

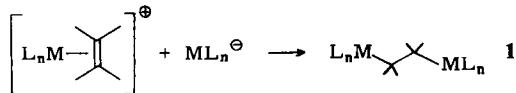
- [8] H. J. Becher, E. Langer, *Angew. Chem.* 85 (1973) 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 842.  
[9] R. Appel, W. Paulen, *Chem. Ber.* 116 (1983) 109.  
[10] R. B. King, F.-J. Wu, N. D. Sadanani, E. M. Holt, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4449.  
[11] a) K. M. Flynn, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2085; b) K. M. Flynn, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* 105 (1983) 7460; c) K. M. Flynn, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* 105 (1983) 7750; d) M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* 106 (1984) 1495; e) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, F. Ando, T. C. Wright, *ibid.* 105 (1983) 7751; f) H. Lang, O. Orama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 291 (1985) 293.  
[12] R. Lal De, D. Wolters, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.* B41 (1986) 283.

## Gezielte Synthese von Rhenamolybdatetrahedranen: Nucleophile Addition von Pentacarbonylrhenat(1-) an Alkin-Liganden kationischer Molybdän-Komplexe\*\*

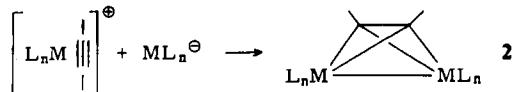
Von Wolfgang Beck\*, Hans-Joachim Müller und  
Ulrich Nagel

Frau Professor Marianne Baudler  
zum 65. Geburtstag gewidmet

Die nucleophile Addition von Carbonylmallaten an koordinierte Olefine (z. B. Ethen, Butadien) führt zu zweikernigen, Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen<sup>[1]</sup>, z. B. vom Typ 1.



In Fortführung dieser Arbeiten fanden wir, daß sich metallorganische Nucleophile wie Re(CO)<sub>5</sub><sup>-</sup> an das koordinierte Alkin von kationischen Molybdän-Komplexen unter Bildung von Dimettallatetrahedranen vom Typ 2 addieren.



Über die Addition von organischen Nucleophilen an kationische Alkin-Komplexe wurde bereits früher berichtet<sup>[2]</sup>.

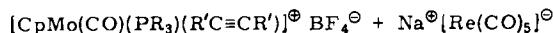
Die Dimettallatetrahedane 4 und 6 entstehen durch Umsetzung von 3<sup>[3]</sup> bzw. 5<sup>[3]</sup> nach Schema 1.

In den Edukten 3 bzw. 5 fungiert das Alkin als 4-Elektronen-Donor<sup>[4]</sup>; daraus erklärt sich die Bildung der  $\mu^2,\eta^2$ -Alkin-verbrückten Komplexe 4 bzw. 6, in denen die Metallzentren jeweils Edelgaskonfiguration haben. Die Wanderung des PR<sub>3</sub>-Liganden vom Mo- zum Re-Atom ist wohl sterisch bedingt. Die Strukturen der Verbindungen 4a und 6 gehen aus Abbildung 1 bzw. 2 hervor.

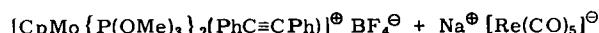
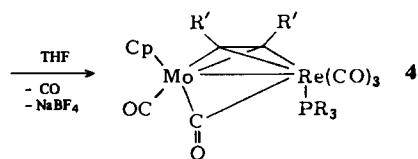
[\*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. H. J. Müller,  
Dr. U. Nagel (Röntgenstrukturanalyse)

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

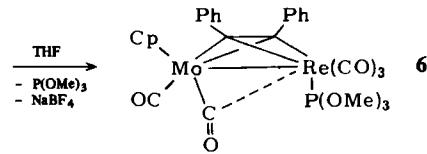
[\*\*] Metallorganische Lewis-Säuren, 24. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 23. Mitteilung: H. Bauer, W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.



3



5



Schema 1. Cp =  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ; THF = Tetrahydrofuran.

