

Tabelle 1. Enantioselektive Addition von Diethylzink an Aldehyde, katalysiert durch 5 Mol-% (*R,R*)-6.

| Nr. | R                                  | Lösungsmittel | T [°C] | t [h] | Ausb. [%][a] | [x]D [°][b] | ee [%][c]     |
|-----|------------------------------------|---------------|--------|-------|--------------|-------------|---------------|
| 1   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | Toluol        | -25    | 48    | 94           | +44.1       | 97(92)        |
| 2   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | Toluol        | 0      | 3     | 83           | +42.3       | 93(86)        |
| 3   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | Toluol        | +22    | 0.5   | 90           | +41.6       | 91(84)        |
| 4   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | Hexan         | 0      | 3     | 92           | +42.9       | 94(88)        |
| 5   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | Acetonitril   | [d]    | [d]   | 71           | +36.1       | 79(70)        |
| 6   | p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | Toluol        | 0      | 3     | 65           | +26.7       | 93(90)        |
| 7   | p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | Toluol        | 0      | 9.5   | 96           | +30.4       | 90(80)        |
| 8   | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>   | Toluol        | 0      | 3     | ≈ 75 [e]     | ≈ - 5.2 [e] | ≈ 54 [e] (70) |

[a] Nach Säulenchromatographie. [b] Alle Produkte sind *R*-konfiguriert. [c] Nach Drehwert [15 b]; in Klammern: nach Veresterung mit (-)-3,3,3-Trifluor-2-methoxy-2-phenylacetylchlorid((-)-MTPA-Chlorid) <sup>1</sup>H- (Nr. 1–7) oder <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch bestimmt (Nr. 8). [d] 0°C/9.5 h, dann RT/37 h. [e] Das Produkt wurde nicht analysenrein erhalten.

der asymmetrischen Induktion, jedoch wird das Produkt selbst bei Raumtemperatur noch mit hohem Enantiomerenüberschuss erhalten (Tabelle 1). Eine Verdopplung des Katalysatoranteils von 5 auf 10 Mol-% wirkt sich nur geringfügig auf die Enantioselektivität aus (Nr. 2, 93 bzw. 94% ee). In Acetonitril ist sowohl die Reaktivität als auch die asymmetrische Induktion niedriger als in Toluol oder Hexan (Nr. 1–5). Die methylierte Verbindung (*R,R*)-7 und der Cobaltkomplex (*R,R*)-7 · CoCl<sub>2</sub> zeigen nur geringe katalytische Aktivität und führen zu Produkten mit niedrigeren Enantiomerenüberschüssen<sup>[16]</sup>.

Mit weiteren Untersuchungen soll geprüft werden, ob die hier vorgestellten optisch aktiven Bipyridine auch in anderen Reaktionen als enantioselektive Katalysatoren wirken können.

Eingegangen am 28. September,  
veränderte Fassung am 31. Oktober 1989 [Z 3568]

