

# ANGEWANDTE CHEMIE

87. Jahrgang 1975  
Heft 9  
Seite 295–362

## Synthesereaktionen mit Metallatomen bei 10 bis 273°K<sup>[\*\*]</sup>

Von Peter L. Timms<sup>[\*]</sup>

Metallatome, einfach durch Metallverdampfung im Vakuum bei hohen Temperaturen erzeugt, lassen sich mit anorganischen und mit organischen Verbindungen bei 80–273°K in Lösung oder durch Cokondensation der Metall- und Substratdämpfe bei 10–80°K umsetzen. Dabei werden in vielen Fällen Grammengen von Metallderivaten in niedrigen Wertigkeitsstufen erhalten, von denen manche auf herkömmlichem Wege nicht zugänglich sind.

### 1. Verdampfung von Metallen

Wegen der wissenschaftlich und technisch wichtigen Bildung von Metallfilmen durch Kondensation aus der Gasphase ist die Metallverdampfung gut untersucht. Die erheblichen Unterschiede in der Flüchtigkeit von Metallen zeigt Tabelle 1. Bei den angegebenen Temperaturen haben die Metalle Dampfdrücke von 0.01–0.1 Torr, was zur raschen Verdampfung unter Hochvakuum ausreicht.

sprechend die Flüchtigkeit noch abnimmt. Trotz der chemischen Ähnlichkeit der Lanthanoide weisen die Metalle erstaunlich verschiedene Flüchtigkeit auf.

Die praktischen Schwierigkeiten bei der Metallverdampfung hängen teils ab von den erforderlichen Temperaturen, teils von den Korrosionseigenschaften der flüssigen Metalle. Für flüchtigere Metalle stehen natürlich mehr Verdampfungstechniken zur Verfügung als für die sehr harten Metalle. Für Arbeiten im präparativen Maßstab bevorzugen wir zwei Me-

Tabelle 1. Verdampfungstemperaturen von Metallen unter Vakuum.

T [°C]	< 1000	1000–1400	1400–1700	1700–2000	2000–2500	> 2500
ΔH <sub>vap</sub> [kJ]	< 200	200–360	360–430	430–520	520–600	> 600
Li	Be					
Na Mg	Mn Cu	Cr Fe Co Ni	Ti V			
K Ca Zn	Ag Sn	Pd		Zr Ru Rh	Nb Mo	
Rb Sr Cd	Au		U	Pt	Hf Ta W Re Os Ir	
	Pr, Nd, Gd, Tb,	La, Ce, Lu				
Sm, Eu	Dy, Ho, Er, Tm					

Hauptgruppenmetalle sind flüchtiger als die meisten Übergangsmetalle, bei denen die Bindungsenergie in der Regel in einer Gruppe von oben nach unten zunimmt und dement-

thoden: Zum einen die Verdampfung aus einem Aluminium-oxid-Tiegel, ausgerüstet mit einer Wicklung aus Molybdän- oder Wolframdraht als Widerstandsheizung; sie eignet sich gut für Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Cu, Ag und Au. Mit Tiegeln unterschiedlicher Größe sind so Verdampfungsgeschwindigkeiten von 1–50 g/h zu erreichen. Im Falle schwerflüchtiger Metalle oder solcher, die Aluminiumoxid angreifen, empfiehlt sich zum anderen die Verdampfung durch Elektronenbeschuss. Unsere Elektronenkanone (Abb. 1) hat einen beheizten geerde-

[\*] Prof. Dr. P. L. Timms  
School of Chemistry, The University  
Bristol, BS 8 1 TS, Cantock's Close (England)

[\*\*] Nach einem Vortrag beim Symposium „Metall-Atome in der chemischen Synthese“ der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V. in Darmstadt (12.–15. Mai 1974).

ten Wolframdraht, von dem Elektronen zum Metall fließen, das auf hohem positiven Potential gehalten wird.

