

Abb. 2. Anteil von  $\text{Ni}^0$  am Gesamtnickelgehalt als Funktion des Kupfergehalts.

mit, daß der Anteil an  $\text{Cu}^0$  mit dem Gesamtkupfergehalt wächst, ist im AES-Spektrum von  $\text{Cu}_{25}\text{-Ni}_{75}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  kein  $\text{Cu}^0$  zu erkennen.

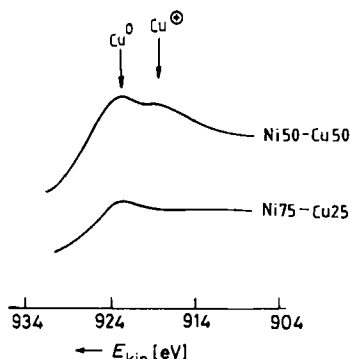


Abb. 3.  $\text{Cu}(\text{L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5})$ -Auger-Elektronenspektren der reduzierten  $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren;  $E_{\text{kin}}$  = kinetische Energie der Elektronen.

Mit diesen Studien wurde nicht nur nachgewiesen, daß reduzierte  $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren die Spezies  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^0$  und  $\text{Cu}^+$  enthalten, sondern auch, daß der Anteil an  $\text{Ni}^0$  mit dem Kupfergehalt, der an  $\text{Cu}^0$  mit dem Nickelgehalt wächst. Weitere Informationen sollen aus EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)-Untersuchungen erhalten werden.

Eingegangen am 24. März,  
ergänzte Fassung am 3. Juni 1986 [Z 1710]

CAS-Registry-Nummern:  
 $\text{Ni}$ : 7440-02-0 /  $\text{Cu}$ : 7440-50-8.

- [1] G. Ertl, R. Hierl, H. Knözinger, N. Thiele, H. P. Urbach, *Appl. Surf. Sci.* 5 (1980) 49.
- [2] R. Hierl, H. Knözinger, H. P. Urbach, *J. Catal.* 69 (1981) 475.
- [3] M. Lo Jacono, M. Schiavello, A. Cimino, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 1044.
- [4] R. M. Friedman, J. J. Freeman, F. W. Lytle, *J. Catal.* 55 (1978) 10.
- [5] M. Lo Jacono, M. Schiavello in B. Delmon, P. A. Jacobs, G. Ponchelet (Hrsg.): *Preparation of Catalysts*, Elsevier, Amsterdam 1976, S. 473.
- [6] A. Roman, B. Delmon, *J. Catal.* 30 (1973) 333.
- [7] ESCA-3-mark-II-Spektrometer der Firma VG Scientific.
- [8] M. Lo Jacono, A. Cimino, M. Inversi, *J. Catal.* 76 (1982) 320.

## Übergangsmetall-induzierte CO-Einschiebung in die $\text{P}=\text{P}$ -Bindung von Diphosphenen unter Bildung von Diphosphinomethanonderivaten\*\*

Von Lothar Weber\*, Klaus Reizig und Roland Boese

SbSb-Mehrfachbindungen in Distiben-Übergangsmetallkomplexen werden von Lewis-Basen wie etwa  $\text{PPh}_3$  unter Bildung von Stibandiylkomplexen gespalten<sup>[2]</sup>. Eine

[\*] Prof. Dr. L. Weber, Dipl.-Chem. K. Reizig, Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

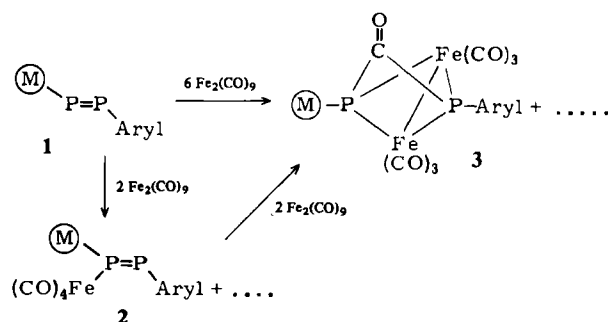
[\*\*] Übergangsmetall-substituierte Diphosphene, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Degussa AG, Hanau, gefördert. 1. Mitteilung: [1].

vergleichbare Reaktion ließ sich bei den homologen Diarsen- und Diphosphenkomplexen bisher nicht beobachten<sup>[3]</sup>. Dagegen ist der umgekehrte Prozeß – die Bildung eines Diphosphenkomplexes bei der Thermolyse eines Phosphandiylkomplexes – bekannt<sup>[4]</sup>.

