

Der Phosphaalken-Komplex **3** lässt sich in einer  $\text{H}^\ominus/\text{H}^\oplus$ -Additionssequenz ( $\text{NaBH}_4$ , THF,  $20^\circ\text{C}$ , 15 min) zu **4a** hydrieren. **3** spaltet eine CO-Gruppe ab, die entstehende Koordinationslücke wird durch eine der  $\pi$ -Bindungen des Aryl-Liganden gefüllt. Diese neuartige Koordination eines Alkylarylphosphinoliganden wurde durch Strukturanalyse von **4c** bestätigt<sup>[3]</sup>:  $\text{FeC}_\alpha$  235.2(8),  $\text{FeC}_\beta$  286.3(8) pm;  $\text{C}_\beta$  ist nicht koordiniert ( $\text{FeC}_\beta$  314.3(8) pm). Das P-Atom ist aus sterischen Gründen nur an die beiden Fe-Atome gebunden, die das Brücken-H-Atom tragen ( $\text{FeP}$ : 219.9(3), 217.1(3) pm); der Abstand zum dritten Fe-Atom beträgt 252.5(3) pm. Die H-verbrückte FeFe-Bindung ist mit 270.3(3) pm wie üblich länger als die beiden anderen FeFe-Bindungen (265.0(3), 264.7(3) pm). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4a** zeigt mit einem  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Muster, daß in Lösung die Positionen  $\beta$  und  $\beta'$  rasch ausgetauscht werden.

**4a-c** sind einfacher aus **1** durch doppelte Deprotonierung, Alkylierung und Protonierung zugänglich. Diese Reaktionssequenz zeigt ebenso wie die Bildung von **3**, daß  $\mu_3$ -RP-Liganden in anionischen Clustern nucleophile Zentren sind, die den Aufbau ungewöhnlicher Ligandensysteme ermöglichen.

Eingegangen am 18. Mai,  
in gekürzter Fassung am 23. Mai 1984 [Z 839]

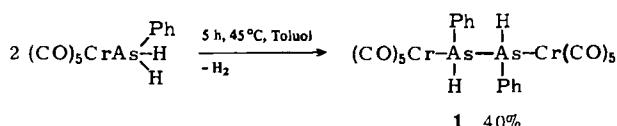
- [1] a) G. Huttner, J. Schneider, H. D. Müller, G. Mohr, J. von Seyerl, L. Wohlfahrt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 82; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 77; b) J. Schneider, G. Huttner, *Chem. Ber.* 116 (1983) 917.
- [2] G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 161.
- [3] 2: monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 1076.4(6)$ ,  $b = 1394.0(8)$ ,  $c = 2858(2)$  pm,  $\beta = 118.02(5)^\circ$ ,  $Z = 4$ , 3602 Reflexe,  $R_1 = 0.064$ ; 3: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 823.7(5)$ ,  $b = 993.4(8)$ ,  $c = 1355(1)$  pm,  $\alpha = 91.80(6)^\circ$ ,  $\beta = 102.72(5)^\circ$ ,  $\gamma = 86.26(5)^\circ$ ,  $Z = 2$ , 2407 Reflexe,  $R_1 = 0.057$ ; 4c: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 941.1(8)$ ,  $b = 1054(1)$ ,  $c = 1320(1)$  pm,  $\alpha = 103.00(7)^\circ$ ,  $\beta = 92.13(7)^\circ$ ,  $\gamma = 76.84(7)^\circ$ ,  $Z = 2$ , 2376 Reflexe,  $R_1 = 0.045$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50924, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] PC-Einfachbindung: 183–184 pm; D. E. C. Corbridge: *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam 1974, S. 393.
- [5] Neuere Übersicht: R. Appel, F. Knoll, J. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731, zit. Lit.
- [6] a) M. A. Andrews, G. v. Buskirk, C. B. Knobler, H. D. Kaez, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7245; b) M. I. Bruce, T. W. Hambley, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2385.

