

Abb. 2. Molekülstruktur von 6 bei  $-50^{\circ}\text{C}$  im Kristall, 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (H-Atome weggelassen), Atomabstände [pm]:  $\text{P}\bar{\text{T}}, a = 915.1(3)$ ,  $b = 1069.0(4)$ ,  $c = 3063(1)$  pm,  $\alpha = 85.90(3)$ ,  $\beta = 86.32(3)$ ,  $\gamma = 70.15(3)$ °,  $V = 2.808(2)$  nm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\lambda(\text{Mo_K}) = 71.069$  pm;  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 1.2$ °,  $4 \leq \omega \leq 29.3$ ° min $^{-1}$ ;  $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$ ; 10447 gemessene, 8947 unabhängige, davon 8237 beobachtete ( $I \geq 2\sigma(I)$ ) Reflexe, 269 Parameter. Die Absorption ( $\mu = 49.0$  cm $^{-1}$ ) wurde korrigiert (Kristallgröße 0.45 · 0.4 · 0.3 mm $^3$ );  $R = 0.112$ ,  $R_w = 0.131$ ,  $w = (\sigma^2(F_0) + 0.001F_0)^{-1}$ . Gezeigt ist eines von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen; im anderen Molekül sind zwei Methoxy-Gruppen fehlgeordnet. Weitere Angaben siehe Legende zu Abb. 1 [13].

Wie aus den  $^1\text{H}$ - (Tabelle 1) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten hervorgeht, entstehen 4a, b, c als Gemische von konfigurationsstabilen Diastereomeren; die Mo- und Re-Atome sind asymmetrisch.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 4 und 6 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (int. TMS) sowie IR-Daten [ $\tilde{\nu}$ (CO)-Banden] von 4 und 6 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (in cm $^{-1}$ ).

4a:  $\delta = 7.23$ –7.46 (m, 15H, 3Ph),  $\alpha$ -Isomer:  $\delta = 5.24$  (s, 5H, Cp), 2.82 (s, 6H, Me),  $\beta$ -Isomer:  $\delta = 5.20$  (s, 5H, Cp), 2.73 (s, 6H, Me);  $\alpha:\beta \approx 10$ . – 4b:  $\delta = 7.23$ –7.38 (m, 20H, 4Ph),  $\alpha$ -Isomer:  $\delta = 5.36$  (s, 5H, Cp), 3.07 (s, 3H, Me),  $\beta$ -Isomer:  $\delta = 5.27$  (s, 5H, Cp), 2.91 (s, 3H, Me);  $\alpha:\beta \approx 10$ . – 4c:  $\delta = 7.28$ –7.57 (m, 25H, 5Ph),  $\alpha$ -Isomer:  $\delta = 5.47$  (s, 5H, Cp),  $\beta$ -Isomer:  $\delta = 5.34$  (s, 5H, Cp);  $\alpha:\beta \approx 10$ . – 4d:  $\delta = 7.21$ –7.29 (m, 10H, 2Ph), 5.25 (s, 5H, Cp), 2.03 (q, 6H, 3 $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.01 (9H, 3 $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). – 4e:  $\delta = 7.21$ –7.36 (m, 15H, 3Ph), 5.26 (s, 5H, Cp), 2.02 (d, 6H, 2 $\text{CH}_3$ ),  $^2J_{\text{H}-\text{P}} = 9$  Hz. – 4f:  $\delta = 7.27$ –7.55 (m, 15H, 3Ph), 5.33 (s, 5H, Cp), 3.04 (s, br, 3H, Me), 2.84–3.17 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ – $\text{C}_2\text{H}_5$ ), 1.43–1.79 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_3$ ), 0.96–1.16 (m, 3H,  $(\text{CH}_2)_2$ – $\text{CH}_3$ ). – 6:  $\delta = 7.2$ –7.32 (m, 10H, 2Ph), 5.26 (s, 5H, Cp), 3.61 (d, 9H, 3Me).