- [1] a) H. B. Kagan in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5, Academic Press, Orlando, FL (USA) 1985, S. 1–39; b) H. B. Kagan in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon, Oxford 1982, S. 463–498; c) H. Brunner, *Synthesis* 1988, 645–654.
- [2] a) P. E. Garrou, *Chem. Rev.* 85 (1985) 171–185; b) J. V. Ortiz, Z. Havlas, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1–17.
- [3] a) A. A. Watson, D. A. House, P. J. Steel, *Inorg. Chim. Acta* 130 (1987) 167–176; b) D. A. House, P. J. Steel, A. A. Watson, *Aust. J. Chem.* 39 (1986) 1525–1536.
- [4] a) S. Gladiali, G. Chelucci, F. Soccolini, G. Delogu, *Appl. Organomet. Chem.* 2 (1988) 227–231; b) C. Botteghi, G. Chelucci, G. Chessa, G. Delogu, S. Gladiali, F. Soccolini, *J. Organomet. Chem.* 304 (1986) 217–225.
- [5] a) H. Brunner, U. Obermann, *Chem. Ber.* 122 (1989) 499–507; b) H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* 8 (1989) 846–848; c) A. Pfaltz in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods*, Vol. 5, Springer, Berlin 1989, S. 199–248.
- [6] a) D. E. McKenzie, *Coord. Chem. Rev.* 6 (1971) 187–216; b) W. A. E. McBryde: *IUPAC Chemical Data Series*, No. 17, Pergamon, Oxford 1978, S. 1–78; c) W. R. McWhinnie, J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 12 (1969) 135–215.
- [7] M. Tiecco, L. Testaferrri, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci, *Synthesis* 1984, 736–738.
- [8] Das zu 6 analoge  $\alpha,\alpha'$ -disubstituierte Pyridin wurde als Diastereomerengemisch synthetisiert; die Enantiomere konnten durch fraktionierende Kristallisation mit Dibenzoyltartrat getrennt werden: a) J. M. Hawkins, J. C. Dewan, K. B. Sharpless, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1501–1503; b) J. M. Hawkins, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 2825–2828.
- [9] a) H. C. Brown, J. Chandrasekharan, P. V. Ramachandran, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3394–3396; b) J. Chandrasekharan, P. V. Ramachandran, H. C. Brown, *ibid.* 50 (1985) 5446–5448.
- [10] A. Ohno, J. i. Nakai, K. Nakamura, T. Goto, S. Oka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 3482–3485.
- [11] Alle neuen Verbindungen sind durch Spektren [<sup>1</sup>H- (300, 400 MHz), <sup>13</sup>C-NMR (75, 100 MHz), IR, MS] und Elementaranalyse charakterisiert.

- [12] a) G. R. Newkome, A. Nayak, F. Fronczek, T. Kawato, H. C. R. Taylor, L. Meade, W. Mattice, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4472–4477; b) T. McL. Spotswood, C. I. Tanzer, *Aust. J. Chem.* 20 (1967) 1227–1242; c) S. Castellano, H. Günther, S. Ebersole, *J. Phys. Chem.* 12 (1965) 4166–4176.
- [13] Kristalldaten von (*R,R*)-7 · CoCl<sub>2</sub>: monoklin, Raumgruppe *C*<sub>2</sub> (No. 5), *a* = 14.620(2), *b* = 8.602(1), *c* = 10.120(3) Å,  $\beta$  = 105.48(2) $^\circ$ ,  $V$  = 1226.6 Å<sup>3</sup>, *Z* = 2,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.093 g cm<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 506,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 8.77 cm<sup>-1</sup>, 1583 unabhängige Reflexe, davon 974 beobachtet ( $F > 2\sigma(F)$ ), 143 verfeinerte Parameter, *R* = 0.062, *R<sub>w</sub>* = 0.067, Gewichtungsschema: 1.08 ( $\sigma^2(F) + 2.08 \times 10^{-3} F^2$ )<sup>-1</sup>. Diffraktometer: Enraf Nonius CAD 4, MoK $\alpha$  ( $\lambda$  = 0.71069 Å). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB2 1 EW (UK), unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [14] a) G. R. Newkome, H. C. R. Taylor, F. R. Fronczek, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 970–974; b) G. R. Newkome, D. K. Kohli, F. Fronczek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 9–11.

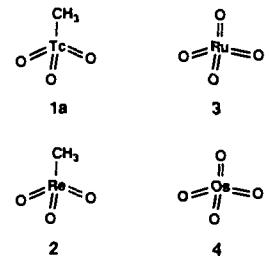
- [15] Zum Beispiel a) M. Kitamura, S. Suga, K. Kawai, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6071–6072; b) K. Soai, A. Ookawa, T. Kaba, K. Ogawa, *ibid.* 109 (1987) 7111–7115; c) M. Kitamura, S. Okada, S. Suga, R. Noyori, *ibid.* 111 (1989) 4028–4036, zit. Lit.

- [16] Für (*R,R*)-7: 52 h bei 0°C: 93% Ausbeute, 28% ee (*R*); für (*R,R*)-7 · CoCl<sub>2</sub>: 52 h bei 0°C: 7% Ausbeute, 19% ee (*R*).

