

Der Phosphaalken-Komplex **3** lässt sich in einer H^{\oplus}/H^{\ominus} -Additionssequenz ($NaBH_4$, THF, $20^{\circ}C$, 15 min) zu **4a** hydrieren. **3** spaltet eine CO-Gruppe ab, die entstehende Koordinationslücke wird durch eine der π -Bindungen des Aryl-Liganden gefüllt. Diese neuartige Koordination eines Alkylarylphosphinliganden wurde durch Strukturanalyse von **4c** bestätigt^[3]: FeC_{α} 235.2(8), FeC_{β} 286.3(8) pm; $C_{\beta'}$ ist nicht koordiniert ($FeC_{\beta'}$ 314.3(8) pm). Das P-Atom ist aus sterischen Gründen nur an die beiden Fe-Atome gebunden, die das Brücken-H-Atom tragen (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 1H -NMR-Spektrum von **4a** zeigt mit einem A_2B_2 -Muster, daß in Lösung die Positionen β und β' 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 μ_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]

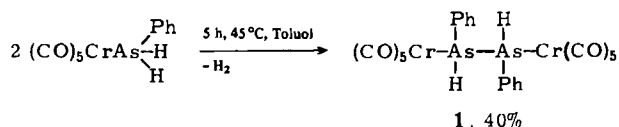
- [1] a) G. Huttner, J. Schneider, H. D. Müller, G. Mohr, J. von Seyerl, L. Wohlfahrt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 82; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 77; b) J. Schneider, G. Huttner, *Chem. Ber.* 116 (1983) 917.
[2] G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 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. Kaesz, *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**

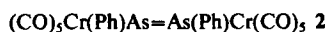
Von Gottfried Huttner* und Ibrahim Jibril

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

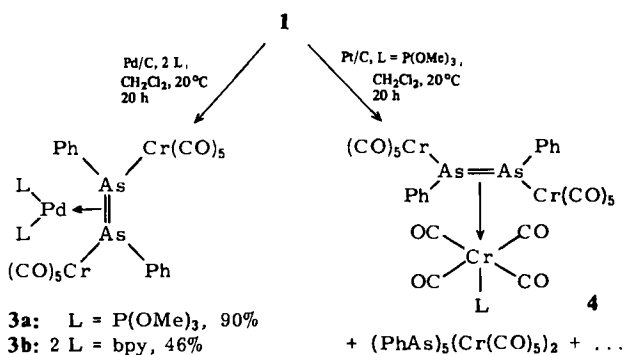
Der Diarsanochromkomplex **1** bildet sich aus $(CO)_5Cr(Ph)AsH_2$ ^[4] bei längerem Erwärmen auf $45^{\circ}C$ in Toluol. Eine Bestrahlung wie bei der Synthese



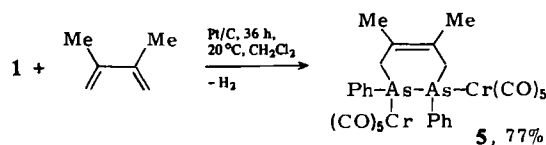
von $Cp(CO)_2MnPhAs(H)-(H)AsPhMn(CO)_2Cp$ ^[4] aus $Cp(CO)_2MnPhAsH_2$ ist nicht erforderlich. Setzt man **1** mit Pd/C im Molverhältnis 10:1 bei $20^{\circ}C$ in CH_2Cl_2 um, so entsteht innerhalb 30 min 1 mol H_2 . Die dabei gebildeten schwarzen Verbindungen sind in CH_2Cl_2 löslich, konnten aber chromatographisch nicht getrennt werden. Verwendet man **1** und Pd/C im Molverhältnis 1:1 und setzt $P(OMe)_3$ 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^[5] planar koordiniertes Palladium: Zwei Koordinationsstellen werden von den Donoratomen der Liganden L, die dritte Stelle wird von der π -Bindung des „Arsenobenzol“-Liganden $PhAs=AsPh$ besetzt^[6]. 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 $Cr(CO)_5$ -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 $C_6F_5P=PC_6F_5$ an Pt in $(Ph_3P)_2Pt(C_6F_5P=PC_6F_5)$ ^[7]. Die Koordination des Arsenobenzol-Liganden an drei Organometall-Fragmenten entspricht der in $[(CO)_5M]_3PhX=XPh$ ($M=Cr$, $X=P$ ^[1a]; $M=Cr$, $X=As$ ^[3a]; $M=W$, $X=Sb$ ^[8]).



Verwendet man Pt/C anstelle von Pd/C, so nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf, da unter den Reaktionsbedingungen Pt nicht aus dem Metallverband gelöst wird. Neben Cycloarsankomplexen, von denen $(PhAs)_5(Cr(CO)_5)_2$ als kristalline Substanz strukturanalytisch charakterisiert werden konnte, erhält man **4**, dessen Bau^[5] ($As=As$ 234(1), $As-Cr_{end-on}$ 249(1), $As-Cr_{side-on}$ 260(1) pm) dem von $((CO)_5Cr)_3PhAs=AsPh$ ^[3a] entspricht. Die Substitution einer CO-Gruppe durch $P(OMe)_3$ bei der Bildung von **4** ist vermutlich heterogen katalysiert^[9], als Zwischenstufe ist auch hier **2** anzusehen. Folgende Abfangreaktion 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 $(\text{CO})_5\text{CrPhP}=\text{PPhCr}(\text{CO})_5$ und freie Liganden $\text{RP}=\text{PR}^{[10]}$ Cycloadditionen mit Cyclopentadien oder 2,3-Dimethylbutadien eingehen^[1b].

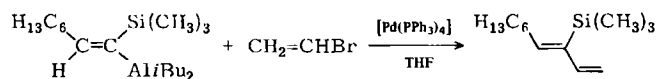
Eingegangen am 23. Mai 1984 [Z 848]

- [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, $\beta=128.97(4)^\circ$, $V=3832 \cdot 10^6$ pm³, $Z=4$, 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, $\beta=131.68(4)^\circ$, $V=3786 \cdot 10^6$ pm³, $Z=4$, 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, $\beta=108.49(5)^\circ$, $V=3885 \cdot 10^6$ pm³, $Z=4$, 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 Zeitschriftenzitats 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. Scheidsteger, *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^[1]. Negishi et al.^[2] z. B. haben $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ -katalysierte α -heteroatomsubstituierte Alkenylaluminium- (und -zink)reagentien mit Vinyl- und Arylhalogeniden gekuppelt^[3].



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^[4-9]. Benzylische Bromide reagieren mit Kohlenmonoxid und Aluminiummethoxid in Heptan in Anwesenheit katalytischer Mengen an dimerem 1,5-Hexadienrhodium(I)-chlorid $[(1,5\text{-hd})\text{RhCl}]_2$ zu den entsprechenden Ethylestern. Die Umsetzung ist einfach, verläuft unter milden Bedingungen (75°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 Phenyllessigsäureethylester aus Benzylchlorid in nur 21%, aus Benzylbromid dagegen in quantitativer Ausbeute.

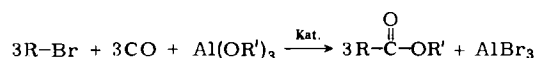


Tabelle 1. Katalytische Carbonylierung von Benzyl- und Arylbromiden mit CO und Aluminiumalkoxiden.

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

[a] Rh = $[(1,5\text{-hd})\text{RhCl}]_2$ (1,5-hd = 1,5-Hexadien); Pd = $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$. [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.