PR <sub>3</sub>	R'CCR'	PR <sub>3</sub>	R'CCR'
4a	PPh <sub>3</sub>	4d	PEt <sub>3</sub>
4b	PPh <sub>3</sub>	4e	PMes <sub>2</sub> Ph
4c	PPh <sub>3</sub>	4f	PPh <sub>3</sub>

Während die bisher bekannten Dimettallatetrahedane mit zwei verschiedenen Metallen – NiCoC<sub>2</sub><sup>[5]</sup>, NiCrC<sub>2</sub>, NiMoC<sub>2</sub>, NiWC<sub>2</sub><sup>[6]</sup> und NiFeC<sub>2</sub><sup>[7]</sup> – aus neutralen Carbonylkomplexen und Alkinen neben anderen Produkten, oder – überraschend – aus Alkylidin-Komplexen<sup>[8]</sup> zugänglich sind, werden durch den vorgestellten Reaktionstyp nach unserer Kenntnis erstmals gezielt Dimettallatetrahedane<sup>[9]</sup> dieser Art zugänglich; unter Verwendung unsymmetrischer Alkine entstehen intrinsisch chirale Tetrahedane wie 4b und 4f. Es sind mehrere chirale Dimetalla-<sup>[5, 6, 10]</sup> und Trimettallatetrahedane<sup>[11]</sup> bekannt; bei einigen konnten die Enantiomere getrennt werden<sup>[10, 11]</sup>.

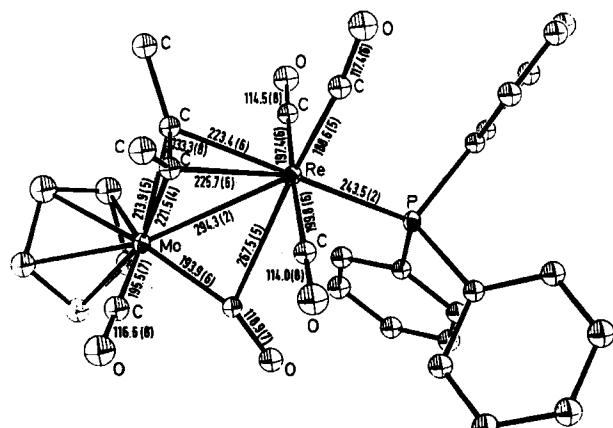


Abb. 1. Molekülstruktur von 4a bei  $-50^{\circ}\text{C}$  im Kristall, 20% Aufenthalts wahrscheinlichkeit (H-Atome weggelassen), Atomabstände [pm].  $\text{P}\bar{\text{l}}$ ,  $a = 852.4(2)$ ,  $b = 1160.2(3)$ ,  $c = 1605.0(4)$  pm,  $\alpha = 100.02(2)$ ,  $\beta = 104.76(2)$ ,  $\gamma = 100.88(2)$ ,  $V = 1.4655(6)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ .  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.069$  pm;  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 1.6^{\circ}$ ,  $4 \leq \omega \leq 29.3^{\circ}$  min<sup>-1</sup>;  $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$ ; 10013 gemessene, 5120 unabhängige, davon 4904 beobachtete ( $I \geq 2\sigma(I)$ ) Reflexe, 131 Parameter. Die Absorption ( $\mu = 46.9$  cm<sup>-1</sup>) wurde korrigiert (Kristallgröße 0.2 · 0.1 · 0.35 mm<sup>3</sup>, Ellipsoid, 250 Meßwerte);  $R = 0.031$ ,  $R_w = 0.033$ ,  $w = (o^2(F_0) + 0.0001 F_0)^{-1}$ . Die Wasserstoffatome sind in berechnete Lagen eingesetzt, die C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Ringe wurden als reguläre starre Gruppen behandelt. Mo, Re und P sind anisotrop verfeinert [13].

