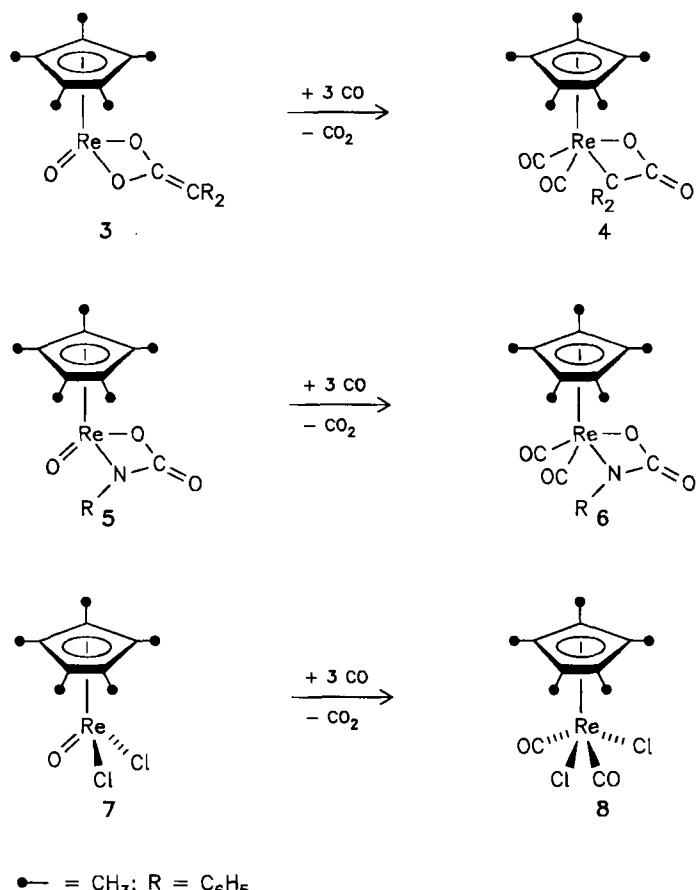


- [1] Neuere Übersichten: O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 392; R. Keat, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 89.  
[2] E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1034.  
[3] E. Niecke, W. Bitter, *Chem. Ber.* 109 (1976) 415.  
[4] Vgl. A. Schmidpeter, J. Luber, 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,  $\text{CDCl}_3$ , 28 °C, externe  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) von 1:  $\delta = -44.4$  –  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (20.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 28 °C, internes TMS), die Angaben in Hz sind  $J_{\text{PC}}$ - 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),  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , internes TMS, 28 °C), die Angaben in Hz sind  $J_{\text{HP}}$ -Werte: 1:  $\delta = 1.35$  (d, 1.9 Hz; 9H), 1.23 (d, 28 Hz; 9H); 4:  $\delta = 1.16$  (s; 18H), 1.07 (d, 12.4 Hz; 18H); 5:  $\delta = 1.48$  (d, 23.8 Hz; 9H), 1.39 (s; 9H), 1.37 (d, 1.0 Hz; 9H), 1.22 (dd, 15.8 Hz; 9H); 6:  $\delta = 5.71$  (br.d, 6 Hz; 1H), 1.56 (d, 24.1 Hz; 9H), 1.41 (s; 9H), 1.37 (s; 9H), 1.25 (d, 14.8 Hz; 9H); 7:  $\delta = 8.87$  (d, 520 Hz; 1H), 1.48 (d, 20.8 Hz; 9H), 1.41 (s; 18H), 1.15 (d, 13.0 Hz; 9H).  
[6]  $\nu(\text{P=N}) = 1345$  (1), 1298  $\text{cm}^{-1}$  (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.