Wir beschreiben hier erstmalig die Übergangsmetall-induzierte Carbonylierung eines stabilen Diphosphens **1** unter Spaltung der  $\text{P}=\text{P}$ -Bindung. Hierbei werden  $P$ -metallisierte Diphosphinomethanone („Diphosphoharnstoffe“) **3** erhalten.

Das Eisen-substituierte Diphosphen **1a**<sup>[1]</sup> reagiert mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  im Molverhältnis 1:6 in Toluol bei 20°C zum gelben Komplex **3a** in 45% Ausbeute, wobei geringe Mengen an braunem **2a** als Nebenprodukt identifiziert werden können.

**2a** entsteht als Hauptprodukt bei der Umsetzung von **1a** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  im Molverhältnis 1:2 und ist als erstes Zwischenprodukt bei der Umwandlung von **1a** → **3a** zu werten<sup>[6]</sup>. Folgerichtig wird **2a** durch  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  im Überschuß in **3a** überführt. Analog lassen sich die Rutheniumderivate **2b** und **3b** herstellen.



$\text{Aryl} = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ; **a**,  $\text{M} = \text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$ ;  
**b**,  $\text{M} = \text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Ru}$

Die  $\text{P}-\text{CO}-\text{P}$ -Funktionen von **3a** und **3b** geben sich im IR-Spektrum (Cyclopentan) jeweils als mittelstarke Bande bei  $1692\text{ cm}^{-1}$ , im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum als Doppeldublett bei  $\delta = 209.82$  bzw.  $\delta = 208.60$  zu erkennen. Die beiden nicht äquivalenten Phosphoratome werden im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum als Dubletts bei  $\delta_{\text{P}_1} = 234.3$ ,  $\delta_{\text{P}_2} = 155.1$  bzw.  $\delta_{\text{P}_1} = 202.7$ ,  $\delta_{\text{P}_2} = 157.5$  registriert (siehe Arbeitsvorschrift).

Die Röntgen-Strukturanalyse unterstreicht den Diphosphinomethanoncharakter von **3a** (Abb. 1)<sup>[5]</sup>. Die beiden nicht mehr direkt miteinander verknüpften Phosphor-

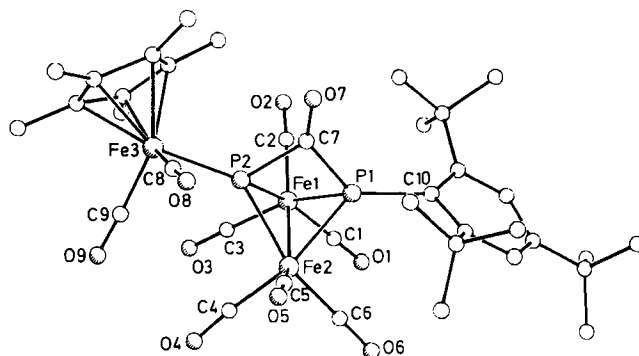


Abb. 1. Molekülstruktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]:  $\text{Fe1-Fe2}$  2.568(1),  $\text{Fe1-P1}$  2.272(2),  $\text{Fe1-P2}$  2.278(2),  $\text{Fe2-P1}$  2.272(1),  $\text{Fe2-P2}$  2.288(1),  $\text{Fe3-P2}$  2.249(2),  $\text{P1-C7}$  1.855(5),  $\text{P2-C7}$  1.884(5),  $\text{C7-O7}$  1.187(7);  $\text{P1-C7-P2}$  88.3(2),  $\text{P1-C7-O7}$  137.7(4),  $\text{P2-C7-O7}$  133.9(4),  $\text{Fe1-P1-Fe2}$  68.8(1),  $\text{Fe1-P2-Fe2}$  68.4(1),  $\text{P1-Fe1-P2}$  69.9(1),  $\text{P1-Fe2-P2}$  69.7(1).

atome ( $d(P1 \cdots P2) 2.605 \text{ \AA}$ ) werden von einer Carbonylgruppe mit P–C-Einfachbindungen überspannt. Die C=O-Bindungslänge in der Brücke beträgt  $1.187(7) \text{ \AA}$ ; der P1–C7–P2-Winkel am  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom ist mit  $88.3(2)^\circ$  stark komprimiert. Die Fe–P-Bindungen wie auch die Fe1–Fe2-Bindung sind als Einfachbindungen zu interpretieren<sup>[6]</sup>.