## Alkyltechnetiumoxide – erste Beispiele und Reaktionen\*\*

Von Wolfgang A. Herrmann\*, Roger Alberto, Paul Kiprof und Franz Baumgärtner

Methyltrioxorhenium(VII) **2** ist ein ausgezeichneter Katalysator für die Epoxidation auch nichtaktivierter Olefine mit Wasserstoffperoxid<sup>[1]</sup>. Allerdings war bisher unverstanden, warum das isovalenzelektronische Analogon Osmiumtetraoxid **4** angesichts seiner strukturgeometrischen Entsprechungen<sup>[2]</sup> mit Olefinen keine Epoxide ergibt, sondern direkt zu „Osmatestern“ (z. B. O<sub>2</sub>Os-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) reagiert und deshalb als bisher einziger Katalysator für die *cis*-Hydroxylierung von Olefinen breiteste Anwendung findet<sup>[3]</sup>. Ein besseres Verständnis der Reaktivitätsdiskrepanz zwischen CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>, **2** und OsO<sub>4</sub>, **4** war vom Studium der Alkyltechnetiumoxide zu erwarten.

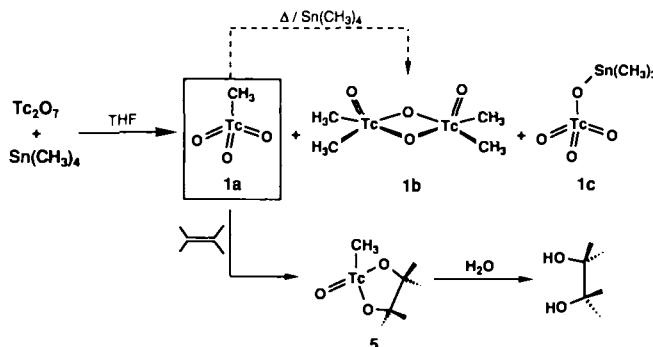


Gemeinsam mit dem Stannylester **1c** der Pertechnetiumsäure entsteht Methyltrioxotechnetium(VII) **1a**, wenn Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. R. Alberto, P. Kiprof  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching  
Prof. Dr. F. Baumgärtner  
Institut für Radiochemie der Technischen Universität München  
Am Coulombwall, D-8046 Garching

[\*\*] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 75. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (R. A.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken dem Paul-Scherrer-Institut in Würenlingen (Schweiz) für <sup>99</sup>Tc. – 74. Mitteilung: J. Takacs, P. Kiprof, J. Riede, W. A. Herrmann, *Organometallics*, im Druck.

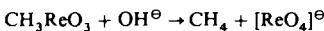
nach Schema 1 mit Tetramethylzinn bei etwa 10 °C behandelt wird. Erwärmen auf > 20 °C führt zu größeren Anteilen reduzierter Produkte, vornehmlich des ebenfalls neuen, paramagnetischen, sublimierbaren Tc<sup>VI</sup>-Komplexes **1b**, dessen



Schema 1.

Molekül- und Kristallstruktur<sup>[4]</sup> wir röntgendiffraktometrisch bestimmt haben (Abb. 1). Die Trennung der Substanzgemische gestaltet sich sehr einfach, da **1a** bei 0 °C im Ölumpenvakuum rasch abgedampft werden kann; **1b** (gelb) läßt sich mit unpolaren Lösungsmitteln (z. B. *n*-Pentan) und das am stärksten polare und am wenigsten flüchtige **1c** (farblos) mit Tetrahydrofuran extrahieren. Statt des giftigen Tetramethylzinns kann das zur Methylierung von Metalloxiden geeignete Titan(IV)-Reagens CH<sub>3</sub>Ti(O-*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> verwendet werden<sup>[5]</sup>.

