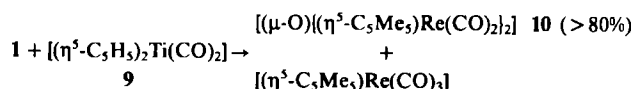


nation vorliegt^[5]. Diese mit der reduktiven Carbonylierung von **3** einhergehende Isomerisierung erscheint auf den ersten Blick überraschend, da hierdurch die sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten in engere Nachbarschaft zum Metallzentrum und zu den terminalen Liganden geraten, ist aber bei Berücksichtigung des größeren Elektronenreichtums von Re^{III} verständlich. Das Metall in **4** ist (stark verzerrt) quadratisch-pyramidal koordiniert; der Metallacyclus (Winkelsumme 358°) ist entlang des C4...O4-Vektors geringfügig gefaltet (164.6°). Bei der Reduktion von **3** zu **4** geht die Spiegelebene verloren^[6].

Unter CO-Druck wird auch der Re^{V} -Komplex **5** reduziert. Auch hier ergibt die Desoxygenierung ausschließlich das Re^{III} -Derivat **6**, allerdings ohne Isomerisierung des *N,O*-Imidocarboxylato-Liganden. Die Druckcarbonylierung von **7** schließlich führt stereoselektiv zum *trans*-Isomer der Verbindung **8**, das bisher nur im Gemisch mit seinem *cis*-Isomer erhältlich war^[7].



Neben Kohlenmonoxid eignen sich auch Carbonyltitan-Reagentien zur desoxidierenden Carbonylierung von Re^{V} - und Re^{VII} -Komplexen der hier besprochenen Verbindungsreihe: So erhält man bei Umsetzung von **1** mit **9** hauptsächlich das Re^{III} -Derivat **10** (>80%) neben wenig **11**.

Eingegangen am 25. April,
ergänzt am 4. Juni 1986 [Z 1745]

[1] Übersicht: W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 111.

[2] Übersichten: N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.* **17** (1979) 449; R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* **24** (1978) 1; neuere reaktionsmechanistische Arbeiten: J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. R. Missert, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4515; C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *ibid.* **108** (1986) 2771.

[3] W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, T. Zahn, *Angew. Chem.* **96** (1984) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 515.

[4] U. Küsthardt, W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, T. Zahn, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

[5] **Arbeitsvorschrift:** Eine Lösung von 0.5 mmol **3** bzw. **5** in 20 mL THF wird in einem 100mL-Stahlautoklaven 24 h unter 50 bar Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand (**4** bzw. **6**) aus THF/*n*-Hexan (2:1 v/v) umkristallisiert. – **4**: Ausb. 98%; orangefarbene, luftbeständige Kristalle, $\text{Fp} = 171^\circ\text{C}$. – IR (THF, cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{CO}}$): 2004 vs, 1926 vs, 1706 s; (KBr, cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{CO}}$): 1989 vs, 1909 vs, 1686 s. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 28°C): $\delta\text{CH}_3 = 1.71$ (s, 15H), $\delta\text{C}_6\text{H}_5 = 7.3\text{--}7.85$ (m, 10H). – EI-MS (^{187}Re): m/z 588 (M^+ , 35%), 544 ($M^+ - \text{CO}_2$, 25), 532 ($M^+ - 2\text{CO}$, 10), 488 ($[\text{C}_5\text{Me}_5\text{ReCPh}_2]^+$, 100). – **6**: Ausb. ca. 80%; rote, luftbeständige Kristalle, $\text{Fp} = 152^\circ\text{C}$. – IR (THF, cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{CO}}$): 2016 vs, 1932 vs, 1696 s; (KBr, cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{CO}}$): 2008 vs, 1924 vs, 1674 s. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 27°C): $\delta\text{CH}_3 = 2.08$ (s, 15H), $\delta\text{C}_6\text{H}_5 = 6.89\text{--}7.35$ (m, 5H). – EI-MS (^{187}Re): m/z 513 (M^+ , 20%), 469 ($M^+ - \text{CO}_2$, 20), 457 ($M^+ - 2\text{CO}$, 20), 441 ($[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Re}(\text{CO})\text{NPh}]^+$, 40), 413 ($[\text{C}_5\text{Me}_5\text{ReNPh}]^+$, 100).