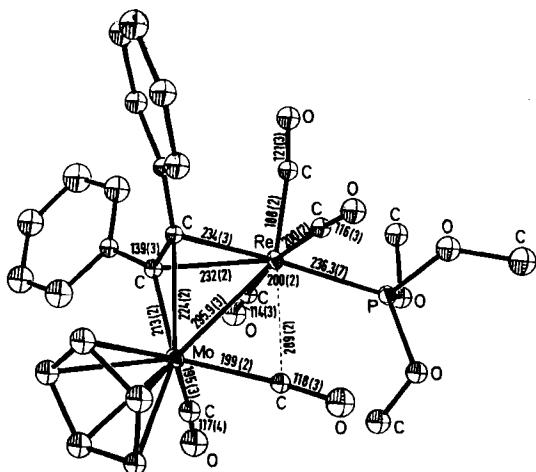


Abb. 2. Molekülstruktur von 6 bei  $-50^{\circ}\text{C}$  im Kristall, 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (H-Atome weggelassen), Atomabstände [pm]:  $P\bar{T}, a = 91.5(3)$ ,  $b = 1069.0(4)$ ,  $c = 3063(1)$  pm,  $\alpha = 85.90(3)$ ,  $\beta = 86.32(3)$ ,  $\gamma = 70.15(3)^{\circ}$ ,  $V = 2.808(2)$  nm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\lambda(\text{Mo_K}) = 71.069$  pm;  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 1.2^{\circ}$ ,  $4 \leq \omega \leq 29.3^{\circ} \text{ min}^{-1}$ ;  $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$ ; 10447 gemessene, 8947 unabhängige, davon 8237 beobachtete ( $I \geq 2\sigma(I)$ ) Reflexe, 269 Parameter. Die Absorption ( $\mu = 49.0 \text{ cm}^{-1}$ ) wurde korrigiert (Kristallgröße  $0.45 \cdot 0.4 \cdot 0.3 \text{ mm}^3$ );  $R = 0.112$ ,  $R_w = 0.131$ ,  $w = (\sigma^2(F_0) + 0.001F_0)^{-1}$ . Gezeigt ist eines von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen; im anderen Molekül sind zwei Methoxy-Gruppen fehlgeordnet. Weitere Angaben siehe Legende zu Abb. 1 [13].

Wie aus den  $^1\text{H}$ - (Tabelle 1) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten hervorgeht, entstehen 4a, b, c als Gemische von konfigurationsstabilen Diastereomeren; die Mo- und Re-Atome sind asymmetrisch.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 4 und 6 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (int. TMS) sowie IR-Daten [ $\tilde{\nu}$ (CO)-Banden] von 4 und 6 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

