägniert, Trocknung bei 450°C, 16 h. [b] Lösungsmittel: *o*-Dichlorbenzol (Exp. 1), Chlorbenzol (Exp. 2 und 3), Gesamtvolume = 100 mL. 1 g Pyridin wurde bei allen Experimenten zugegeben. CO-Anfangsdruck: 200 atm. 500 mL-Hastelloy-C-Reaktor mit Magnetrührer. [c] Selektivität: Molverhältnis von entstandenem 2 zu umgesetztem 1.

[*] Dr. P. Braunstein, J.-L. Richert
Laboratoire de Chimie de Coordination, UA 416 CNRS,
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)

Dr. J. Kervennal
Centre de Recherche Rhône-Alpes, Atochem
F-69310 Pierre-Bénite (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von Atochem (Stipendium für J.-L. R.) und vom CNRS (ATP Chimie fine 4384) unterstützt.

In Analogie zur Reaktion 3 → 4 kann der heteronucleare Komplex $[\text{PdPtCl}_2(\text{dpmm})_2]$ zu einer Mischung der Isomere 5a und 5b umgesetzt werden^[6]. Wie schon Seddon et al.^[10], so fanden auch wir, daß 5a und 5b weder durch Säulen-chromatographie noch durch fraktionierende Kristallisation getrennt werden können, da sie entweder sehr ähnliche physikalisch-chemische Eigenschaften haben oder sich sehr schnell ineinander umwandeln.



Verwendet man einen Überschuß an $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ und werden Reaktion und Aufarbeitung bei tieferer Temperatur durchgeführt, so kann **5a** als einziges Isomer in 98% Ausbeute erhalten werden^[6]. Bei Raumtemperatur isomerisiert **5a** in Tetrahydrofuran (THF) zu **5b**; im Gleichgewicht, das sich bei 17°C in 18 h einstellt, liegt eine 1:1-Mischung vor. Die Isomerisierung kann ^{31}P -NMR- und IR-spektroskopisch (Bande des CO-Liganden an Pt in **5b** bei 2000 cm^{-1}) verfolgt werden. Bei Temperaturniedrigung findet keine Rückumwandlung von **5b** in **5a** statt. **5a** ist das kinetisch stabilere Isomer; die thermodynamische Stabilität von **5b** ist angesichts der Lage des Gleichgewichts **5a** \rightleftharpoons **5b** nur wenig größer als die von **5a**.

Diese unter sehr milden Bedingungen verlaufende Isomerisierung kann zu einem besseren Verständnis der Chemie von zwei- und mehrkernigen sowie von „A-frame“-Komplexen beitragen. Ein mögliches (lösungsmittelstabilisiertes) Zwischenprodukt könnte der symmetrische Komplex **5c** sein, in dem das $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment die Position der isolobalen CH_2 -Gruppe in analogen methylenverbrückten A-frame-Komplexen hat. Die Metall-Phosphor-Bindungen werden anscheinend einfach gespalten; in der Folge kann die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe in die Pd–P- (**5a**) oder Pt–P-Bindung (**5b**) eingeschoben werden. Das Resultat ist eine CO-Wanderung zwischen zwei unterschiedlichen, benachbarten Metallzentren, ein Befund, der für die Aktivierung von Bimetall-Katalysatoren und für die CO-Chemie von Bedeutung ist.

Eingegangen am 19. April 1985 [Z 1269]

- [1] Siehe z. B. a) R. Whymann in B. F. G. Johnson (Hrsg.): *Transition Metal Clusters*, Wiley, New York 1980, Kapitel 8; b) J. H. Sinfelt: *Bimetallic Catalysts*, Wiley, New York 1983.
- [2] P. Braunstein, R. Bender, J. Kervennal, *Organometallics* 1 (1982) 1236.
- [3] R. Bender, P. Braunstein, J. M. Jud, Y. Dusausoy, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3394.
- [4] Siehe z. B. Fr. Pat. 1482025 (Rhône-Poulenc).
- [5] R. Bender, P. Braunstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 334.
- [6] Arbeitsvorschrift: Alle Operationen, auch die Destillation der Lösungsmittel, wurden unter Argon durchgeführt. 4: 0.180 g (0.84 mmol) $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ und 0.770 g (0.73 mmol) 3 wurden auf -78°C gekühlt, und 125 mL THF (-78°C) wurden zugegeben. Unter Röhren ließ man die Suspension langsam auf 0°C erwärmen. Die grüne Lösung wurde bis auf ca. 10 mL eingeeignet, und 150 mL Pentan (-78°C) wurden unter Röhren zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan, destilliertem Wasser, Ethanol und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.590 g (70%); grünes Pulver, $F_p = 160^\circ\text{C}$ (Zers.). Korrekte Elementaranalyse (C, H, Fe, P, Pd). IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 2024 \text{ s}, 1964 \text{ w}, 1939 \text{ w}, 1916 \text{ s}, 1868 \text{ w}, 1826 \text{ s}$. $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (81 MHz, THF/C₆D₆): $\delta = -9.7$ (P¹), -7.1 (P²), -5.3 (P³), 52.7 (P⁴), $J(\text{P}^1\text{P}^2) = 33$, $J(\text{P}^1\text{P}^3) = -2$, $J(\text{P}^1\text{P}^4) = 42$, $J(\text{P}^2\text{P}^3) = 64$, $J(\text{P}^2\text{P}^4) = 26$, $J(\text{P}^3\text{P}^4) = 26$ Hz. Zuordnung durch Spektrensimulation. – Aus $[\text{PdPtCl}_2(\text{dpmm})_2]$ [7] entsteht unter ähnlichen Bedingungen eine Mischung aus **5a** und **5b**. Wurde $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ in 50% Überschuß verwendet, blieb die Temperatur der Reaktionsmischung 24 h bei -20°C , und wurde unterhalb -40°C aufgearbeitet, dann wurde nur **5a** gebildet (Ausbeute 98%). **5a** und **5b** haben ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie 4, die Isomere können leicht durch das Muster ihrer ^{31}P - ^{195}Pt -Kopplungskonstanten im $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum unterschieden werden. Korrekte Elementaranalyse.
- [7] P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 889.
- [8] P. Braunstein, C. de Méric de Bellefon, M. Ries, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) C 14.
- [9] Eur. Pat. 87347 (Atochem).
- [10] M. C. Grossel, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) C 50.