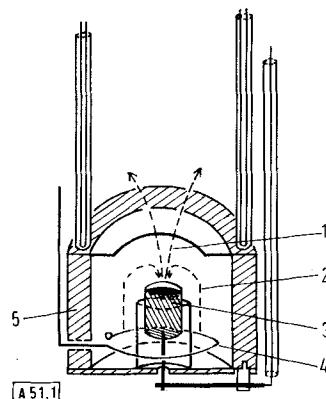


Abb. 1. Elektronenstrahl-Verdampfungsquelle. 1: Metalldampf, 2: Elektronenstrahl, 3: Tiegel ( $\oplus$ -Pol), 4: Heizdraht (geerdet), 5: wassergekühlter Kupferblock.

Durch diese Anordnung vermeidet man Probleme, die von Streuelektronen herrühren, und wie sie bei Elektronenkanonen auftreten, in denen die geheizte Probe geerdet ist. Auch wenn man für das flüssige Metall einen wassergekühlten Kupferbehälter verwenden kann, ist doch der Gebrauch ungekühlter Wolfram-, Tantal- oder Graphitbehälter viel wirksamer. Beim Arbeiten im kleinen Maßstab wird das Metall kaum durch Tiegelmaterial verunreinigt, da die Elektronen auf die Oberfläche des flüssigen Metalls fokussiert werden, welche so viel heißer ist als der Tiegel.

Synthesen mit Metallatomen erfordern die Kondensation des Metalldampfs auf einer gekühlten Oberfläche. Die Wärmestrahlung, die bei der Verdampfung des Metalls frei wird, muß vom Kühlmittel absorbiert werden. Die Anforderungen an die Kühlung wachsen beträchtlich mit der Verdampfungs-temperatur des Metalls. So verdampfen z.B. Cr, Mo und W mit  $1 \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  bei 1460, 2760 bzw. 3400°C; dabei beträgt die Wärmeabstrahlung ca. 13, 120 bzw. 260  $\text{W cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Die Extra-Kühlkosten bei der Verdampfung sehr schwerflüchtiger Metalle sind vielleicht im Laboratoriumsmaßstab unerheblich, doch werden sie bei der Entwicklung solcher Syntheseverfahren zur industriellen Reife zu Buche schlagen.

## 2. Reaktions-Techniken für die chemische Umsetzung von Metalldämpfen

Es liegen nun schon zahlreiche präparative Arbeiten vor, die von der gemeinsamen Kondensation eines Metalldampfs und des Dampfs anderer Verbindungen auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Oberfläche im Hochvakuum ausgehen<sup>[1, 2]</sup>. Zunächst verwendeten wir Vakuum-Apparaturen aus rostfreiem Stahl<sup>[3]</sup>; sie sind zweifellos sicher und praktisch für Arbeiten im großen Maßstab. Nach erfolgreichen Versuchen mit einer für Unterrichtszwecke gebauten Glasapparatur<sup>[2]</sup> benutzen wir jetzt auch in der Forschung Apparate aus Glas in einfacher und vielfältig verwendbarer Bauweise. Abbildung 2 zeigt ein Reaktionsgefäß, in dem etwa 2–5 g Metall aus einem Aluminiumoxid-Tiegel verdampft werden können. Das Einlaßsystem ist zur Verdampfung wenig flüchtiger Reaktanden heizbar.