## Einfache Synthese von PhAs=AsPh-Komplexen\*\*

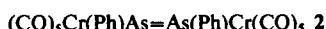
Von Gottfried Huttner\* und Ibrahim Jibril

Liganden  $\text{RX}=\text{XR}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ), in denen die reaktive Doppelbindung durch „side-on“-Koordination geschützt ist<sup>[1]</sup>, sind im Gegensatz zu den freien Liganden<sup>[2]</sup> auch für kleine Reste R stabil. Sie können als Quellen für Verbindungen mit freier X=X-Doppelbindung eingesetzt werden<sup>[1]</sup>. In der Dehydrierung komplexgebundener Diarsane fanden wir einen sehr einfachen, ergiebigen Zugang zu den nur schwer herstellbaren Diarsen-Liganden<sup>[3]</sup>.

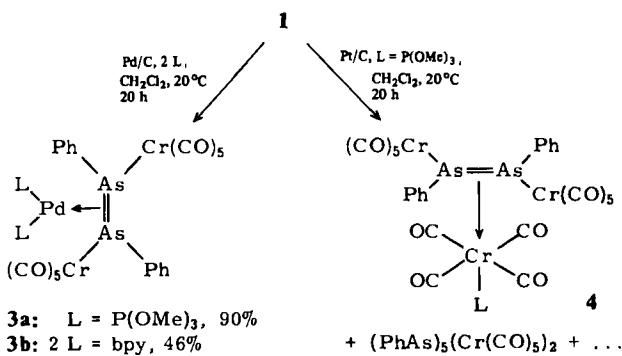
Der Diarsanchromkomplex **1** bildet sich aus  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ph})\text{AsH}_2$ <sup>[4]</sup> bei längeren Erwärmten auf  $45^\circ\text{C}$  in Toluol. Eine Bestrahlung wie bei der Synthese



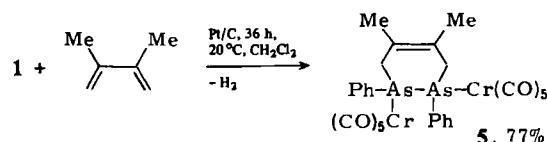
von  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPhAs}(\text{H})-(\text{H})\text{AsPhMn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ <sup>[4]</sup> aus  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPhAsH}_2$  ist nicht erforderlich. Setzt man **1** mit  $\text{Pd/C}$  im Molverhältnis 10:1 bei  $20^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  um, so entsteht innerhalb 30 min 1 mol  $\text{H}_2$ . Die dabei gebildeten schwarzen Verbindungen sind in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löslich, konnten aber chromatographisch nicht getrennt werden. Verwendet man **1** und  $\text{Pd/C}$  im Molverhältnis 1:1 und setzt  $\text{P}(\text{OMe})_3$  oder bpy zu, so wird der bei der Dehydrierung vermutlich zunächst gebildete Komplex **2** als Pd-Addukt **3** stabilisiert.



Die Komplexe **3a** und **3b** enthalten nach den Ergebnissen der Röntgen-Strukturanalysen<sup>[5]</sup> planar koordiniertes Palladium: Zwei Koordinationsstellen werden von den Donoratomen der Liganden L, die dritte Stelle wird von der  $\pi$ -Bindung des „Arsenobenzol“-Liganden  $\text{PhAs}=\text{AsPh}$  besetzt<sup>[6]</sup>. Die Pd–As-Abstände betragen für **3a** 246(2) und für **3b** 239(1) pm. Die Länge der koordinierten As=As-Bindung ist für **3a** 236.6(2) und für **3b** 236.0(6) pm. Die an die „freien Elektronenpaare“ der koordinierten Arsenobenzol-Liganden gebundenen  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen zeigen As–Cr-Abstände von 251(3) pm für **3a** und 248(1) pm für **3b**. Die Koordination des RAs=AsR-Liganden an Pd ähnelt damit der Koordination von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{P}=\text{PC}_6\text{F}_5$  an Pt in  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5\text{P}=\text{PC}_6\text{F}_5)$ <sup>[7]</sup>. Die Koordination des Arsenobenzol-Liganden an drei Organometall-Fragmenten entspricht der in  $[(\text{CO})_5\text{M}]_3\text{PhX}=\text{XPh}$  ( $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $\text{X} = \text{P}^{[1a]}$ ;  $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $\text{X} = \text{As}^{[3a]}$ ,  $\text{M} = \text{W}$ ,  $\text{X} = \text{Sb}^{[8]}$ ).