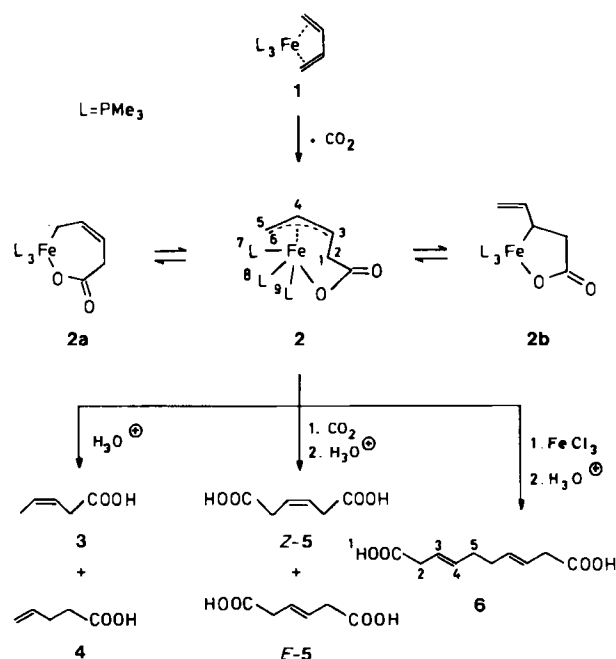
[6] **4**, hellrote Prismen, $0.21 \cdot 0.11 \cdot 0.14 \text{ mm}^3$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 880.0(2)$, $b = 1452.2(4)$, $c = 1808.3(5) \text{ pm}$, $\beta = 100.99(2)^\circ$, $V = 2269 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$; $T = 22^\circ\text{C}$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.721 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $R(000) = 1152$; CAD4 (ENRAF-NONIUS), Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ($\text{MoK}\alpha$), Meßbereich: $1^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$; $h = (-8/8)$, $k = (-13/13)$, $l = (-17/17)$; 8364 gemessene Reflexe, davon 2154 unbeobachtet mit $I < 1.0\sigma(I)$, 1795 unabhängige Reflexe mit $I > 1.0\sigma(I)$; Strukturlösung nach Patterson-Methode und direkten Methoden; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome auf ideale Positionen berechnet und in die Strukturfaktorenberechnung einbezogen. $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.027$; $R_w = \{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2\}^{1/2} = 0.031$.

[7] F. W. B. Einstein, A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, K. G. Tyers, *Organometallics* **5** (1986) 53.

CC-Kupplung von CO_2 und Butadien an Eisen(0)-Komplexen – ein neuer Weg zu α,ω -Dicarbonsäuren

Von Heinz Hoberg*, Klaus Jenni, Carl Krüger und Eleonore Raabe

Kohlendioxid wird für die präparative Chemie als C_1 -Baustein immer interessanter, wobei es vorwiegend durch Übergangsmetallkomplexe aktiviert wird^[1]. Stöchiometrisch (1:1) verlaufende Kupplungsreaktionen von CO_2 und Systemen mit CC-Mehrfachbindungen gelangen bisher nur an Ni^0 -^[2a], W^0 - und Mo^0 -Komplexen^[2b]. Wir konnten nun auch mit Fe^0 -Komplexen diese CC-Kupplung induzieren, wobei sich $(\eta^4\text{-Butadien})\text{tris}(\text{trimethylphosphan})\text{eisen}(0)$ **1**^[3] als besonders geeignet erwies.



Schema 1. Die (unsystematische) Numerierung bei **2** und **6** dient nur zur Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale.