Neue donorsubstituierte Vinyl- und Alkinylcyclopropane als Synthesebausteine**

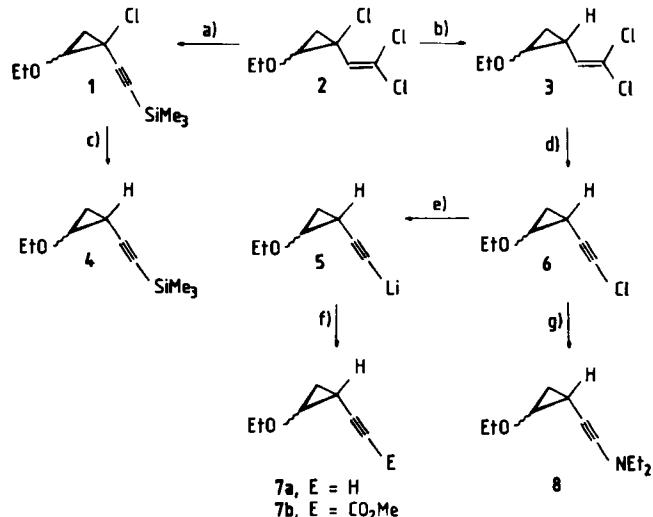
Von Schahab Keyaniyan, Michael Apel,
Joe Pierce Richmond und Armin de Meijere*

Professor Wolfgang Lüttke zum 65. Geburtstag gewidmet

Unter den Methoden zur Anellierung von Fünfringen ist die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung eine der vielseitigsten^[1]. Deren Beschleunigung durch Donorsubstituenten in 1^[2] und vor allem in 2-Position^[3] geht im Extremfall der 2-Vinylcyclopropanolate so weit, daß die Reaktion schon bei Raumtemperatur eintritt. Um die Einsatzmöglichkeiten der von uns entwickelten (Halogenvinyl)-^[4] und Alkinylcyclopropane^[5] zu erweitern, haben wir einen Zugang zu entsprechenden donorsubstituierten Baustein gesucht. Als Beispiele seien die Verbindungen **3** und **11** bzw. **7** genannt.

Ethylvinylether und andere Enoether polymerisieren beim Erhitzen mit Tetrachlorcyclopropen. Dagegen ließ sich das durch α -Eliminierung aus 1,1,3,3-Tetrachlorcyclopropen erzeugte Carben 1,3,3-Trichlor-2-propenyliden an Ethylvinylether zu 1-Chlor-1-(2,2-dichlorvinyl)-2-ethoxy-cyclopropan **2** addieren (46%, $E/Z = 2.0$)^[4c] (Schema 1). Zwar lieferte auch **2** wie die 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane^[5] mit MeLi und anschließend mit Elektrophilen substituierte Alkinylcyclopropane wie **1** (57%, mit Me_3SiCl)^[6], doch war die Ausbeute bei der Reduktion von **1** zu **4** unbefriedigend (30%).

Wesentlich besser ist die neu entwickelte Sequenz, bei der zunächst das 1-ständige Chlor in **2** mit Zink-Kupfer unter Ultrabeschallung^[7] selektiv entfernt wird; dabei bildete sich **3** (82%, $E/Z = 1.0$) ohne Retention der Konfiguration^[8]. Die Dehydrochlorierung von **3** zum Chloracetylen **6** gelang am besten^[9] (77%, $E/Z = 1.5$) mit Kalium-



Schema 1. a) 1) MeLi, Tetrahydrofuran (THF), -35°C ; 2) Me_3SiCl , $-35^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$. b) Zn-Cu, THF/H₂O (8/1), Ultraschall, 65°C , 20 h. c) LiAlH₄, THF, Δ , 10 h. d) KOH, CH_2Cl_2 , Dibenzo-[18]kronen-6, 24 h. e) *n*BuLi, THF/*n*-Hexan, -78°C . f) MeOH (\rightarrow 7a); CICO_2Me (\rightarrow 7b). g) LiNEt₂, Et₂O, -20°C .

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. S. Keyaniyan, M. Apel, Dr. J. P. Richmond
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie durch ein NATO Research Grant und die Firmen Hoechst AG und BASF AG unterstützt. Wir danken Prof. I. Erden für nützliche Diskussionen.