Verwendet man  $\text{Pt/C}$  anstelle von  $\text{Pd/C}$ , so nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf, da unter den Reaktionsbedingungen Pt nicht aus dem Metallverband gelöst wird. Neben Cycloarsankomplexen, von denen  $(\text{PhAs})_5(\text{Cr}(\text{CO})_5)_2$  als kristalline Substanz strukturanalysatisch charakterisiert werden konnte, erhält man **4**, dessen Bau<sup>[5]</sup> ( $\text{As}=\text{As}$  234(1),  $\text{As}-\text{Cr}_{\text{end-on}}$  249(1),  $\text{As}-\text{Cr}_{\text{side-on}}$  260(1) pm) dem von  $((\text{CO})_5\text{Cr})_3\text{PhAs}=\text{AsPh}^{[3a]}$  entspricht. Die Substitution einer CO-Gruppe durch  $\text{P}(\text{OMe})_3$  bei der Bildung von **4** ist vermutlich heterogen katalysiert<sup>[9]</sup>, als Zwischenstufe ist auch hier **2** anzusehen. Folgende Abspaltungsreaktion spricht dafür:



[\*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. I. Jibril  
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. I. J. dankt dem DAAD für ein Stipendium.

**5** kann als Produkt einer [4+2]-Cycloaddition von 2,3-Dimethylbutadien an das bei der Dehydrierung zunächst gebildete **2** aufgefaßt werden. Hierfür spricht neben der guten Ausbeute an **5** vor allem die Beobachtung, daß die homologe Verbindung  $(CO)_5CrPhP=PPhCr(CO)_5$  und freie Liganden  $RP=PR^{[10]}$  Cycloadditionen mit Cyclopentadien oder 2,3-Dimethylbutadien eingehen<sup>[1b]</sup>.

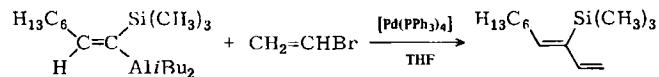
Eingegangen am 23. Mai 1984 [Z 848]

- [1] a) J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1477, zit. Lit.; b) G. Huttner, J. Borm, O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4587; A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *ibid.* **105** (1983) 5506; C. Couret, J. Escudie, H. Ranaivonjatovo, J. G. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 3625; C. Couret, J. Escudie, Y. Madaule, H. Ranaivonjatovo, J. G. Wolf, *ibid.* **24** (1983) 2769; C. Couret, J. Escudie, J. Satge, *ibid.* **23** (1982) 4941; A. H. Cowley, J. E. Kilduff, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 528; A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, C. A. Stewart, *Phosphorus Sulfur* **18** (1983) 3; E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. Schoeller, *Angew. Chem.* **95** (1983) 495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 486; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 639.
- [3] a) G. Huttner, H. G. Schmid, A. Frank, O. Orama, *Angew. Chem.* **88** (1976) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 234; b) P. S. Elmes, P. Leverett, B. O. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 747; J. M. Jacob, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **153** (1978) 31.
- [4] G. Huttner, H. G. Schmid, H. Lorenz, *Chem. Ber.* **109** (1976) 3741.
- [5] 3a: Monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 1354.1(7)$ ,  $b = 1624(1)$ ,  $c = 2241(2)$  pm,  $\beta = 128.97(4)^\circ$ ,  $V = 3832 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , 3509 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $R_1 = 0.051$ . – 3b:  $CH_2Cl_2$ : Monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 1355(1)$ ,  $b = 1868.6(9)$ ,  $c = 2221(2)$  pm,  $\beta = 131.68(4)^\circ$ ,  $V = 3786 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , 2389 Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $R_1 = 0.106$ . – 4:  $CH_2Cl_2$ : Monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 1655(1)$ ,  $b = 1279.4(7)$ ,  $c = 1935(1)$  pm,  $\beta = 108.49(5)^\circ$ ,  $V = 3885 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , 2835 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $R_1 = 0.084$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50941, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [6] Die Koordination von Pd in **3** kann auch als verzerrt quadratisch planar beschrieben werden.
- [7] P. S. Elmes, M. L. Scudder, B. O. West, *J. Organomet. Chem.* **122** (1976) 281.
- [8] G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteiger, *Angew. Chem.* **94**