4a:  $\tilde{\nu} = 2060$  w, 2037 m, 2020 vw, sh, 1992 m, 1960 vs, 1898 s, br, 1756 m, br. – 4b:  $\tilde{\nu} = 2084$  w, 2044 m, 2027 w, 2003 m, 1970 vs, 1928 s, 1902 s, 1770 m, br. – 4c:  $\tilde{\nu} = 2083$  w, 2043 m, sh, 2025 m, 2003 m, 1973 vs, 1934 m, 1900 m, 1770 m. – 4d:  $\tilde{\nu} = 2104$  vw, 2039 m, 2000 w, 1968 vs, 1925 m, 1893 s, 1747 m. – 4e:  $\tilde{\nu} = 2083$  vw, 2041 m, 2029 w, sh, 1967 vs, 1905 s, br, 1738 m. – 4f:  $\tilde{\nu} = 2079$  w, 2037 m, 2025 w, sh, 1989 m, 1958 vs, 1900 s, br, 1755 m. – 6:  $\tilde{\nu} = 2114$  w, 2026 s, sh, 2012 s, 1976 vs, 1935 m, 1900 s, 1848 m, sh.

Der Mo-Re-Abstand in 4a und 6 ist mit dem in  $[\text{MoRe}(\text{CO})_3\text{Cp}_3]$ <sup>[12]</sup> (296 pm) vergleichbar. Die CC-Bindung des  $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ -Alkins in 4a und 6 ist gegenüber der CC-Bindung eines Alkins, das an nur ein Metallzentrum koordiniert ist (ca. 130 pm), wie üblich<sup>[9]</sup> auf 136 pm aufgeweitet und liegt orthogonal über der Mo–Re-Bindung. Ähnlich wie  $[\text{Cp}_2\text{NiMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-RCCR})]$ <sup>[5b, 6]</sup> enthalten 4a und 6 eine semiverbrückende Carbonylgruppe [ $\text{Mo}=\text{C}=\text{O}$ : 4a 160.6(4), 6 166(2)°], die im IR-Spektrum bei 1756 bzw. 1848 cm $^{-1}$  absorbiert (Tabelle 1).

### Arbeitsvorschrift

Alle Umsetzungen wurden unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

4a: Einer violetten Suspension von 250 mg (0.42 mmol) 3a [3] in 3 mL THF ( $-30^{\circ}\text{C}$ ) setzt man unter Röhren die orangefarbene Lösung (4 mL THF,

$-30^{\circ}\text{C}$ ) des aus 230 mg (0.35 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  mit Natriumamalgam erhaltenen  $\text{NaRe}(\text{CO})_5$  zu. Nach 15 min wird das Lösungsmittel von der nun braungelben Suspension abgezogen. Den Rückstand ( $\text{NaBF}_4$ ) digeriert man mit 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zentrifugiert, dekantiert die Mutterlauge ab und wäscht ihn dreimal mit je 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die vereinigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen werden auf 3 mL eingeelegt (Vakuum) und mit 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  überschichtet. Das ausfallende gelbe 4a wird abzentrifugiert, dreimal mit je 5 mL kaltem  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Hochvakuum mehrere Stunden getrocknet; Ausbeute 230 mg (68%). Zersetzung ab  $163^{\circ}\text{C}$ . – Die gelben Komplexe 4b–4f und 6 werden analog in Ausbeuten zwischen 60 und 85% erhalten.

Eingegangen am 1. April, veränderte Fassung am 9. Mai 1986 [Z 1719]