Läßt man auf eine Lösung von **1** in Tetrahydrofuran (THF) bei 35°C CO_2 (3 bar) einwirken, so entsteht der Carboxylat-Komplex **2** [diamagnetisch, $\text{Fp} = 110^\circ\text{C}$ (Zers.)] in 75% Ausbeute^[4]. **2** zeigt wie die meisten η^3 -Allyl-Übergangsmetallkomplexe in Lösung ein dynamisches Verhalten, das sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (25°C , $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) durch sehr breite Signale für die zur Carboxylatgruppe α -ständigen H-Atome bemerkbar macht. Ob dies lediglich auf eine Umorientierung der η^3 -Allyleinheit^[5] oder auf ein dynamisches Gleichgewicht gemäß $2a \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 2b$ hinweist, kann mit den vorliegenden Daten nicht eindeutig entschieden werden. Bei -80°C hingegen ist die η^3 -Allyl-Struktur eingefroren, und einer der drei PMe_3 -Liganden ist in seiner Rotation behindert. Im Festkörper besitzt **2** ebenfalls die η^3 -Allyl-Struktur, wie die Röntgen-Strukturanalyse eines Einkristalls belegt (Abb. 1)^[6].

* Prof. Dr. H. Hoberg, Dipl.-Chem. K. Jenni, Prof. Dr. C. Krüger [*], Dr. E. Raabe [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[*] Kristallstrukturanalyse.

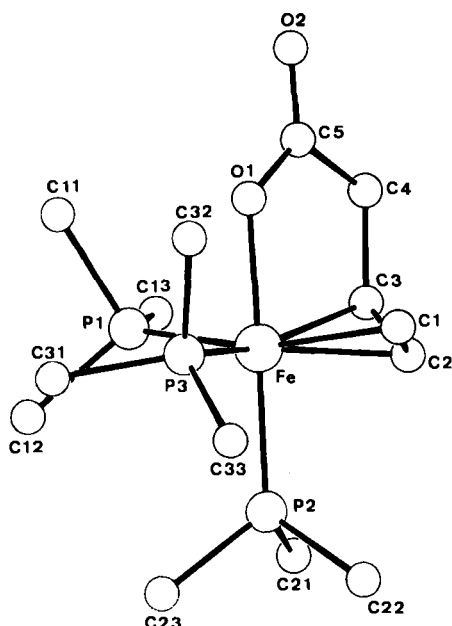


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe-C1 2.124(2), Fe-C2 2.050(2), Fe-C3 2.152(2); Fe-O1-C5 121.3(1), O1-C5-C4 115.5(2), C5-C4-C3 114.0(2), C4-C3-C2 123.3(2), C3-C2-C1 124.4(2).

Die Koordination am Fe-Atom läßt sich als trigonal-bipyramidal beschreiben: Die Atome P1 und P3 sowie der Schwerpunkt der Allylgruppe C1-C2-C3 besetzen äquatoriale, die Atome O1 und P2 axiale Positionen. Die Fe-C-Abstände der η^3 -gebundenen Allyleinheit weisen den üblichen Gang auf. Die Carboxylatgruppe ist einzähnig an das Fe-Atom koordiniert, weshalb die C-O-Bindungen deutlich unterschiedlich lang sind: 1.274(3) (C5-O1) gegenüber 1.235(3) Å (C5-O2). Die Koordination der Kohlenstoffkette an beiden Enden führt zu einem geometrischen Zwang, der in der Größe der Bindungswinkel erkennbar wird. Daß die axiale Bindung Fe-P2 mit 2.213(1) Å deutlich kürzer ist als die beiden äquatorialen Fe-P-Bindungen (2.249(1) und 2.236(1) Å), kann mit einem *trans*-Effekt des O-Atoms der Carboxylatgruppe erklärt werden.