Methyltrioxotechnetium(VII) **1a** ist zwar in gelblichen, zentimeterlangen feinen Kristallnadeln gewinnbar und bei ca. 0 °C auch lagerfähig, zersetzt sich aber oberhalb ca. 20 °C vorzugsweise unter Bildung von **1b**. Zudem ist **1a** wasserempfindlich, während das Rhenium-Analogon **2** selbst Temperaturen von 200 °C widersteht, in wässriger Lösung einigermaßen haltbar ist und erst im Alkalischen zerfällt<sup>[6a]</sup>:



Man muß annehmen, daß CH<sub>3</sub>TcO<sub>3</sub> eine noch viel stärkere Lewis-Säure ist als CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub> ( $pK_a \approx 6.9$  für **2**<sup>[7]</sup>), weil es schon mit Wasser Perotechnetiumsäure ergibt. Außerdem bildet **1a** im Gegensatz zu **2**<sup>[6b]</sup> keine beständigen Addukte mit Aminen, auch nicht mit 2,2'-Bipyridin oder Chinuclidin.

Nach IR-Untersuchungen muß unter Berücksichtigung der großen Atommassendifferenz <sup>99</sup>Tc vs. <sup>186</sup>Re die Titelverbindung **1a** deutlich schwächere Metall-Sauerstoff-Bindungen aufweisen ( $\nu_{\text{TcO}}$  1002 m, 948 vs cm<sup>-1</sup>; CS<sub>2</sub>) als das Rhenium-Analogon **2** ( $\nu_{\text{ReO}}$  1002 m, 967 vs cm<sup>-1</sup>; CS<sub>2</sub>).

In anderen Reaktionen unterscheiden sich die beiden Alkylmetalloide nicht nur graduell, sondern grundsätzlich. So addieren sich Olefine wie Cyclohexen nach Schema 1 an **1a** unter Bildung der Glycolat-Komplexe **5** (Tc<sup>V</sup>), die in Gegenwart von Wasser und Säuren unter Freisetzung der 1,2-Diole und Disproportionierung in TcO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O und [TcO<sub>4</sub>]<sup>⊖</sup> zerfallen; diese Reaktionsfolge gelingt hier katalytisch ebenso wie mit Osmiumtetraoxid und führt im Falle von Cyclohexen stereospezifisch zu *cis*-1,2-Cyclohexandiol. Auch der Komplex [TcO<sub>3</sub>Cl(2,2'-bpy)] addiert Olefine, die sich dann (allerdings nicht katalytisch) funktionalisiert als *cis*-Diole abspalten lassen<sup>[8a]</sup>; der formelanaloge Rhenium(VII)-Komplex reagiert mit Olefinen wiederum nicht<sup>[8b]</sup>.

Abgesehen von der Erkenntnis, daß Alkytechnetiumoxide grundsätzlich isolierbar sind<sup>[9–12]</sup>, zeigen die hier be-

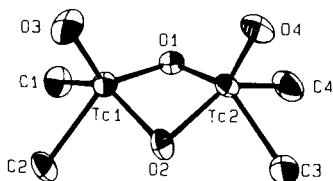
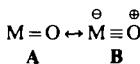


Abb. 1. Struktur von Bis(dimethyl(μ-oxo)oxotechnetium(vi)) **1b** im Kristall (ORTEP-Darstellung ohne Wasserstoffatome). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Die Koordinationssphäre der Tc-Atome ist am besten als verzerrt quadratisch-pyramidal zu beschreiben (Tc = O-Einheit apikal). Der Tc-Tc-Abstand von 256.17(3) pm lässt zwar die Annahme einer (Einfach-)Bindung gerechtfertigt erscheinen, doch spricht der Paramagnetismus der Verbindung (kein <sup>99</sup>Tc-NMR-Signal) eher dagegen. – Weitere Abstände [pm] und Winkel [°]: Tc1-C1 213.3(2), Tc1-C2 212.9(3), Tc1-O1 190.6(2), Tc1-O2 192.5(2), Tc1-O3 166.6(2), Tc2-C3 213.0(3), Tc2-C4 208.8(3), Tc2-O1 191.2(2), Tc2-O2 190.0(2), Tc2-O4 164.7(2); O1-Tc1-O2 88.77(8), C1-Tc1-C2 79.5(2), Tc1-O1-Tc2 84.28(6), O1-Tc2-O2 89.37(8), C3-Tc2-C4 79.9(1), Tc1-O2-Tc2 84.06(7). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54298, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