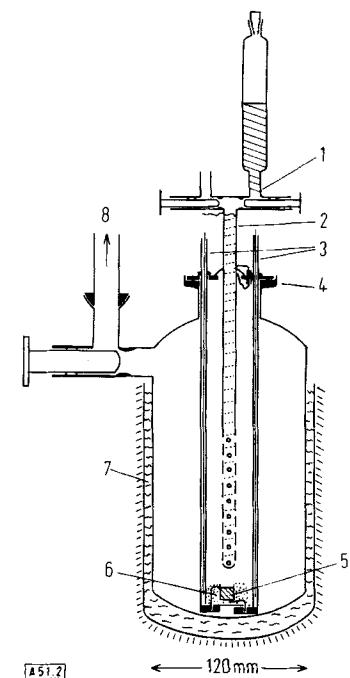


Abb. 2. Apparatur zur Cokondensation von Metallatomen und Ligand-Substraten bei  $-196^{\circ}\text{C}$ . 1: Gas- oder Flüssigkeitseinlaß, 2: Einlaßheizwicklung, 3: Wasserkühlung und Stromzufuhr, 4: O-Ringflansch, 5: erhitztes Metall, 6: Mo-drahtumwickelter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel, 7: flüssiger Stickstoff, 8: Hochvakuum.

Nach der gemeinsamen Kondensation des Metalldampfs mit einem oder mehreren Reaktionspartnern bei  $-196^{\circ}\text{C}$  können flüchtige Produkte beim Erwärmen abgepumpt werden. Man kann aber auch das Gefäß mit Stickstoff- oder Argongas füllen und den Brenner sowie das Einlaßsystem herausheben. Variables Zubehör, auf den oberen Flansch aufgesetzt, erleichtert die Aufarbeitung der Produkte in Lösung unter Luftauschluß oder eventuell bei tiefer Temperatur.

Seit kurzem benutzen wir als neuen Apparate-Typ einen Rotationsverdampfer, worin der Metalldampf in die Lösung einer Verbindung in einem inerten Lösungsmittel kondensiert wird. Die Lösung wird bei einer Temperatur gehalten, wo ihr Dampfdruck kleiner als  $10^{-3}$  Torr ist; ein zu hoher Druck würde eine effektive Metallverdampfung behindern (vgl. Abb. 3).

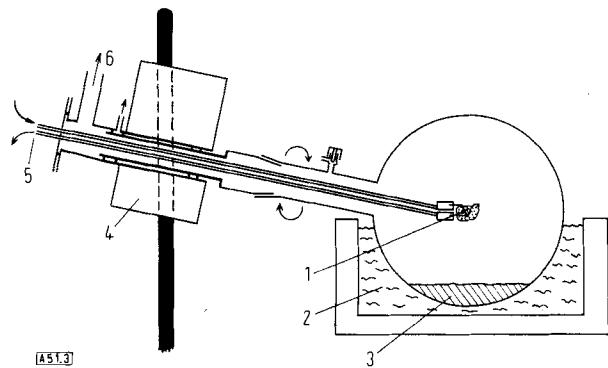


Abb. 3. Rotationsverdampfer für Reaktionen von Metallatomen mit gekühlten Lösungen. 1: Verdampfendes Metall, 2: Kühlbad, 3: Substrat-Lösung, 4: Rotationsantrieb, 5: Wasser- und Stromversorgung, 6: Hochvakuum.

Falls Lösungsmittel und gelöster Stoff geringen Dampfdruck haben, kann man sogar Metallatome bei Raumtemperatur in die Lösung kondensieren, obgleich gewöhnlich tiefere Temperaturen einzuhalten sind, um den Dampfdruck zu reduzieren und die Produkte zu stabilisieren.

Über die höhere Arbeitstemperatur hinaus hat diese Methode noch mehrere Vorteile gegenüber der Cokondensation:

1. Substrate, die zu wenig flüchtig oder zu instabil sind, um verdampfbar zu sein, können mit Metallatomen umgesetzt werden, wenn sie sich nur in einem inerten Lösungsmittel lösen.
2. Die Produkte können mit konventionellen Lösungstechniken isoliert werden, sie lassen sich aber ebenso zu weiteren Reaktionen im Rotationsverdampfer heranziehen.
3. Der Apparat kann leicht vergrößert und für kontinuierlichen Betrieb eingerichtet werden. So könnte z. B. eine gekühlte, evakuierte rotierende Trommel von 1 m Durchmesser und 1.5 m Länge, mit einem Inhalt von 150 l Reaktanden-Lösung, eine jener Metalldampfquellen aufnehmen, wie sie von Reichenhelt<sup>[14]</sup> zur Verdampfung von 3 kg/h beschrieben wurden. Eine kontinuierliche Erneuerung der Lösung sowie des Metalls wären in dieser Größenordnung durchaus durchführbar.