- [1] W. Beck, B. Olgemöller, *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) C45; K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1466; W. Beck, K. Raab, U. Nagel, W. Sacher, *Angew. Chem.* 97 (1985) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 505.
- [2] a) M. H. Chisholm, H. C. Clark, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1711; D. L. Reger, K. A. Belmore, E. Mintz, P. J. McElligott, *Organometallics* 3 (1984) 134; S. R. Allen, P. K. Baker, S. G. Barnes, M. Bottrill, M. Green, A. G. Orpen, I. D. Williams, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 927; b) die Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}(\text{MeCCMe})_2]_2$ <sup>+</sup> mit dem Nucleophil  $[\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}]^0$  liefert in einer Redox-Reaktion  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Cp}_2]$  und  $[\text{Mo}_2(\text{MeCCMe})_2\text{Cp}_2]$  (M. Green, N. C. Normann, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1269).
- [3] M. Bottrill, M. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 2365; S. R. Allen, P. K. Baker, S. G. Barnes, M. Green, L. Trollope, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *ibid.* 1981, 873; K. Sünkel, U. Nagel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 222 (1981) 251.
- [4] P. S. Braterman, J. L. Davidson, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 241; J. L. Templeton, B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3288.
- [5] a) B. H. Freeland, J. E. Hux, N. C. Payne, K. G. Tyers, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 693; b) G. Jaouen, A. Marinetti, J. Y. Saillard, B. G. Sayer, M. J. McGlinchey, *Organometallics* 1 (1982) 225.
- [6] M. C. Azar, M. J. Chetcuti, C. Eigenbrot, K. A. Green, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7209.
- [7] K. Yasufuku, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 2664; K. Yasufuku, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* 84 (1975) C28.
- [8] J. C. Jeffery, J. C. V. Laurie, F. G. A. Stone, *Polyhedron* 4 (1985) 1135.
- [9] D. M. Hoffman, R. Hoffmann, C. R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3858.
- [10] H. Brunner, M. Muschiol, *J. Organomet. Chem.* 248 (1983) 233.
- [11] F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 90 (1978) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 864; R. Blumhofer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 119 (1986) 683, zit. Lit.
- [12] R. I. Mink, J. J. Welter, P. R. Young, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6928.
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51941, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Pd<sup>II</sup>-katalysierte regioselektive Arylchlorierung und Oxyarylierung ungesättigter Alkohole

Von Yoshinao Tamaru, Makoto Hojo, Hideyuki Higashimura und Zen-ichi Yoshida\*

Die Palladium-katalysierte Arylierung von Olefinen (Heck-Reaktion<sup>[1]</sup>) ist sehr nützlich, sofern Eliminierungs- und Additionsreaktionen von Hydridopalladiumverbindungen HPdX regioselektiv abgeschlossen werden können. Die Arylierung von Norbornen<sup>[2]</sup> (keine Abspaltung von HPdX, da ein gespanntes Olefin entstünde) und Allylalkoholen<sup>[3]</sup> (Bildung von geminalen Hydroxypalladiumkomplexen<sup>[4]</sup> oder Enolen und daraus Carbonylverbindungen) sind typische Beispiele. Wir beschreiben nun einen neuen, regioselektiven Abschluß derartiger Reaktionen.

4-Penten-1-ole 1 [Gl. (a)] reagieren unabhängig von ihrem Substitutionsmuster (Tabelle 1) mit Tri-n-butyl-(p-

[\*] Prof. Dr. Z. Yoshida, Dr. Y. Tamaru, M. Hojo, H. Higashimura  
Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University  
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

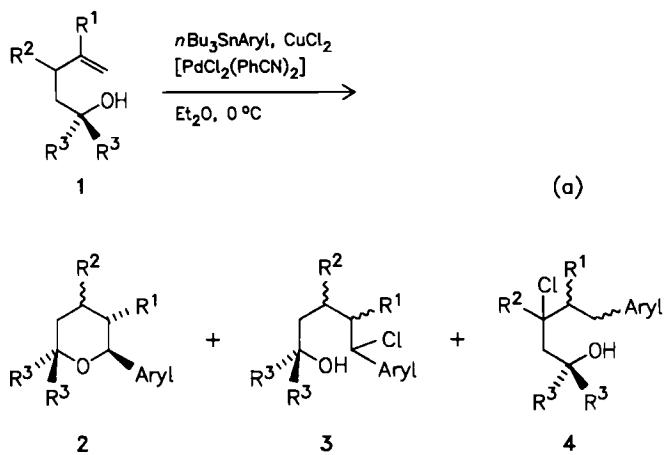


Tabelle 1. Palladium-katalysierte, regioselektive 1,1- und 1,3-Difunktionalisierung von 4-Penten-1-olen.