Die Komplexe **2** interessieren als Primärprodukte bei der Bildung von **3** aus **1** und  $Fe_2(CO)_9$ . Ihre IR-Spektren zeigen nur die CO-Valenzschwingungen terminaler Liganden. Die Tieffeldverschiebung der  $^{31}P$ -NMR-Signale ( $\delta = 495.9\text{--}546.3$ ) und die Kopplungskonstanten  $J$  der AB-Spinsysteme (**2a**:  $581.9 \text{ Hz}$ ; **2b**:  $571.6 \text{ Hz}$ ) sind für unsymmetrisch substituierte Diphosphene mit freier P=P-Bindung typisch, was die Koordination des  $Fe(CO)_4$ -Restes am einsamen Elektronenpaar von P1 in beiden Verbindungen nahelegt. Dies wird durch die Röntgen-Strukturanalyse von **2a** bestätigt (Abb. 2)<sup>[7]</sup>. Der Abstand P1–P2 von  $2.032 \text{ \AA}$  unterscheidet sich praktisch nicht von dem in **1a** und spiegelt den Doppelbindungscharakter wider. Durch die Koordination der  $Fe(CO)_4$ -Gruppe an P1 (P1 bildet annähernd die Spitze einer trigonalen Bipyramide) wird der Winkel Fe1–P1–P2 auf  $106.0(2)^\circ$  zusammengedrückt (in **1a**:  $109.9(4)^\circ$ ). Der Winkel P1–P2–C7 ( $112.2(4)^\circ$ ) in **2a** wird dadurch aber gegenüber jenem in **1a** ( $103.5(8)^\circ$ ) deutlich aufgeweitet.

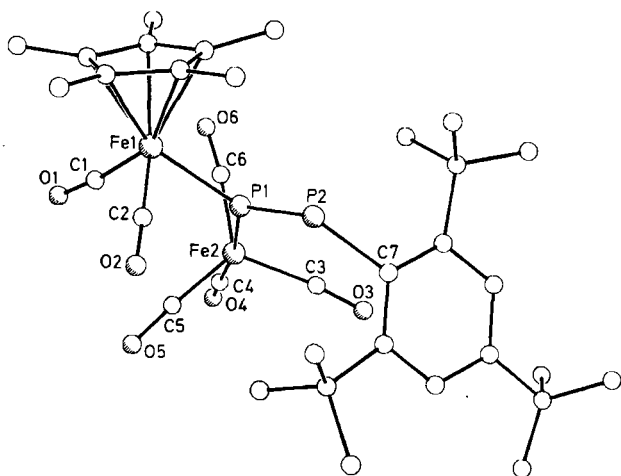
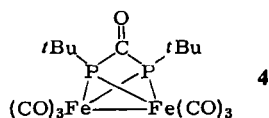


Abb. 2. Molekülstruktur von **2a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel  $^\circ$ : Fe1–P1  $2.302(4)$ , Fe2–P1  $2.268(4)$ , P1–P2  $2.032(5)$ , P2–C7  $1.862(3)$ ; Fe1–P1–Fe2  $122.8(2)$ , Fe1–P1–P2  $106.0(2)$ , Fe2–P1–P2  $130.3(2)$ , P1–P2–C7  $112.2(4)$ .