Das Reaktionsverhalten von **2** in Lösung läßt sich nur aus den beiden η^1 -Allyl-Strukturen **2a** und **2b** ableiten: Die saure Hydrolyse in Methanol (-30°C) liefert die Methylester der beiden Carbonsäuren **3** und **4** im Molverhältnis 10:1^[7], woraus gefolgert werden kann, daß die Reaktivität von **2a** größer ist als die von **2b**. In Übereinstimmung hiermit reagiert **2** mit CO_2 (90°C , 5 bar) ebenfalls bevorzugt unter Insertion in die Fe-C- σ -Bindung von **2a**: Nach der Hydrolyse werden nur 1,4- und keine 1,2-Dicarbonsäuren isoliert^[8]. Als Hauptprodukt wird das aus **2a** zu erwartende *Z*-Isomer **Z-5** erhalten. *E-5* entsteht vermutlich durch Isomerisierung von **Z-5** (Molverhältnis **Z-5**/**E-5** = 27/1).

Unerwartet ist das Produkt der Reaktion von **2** mit FeCl_3 (Molverhältnis **2**/ FeCl_3 = 1/2) in THF: Nach saurer Hydrolyse der Reaktionsmischung erhält man die symmetrische, lineare α,ω -Dicarbonsäure **6** mit zwei isolierten Doppelbindungen in 93% Ausbeute^[9]. Die Bildung von **6** läßt sich durch eine intermolekulare CC-Verknüpfung der Allyl-Liganden zweier Moleküle **2** deuten. Wieder reagiert nur die Fe-C- σ -Bindung von **2a**, denn aus **2b** müßten verzweigte α,ω -Dicarbonsäuren entstehen.

Eingegangen am 25. April 1986 [Z 1746]

CAS-Registry-Nummern:

1: 56315-41-4 / **2**: 103671-24-5 / **2a**: 103693-14-7 / **2b**: 103693-15-8 / **3**, Methylester: 36781-66-5 / **4**, Methylester: 818-57-5 / (*E*)-**5**, Bis(methylester): 25126-93-6 / (*Z*)-**5**, Bis(methylester): 70354-00-6 / **6**: 80557-04-6 / CO_2 : 124-38-9.