schriebenen Ergebnisse, daß die Oxidationskraft der Tc<sup>VII</sup>-Derivate jene der Re<sup>VII</sup>-Analoga deutlich übertrifft und auch die Lewis-Acidität offenbar weit größer ist. Die stärkere Beteiligung der „Doppelbindungsstruktur“ **A** am Grundzu-



stand von CH<sub>3</sub>TcO<sub>3</sub>, **1a** scheint deren Additionsfähigkeit an Olefine zu 1,2-Glycolat-Komplexen zu eröffnen. Auf diese Schrägbeziehung Technetium-Osmium machen wir aufmerksam. Sinngemäß würde das noch wesentlich stärkere, olefinspaltende Oxidationsmittel RuO<sub>4</sub> **3** einem „CH<sub>3</sub>MnO<sub>3</sub>“ entsprechen, das sich bisher allen Synthesever suchen wiederholt hat. CH<sub>3</sub>MnO<sub>3</sub> sollte im Einklang mit theoretischen Betrachtungen<sup>[13]</sup> unbeständig sein, wenn sich das starke Thermostabilitätsgefälle CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub> → CH<sub>3</sub>TcO<sub>3</sub> gleichsinnig fortsetzt.

### Experimentelles

**Wichtiger Hinweis:** Das zur Synthese eingesetzte Isotop <sup>99</sup>Tc ist ein niederenergetischer β-Strahler ( $E_{\max} = 0.29$  MeV) mit sehr langer Halbwertszeit ( $2.1 \times 10^5$  a) ohne nuclidspezifische γ-Strahlung. Wegen der hohen Flüchtigkeit von **1a** war zusätzlich besondere Kontaminationskontrolle erforderlich. – Alle präparativen Arbeiten wurden in einem Handschuhkasten ausgeführt. Die verarbeitete Gesamtaktivität lag bei höchstens 370 MBq. Die Ganzkörperdosisleistung außerhalb des Handschuhkastens lag bei 2 μSv h<sup>-1</sup>, die Handbelastung bei < 25 μSv h<sup>-1</sup>.

**1a:** Das Reaktionsgefäß sollte von Anfang an mit einem Aceton/Trockeneis-Kühlfinger ausgerüstet sein. Auf Feuchtigkeitsausschluß ist zu achten. 127 mg (0.41 mmol) Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> werden mit einer Lösung von 81 mg (0.45 mmol) Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in 7 mL vorgekühltem THF versetzt und 2 h bei 0 °C gerührt. Die Lösung färbt sich zunächst grün, dann gelb. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und röhrt so lange weiter, bis die Färbung ganz verschwunden ist (ca. 10 h). Ein dunkler Niederschlag enthält nur 5–7 % der Aktivität. THF wird im Ölumpenvakuum abgezogen. Ist der Ansatz getrocknet, kühlst man sofort auf –50 °C und sublimiert den Rückstand an den Kühlfinger um. Trotz der Vorsichtsmaßnahmen treten bei der Sublimation Verluste bis 25 % auf. Aus dem Rückstand kann **1a** auch mit *n*-Pentan extrahiert werden. Wird der Extraktionsrückstand anschließend sublimiert (s. o.), so können die Verluste kleiner gehalten werden. Ausbeute in Lösung > 90 %, nach Sublimation 46 mg (68 %). Farblose Kristalle, Gehalt an <sup>99</sup>Tc: 60.70 % (ber. 61.10 %). – EI-MS: *m/z* 162 (Molekül-Ion). IR (CS<sub>2</sub>):  $\bar{\nu} = 1002$  m, 948 vs cm<sup>-1</sup> (TcO); 2922 w, 2850 w cm<sup>-1</sup> (vCH). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 28 °C): δCH<sub>3</sub> = 1.55[s]. <sup>99</sup>Tc-NMR ([D<sub>8</sub>]THF/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 28 °C): δTc = 433 (vs. [TcO<sub>4</sub>]<sup>⊖</sup>).

