

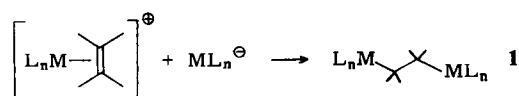
- [8] H. J. Becher, E. Langer, *Angew. Chem.* 85 (1973) 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 842.
 [9] R. Appel, W. Paulen, *Chem. Ber.* 116 (1983) 109.
 [10] R. B. King, F.-J. Wu, N. D. Sadanani, E. M. Holt, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4449.
 [11] a) K. M. Flynn, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. 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**

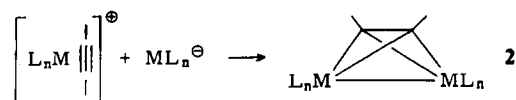
Von Wolfgang Beck*, Hans-Joachim Müller und Ulrich Nagel

Frau Professor Marianne Baudler zum 65. Geburtstag gewidmet

Die nucleophile Addition von Carbonylmetallaten an koordinierte Olefine (z. B. Ethen, Butadien) führt zu zweikernigen, Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen^[1], z. B. vom Typ 1.



In Fortführung dieser Arbeiten fanden wir, daß sich metallorganische Nucleophile wie $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ an das koordinierte Alkin von kationischen Molybdän-Komplexen unter Bildung von Dimetalltetrahedranen vom Typ 2 addieren.



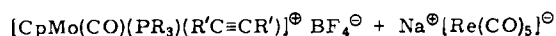
Über die Addition von organischen Nucleophilen an kationische Alkin-Komplexe wurde bereits früher berichtet^[2].

Die Dimetalltetrahedrane 4 und 6 entstehen durch Umsetzung von 3^[3] bzw. 5^[3] nach Schema 1.

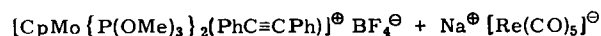
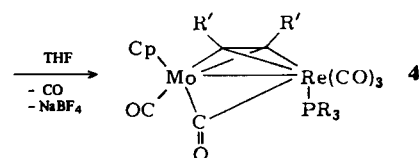
In den Edukten 3 bzw. 5 fungiert das Alkin als 4-Elektronen-Donor^[4]; daraus erklärt sich die Bildung der $\mu-\eta^2, \eta^2$ -Alkin-verbrückten Komplexe 4 bzw. 6, in denen die Metallzentren jeweils Edelgaskonfiguration haben. Die Wanderung des PR_3 -Liganden vom Mo- zum Re-Atom ist wohl sterisch bedingt. 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

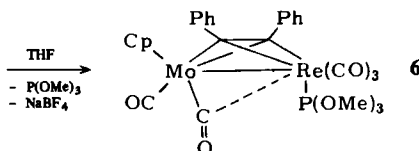
[**] Metallorganische Lewis-Säuren, 24. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 23. Mitteilung: H. Bauer, W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.



3



5



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

	PR_3	$\text{R}'\text{CCR}'$	PR_3	$\text{R}'\text{CCR}'$
4a	PPh_3	MeCCMe	4d	PEt_3
4b	PPh_3	MeCCPh	4e	PMe_2Ph
4c	PPh_3	PhCCPh	4f	PPh_3
				MeCCnPr

Während die bisher bekannten Dimetalltetrahedrane mit zwei verschiedenen Metallen – NiCoC_2 ^[5], NiCrC_2 , NiMoC_2 , NiWC_2 ^[6] und NiFeC_2 ^[7] – aus neutralen Carbonylkomplexen und Alkinen neben anderen Produkten, oder – überraschend – aus Alkyldin-Komplexen^[8] zugänglich sind, werden durch den vorgestellten Reaktionstyp nach unserer Kenntnis erstmals gezielt Dimetalltetrahedrane^[9] dieser Art zugänglich; unter Verwendung unsymmetrischer Alkine entstehen intrinsisch chirale Tetrahedrane wie 4b und 4f. Es sind mehrere chirale Dimetalla-^[5,6,10] und Trimetalltetrahedrane^[11] bekannt; bei einigen konnten die Enantiomere getrennt werden^[10,11].