Die Klasse der Diphosphinomethanone ist bisher wenig untersucht. Neben dem instabilen  $(Ph_2P)_2CO$ <sup>[8]</sup> wurde das stabile cyclische  $(tBuP)_4C=O$  beschrieben<sup>[9]</sup>. Ebenfalls erst kürzlich wurden zu **3** analoge Komplexe mit Diphosphinomethanonliganden überraschend bei der Umsetzung von  $Cl_2PNR_2$  ( $NR_2 = N(iPr)_2$ ,  $N(c-C_6H_{11})_2$ , 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino) mit  $Na_2Fe(CO)_4$  erhalten<sup>[10]</sup>. Gewöhnlich führen Umsetzungen von  $Cl_2PR$  mit Carbonylmatalen zu Diphosphen- und/oder Phosphandiylkomplexen<sup>[11]</sup>. Vahrenkamp et al. synthetisierten in jüngster Zeit den Komplex **4** aus dem entsprechenden Diphosphenkomplex durch Carbonylierung bei  $80^\circ C$ <sup>[12]</sup>.



## Arbeitsvorschrift

NMR-Spektren in  $C_6D_6$  bei  $22^\circ C$ ;  $^1H$ -NMR:  $200 \text{ MHz}$ ; IR: in Cyclopentan.

**2a**: Man rührt  $0.86 \text{ g}$  ( $1.56 \text{ mmol}$ ) **1a** und  $1.01 \text{ g}$  ( $3.12 \text{ mmol}$ )  $Fe_2(CO)_9$  in  $80 \text{ mL}$  Toluol  $1 \text{ h}$  bei  $45^\circ C$ , entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum, nimmt den dunkelbraunen Rückstand in  $80 \text{ mL}$  Cyclopentan auf und filtriert. Das Filtrat wird auf ca.  $20 \text{ mL}$  eingengt und ca.  $12 \text{ h}$  bei  $-28^\circ C$  verwahrt. Hierbei fällt dunkelbraunes **2a** aus, das isoliert und zweimal aus Cyclopentan bei  $-28^\circ C$  umkristallisiert wird. Ausbeute  $0.62 \text{ g}$  ( $55\%$ ),  $Fp = 150^\circ C$  (Zers.). –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1.40$  (s,  $9H$ ,  $p$ -tBu),  $1.45$  (s,  $15H$ ,  $C_5(CH_3)_5$ ),  $1.73$  (s,  $18H$ ,  $o$ -tBu),  $7.65$  (s,  $2H$ , Aryl). –  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: AB-Signal:  $\delta_B = 546.26$  (P1);  $\delta_A = 514.56$  (P2),  $J_{AB} = 581.9 \text{ Hz}$ . – IR ( $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2048 \text{ s}$ ,  $2025 \text{ s}$ ,  $2018 \text{ s}$ ,  $1980 \text{ s}$ ,  $1973 \text{ m}$ ,  $1961 \text{ m}$ ,  $1948 \text{ m}$ ,  $1942 \text{ m}$ ,  $1927 \text{ m}$  [ $\tilde{\nu}(CO)$ ]. – CI-MS (Varian MAT 312):  $m/z$   $723 (M^+ + H)$ .

**2b**: Analog wurden aus  $1.52 \text{ g}$  ( $2.53 \text{ mmol}$ ) **1b** und  $1.64 \text{ g}$  ( $5.06 \text{ mmol}$ )  $Fe_2(CO)_9$   $0.46 \text{ g}$  ( $24\%$ ) rotes, mikrokristallines **2b**,  $Fp = 155^\circ C$  (Zers.), erhalten. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1.39$  (s,  $9H$ ,  $p$ -tBu),  $1.58$  (s,  $15H$ ,  $C_5(CH_3)_5$ ),  $1.76$  (s,  $18H$ ,  $o$ -tBu),  $7.65$  (s,  $2H$ , Aryl). –  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: AB-Signal:  $\delta_B = 503.86$  (P1),  $\delta_A = 495.93$  (P2),  $J_{AB} = 571.6 \text{ Hz}$ . – IR ( $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2052 \text{ vs}$ ,  $2036 \text{ s}$ ,  $1990 \text{ s}$ ,  $1973 \text{ m}$ ,  $1950 \text{ m}$ ,  $1928 \text{ m}$  [ $\tilde{\nu}(CO)$ ]. – CI-MS:  $m/z$   $768 (M^+ + H)$ .