**1c:** Der Extraktionsrückstand (s. o.) wird in 7 mL THF aufgenommen. Nach Filtration und Eindampfen des Filtrats im Ölumpenvakuum bei –50 °C erhält man 119 mg **1c** als farblose, mikrokristalline Substanz (89 %), Gehalt an <sup>99</sup>Tc: 30.90 % (ber. 30.28 %). – EI-MS: *m/z* 313 (35 %, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>⊕</sup>), 283

(20 %;  $[M - 3 \text{CH}_3]^{\oplus}$ ), 165 (100%;  $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]^{\oplus}$ ). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 920$  vs,  $908$  vs  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{TC} = \text{O}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{THF}, 28^\circ\text{C}$ ):  $\delta\text{CH}_3 = 0.66$  [ $\text{s}$ ;  $^2J(^1\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 64.6$  Hz;  $^2J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 67.2$  Hz].  $^{99}\text{Tc-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{THF/C}_6\text{D}_6, 28^\circ\text{C}$ ):  $\delta\text{TC} = -1.2$  (vs.  $[\text{TCO}]^{\ominus}$ ).

**1b**: Gleicher Ansatz wie bei **1a**, jedoch 2 h Rückflußkochen. Aus der schwarzen Lösung wird **1b** nach Eindampfen im Ölumpenvakuum ( $-50^\circ\text{C}$ ) bei  $65^\circ\text{C}$  als orangefarbene Kristalle sublimiert. Gehalt an  $^{99}\text{TC}$ : 59.94% (ber. 61.46%). – EI-MS:  $m/z$  322 (Molekül-Ion). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1006$  s, 986 vs  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{TCO}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6, 28^\circ\text{C}$ ):  $\delta\text{CH}_3 = 2.40$  (breit).

Eingegangen am 10. Oktober 1989 [Z 3588]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 124604-68-8; **1b**, 124604-70-2; **1c**, 124604-69-9; **5**, 124604-71-3;  $\text{TC}_2\text{O}_7$ , 12165-21-8;  $\text{TCO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 42861-23-4;  $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_4]$ , 594-27-4;  $^{99}\text{TC}$ , 14133-76-7;  $\text{C}_3/\text{clohexen}$ , 110-83-8; *cis*-1,2-Cyclohexandiol, 1792-81-0.

