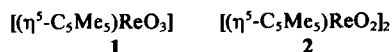


- [1] Neuere Übersichten: O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 392; R. Keat, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 89.
 [2] E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1034.
 [3] E. Niecke, W. Bitter, *Chem. Ber.* 109 (1976) 415.
 [4] Vgl. A. Schmidpeter, J. Lubner, H. Tautz, *Angew. Chem.* 89 (1977) 554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 546.
 [5] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (32.2 MHz, CDCl_3 , 28 °C, externe H_3PO_4) von 1: $\delta = -44.4$. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (20.0 MHz, CDCl_3 , 28 °C, internes TMS), die Angaben in Hz sind J_{PC} - oder $|J_{\text{PC}} + J_{\text{PC}}|$ -Werte: 1: $\delta = 55.4$ (d, 21.5 Hz), 47.8 (d, 108.5 Hz), 32.1 (d, 20.3 Hz), 24.8 (s); 4: $\delta = 52.6$ (t, 17.0 Hz), 34.5 (dd, 50.0 Hz), 29.6 (t, 8.4 Hz), 27.4 (m, 19.0 Hz); 5: $\delta = 57.2$ (t, 9.3 Hz), 55.6 (d, 2.6 Hz), 42.6 (dd, 76.6 Hz), 35.0 (dd, 76.0 Hz), 32.1 (dd, 14.6 Hz), 30.1 (dd, 9.4 Hz), 29.5 (d, 1.6 Hz), 27.4 (dd, 25.7 Hz); 6 (-40 °C): $\delta = 56.9$ (t, 9.2 Hz), 55.9 (d, 5.4 Hz), 40.1 (dd, 68.7 Hz), 35.0 (dd, 68.9 Hz), 31.0 (dd, 11.4 Hz), 30.2 (dd, 7.1 Hz), 27.9 (dd, 27.2 Hz), 27.6 (d, 0.6 Hz); 7: $\delta = 55.8$ (dd, 12.2 Hz), 38.7 (dd, 57.7 Hz), 37.8 (d, 49.1 Hz), 30.7 (dd, 12.7 Hz), 25.2 (d, 1.0 Hz), 24.6 (d, 14.8 Hz), ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , internes TMS, 28 °C), die Angaben in Hz sind J_{HP} -Werte: 1: $\delta = 1.35$ (d, 1.9 Hz; 9 H), 1.23 (d, 28 Hz; 9 H); 4: $\delta = 1.16$ (s; 18 H), 1.07 (d, 12.4 Hz; 18 H); 5: $\delta = 1.48$ (d, 23.8 Hz; 9 H), 1.39 (s; 9 H), 1.37 (d, 1.0 Hz; 9 H), 1.22 (dd, 15.8 Hz; 9 H); 6: $\delta = 5.71$ (br. d, 6 Hz; 1 H), 1.56 (d, 24.1 Hz; 9 H), 1.41 (s; 9 H), 1.37 (s; 9 H), 1.25 (d, 14.8 Hz; 9 H); 7: $\delta = 8.87$ (d, 520 Hz; 1 H), 1.48 (d, 20.8 Hz; 9 H), 1.41 (s; 18 H), 1.15 (d, 13.0 Hz; 9 H).
 [6] $\nu(\text{P}=\text{N}) = 1345$ (1), 1298 cm^{-1} (3) (beide Banden breit und stark).
 [7] O. J. Scherer, G. Schnabl, *Angew. Chem.* 88 (1976) 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 772.

Reduktive Carbonylierung höherer Oxorhenium-Komplexe – ein neuer Weg zu niedervalenten Carbonylrhenium-Verbindungen**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Ulrich Küsthardt,
Adolf Schäfer und Eberhardt Herdtweck