Umsetzung	R <sup>1</sup>	1	Aryl in nBu <sub>3</sub> SnAr	Reaktionsbedingungen [a]	Ausbeute [%] [b]	2	3	4
1	H	H	p-Methoxyphenyl	0°C, 7 h	86	—	—	—
2	H	H	Phenyl	0°C, 9 h	33	38	29	—
3	H	Me	p-Methoxyphenyl	0°C, 5 h	90 [c]	—	—	—
4	H	Ph	p-Methoxyphenyl	0°C, 5 h	74	—	—	—
5	H	H	p-Methoxyphenyl	0°C, 6 h	82	—	—	—
6	H	H	Phenyl	0°C, 6 h	14	37	31	—
7	H	H	Phenyl [d]	0°C, 6 h	9	34	35	—
				25°C, 3 h				
8	Me	H	p-Methoxyphenyl	0°C, 4 h	55 [e]	—	—	—
				25°C, 20 h				
9	Me	H	p-Methoxyphenyl	0°C, 4 h	59 [e]	—	—	—
				25°C, 20 h				
10	Me	H	Phenyl	0°C, 6 h	—	59	7	—
				25°C, 20 h				

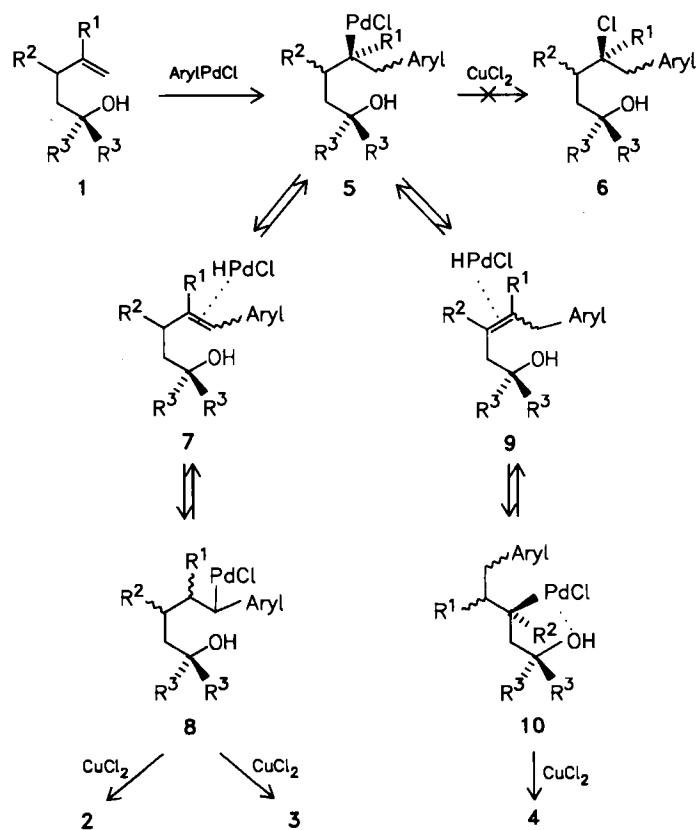
[a] Reaktionstemperatur und -dauer. [b] Nach Säulenchromatographie. [c] cis/trans-Verhältnis = 82 : 18. [d] PhHgCl statt nBu<sub>3</sub>SnPh. [e] trans-Isomer.

methoxyphenyl)stannan (1.3–1.5 Äquivalente) und CuCl<sub>2</sub> (3 Äquivalente) in Gegenwart katalytischer Mengen von Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid (0.05 Äquivalente) ausschließlich zu den 2-(*p*-Methoxyphenyl)tetrahydropyranen 2 (Umsetzungen 1, 3–5, 8, 9), während mit Tri-*n*-butyl(phenyl)stannan im allgemeinen zwei Produkttypen entstehen (Umsetzungen 2, 6, 10): 1,1-difunktionalisierte Verbindungen (2 und 3) und 1,3-difunktionalisierte (4)<sup>[5,6]</sup>. Phenylquecksilberchlorid reagiert analog (Umsetzung 7). Das völlige Fehlen der 1,2-Arylchlorierung steht im Gegensatz zum Resultat der Heck-Reaktion (PhHgCl, Li<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>, 90proz. AcOH)<sup>[7]</sup>. Tatsächlich entsteht unter unseren Reaktionsbedingungen ([PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>], CuCl<sub>2</sub>, Ether) unabhängig vom Arylierungsmittel (nBu<sub>3</sub>SnPh, nBu<sub>3</sub>Sn(*p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), PhHgCl) aus 1-Octen fast ausschließlich 1-Aryl-1-chloroctan.