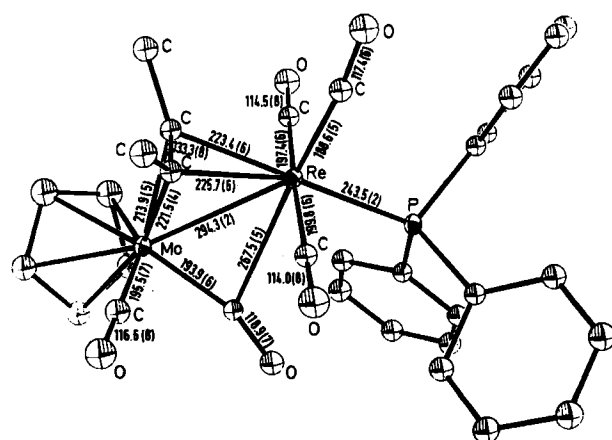


Abb. 1. Molekülstruktur von 4a bei -50°C im Kristall, 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (H-Atome weggelassen), Atomabstände [pm]. $P\bar{1}$, $a=852.4(2)$, $b=1160.2(3)$, $c=1605.0(4)$ pm, $\alpha=100.02(2)$, $\beta=104.76(2)$, $\gamma=100.88(2)^\circ$, $V=1.4655(6)$ nm³, $Z=2$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=71.069$ pm; ω -Scan, $\Delta\omega=1.6^\circ$, $4\leq\omega\leq 29.3^\circ$ min⁻¹; $4^\circ\leq 2\theta\leq 50^\circ$; 10013 gemessene, 5120 unabhängige, davon 4904 beobachtete ($I\geq 2\sigma(I)$) Reflexe, 131 Parameter. Die Absorption ($\mu=46.9$ cm⁻¹) wurde korrigiert (Kristallgröße 0.2·0.1·0.35 mm³, Ellipsoid, 250 Meßwerte); $R=0.031$, $R_w=0.033$, $w=(\sigma^2(F_o)+0.0001 F_o^2)^{-1}$. Die Wasserstoffatome sind in berechnete Lagen eingesetzt, die C_5H_5 - und C_6H_5 -Ringe wurden als reguläre starre Gruppen behandelt. Mo, Re und P sind anisotrop verfeinert [13].

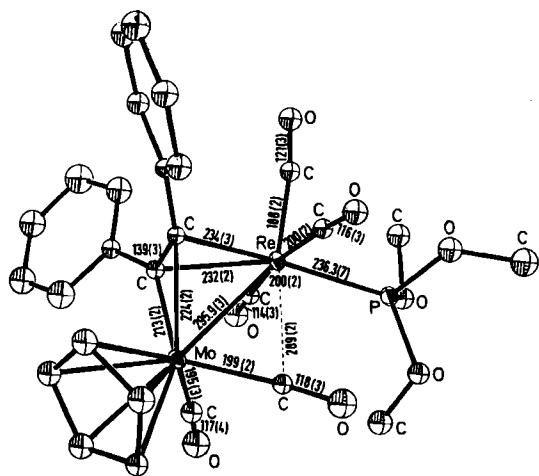


Abb. 2. Molekülstruktur von **6** bei -50°C im Kristall, 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (H-Atome weggelassen), Atomabstände [pm]. $P1$, $a = 915.1(3)$, $b = 1069.0(4)$, $c = 3063(1)$ pm, $\alpha = 85.90(3)^{\circ}$, $\beta = 86.32(3)^{\circ}$, $\gamma = 70.15(3)^{\circ}$, $V = 2.808(2)$ nm³, $Z = 4$. $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.069$ pm; ω -Scan, $\Delta\omega = 1.2^{\circ}$, $4 \leq \omega \leq 29.3^{\circ}$ 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 ($\mu = 49.0$ cm⁻¹) wurde korrigiert (Kristallgröße $0.45 \times 0.4 \times 0.3$ mm³); $R = 0.112$, $R_w = 0.131$, $w = (\sigma^2(F_o) + 0.001F_o^2)^{-1}$. Gezeigt ist eines von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen; im anderen Molekül sind zwei Methoxygruppen fehlgeordnet. Weitere Angaben siehe Legende zu Abb. 1 [13].

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

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von **4** und **6** in CD₂Cl₂ (int. TMS) sowie IR-Daten [$\nu(\text{CO})$ -Banden] von **4** und **6** in CH₂Cl₂ (in cm⁻¹).