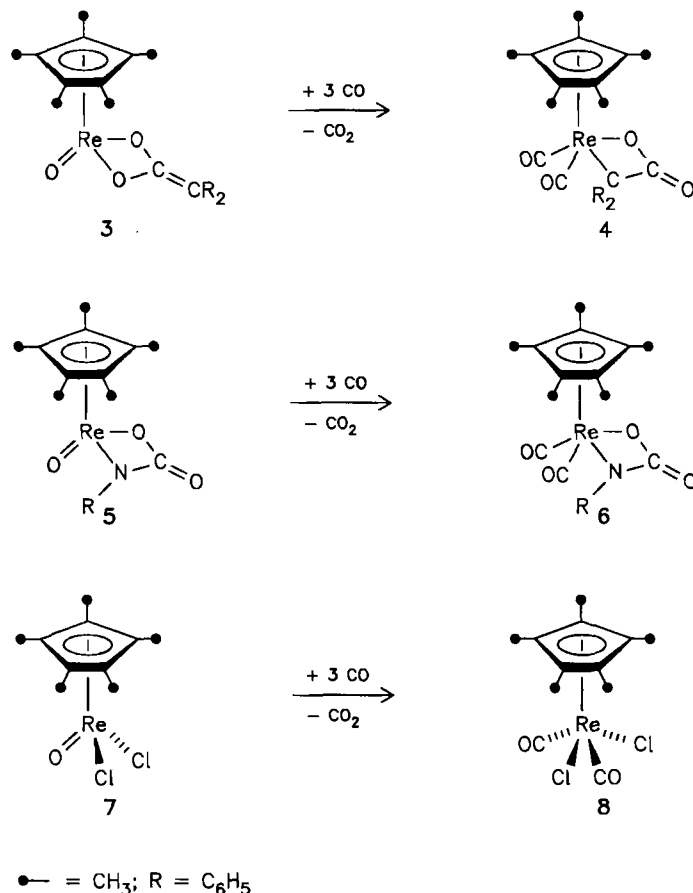
Der Re^{VII} -Komplex Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium 1 hat sich als vielseitige Schlüsselverbindung bewährt, weil sich seine Oxo-Liganden sowohl funktionalisieren als auch austauschen lassen^[1]. Sind dabei durch Redoxprozesse gezielt Komplexe mit Rhenium in mittleren Oxidationsstufen zugänglich, so interessieren diese Reaktionen auch im Zusammenhang mit der Olefin-Metathese, deren beste Katalysatoren oxidische Molybdän-, Wolfram- und Rhenium-Spezies sind^[2]. Mit dieser Zielsetzung untersuchen wir die schrittweise Reduktion von 1 in Gegenwart von Liganden, die sowohl höhere als auch niedrigere Oxidationsstufen des Metalls stabilisieren können.



Geeignete Vorstufen sind die Metallacyklen 3 und 5, die man über den Zweikernkomplex 2 in glatten Zweistufenreaktionen aus 1 und Diphenylketen bzw. Phenylisocyanat erhält^[3,4]. Der Re^{V} -Komplex 3 läßt sich unter 50 bar CO-Druck bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran (THF) quantitativ unter Abspaltung des terminalen Oxo-Liganden zum chiralen Re^{III} -Derivat 4 reduzieren.

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, Dr. E. Herdtweck
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] 29. Mitteilung der Reihe „Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen“. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie, von der HOECHST AG und von der Hermann-Schlosser-Stiftung der DEGUSSA AG (Stipendium U. K.) gefördert. – 28. Mitteilung: [4].



Die luft- und temperaturbeständige Verbindung 4 ($\text{Fp} = 171^\circ\text{C}$) enthält wie ihre Vorstufe 3 einen viergliedrigen Metallacyclus (Abb. 1), wobei aber der ursprünglich O,O-fixierte 1,1-Ethendiolato-Ligand jetzt in C,O-Koordi-

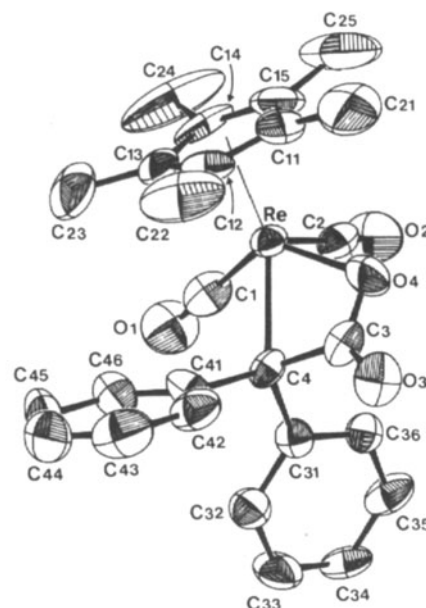
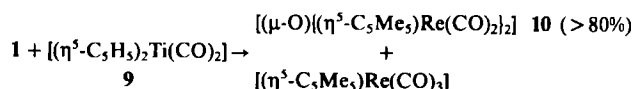