4a: $\delta = 7.23\text{--}7.46$ (m, 15H, 3Ph), $\alpha$ -Isomer: $\delta = 5.24$ (s, 5H, Cp), 2.82 (s, 6H, Me), $\beta$ -Isomer: $\delta = 5.20$ (s, 5H, Cp), 2.73 (s, 6H, Me); $\alpha:\beta \approx 10$ . – 4b: $\delta = 7.23\text{--}7.38$ (m, 20H, 4Ph), $\alpha$ -Isomer: $\delta = 5.36$ (s, 5H, Cp), 3.07 (s, 3H, Me), $\beta$ -Isomer: $\delta = 5.27$ (s, 5H, Cp), 2.91 (s, 3H, Me); $\alpha:\beta \approx 10$ . – 4c: $\delta = 7.28\text{--}7.57$ (m, 25H, 5Ph), $\alpha$ -Isomer: $\delta = 5.47$ (s, 5H, Cp), $\beta$ -Isomer: $\delta = 5.34$ (s, 5H, Cp); $\alpha:\beta \approx 10$ . – 4d: $\delta = 7.21\text{--}7.29$ (m, 10H, 2Ph), 5.25 (s, 5H, Cp), 2.03 (q, 6H, $3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.01 (9H, $3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). – 4e: $\delta = 7.21\text{--}7.36$ (m, 15H, 3Ph), 5.26 (s, 5H, Cp), 2.02 (d, 6H, $2\text{CH}_3$ ), $^2J_{\text{H}-\text{P}} = 9$ Hz. – 4f: $\delta = 7.27\text{--}7.55$ (m, 15H, 3Ph), 5.33 (s, 5H, Cp), 3.04 (s, br, 3H, Me), 2.84–3.17 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{---C}_2\text{H}_3$ ), 1.43–1.79 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{---CH}_3$ ), 0.96–1.16 (m, 3H, $(\text{CH}_2)_2\text{---CH}_3$ ). – 6: $\delta = 7.2\text{--}7.32$ (m, 10H, 2Ph), 5.26 (s, 5H, Cp), 3.61 (d, 9H, 3Me).
4a: $\tilde{\nu} = 2060$ w, 2037 m, 2020 vw, sh, 1992 m, 1960 vs, 1898 s, br, 1756 m, br. – 4b: $\tilde{\nu} = 2084$ w, 2044 m, 2027 w, 2003 m, 1970 vs, 1928 s, 1902 s, 1770 m, br. – 4c: $\tilde{\nu} = 2083$ w, 2043 m, sh, 2025 m, 2003 m, 1973 vs, 1934 m, 1900 m, 1770 m. – 4d: $\tilde{\nu} = 2104$ vw, 2039 m, 2000 w, 1968 vs, 1925 m, 1893 s, 1747 m. – 4e: $\tilde{\nu} = 2083$ vw, 2041 m, 2029 w, sh, 1967 vs, 1905 s, br, 1738 m. – 4f: $\tilde{\nu} = 2079$ w, 2037 m, 2025 w, sh, 1989 m, 1958 vs, 1900 s, br, 1755 m. – 6: $\tilde{\nu} = 2114$ w, 2026 s, sh, 2012 s, 1976 vs, 1935 m, 1900 s, 1848 m, sh.

Der Mo-Re-Abstand in 4a und 6 ist mit dem in  $[\text{MoRe}(\text{CO})_3\text{Cp}_3]$ <sup>[12]</sup> (296 pm) vergleichbar. Die CC-Bindung des  $\mu\text{-}\eta^2, \eta^2$ -Alkins in 4a und 6 ist gegenüber der CC-Bindung eines Alkins, das an nur ein Metallzentrum koordiniert ist (ca. 130 pm), wie üblich<sup>[9]</sup> auf 136 pm aufgeweitet und liegt orthogonal über der Mo-Re-Bindung. Ähnlich wie  $[\text{Cp}_2\text{NiMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})]$ <sup>[5b, 6]</sup> enthalten 4a und 6 eine semiverbrückende Carbonylgruppe [ $\not\rightarrow \text{Mo---C---O}$ : 4a 160.6(4), 6 166(2) $^{\circ}$ ], die im IR-Spektrum bei 1756 bzw. 1848  $\text{cm}^{-1}$  absorbiert (Tabelle 1).

### Arbeitsvorschrift

Alle Umsetzungen wurden unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

4a: Einer violetten Suspension von 250 mg (0.42 mmol) 3a [3] in 3 mL THF ( $-30^{\circ}\text{C}$ ) setzt man unter Rühren die orangefarbene Lösung (4 mL THF,

$-30^{\circ}\text{C}$ ) des aus 230 mg (0.35 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  mit Natriumamalgam erhaltenen  $\text{NaRe}(\text{CO})_5$  zu. Nach 15 min wird das Lösungsmittel von der nun braungelben Suspension abgezogen. Den Rückstand ( $\text{NaBF}_4$ ) digeriert man mit 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zentrifugiert, dekantiert die Mutterlauge ab und wäscht ihn dreimal mit je 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die vereinigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen werden auf 3 mL eingeebelt (Vakuum) und mit 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  überschichtet. Das ausfallende gelbe 4a wird abzentrifugiert, dreimal mit je 5 mL kaltem  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Hochvakuum mehrere Stunden getrocknet; Ausbeute 230 mg (68%). Zersetzung ab  $163^{\circ}\text{C}$ . – Die gelben Komplexe 4b–4f und 6 werden analog in Ausbeuten zwischen 60 und 85% erhalten.