4a: $\delta = 7.23\text{--}7.46$ (m, 15H, 3 Ph), α -Isomer: $\delta = 5.24$ (s, 5H, Cp), 2.82 (s, 6H, Me), β -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, 4 Ph), α -Isomer: $\delta = 5.36$ (s, 5H, Cp), 3.07 (s, 3H, Me), β -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, 5 Ph), α -Isomer: $\delta = 5.47$ (s, 5H, Cp), β -Isomer: $\delta = 5.34$ (s, 5H, Cp); $\alpha : \beta \approx 10$. - **4d**: $\delta = 7.21\text{--}7.29$ (m, 10H, 2 Ph), 5.25 (s, 5H, Cp), 2.03 (q, 6H, 3CH₂CH₃), 1.01 (9H, 3CH₂CH₃). - **4e**: $\delta = 7.21\text{--}7.36$ (m, 15H, 3 Ph), 5.26 (s, 5H, Cp), 2.02 (d, 6H, 2CH₃, ²J_{H-P} = 9 Hz). - **4f**: $\delta = 7.27\text{--}7.55$ (m, 15H, 3 Ph), 5.33 (s, 5H, Cp), 3.04 (s, br, 3H, Me), 2.84–3.17 (m, 2H, CH₂–C₂H₅), 1.43–1.79 (m, 2H, CH₂–CH₃), 0.96–1.16 (m, 3H, (CH₂)₂–CH₃). - **6**: $\delta = 7.2\text{--}7.32$ (m, 10H, 2 Ph), 5.26 (s, 5H, Cp), 3.61 (d, 9H, 3 Me).

4a: $\bar{\nu} = 2060$ w, 2037 m, 2020 vw, sh, 1992 m, 1960 vs, 1898 s, br, 1756 m, br. - **4b**: $\bar{\nu} = 2084$ w, 2044 m, 2027 w, 2003 m, 1970 vs, 1928 s, 1902 s, 1770 m, br. - **4c**: $\bar{\nu} = 2083$ w, 2043 m, sh, 2025 m, 2003 m, 1973 vs, 1934 m, 1900 m, 1770 m. - **4d**: $\bar{\nu} = 2104$ vw, 2039 m, 2000 w, 1968 vs, 1925 m, 1893 s, 1747 m. - **4e**: $\bar{\nu} = 2083$ vw, 2041 m, 2029 w, sh, 1967 vs, 1905 s, br, 1738 m. - **4f**: $\bar{\nu} = 2079$ w, 2037 m, 2025 w, sh, 1989 m, 1958 vs, 1900 s, br, 1755 m. - **6**: $\bar{\nu} = 2114$ 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 [MoRe(CO)₃Cp₂]^[12] (296 pm) vergleichbar. Die CC-Bindung des μ - η^2 , η^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^[9] auf 136 pm aufgeweitet und liegt orthogonal über der Mo–Re-Bindung. Ähnlich wie [Cp₂NiMo(CO)₂(μ - η^2 , η^2 -RCCR)]^[5b, 6] enthalten **4a** und **6** eine semiverbrückende Carbonylgruppe [$\angle \text{Mo} \text{--} \text{C} \text{--} \text{O}$: **4a** 160.6(4), **6** 166(2)[°]], die im IR-Spektrum bei 1756 bzw. 1848 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°C) setzt man unter Rühren die orangefarbene Lösung (4 mL THF,

-30°C) des aus 230 mg (0.35 mmol) Re₂(CO)₁₀ mit Natriumamalgam erhaltenen NaRe(CO)₃ zu. Nach 15 min wird das Lösungsmittel von der nun braungelben Suspension abgezogen. Den Rückstand (NaBF₄) digeriert man mit 5 mL CH₂Cl₂, zentrifugiert, dekantiert die Mutterlauge ab und wäscht ihn dreimal mit je 5 mL CH₂Cl₂. Die vereinigten CH₂Cl₂-Lösungen werden auf 3 mL eingengt (Vakuum) und mit 10 mL Et₂O überschlachtet. Das ausfallende gelbe **4a** wird abzentrifugiert, dreimal mit je 5 mL kaltem Et₂O gewaschen und im Hochvakuum mehrere Stunden getrocknet; Ausbeute 230 mg (68%), Zersetzung ab 163[°]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 [Mo(CO)Cp(MeCCMe)₂]⁹ mit dem Nucleophil [Fe(CO)₂Cp]⁹ liefert in einer Redox-Reaktion [Fe₂(CO)₄Cp₂] und [Mo₂(MeCCMe)₄Cp₂] (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. Troilope, 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 Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Pd^{II}-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^[1]) ist sehr nützlich, sofern Eliminierungs- und Additionsreaktionen von Hydridopalladiumverbindungen HPdX regioselektiv abgeschlossen werden können. Die Arylierung von Norbornen^[2] (keine Abspaltung von HPdX, da ein gespanntes Olefin entstünde) und Allylalkoholen^[3] (Bildung von geminalen Hydroxypalladiumkomplexen^[4] 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)