Das Hauptproblem hierbei ist das Auffinden eines inerten Lösungsmittels, das mindestens 2 % des Substrats bei einer Temperatur löst, wo der Dampfdruck der Lösung  $10^{-3}$  Torr nicht übersteigt. In Tabelle 2 sind einige brauchbare Lösungsmittel und ihre physikalischen Eigenschaften zusammengestellt. Diese Solventien sind bei der Arbeitstemperatur flüssig genug, um eine rasche Durchmischung bei der Rotation zu ermöglichen.

Tabelle 2. Lösungsmittel für das Arbeiten im Rotationsreaktor.

Lösungsmittel	Arbeitstemperatur [a]	F <sub>p</sub>	K <sub>p</sub> [°C]
Propan	– 185	– 187	– 42
Isopentan	– 145 bis – 160	– 160	+ 28
Methylcyclohexan	– 110 bis – 125	– 126	+ 101
Petroläther (120/160)	– 80 bis – 90	ca. – 90	
m-Diisopropylbenzol	– 60 bis – 100	– 105	+ 202
Bis(äthylhexyl)äther	– 10 bis – 60	ca. – 80	+ 280
Leichtparaffin (flüssig)	+ 20 bis 0	– 20	> + 300
Silicon 704 (Phenyl-methylsiloxan)	+ 50 bis – 20	– 20	> + 350

[a] Dampfdruck der Lösung <  $10^{-3}$  Torr [°C].

Wir haben Reaktionen von Metallatomen mit anderen Verbindungen auch unter Bedingungen der Matrix-Technik bei 10 bis 40°K untersucht. Hier erwiesen sich zur Erzeugung der Metalldämpfe und anderer Hochtemperaturspezies widerstandsbeheizte kleine Aluminiumoxid-Röhrenöfen als vorteilhaft, im übrigen ist unser Apparat aber konventionell<sup>[4]</sup>.

### 3. Ergebnisse

In jüngster Zeit untersuchten wir vor allem Reaktionen von Übergangsmetall-Atomen mit potentiellen Liganden unter Bildung von Komplexen, die das Metall in einer niedrigen Wertigkeitsstufe enthalten. Diese Reaktionen kann man nach der Zahl der von den Liganden zur Verfügung gestellten Elektronen klassifizieren. Unser Interesse galt aber auch Enthalogenierungsreaktionen mit Kupfer, Silber und Gold.

#### 3.1. Reaktionen mit 2-Elektronen-Donoren

Frühere Arbeiten haben gezeigt, daß Trifluorphosphoran ein sehr nützlicher Ligand bei Metallatom-Cokondensationsreak-

tionen ist<sup>[3]</sup>; es ähnelt in seinen Ligandeneigenschaften Kohlenmonoxid, kann jedoch anders als CO bei – 196°C kondensiert werden. Wir haben PF<sub>3</sub> nun auch in Mischung mit anderen Liganden mit Metallatomen umgesetzt.

Trimethylphosphoran reagiert bei der Kondensation mit Co-, Ni- und Pd-Atomen unter Bildung der bekannten Tetrakis(trimethylphosphoran)metall(0)-Komplexe in mäßigen Ausbeuten (5–15%). Eisendampf und Trimethylphosphoran ergeben das zuvor unbekannte Fe[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>5</sub>, einen äußerst reaktiven gelbroten Feststoff, der bei Raumtemperatur sublimierbar ist. Höhere Ausbeute erzielt man, wenn Trimethylphosphoran mit Pentan verdünnt wird. Das Cokondensat ist bei – 196°C grün gefärbt, was darauf hindeutet, daß Fe[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>5</sub> erst in einer Sekundärreaktion beim Aufwärmen gebildet wird. Hexan hat nicht die gleiche Wirkung wie Pentan und scheint die Bildung des Komplexes zu behindern. Den Grund für diesen eigenartigen Unterschied zweier chemisch inerter Lösungsmittel kennen wir noch nicht.