Abb. 1. Molekülstruktur von 4 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Re-C1 187.6(8), Re-C2 193.5(8), Re-C4 229.0(6), Re-O4 207.5(4), O4-C3 129.8(8), C3-C4 152.5(9), C3-O3 119.1(7), Re-C(11...15) 219-244; C4-Re-O4 62.4(2), Re-C4-C3 86.4(4), C4-C3-O4 106.6(6), Re-O4-C3 102.3(4), C1-Re-C4 80.9(3), C2-Re-O4 87.6(3), C1-Re-C2 79.4(3). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51877, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

nation vorliegt^[5]. Diese mit der reduktiven Carbonylierung von **3** einhergehende Isomerisierung erscheint auf den ersten Blick überraschend, da hierdurch die sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten in engere Nachbarschaft zum Metallzentrum und zu den terminalen Liganden geraten, ist aber bei Berücksichtigung des größeren Elektronenreichtums von Re^{III} verständlich. Das Metall in **4** ist (stark verzerrt) quadratisch-pyramidal koordiniert; der Metallacyclus (Winkelsumme 358°) ist entlang des C4...O4-Vektors geringfügig gefaltet (164.6°). Bei der Reduktion von **3** zu **4** geht die Spiegelebene verloren^[6].

Unter CO-Druck wird auch der Re^{V} -Komplex **5** reduziert. Auch hier ergibt die Desoxygenierung ausschließlich das Re^{III} -Derivat **6**, allerdings ohne Isomerisierung des *N,O*-Imidocarboxylato-Liganden. Die Druckcarbonylierung von **7** schließlich führt stereoselektiv zum *trans*-Isomer der Verbindung **8**, das bisher nur im Gemisch mit seinem *cis*-Isomer erhältlich war^[7].



Neben Kohlenmonoxid eignen sich auch Carbonyltitan-Reagentien zur desoxidierenden Carbonylierung von Re^{V} - und Re^{VII} -Komplexen der hier besprochenen Verbindungsreihe: So erhält man bei Umsetzung von **1** mit **9** hauptsächlich das Re^{III} -Derivat **10** (>80%) neben wenig **11**.

Eingegangen am 25. April,
ergänzt am 4. Juni 1986 [Z 1745]

[1] Übersicht: W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 111.

[2] Übersichten: N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.* **17** (1979) 449; R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* **24** (1978) 1; neuere reaktionsmechanistische Arbeiten: J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. R. Missert, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4515; C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *ibid.* **108** (1986) 2771.

[3] W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, T. Zahn, *Angew. Chem.* **96** (1984) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 515.

[4] U. Küsthardt, W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, T. Zahn, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

[5] **Arbeitsvorschrift:** Eine Lösung von 0.5 mmol **3** bzw. **5** in 20 mL THF wird in einem 100mL-Stahlautoklaven 24 h unter 50 bar Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand (**4** bzw. **6**) aus THF/*n*-Hexan (2:1 v/v) umkristallisiert. – **4**: Ausb. 98%; orangefarbene, luftbeständige Kristalle, $F_p = 171^\circ\text{C}$. – IR (THF, cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{CO}}$): 2004 vs, 1926 vs, 1706 s; (KBr, cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{CO}}$): 1989 vs, 1909 vs, 1686 s. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 28°C): $\delta\text{CH}_3 = 1.71$ (s, 15H), $\delta\text{C}_6\text{H}_5 = 7.3\text{--}7.85$ (m, 10H). – EI-MS (^{187}Re): m/z 588 (M^+ , 35%), 544 ($M^+ - \text{CO}_2$, 25), 532 ($M^+ - 2\text{CO}$, 10), 488 ($[\text{C}_5\text{Me}_5\text{ReCPh}_2]^+$, 100). – **6**: Ausb. ca. 80%; rote, luftbeständige Kristalle, $F_p = 152^\circ\text{C}$. – IR (THF, cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{CO}}$): 2016 vs, 1932 vs, 1696 s; (KBr, cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{CO}}$): 2008 vs, 1924 vs, 1674 s. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 27°C): $\delta\text{CH}_3 = 2.08$ (s, 15H), $\delta\text{C}_6\text{H}_5 = 6.89\text{--}7.35$ (m, 5H). – EI-MS (^{187}Re): m/z 513 (M^+ , 20%), 469 ($M^+ - \text{CO}_2$, 20), 457 ($M^+ - 2\text{CO}$, 20), 441 ($[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Re}(\text{CO})\text{NPh}]^+$, 40), 413 ($[\text{C}_5\text{Me}_5\text{ReNPh}]^+$, 100).