Diese Regioselektivität kann durch eine Reaktionsfolge gemäß Schema 1 erklärt werden: Zwischen dem Primäraddukt 5 und den Zwischenstufen 8 bzw. 10 stellt sich über eine Reihe von Eliminierungen (zu 7 bzw. 9) und Additionen von HPdX ein Gleichgewicht ein. Daß keine Zwischenstufen gebildet werden, in denen das Pd-Atom  $\alpha$ -ständig zur Hydroxygruppe ist, beruht vermutlich darauf, daß in der cyclischen Zwischenstufe 10 das *endo*-ständige Methylen-C-Atom kein H-Atom trägt, das syn zur Pd-C-Bindung angeordnet ist<sup>[8]</sup>. Die Tetrahydropyranen entstehen wahrscheinlich direkt aus 8, denn die intramolekulare Etherbildung aus 3 läuft auch unter ziemlich drastischen Bedingungen nur sehr langsam ab (2f wurde bei der Umsetzung von 3f mit NaH, nBu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>I<sup>-</sup> in THF nach 10 h unter Rückfluß in nur 25% Ausbeute erhalten). Diese An-

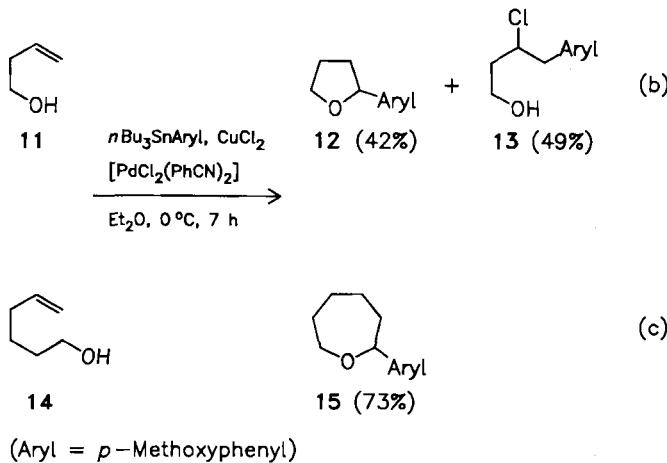
nahme wird durch den Befund gestützt, daß die *trans*-2-(*p*-Methoxyphenyl)-3-methyltetrahydropyranen 2g und 2h (Umsetzungen 8 bzw. 9) stereospezifisch entstehen, während das 6-Chlor-2,5-dimethyl-6-phenyl-2-hexanol 3i als 1:1-Mischung der Diastereomere erhalten wird (Umsetzung 10). Für die stereospezifische Bildung von 2g und 2h sind zwei Erklärungen denkbar: Entweder cyclisiert nur eines der Diastereomere 8 (R<sup>2</sup> = H), die über 7 miteinander im Gleichgewicht stehen, zu den *trans*-Isomeren 2g bzw. 2h, oder beide Isomere reagieren selektiv, eines unter Inversion, das andere unter Retention der Konfiguration<sup>[9]</sup>.

Ursache der unterschiedlichen Regioselektivität (1,1- und 1,3-Arylchlorierung bei uns – 1,2-Arylchlorierung bei der Heck-Reaktion) ist wahrscheinlich die Verwendung unterschiedlich polarer Lösungsmittel: In Ether ist die



Schema 1. Postulierter Mechanismus der selektiven 1,1- und 1,3-Difunktionalisierung von 4-Penten-1-olen.