**3a**:  $1.54 \text{ g}$  ( $2.13 \text{ mmol}$ ) **2a** werden mit  $1.50 \text{ g}$  ( $4.09 \text{ mmol}$ )  $Fe_2(CO)_9$   $96 \text{ h}$  bei  $22^\circ C$  in  $50 \text{ mL}$  Toluol gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt und der Rückstand chromatographiert (Alumina Woelm TSC). Nach einem orangefarbenen, mit Petrolether/Toluol ( $95:5$ ) eluierten Vorlauf wurde gelbes **3a** mit Toluol eluiert (Ausbeute  $1.13 \text{ g}$ ,  $59\%$ ),  $Fp$ : ab  $215^\circ C$  Zers. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1.18$  (s,  $9H$ ,  $p$ -tBu),  $1.44$  (s,  $15H$ ,  $C_5(CH_3)_5$ ),  $1.72$  (s,  $18H$ ,  $o$ -tBu),  $7.35$  (d,  $2H$ ,  $J_{PH} = 2.5 \text{ Hz}$ , Aryl). –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR:  $209.82$  (dd,  $J_{PC} = 81.5$  und  $60.2 \text{ Hz}$ ,  $P_2CO$ ),  $211.99$  (d,  $J_{PC} = 13.8 \text{ Hz}$ ,  $C_5Me_5Fe(CO)$ ),  $214.36$  (m, br,  $Fe_2(CO)_6$ ). –  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR:  $\delta = 234.3$  (d,  $J_{PP} = 66.0 \text{ Hz}$ , P1),  $155.1$  (d,  $J_{PP} = 66.0 \text{ Hz}$ , P2). – IR ( $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2060 \text{ vs}$ ,  $2031 \text{ vs}$ ,  $2013 \text{ vs}$ ,  $1995 \text{ vs}$ ,  $1977 \text{ s}$ ,  $1957 \text{ m}$ ,  $1943 \text{ s}$  [ $\tilde{\nu}(CO)_{term}$ ],  $1692 \text{ m}$  [ $\tilde{\nu}(CO)_{acyl}$ ]. – CI-MS:  $m/z$   $863 (M^+ + 2H)$ .

**3b**: Analog hierzu liefert die Umsetzung von  $1.10 \text{ g}$  ( $1.25 \text{ mmol}$ ) **2b** mit  $0.81 \text{ g}$  ( $2.50 \text{ mmol}$ )  $Fe_2(CO)_9$   $0.36 \text{ g}$  ( $32\%$ ) gelbes, feinkristallines **3b**,  $Fp = 220^\circ C$  (Zers.). –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1.18$  (s,  $9H$ ,  $p$ -tBu),  $1.58$  (d,  $J_{PH} = 1.6 \text{ Hz}$ ,  $15H$ ,  $C_5(CH_3)_5$ ),  $1.71$  (s,  $18H$ ,  $o$ -tBu),  $7.35$  (d,  $2H$ ,  $J_{PH} = 2.5 \text{ Hz}$ , Aryl). –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR:  $197.97$  (d,  $J_{PC} = 11.0 \text{ Hz}$ ,  $Ru(CO)$ ),  $208.60$  (dd,  $J_{PC} = 79.5$ ,  $57.5 \text{ Hz}$ ,  $P_2CO$ ),  $214.56$  (m,  $Fe(CO)$ ). –  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR:  $\delta = 202.7$  (d,  $J_{PP} = 69.6 \text{ Hz}$ , P1),  $157.5$  (d,  $J_{PP} = 69.6 \text{ Hz}$ , P2). – IR ( $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2063 \text{ vs}$ ,  $2040 \text{ s}$ ,  $2014 \text{ vs}$ ,  $1979 \text{ s}$ ,  $1957 \text{ m}$ ,  $1942 \text{ m}$  [ $\tilde{\nu}(CO)_{term}$ ],  $1692 \text{ m}$  [ $\tilde{\nu}(CO)_{acyl}$ ].