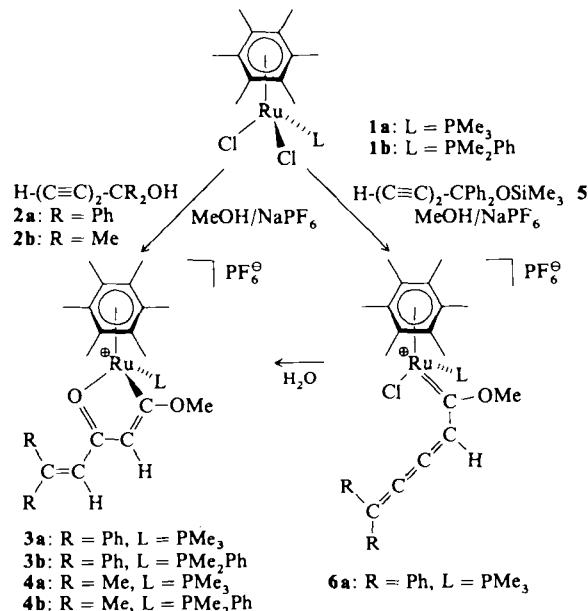
- [1] W. A. Herrmann, D. W. Marz, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, W. Wagner, R. W. Fischer, *Dtsch. Pat.-Ann.* 3902357.5 (27. Jan. 1989), Hoechst AG, sowie [2b].
- [2] Zusammenfassungen: a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. 100* (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1297; b) *J. Organomet. Chem.* 382 (1990) 1.
- [3] a) Zusammenfassung: M. Schröder, *Chem. Rev.* 80 (1980) 187; b) neuere Arbeit: J. S. M. Wai, I. Marko, J. S. Svendsen, M. G. Finn, E. N. Jacobsen, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1123.
- [4] **1b**: Aus *n*-Pentan: gelborange, längliche Plättchen; Format nicht vermessbar; systematische Auslöschen:  $hOl$  ( $h+l = 2n+1$ ); monoklin, Raumgruppe *Pn* (Nr. 7); Gitterkonstante „least squares“-verfeinert aus 50 Reflexlagen bei hohen Beugungswinkel:  $a = 601.1(1)$ ,  $b = 844.1(1)$ ,  $c = 922.4(2)$  pm,  $\beta = 94.12(2)^\circ$ ,  $V = 467 \times 10^6$  pm $^3$ ,  $C_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{TC}_2$  (322.1);  $Z = 2$ ;  $F_{(000)} = 308$ ;  $\rho_{\text{av.}} = 2.277$  g cm $^{-3}$ ; Gerät: Enraf-Nonius CAD-4, Mo $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm), Graphit-Monochromator;  $T = -50 \pm 3^\circ\text{C}$ ;  $2.0^\circ \leq \theta \leq 25.0^\circ$ ;  $\omega$ -Scan; Scan-Breite:  $(1.00 + 0.30 \cdot \tan \theta)^\circ \pm 25\%$  vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung;  $t_{\text{max.}} = 60$  s; 3235 gemessene Reflexe ( $\pm h, \pm k, \pm l$ ), 1619 unabhängige Reflexe, drei Reflexe ( $1,0,-1$ ;  $-1,0,1$ ;  $1,0,3$ ) unterdrückt; 230 Parameter „full matrix least squares“-verfeinert;  $R = \sum(|F_0| - |F_c|) \sum |F_0| = 0.023$ ;  $R_w = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w |F_0|^2]^{1/2} = 0.028$ ;  $\text{GOF} = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / (\text{NO-NV})]^{1/2} = 4.44$  mit  $w = 1/\sigma^2(|F_0|)$ . – Strukturlösung: Die Tc-Atomlagen sind identisch mit den Re-Lagen der isostrukturellen Rhodiumverbindung, Differenz-Fourier-Technik; Absorptionskorrektur empirisch,  $\mu = 28.6$  cm $^{-1}$ , neun Reflexe; Zersetzung in 29.5 h – 4.2% für drei Kontrollreflexe, nicht korrigiert; Extinktion nicht korrigiert; H-Atomlagen: vier sukzessive aus Differenz-Fourier-Synthesen entnommen, acht in idealer Geometrie berechnet ( $d(\text{C}-\text{H})$  95 pm) und mit pro C-Atom kollektivem isotropem Temperaturfaktor in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen. H-Atome wurden nicht verfeinert, anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Shift/Err: < 0.01 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte:  $+1.32 e_0 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $-1.55 e_0 \text{ \AA}^{-3}$  neben dem Schweratom. Die Verfeinerung in der enantiomorphen Aufstellung ergibt keine signifikante Änderung der  $R$ -Werte.
- [5] Beispiele: Synthese von  $(\text{CH}_3)_4\text{OsO}_4$  aus  $\text{OsO}_4$  (vgl. [7]) und von  $(\text{CH}_3)_4\text{Re}_2\text{O}_4$  aus  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , (K. A. Jung, W. A. Herrmann, unveröffentlicht).
- [6] a) W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, E. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 351; b) W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, *ibid.* 372 (1989) 371.
- [7] S. J. Eder, *Diplomarbeit*, Technische Universität München 1989.
- [8] a) R. M. Pearlstein, A. Davison, *Polyhedron* 7 (1988) 1981; b) W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, unveröffentlicht.
- [9] Über einen polymeren  $^{99}\text{Tc}$ -Komplex  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Tc}_2\text{O}_3]_n$  wurde kürzlich berichtet [10]. Die in dieser Arbeit vorgetragene Argumentation ist nach unserer Auffassung nicht schlüssig: a) Der Lagebereich der  $\nu(\text{TCO})$ -Banden (909, 880 cm $^{-1}$ ) ist bei allen bekannten Re- und Tc-Komplexen charakteristisch für endständige Oxoliganden. b) Der Tc-Tc-Abstand (186.7 pm) ist erstaunlich kurz, rund 27 pm kürzer als die Vierfachbindung in  $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  [11]! Für „Tc( $\mu$ -O)-Tc“-Systeme mit formaler TcTc-Dreifachbindung wurden dagegen Abstände um 235 pm gefunden [12]. c) Die bis jetzt nicht befriedigend gelöste Kristallstruktur von  $(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_4$  zeigt vergleichbare Zellkonstanten wie jene von „ $[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Tc}_2\text{O}_3]_n$ “: 594.6/869.7/1063.0 bzw. 592.6/865.1/1059.1 pm. Die Isomorphie von formelanalogen Tc- und Re-Komplexen, wie sie auch hier bei **1b** auftritt, deutet darauf hin, daß es sich bei der beschriebenen Verbindung [10] um  $(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{TcO}_3$  handelt.
- [10] B. Kanellakopoulos, B. Nuber, K. Raptis, M. L. Ziegler, *Angew. Chem. 101* (1989) 1055; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1055.
- [11] F. A. Cotton, L. Daniels, A. Davison, C. Orvig, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3051.
- [12] H. B. Bürgi, G. Anderegg, P. Bläuerstein, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3829.
- [13] T. Szyperski, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem. 101* (1989) 1271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1228.