Zwischenstufe **5** zu stabil, als daß sie durch Heterolyse der Pd-C-Bindung letztlich in **6** überginge<sup>[10]</sup>. Berücksichtigt man die Ähnlichkeit der Pd-C-Bindungen von **5** und **10**, sollte die Umwandlung von **10** in **4** auch sehr langsam sein, so daß für die Bildung von **4** eine hohe Konzentration an **10** ursächlich sein dürfte. Andere ungesättigte Alkohole mit einem C-Atom weniger oder mehr in der Kette reagieren ähnlich [Gl. (b) und (c)]<sup>[11, 12]</sup>.



Der genaue Mechanismus, der die Regioselektivität, Stereoselektivität und die Anteile an **2**, **3** und **4** im Produkt erklären könnte, muß noch ermittelt werden, und die Erweiterung auf Systeme mit anderen nucleophilen Hetero- oder C-Atomen im Molekül steht noch an.

Eingegangen am 7. April,  
veränderte Fassung am 12. Mai 1986 [Z 1722]

- [1] a) R. F. Heck: *Palladium Reagents in Organic Syntheses*, Academic Press, New York 1985; b) P. Maitlis: *The Organic Chemistry of Palladium*, Vol. 2, Academic Press, New York 1971.
- [2] R. C. Larock, S. Babu, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2763.
- [3] a) J. B. Melpolder, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 265; b) A. J. Chalk, S. A. Magennis, *ibid.* 41 (1976) 273; c) Y. Tamaru, Y. Yamada, Z. Yoshida, *Tetrahedron* 35 (1979) 329.
- [4] a) J. Hillis, J. Francis, M. Ori, M. Tsutsumi, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4800; b) M. Kosaki, M. Isemura, Y. Kitaura, S. Shinoda, Y. Saito, *J. Mol. Catal.* 2 (1977) 351.
- [5] Zur Pd<sup>II</sup>-katalysierten 1,2-Oxyarylierung einer C=C-Bindung siehe: H. Horino, N. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 500.
- [6] Alle Verbindungen wurden säulenchromatographisch gereinigt und spektroskopisch (IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR) sowie durch hochauflösende Massenspektrometrie charakterisiert. Darüber hinaus wurde **2b** auf einem unabhängigen Weg erhalten (R. Paul, *Bull. Soc. Chim. Fr. Mem.* 2 (1935) 311) und **4f** mit NaH, PhNCS in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur in 6,6-Dimethyl-4-phenethyl-2-phenylimino-1-oxa-3-thiacyclohexan umgewandelt; die Verbindungen **3** wurden in die cyclischen Verbindungen **2** überführt (siehe Text).
- [7] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5538; unter Bedingungen ähnlich denen von Heck wird ein Gemisch aus 1,1-acetoxyaryliertem und 1,2-arylchloriertem Produkt erhalten: J.-E. Bäckvall, R. E. Nordberg, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 393; siehe auch: R. C. Larock, C.-L. Liu, H. H. Lau, S. Varaprath, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4459.
- [8] Zur Begründung siehe: B. M. Trost, J. Y. L. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4586.
- [9] Einige Präzedenzfälle weisen darauf hin, daß nucleophile O- und N-Atome intermolekular unter Konfigurationsumkehr reagieren, dagegen ist unseres Wissens die Stereochemie intramolekularer Substitutionsreaktionen noch nicht bekannt: J.-E. Bäckvall, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 335.
- [10] A. Heumann, J.-E. Bäckvall, *Angew. Chem.* 97 (1985) 228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 207, zit. Lit.
- [11] Die Bildung des Produkts der 1,2-Addition **13** aus **11** [Gl. (b)] scheint den sonst beobachteten Gesetzmäßigkeiten zu widersprechen, läßt sich jedoch durch selektive Chlorierung des zur Hydroxygruppe γ-ständigen C-Atoms in einer **10** entsprechenden Fünfring-Zwischenstufe erklären. Darüber hinaus sei darauf hingewiesen, daß die Hecksche Arylierung von Homoallylalkoholen zu arylierten Ketonen oder Aldehyden führt

[3a] und damit zu ganz anderen Produkten als den in Gleichung (b) angegebenen. Die in Gleichung (b) dargestellten Ergebnisse gelten auch für andere Homoallylalkohole (unveröffentlicht).