Eingegangen am 3. April,  
veränderte Fassung am 9. Mai 1986 [Z 1720]

- [1] L. Weber, K. Reizig, *Angew. Chem.* **97** (1985) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 865.
- [2] U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **289** (1985) 357.
- [3] H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, L. Zsolnai, I. Jibril, O. Orama, *Z. Naturforsch. B* **41** (1986) 191.
- [4] J. Borm, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1069; *ibid.* **25** (1983) 1083 bzw. **22** (1983) 977.
- [5] **3a**: Kristallgröße:  $0.34 \times 0.28 \times 0.16 \text{ mm}^3$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a = 1255.1(4)$ ,  $b = 1440.8(5)$ ,  $c = 2272.3(6) \text{ pm}$ ,  $\beta = 98.75(2)^\circ$ ,  $V = 4.0613(21) \times 10^9 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.41 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ;  $\mu(\text{MoK}\alpha, \text{Graphitmonochromator}) = 11.8 \text{ cm}^{-1}$ ; keine Absorptionskorrektur,  $\omega$ -Scan-Datensammlung bei Raumtemperatur, unabhängige Intensitäten 7167, davon beobachtet 5179 ( $F_0 \geq 3.5\sigma(F)$ ), Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL), Strukturverfeinerung von 362 Parametern mit Wasserstoffatomen als starren Gruppen ( $U_{\text{iso}} = 1.2$ -fache des zugehörigen C-Atoms);  $R = 0.061$ ,  $R_w = 0.062$ ,  $w^{-1} = \sigma(F_0)^2 + 0.00064 F_0^2$ ; maximale Restelektronendichte  $0.67 \text{ e/\AA}^3$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51916, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] G. Huttner, G. Mohr, B. Pritzlaff, J. von Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2044.
- [7] **2a**: Kristallgröße  $0.32 \times 0.25 \times 0.13 \text{ mm}^3$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $a = 1032.5(5)$ ,  $b = 1268.8(9)$ ,  $c = 1457.3(8) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 98.87(5)^\circ$ ,  $\beta = 100.77(4)^\circ$ ,  $\gamma = 98.66(5)^\circ$ ,  $V = 1.8212(18) \times 10^9 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.31 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ;  $\mu(\text{MoK}\alpha, \text{Graphitmonochromator}) = 9.2 \text{ cm}^{-1}$ ; keine Absorptionskorrektur,  $\omega$ -Scan-Datensammlung bei Raumtemperatur, unabhängige Intensitäten 5415, davon beobachtet 3492 ( $F_0 \geq 7.5\sigma(F)$ ), Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL), Strukturverfeinerung von 424 Parametern mit Wasserstoffatomen als starren Gruppen ( $U_{\text{iso}} = 1.2$ -fache des zugehörigen C-Atoms); C18 bis C20 (das sind Atome in der  $p$ -tert-Butyl-Gruppe) fehlgeordnet und mit halbem Besetzungsfaktor isotrop verfeinert, jedoch Fehlordnung aufgelöst;  $R = 0.095$ ,  $R_w = 0.100$ ,  $w^{-1} = \sigma(F_0)^2 + 0.0004 F_0^2$ ; maximale Restelektronendichte  $1.42 \text{ e/\AA}^3$ .

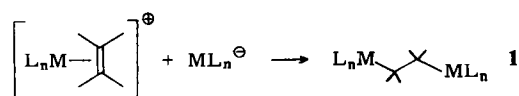
- [8] H. J. Becher, E. Langer, *Angew. Chem.* 85 (1973) 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 842.  
 [9] R. Appel, W. Paulen, *Chem. Ber.* 116 (1983) 109.  
 [10] R. B. King, F.-J. Wu, N. D. Sadanani, E. M. Holt, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4449.  
 [11] a) K. M. Flynn, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2085; b) K. M. Flynn, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* 105 (1983) 7460; c) K. M. Flynn, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* 105 (1983) 7750; d) M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* 106 (1984) 1495; e) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, F. Ando, T. C. Wright, *ibid.* 105 (1983) 7751; f) H. Lang, O. Orama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 291 (1985) 293.  
 [12] R. Lal De, D. Wolters, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 283.

## Gezielte Synthese von Rhenamolybdatetrahedranen: Nucleophile Addition von Pentacarbonylrhenat(1-) an Alkin-Liganden kationischer Molybdän-Komplexe\*\*

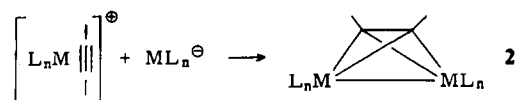
Von Wolfgang Beck\*, Hans-Joachim Müller und Ulrich Nagel

Frau Professor Marianne Baudler zum 65. Geburtstag gewidmet

Die nucleophile Addition von Carbonylmatalen an koordinierte Olefine (z. B. Ethen, Butadien) führt zu zweikernigen, Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen<sup>[1]</sup>, z. B. vom Typ 1.