## Cumulene mit Ruthenium: Bildung von 2,3,4-Pentatrienyliden- und 3-Oxo-1,4-pentadienyl-Komplexen \*\*

Von Antonio Romero, Angel Vegas und Pierre H. Dixneuf\*

Mehrzahl ungesättigte Organometallkomplexe sind selten, obwohl sie für den Zugang zu neuartigen Verbindungen mit ungewöhnlichen physikalischen oder katalytischen Eigenschaften<sup>[1, 2]</sup> und als Bausteine für neue Polymere<sup>[3, 4]</sup> von Interesse sind. Die Metallocumulen-Spezies  $M=(C=)_4\text{CR}_2$  ist bisher nur eine hypothetische Verbindung, wohingegen einige Allenyliden-Metall-Komplexe  $M=(C=)_2\text{CR}_2$  beschrieben wurden<sup>[5, 6]</sup>. Aus Propargylalkohol-Derivaten wurden (Aren) $\text{Ru}=(C=)_2\text{CR}_2$ -Intermediate erhalten, die leicht zu 2-Propenyliden-Ruthenium-Komplexen weiterreagieren<sup>[6]</sup>; wir hielten es daher für möglich, Metallocumulene (Aren) $\text{Ru}=(C=)_4\text{CR}_2$  durch Reaktion von  $H-(C\equiv C)_2-CR_2OH$ -Derviaten mit Ruthenium(II)-Komplexen zu synthetisieren. Hier beschreiben wir den ersten 2,3,4-Pentatrienyliden-Metall-Komplex und seine Umwandlung in ein neuartiges 3-Oxo-1,4-pentadienyl-Ruthenium-Derivat<sup>[7]</sup>.

Der Ru-Komplex **1a** wurde in Methanol mit  $\text{NaPF}_6$  und 1,1-Diphenylpenta-2,4-diin-1-ol **2a** umgesetzt, wobei man – über ein violettes Intermediat – orangefarbene Kristalle (48%) von **3a** erhielt. Ähnlich ergab der Komplex **1a** mit dem Diinol **2b** 56% **4a**. Analoge Komplexe **3b** und **4b** wurden durch Reaktionen von **1b** mit **2a** bzw. **2b** erhalten (Schema 1).



Schema 1.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **3a**<sup>[8]</sup> (Abb. 1) belegt, daß sich unter Aktivierung des Diinols **2a** durch **1a** ein neuartiges 3-Oxo-1,4-pentadienyl-Ruthenium-Derivat gebildet hat<sup>[9]</sup>. Die Struktur des Produkts **3a** und

[\*] Prof. Dr. P. H. Dixneuf, Dr. A. Romero  
Département de Chimie, URA CNRS D0415  
Campus de Beaulieu, Université de Rennes  
F-35042 Rennes (Frankreich)

Dr. A. Vegas  
Instituto de Química Física 'Rocasolano'  
CSIC, Serrano 119, E-28006 Madrid (Spanien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom CNRS gefördert. Wir danken dem Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Spanien) für ein Postdoktoranden-Stipendium für A. R. und eine Kristallstrukturanalyse.