- [1] T. Ito, A. Yamamoto in S. Inoue, N. Yamazaki (Hrsg.): *Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide*, Kodansha Ltd., Tokyo 1982.
- [2] a) H. Hoberg, B. Apoteker, *J. Organomet. Chem.* **270** (1984) C 15; H. Hoberg, D. Schaefer, B. W. Oster, *ibid.* **266** (1984) 313; H. Hoberg, B. W. Oster, *ibid.* **266** (1984) 321, zit. Lit.; D. Walther, E. Dinjus, H. Görls, J. Sieler, O. Lindqvist, L. Andersen, *ibid.* **286** (1985) 103, zit. Lit.; b) R. Alvarez, E. Carmona, D. J. Cole-Hamilton, A. Galindo, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. L. Poveda, C. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5529.
- [3] a) T. V. Harris, J. W. Rathke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6966; b) S. S. Wreford, J. F. Whitney, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3918.
- [4] *Arbeitsvorschrift für 2*: Ein 200mL-Stahlautoklav wird mit 6.75 g (20 mmol) **1** in 100 mL THF beschickt. Dann werden bei -78°C 1350 mL (60 mmol) CO_2 eingeleitet; die Lösung wird unter Rühren auf 35°C erwärmt und 72 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird vom Niederschlag (0.45 g, verworfen) abfiltriert und vom Filtrat 2/3 des Lösungsmittels abdestilliert. Der dabei anfallende orangefarbene, mikrokristalline Feststoff wird isoliert und getrocknet. Ausbeute: 5.73 g (15 mmol, 75%); $\text{Fp} = 110^\circ\text{C}$ (Zers.); IR (KBr): $\nu = 1610\text{ cm}^{-1}$ (C=O); Korrekte Elementaranalyse: $^1\text{H-NMR}$ [$(\text{D}_2\text{C})_2\text{CO}$ ($\delta = 2.04$), -80°C , 400 MHz]: $\delta = 4.37$ (q, 1 H; H-4), 3.72 (q, 1 H; H-3), 3.05 (t, 1 H; H-5), 2.41 (dd, 1 H, H-1), 1.65 (d, 1 H; H-2), 0.66 (d, 1 H; H-6), 1.48 (d, 9 H; $(\text{CH}_3)_3$ -7), 1.43 (d, 9 H; $(\text{CH}_3)_3$ -8), 0.88, 0.75, 0.74 (jeweils d, jeweils 3 H; 3 CH_3 -9).
- [5] A. N. Nesmeyanov, Yu. A. Ustyuyuk, I. I. Kritskaya, G. A. Shchembelov, *J. Organomet. Chem.* **14** (1968) 395.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **2**: Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.28\text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.94\text{ cm}^{-1}$; $a = 8.661(2)$, $b = 15.248(3)$, $c = 15.223(1)\text{ Å}$; $\beta = 98.069(7)^\circ$. Strukturlösung nach der Patterson-Methode. 4349 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.033$, $R_w = 0.043$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD - 51930, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] *Arbeitsvorschrift für 3 und 4*: 1.48 g (3.88 mmol) **2** werden bei -30°C mit 5 mL 6*N* methanolischer HCl versetzt. Nach 24 h Rühren wird die Lösung mit NaHCO_3 neutralisiert. Die flüchtigen Komponenten werden im Vakuum ($2 \cdot 10^{-4}$ bar) abdestilliert. Das Destillat enthält laut GC 314.0 mg (2.75 mmol, 70.8%) Methylester der Säure **3** und 31.5 mg (0.28 mmol, 7.2%) Methylester der Säure **4**. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der MS-Spektren aus der GC-MS-Kopplung mit Literaturdaten.
- [8] *Arbeitsvorschrift für 5*: In eine Lösung von 1.93 g (5.05 mmol) **2** in 80 mL THF werden bei -78°C 370 mL (15.2 mmol) CO_2 eingeleitet. Die Lösung wird im Stahlautoklaven unter Rühren 4 d auf 90°C (5 bar) erhitzt. Der dabei gebildete unlösliche Feststoff wird isoliert, getrocknet und wie in [7] für **3,4** beschrieben aufgearbeitet. Die quantitative GC-Analyse liefert die Bis(methylester) der Säuren **Z-5** (156.2 mg = 1.37 mmol, 27%) und **E-5** (1.37 mg = 0.05 mmol; 1%), die wie in [7] für **3, 4** beschrieben identifiziert wurden.
- [9] *Arbeitsvorschrift für 6*: Zu 1.91 g (5 mmol) **2** in 150 mL THF werden bei -78°C 1.63 g (10 mmol) FeCl_3 gegeben. Die Lösung wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 24 h wird das Lösungsmittel abdestilliert und der braune Rückstand (3.36 g) mit ca. 5 mL 2*N* H_2SO_4 unter Zusatz von Diethylether hydrolysiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und anschließend chromatographisch gereinigt (Silicagel 60, Elutionsmittel Toluol/Diethylether 1:1). Man erhält 461.3 mg (2.33 mmol, 93%) **6**. $\text{Fp} = 52^\circ\text{C}$, korrekte Elementaranalyse; IR (KBr): $\nu = 1710$ (C=O), 965 cm^{-1} ($\text{E-HC}=\text{CH}$); MS (CI, Reaktantgas NH_3): m/z 216 [$(\text{M} + \text{NH}_4^+)$, 100%]; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ($\delta = 7.24$), 25°C , 200 MHz): $\delta = 8.62$ (breit, 2 H; H-1), 5.55 (m, 4 H; H-3,4), 3.09 (dd, 4 H; H-2), 2.12 (s, 4 H; H-5).

UV/VIS-Laserphotochemie: Intermediäre Bildung von Diazoalkanen statt direkter S_0, T_1 -Übergänge bei der Photolyse von Azoalkanen**

Von Waldemar Adam*, Markus Dörr und Peter Hössel

Vor einiger Zeit wurde über einen direkten S_0, T_1 -Übergang^[1] der Azoalkane **1-3** bei Bestrahlung berichtet^[2]. So wurden bei der Photolyse von **1** als Hauptprodukte Nor-

* Prof. Dr. W. Adam, Dipl.-Chem. M. Dörr, Dipl.-Chem. P. Hössel
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (Stipendien für M. D. und P. H.) gefördert.