Eingegangen am 1. April,  
veränderte Fassung am 9. Mai 1986 [Z 1719]

- [1] W. Beck, B. Olgemöller, *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) C45; K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1466; W. Beck, K. Raab, U. Nagel, W. Sacher, *Angew. Chem.* 97 (1985) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 505.
- [2] a) M. H. Chisholm, H. C. Clark, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1711; D. L. Reger, K. A. Belmore, E. Mintz, P. J. McElligott, *Organometallics* 3 (1984) 134; S. R. Allen, P. K. Baker, S. G. Barnes, M. Bottrill, M. Green, A. G. Orpen, I. D. Williams, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 927; b) die Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}(\text{MeCCMe})_2]_2$ <sup>+</sup> mit dem Nucleophil  $[\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}]^0$  liefert in einer Redox-Reaktion  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Cp}_2]$  und  $[\text{Mo}_2(\text{MeCCMe})_2\text{Cp}]$  (M. Green, N. C. Normann, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1269).
- [3] M. Bottrill, M. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 2365; S. R. Allen, P. K. Baker, S. G. Barnes, M. Green, L. Trollope, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *ibid.* 1981, 873; K. Sünkel, U. Nagel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 222 (1981) 251.
- [4] P. S. Braterman, J. L. Davidson, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 241; J. L. Templeton, B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3288.
- [5] a) B. H. Freeland, J. E. Hux, N. C. Payne, K. G. Tyers, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 693; b) G. Jaouen, A. Marinetti, J. Y. Saillard, B. G. Sayer, M. J. McGlinchey, *Organometallics* 1 (1982) 225.
- [6] M. C. Azar, M. J. Chetcuti, C. Eigenbrot, K. A. Green, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7209.
- [7] K. Yasufuku, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 2664; K. Yasufuku, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* 84 (1975) C28.
- [8] J. C. Jeffery, J. C. V. Laurie, F. G. A. Stone, *Polyhedron* 4 (1985) 1135.
- [9] D. M. Hoffman, R. Hoffmann, C. R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3858.
- [10] H. Brunner, M. Muschiol, *J. Organomet. Chem.* 248 (1983) 233.
- [11] F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 90 (1978) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 864; R. Blumhofer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 119 (1986) 683, zit. Lit.
- [12] R. I. Mink, J. J. Welter, P. R. Young, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6928.
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51941, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.

### Pd<sup>II</sup>-katalysierte regioselektive Arylchlorierung und Oxyarylierung ungesättigter Alkohole

Von Yoshinao Tamaru, Makoto Hojo,  
Hideyuki Higashimura und Zen-ichi Yoshida\*

Die Palladium-katalysierte Arylierung von Olefinen (Heck-Reaktion<sup>[1]</sup>) ist sehr nützlich, sofern Eliminierungs- und Additionsreaktionen von Hydridopalladiumverbindungen HPdX regioselektiv abgeschlossen werden können. Die Arylierung von Norbornen<sup>[2]</sup> (keine Abspaltung von HPdX, da ein gespanntes Olefin entsteht) und Allylalkoholen<sup>[3]</sup> (Bildung von geminalen Hydroxypalladiumkomplexen<sup>[4]</sup> oder Enolen und daraus Carbonylverbindungen) sind typische Beispiele. Wir beschreiben nun einen neuen, regioselektiven Abschluß derartiger Reaktionen.

4-Penten-1-ole 1 [Gl. (a)] reagieren unabhängig von ihrem Substitutionsmuster (Tabelle 1) mit Tri-n-butyl-(p-

[\*] Prof. Dr. Z. Yoshida, Dr. Y. Tamaru, M. Hojo, H. Higashimura  
Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University  
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)