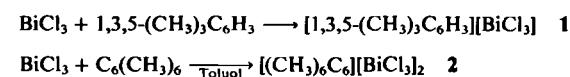
- [12] Die hier beschriebene 1,1-Oxyarylierung kann bei Kombination mit der RuO<sub>4</sub>-katalysierten Sharpless-Oxidation einer Phenyl- zu einer Carboxygruppe als alternativer Weg der 1,1-Oxycarbonylierung von Olefinen betrachtet werden: R. H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3936.

## [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][BiCl<sub>3</sub>] und [C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][BiCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, Arenkomplexe des Bismuts mit Halbsandwich- und „inverser“ Sandwichstruktur\*\*

Von Annette Schier, Julian M. Wallis, Gerhard Müller  
und Hubert Schmidbaur\*

Die Koordination neutraler Arene an Metallatome schien lange eine Domäne der d-Block-Elemente zu sein, bei denen schon einfache valenztheoretische Modelle die Wechselwirkungen plausibel erklären<sup>[1]</sup>. Bei p- und f-Block-Elementen blieben die wenigen Arenaddukte an Sn<sup>II</sup><sup>[2]</sup>, Pb<sup>II</sup><sup>[3]</sup>, Sb<sup>III</sup><sup>[4]</sup> oder U<sup>IV</sup><sup>[5a]</sup> oder U<sup>IV</sup><sup>[5b]</sup> eher die Ausnahmen. Die inzwischen lückenlose Systematik der neuartigen Arenkomplexe von Gallium, Indium und Thallium ließ jedoch erkennen, daß bei den auf den d-Block folgenden Hauptgruppenmetallen noch ein größeres Areal der Organometallchemie brachliegt, das sogar mit einfachsten experimentellen Mitteln erschließbar ist<sup>[6-9]</sup>.

Theoretische Überlegungen machten es wahrscheinlich, daß bei den Bindungen vor allem zu den schweren Elementen unter anderem auch ein relativistischer Effekt eine Rolle spielt<sup>[10]</sup>. Nach den Untersuchungen bei Thallium<sup>[9]</sup> und Blei<sup>[3]</sup> lag es deshalb nahe zu prüfen, ob auch von Bismut Arenkomplexe hergestellt werden können. Hierfür sprachen nicht nur die seit über einem Jahrhundert bekannten „Menshutkin-Komplexe“ der Antimonhalogenide<sup>[4, 11]</sup>, sondern auch Ergebnisse aus den sechziger Jahren: Es war gezeigt worden, daß BiX<sub>3</sub>-Verbindungen Arenaddukte bilden, deren Strukturen jedoch unbekannt blieben<sup>[12, 13]</sup>. In der Tat genügt schon einfaches Auflösen von wasserfreiem BiCl<sub>3</sub> in Mesitylen oder in Lösungen von Hexamethylbenzol in Toluol und anschließendes Abkühlen, um die kristallinen Arenkomplexe **1** bzw. **2** zu erhalten<sup>[14]</sup>.



In den Kristallen von **1**<sup>[15]</sup> findet sich eine alternierende Folge kristallographisch nicht-äquivalenter Schichten aus einem BiCl<sub>3</sub>-Netzwerk, das jeweils zwei ebenfalls nicht äquivalente Typen von Bi-Atomen enthält (Bi1 und Bi3 bzw. Bi2 und Bi4). Als Beispiel ist in Abbildung 1 ein Ausschnitt aus einer der beiden Schichten wiedergegeben. Man erkennt, daß ringförmige Strukturelemente aus sechs BiCl<sub>3</sub>-Einheiten vorliegen. Jedes Bi-Atom kann als pseudo-okaedrisch koordiniert beschrieben werden (Abb. 2).

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur  
Dr. A. Schier, Dr. J. M. Wallis, Dr. G. Müller,  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert. Frau B. Huber und Herrn J. Riede danken wir für röntgenographische Arbeiten. J. M. W. dankt der Royal Society (Großbritannien) und der DFG für ein Postdoktoranden-Stipendium.