In Fortführung dieser Arbeiten fanden wir, daß sich metallorganische Nucleophile wie  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$  an das koordinierte Alkin von kationischen Molybdän-Komplexen unter Bildung von Dimetalltetrahedranen vom Typ 2 addieren.



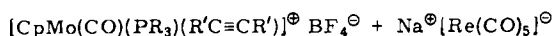
Über die Addition von organischen Nucleophilen an kationische Alkin-Komplexe wurde bereits früher berichtet<sup>[2]</sup>.

Die Dimetalltetrahedrane 4 und 6 entstehen durch Umsetzung von 3<sup>[3]</sup> bzw. 5<sup>[3]</sup> nach Schema 1.

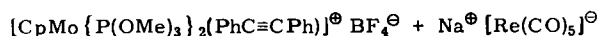
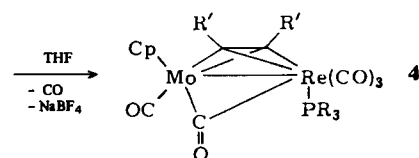
In den Edukten 3 bzw. 5 fungiert das Alkin als 4-Elektronen-Donor<sup>[4]</sup>; daraus erklärt sich die Bildung der  $\mu-\eta^2, \eta^2$ -Alkin-verbrückten Komplexe 4 bzw. 6, in denen die Metallzentren jeweils Edelgaskonfiguration haben. Die Wanderung des  $\text{PR}_3$ -Liganden vom Mo- zum Re-Atom ist wohl sterisch bedingt. Die Strukturen der Verbindungen 4a und 6 gehen aus Abbildung 1 bzw. 2 hervor.

[\*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. H. J. Müller, Dr. U. Nagel (Röntgenstrukturanalyse) Institut für Anorganische Chemie der Universität Meiserstraße 1, D-8000 München 2

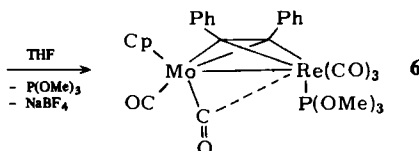
[\*\*] Metallorganische Lewis-Säuren, 24. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 23. Mitteilung: H. Bauer, W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.



3



5



Schema 1.  $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ; THF = Tetrahydrofuran.

	$\text{PR}_3$	$\text{R}'\text{CCR}'$	$\text{PR}_3$	$\text{R}'\text{CCR}'$
4a	$\text{PPh}_3$	$\text{MeCCMe}$	4d	$\text{PEt}_3$
4b	$\text{PPh}_3$	$\text{MeCCPh}$	4e	$\text{PMe}_2\text{Ph}$
4c	$\text{PPh}_3$	$\text{PhCCPh}$	4f	$\text{PPh}_3$
				$\text{MeCCnPr}$

Während die bisher bekannten Dimetalltetrahedrane mit zwei verschiedenen Metallen –  $\text{NiCoC}_2$ <sup>[5]</sup>,  $\text{NiCrC}_2$ ,  $\text{NiMoC}_2$ ,  $\text{NiWC}_2$ <sup>[6]</sup> und  $\text{NiFeC}_2$ <sup>[7]</sup> – aus neutralen Carbonylkomplexen und Alkinen neben anderen Produkten, oder – überraschend – aus Alkyldin-Komplexen<sup>[8]</sup> zugänglich sind, werden durch den vorgestellten Reaktionstyp nach unserer Kenntnis erstmals gezielt Dimetalltetrahedrane<sup>[9]</sup> dieser Art zugänglich; unter Verwendung unsymmetrischer Alkine entstehen intrinsisch chirale Tetrahedrane wie 4b und 4f. Es sind mehrere chirale Dimetalla-<sup>[5,6,10]</sup> und Trimetalltetrahedrane<sup>[11]</sup> bekannt; bei einigen konnten die Enantiomere getrennt werden<sup>[10,11]</sup>.