● =  $\text{CH}_3$ ; R =  $\text{C}_6\text{H}_5$

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

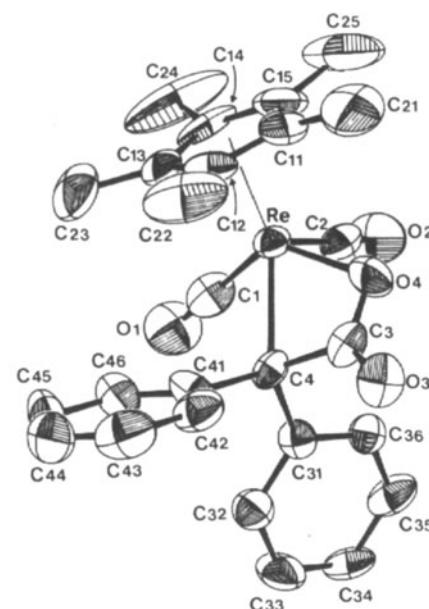


Abb. 1. Molekülstruktur von 4 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Re-C1 187.6(8), Re-C2 193.5(8), Re-C4 229.0(6), Re-O4 207.5(4), O4-C3 129.8(8), C3-C4 152.5(9), C3-O3 119.1(7), Re-C(11–15) 219–244; C4-Re-O4 62.4(2), Re-C4-C3 86.4(4), C4-C3-O4 106.6(6), Re-O4-C3 102.3(4), 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.

## Reduktive Carbonylierung höhervalenter Oxo-*Re*-Komplexe – ein neuer Weg zu niedervalenten Carbonylrhenium-Verbindungen\*\*

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

Der  $\text{Re}^{\text{VII}}$ -Komplex Trioxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium 1 hat sich als vielseitige Schlüsselverbindung bewährt, weil sich seine Oxo-Liganden sowohl funktionalisieren als auch austauschen lassen<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup>. 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.



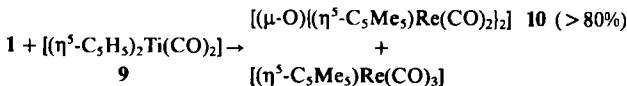
Geeignete Vorstufen sind die Metallacyclen 3 und 5, die man über den Zweikernkomplex 2 in glatten Zweistufenreaktionen aus 1 und Diphenylketen bzw. Phenylisocyanat erhält<sup>[3,4]</sup>. Der  $\text{Re}^{\text{V}}$ -Komplex 3 lässt sich unter 50 bar CO-Druck bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran (THF)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

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

[\*\*] 29. Mitteilung der Reihe „Mehrvalenzbindungen zwischen Hauptgruppen- elementen 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].

nation vorliegt<sup>[5]</sup>. 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<sup>III</sup> 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<sup>[6]</sup>.

Unter CO-Druck wird auch der Re<sup>V</sup>-Komplex **5** reduziert. Auch hier ergibt die Desoxygenierung ausschließlich das Re<sup>II</sup>-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<sup>[7]</sup>.



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

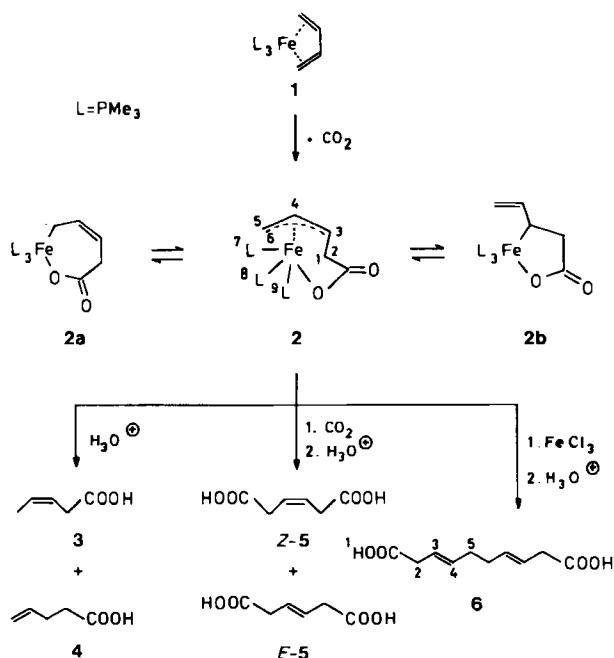
Eingegangen am 25. April,  
ergänzt am 4. Juni 1986 [Z 1745]