## Metall-katalysierte Carbonylierungen von Benzyl- und Arylbromiden in Gegenwart von Aluminiumalkoxiden, eine einfache Estersynthese\*\*

Von Howard Alper\*, Shlomo Antebi und James B. Woell

Organoübergangsmetallkomplexe werden immer häufiger als Katalysatoren in Reaktionen von Hauptgruppen-Organometallverbindungen eingesetzt<sup>[1]</sup>. Negishi et al.<sup>[2]</sup> z. B. haben  $[Pd(PPh_3)_4]$ -katalysierte  $\alpha$ -heteroatomsubstituierte Alkenylaluminium- (und -zink)reagentien mit Vinyl- und Arylhalogeniden gekuppelt<sup>[3]</sup>.



Wir berichten hier über die ersten Beispiele metall-katalysierter Reaktionen von Aluminiumalkoxiden, die preiswert und leicht zu handhaben sind; sie fanden schon bei vielen Synthesen Anwendung<sup>[4-9]</sup>. Benzylische Bromide reagieren mit Kohlenmonoxid und Aluminiummethoxid in Heptan in Anwesenheit katalytischer Mengen an dimerem 1,5-Hexadienrhodium(I)-chlorid ( $[(1,5\text{-hd})RhCl]_2$ ) zu den entsprechenden Ethylestern. Die Umsetzung ist einfach, verläuft unter milden Bedingungen ( $75^\circ C$ , Normaldruck) und gibt gute Ausbeuten (Tabelle 1). Während auch Aluminiumisopropoxid und -sec-butoxid verwendbar sind, konnte mit Aluminium-*tert*-butoxid nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Das Aluminiumalkoxid kann nicht durch den entsprechenden Alkohol ersetzt werden, und der Rhodiumkatalysator ist unerlässlich. Chloride sind wesentlich weniger reaktiv als Bromide: So entsteht Phenylsägsäureethylester aus Benzylchlorid in nur 21%, aus Benzylbromid dagegen in quantitativer Ausbeute.

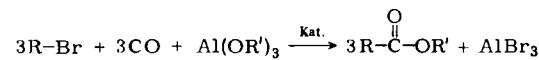


Tabelle 1. Katalytische Carbonylierung von Benzyl- und Arylbromiden mit CO und Aluminiumalkoxiden.

RBr	R' in $\text{Al}(\text{OR}')_3$	Kat. [a]	Produkt [b]	Ausb. [%]
PhCH <sub>2</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh	PhCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	100
	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Rh	PhCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	52
	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh	PhCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	68
p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	63
m-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh	m-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	82
o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh	o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75
2-NpCH <sub>2</sub> Br [d]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh	2-NpCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70
	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Rh	2-NpCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	50
	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh	2-NpCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91
PhCH=CHBr	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh	PhCH=CHCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh/Pd	PhCH=CHCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	66
PhBr	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh/Pd	PhCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80
1-NpBr [d]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rh/Pd	1-NpCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	78
	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Rh/Pd	1-NpCO <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	60

[a] Rh =  $[(1,5\text{-hd})RhCl]_2$  (1,5-hd = 1,5-Hexadien); Pd =  $[Pd(PPh_3)_4]$ . [b] Die Produkte wurden durch Vergleich ihrer spektroskopischen Daten mit denen authentischer Proben identifiziert. [c] An gereinigten Produkten. [d] Np = Naphthyl.

- (1982) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 215; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 411.
- [9] N. J. Coville, M. O. Albers, E. Singleton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 96; *J. Organomet. Chem.* **234** (1982) C13.
- [10] J. Escudie, C. Couret, J. D. Andriamizaka, J. Satge, *J. Organomet. Chem.* **228** (1982) C76; E. Niecke, R. Rüger, *Angew. Chem.* **95** (1983) 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 155.

[\*] Prof. Dr. H. Alper, Dr. S. Antebi, Dr. J. B. Woell  
Ottawa-Carleton Institute for Research and Graduate Studies  
in Chemistry  
Department of Chemistry, University of Ottawa  
Ottawa, Ontario K1N 6N5 (Kanada)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Firma British Petroleum unterstützt.