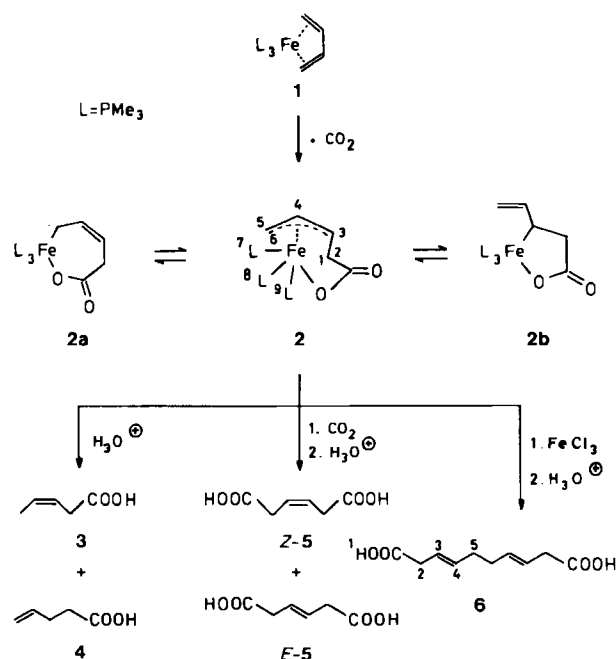
[6] **4**, hellrote Prismen, $0.21 \cdot 0.11 \cdot 0.14 \text{ mm}^3$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 880.0(2)$, $b = 1452.2(4)$, $c = 1808.3(5) \text{ pm}$, $\beta = 100.99(2)^\circ$, $V = 2269 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$; $T = 22^\circ\text{C}$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.721 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $F(000) = 1152$; CAD4 (ENRAF-NONIUS), Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ($\text{MoK}\alpha$), Meßbereich: $1^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$; $h = (-8/8)$, $k = (-13/13)$, $l = (-17/17)$; 8364 gemessene Reflexe, davon 2154 unbeobachtet mit $I < 1.0\sigma(I)$, 1795 unabhängige Reflexe mit $I > 1.0\sigma(I)$; Strukturlösung nach Patterson-Methode und direkten Methoden; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome auf ideale Positionen berechnet und in die Strukturfaktorenberechnung einbezogen. $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.027$; $R_w = \{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2\}^{1/2} = 0.031$.

[7] F. W. B. Einstein, A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, K. G. Tyers, *Organometallics* **5** (1986) 53.

CC-Kupplung von CO_2 und Butadien an Eisen(0)-Komplexen – ein neuer Weg zu α,ω -Dicarbonsäuren

Von Heinz Hoberg*, Klaus Jenni, Carl Krüger und Eleonore Raabe

Kohlendioxid wird für die präparative Chemie als C_1 -Baustein immer interessanter, wobei es vorwiegend durch Übergangsmetallkomplexe aktiviert wird^[1]. Stöchiometrisch (1:1) verlaufende Kupplungsreaktionen von CO_2 und Systemen mit CC-Mehrfachbindungen gelangen bisher nur an Ni^0 -^[2a], W^0 - und Mo^0 -Komplexen^[2b]. Wir konnten nun auch mit Fe^0 -Komplexen diese CC-Kupplung induzieren, wobei sich $(\eta^4\text{-Butadien})\text{tris}(\text{trimethylphosphan})\text{eisen}(0)$ **1**^[3] als besonders geeignet erwies.



Schema 1. Die (unsystematische) Numerierung bei **2** und **6** dient nur zur Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale.

Läßt man auf eine Lösung von **1** in Tetrahydrofuran (THF) bei 35°C CO_2 (3 bar) einwirken, so entsteht der Carboxylat-Komplex **2** [diamagnetisch, $F_p = 110^\circ\text{C}$ (Zers.)] in 75% Ausbeute^[4]. **2** zeigt wie die meisten η^3 -Allyl-Übergangsmetallkomplexe in Lösung ein dynamisches Verhalten, das sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (25°C , $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) durch sehr breite Signale für die zur Carboxylatgruppe α -ständigen H-Atome bemerkbar macht. Ob dies lediglich auf eine Umorientierung der η^3 -Allyleinheit^[5] oder auf ein dynamisches Gleichgewicht gemäß $2a \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 2b$ hinweist, kann mit den vorliegenden Daten nicht eindeutig entschieden werden. Bei -80°C hingegen ist die η^3 -Allyl-Struktur eingefroren, und einer der drei PMe_3 -Liganden ist in seiner Rotation behindert. Im Festkörper besitzt **2** ebenfalls die η^3 -Allyl-Struktur, wie die Röntgen-Strukturanalyse eines Einkristalls belegt (Abb. 1)^[6].

* Prof. Dr. H. Hoberg, Dipl.-Chem. K. Jenni, Prof. Dr. C. Krüger [*], Dr. E. Raabe [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[*] Kristallstrukturanalyse.