- [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. Küsthadt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, T. Zahn, *Angew. Chem.* **96** (1984) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 515.
- [4] U. Küsthadt, 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%; orangerote, luftbeständige Kristalle, Fp = 171 °C. – IR (THF, cm<sup>-1</sup>, ν<sub>CO</sub>): 2004 vs, 1926 vs, 1706 s; (KBr, cm<sup>-1</sup>, ν<sub>CO</sub>): 1989 vs, 1909 vs, 1686 s. – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 28 °C): δC<sub>H</sub> = 1.71 (s, 15 H), δC<sub>H</sub> = 7.3–7.85 (m, 10 H). – EI-MS (<sup>187</sup>Re): m/z 588 (M<sup>+</sup>, 35%), 544 (M<sup>+</sup>–CO<sub>2</sub>, 25), 532 (M<sup>+</sup>–2CO, 10), 488 ([C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>ReCPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100). – **6**: Ausb. ca. 80%; rote, luftbeständige Kristalle, Fp = 152 °C. – IR (THF, cm<sup>-1</sup>, ν<sub>CO</sub>): 2016 vs, 1932 vs, 1696 s; (KBr, cm<sup>-1</sup>, ν<sub>CO</sub>): 2008 vs, 1924 vs, 1674 s. – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C): δC<sub>H</sub> = 2.08 (s, 15 H), δC<sub>H</sub> = 6.89–7.35 (m, 5 H). – EI-MS (<sup>187</sup>Re): m/z 513 (M<sup>+</sup>, 20%), 469 (M<sup>+</sup>–CO<sub>2</sub>, 20), 457 (M<sup>+</sup>–2CO, 20), 441 ([C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Re(CO)<sup>+</sup>, 40], 413 ([C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>ReNPh]<sup>+</sup>, 100)).
- [6] 4, hellrote Prismen, 0.21 · 0.11 · 0.14 mm<sup>3</sup>; monoklin, Raumgruppe *P2*/*c*; *a* = 880.0(2), *b* = 1452.2(4), *c* = 1808.3(5) pm, β = 100.99(2)°, *V* = 2269 · 10<sup>3</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 4; *T* = 22 °C; ρ<sub>ter</sub> = 1.721 g · cm<sup>-3</sup>; *F*(000) = 1152; CAD4 (EN-RAF-NONIUS), Graphit-Monochromator, λ = 0.7107 Å (Mo<sub>Kα</sub>), Meßbereich: 1° ≤ θ ≤ 20°; *h* = −8/8, *k* = −13/13, *l* = −17/17; 8364 gemessene Reflexe, davon 2154 unbekannt mit *I* < 1.0 σ(*I*), 1795 unabhängige Reflexe mit *I* > 1.0 σ(*I*); Strukturlösung nach Patterson-Methode und direkten Methoden; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome auf ideale Positionen berechnet und in die Struktur faktoren berechnung einbezogen. *R* =  $\sum(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum |F_0|^2 = 0.027$ ; *R<sub>w</sub>* =  $\left[ \sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w |F_0|^2 \right]^{1/2} = 0.031$ .
- [7] F. W. B. Einstein, A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, K. G. Tyers, *Organometallics* **5** (1986) 53.

## CC-Kupplung von CO<sub>2</sub> und Butadien an Eisen(0)-Komplexe – 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<sub>1</sub>-Baustein immer interessanter, wobei es vorwiegend durch Übergangsmetallkomplexe aktiviert wird<sup>[1]</sup>. Stöchiometrisch (1:1) verlaufende Kupplungsreaktionen von CO<sub>2</sub> und Systemen mit CC-Mehrfachbindungen gelangen bisher nur an Ni<sup>0</sup><sup>[2a]</sup>, W<sup>0</sup><sup>[2b]</sup> und Mo<sup>0</sup>-Komplexen<sup>[2b]</sup>. Wir konnten nun auch mit Fe<sup>0</sup>-Komplexen diese CC-Kupplung induzieren, wobei sich (*η*<sup>4</sup>-Butadien)tris(trimethylphosphoranylid)eisen(0) **1**<sup>[3]</sup> als besonders geeignet erwies.



Schema 1. Die (unsystematische) Numerierung bei **2** und **6** dient nur zur Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale.

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

[\*] 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.