Wir haben Lösungen von Triphenylphosphoran in Methylcyclohexan bei – 120°C sowie in Silicon 704 bei 0°C mit Ni-Atomen im Rotationsverdampfer reagieren lassen. In beiden Fällen war die Ausbeute an Tetrakis(triphenylphosphoran)nickel(0) sehr hoch. Das reine kristalline Produkt ließ sich leichter aus dem flüchtigen Kohlenwasserstoff als aus dem öligen Silicon isolieren.

Beim Erhitzen von P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> auf 850°C im Hochvakuum erhält man das zweiatomige Molekül PN.

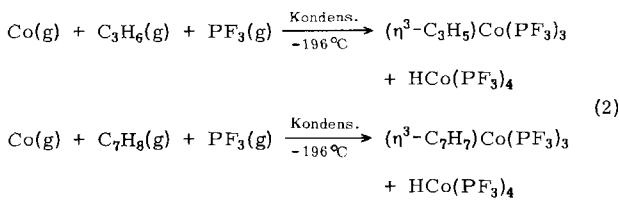


Wir haben PN und Metallatome mit einem großen Kryptonüberschluß auf ein CsJ-Fenster bei 10°K kondensiert und konnten die Bildung von Metall-Komplexen durch Änderungen im IR-Spektrum beim Erwärmen der Matrix auf 20–30°K beobachten. Mit Ni-Atomen bilden sich so Nickel-N<sub>2</sub>- und Nickel-PN-Komplexe und solche, die beide Liganden an Nickel koordiniert enthalten. Das Ni—N<sub>2</sub>-System ist bereits vorher von Ozin et al.<sup>[5]</sup> untersucht worden. Ag-Atome komplexieren bevorzugt mit PN, es entstehen AgPN und (AgPN)<sub>2</sub>. Studien mit P<sup>14</sup>N und P<sup>15</sup>N legen eine Koordination über den Phosphor an das Metall nahe.

Ni(N<sub>2</sub>)<sub>4</sub> versuchten wir durch Kondensation von Nickeldampf auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Oberfläche in Gegenwart von 1 Torr gasförmigen Stickstoffs zu erzeugen. Wir erwarteten bei nachfolgender Zugabe anderer Liganden wie Cyclooctadien die Verdrängung von koordiniertem N<sub>2</sub> und Bildung eines neuen Komplexes; doch ergab sich so kein Hinweis auf das Vorliegen von Ni(N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. In einem ähnlichen Experiment wurde Palladium bei – 196°C in Gegenwart von 1 Torr Kohlenmonoxid kondensiert. Das nach Zugabe von PF<sub>3</sub> erhaltene Pd(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> lässt vermuten, daß Pd(CO)<sub>4</sub> an der kalten Oberfläche vorhanden war. Tetracarbonylpalladium konnte erst kürzlich bei Matrix-Untersuchungen von Ogden et al. dargestellt werden<sup>[6]</sup>. Die Matrix-Methode erlaubt die Bildung von Komplexen, die bezüglich des kompakten Metalls und des Liganden endotherm sein können. Solche Verbindungen auch außerhalb der Matrixumgebung zu erhalten, hängt entscheidend von ihrer kinetischen Stabilität ab. Nach unseren Befunden ist Ni(N<sub>2</sub>)<sub>4</sub> bei – 196°C kinetisch nicht stabil, Pd(CO)<sub>4</sub> könnte stabil sein.

### 3.2. Reaktionen mit 3-Elektronen-Donoren

Abgesehen von Untersuchungen über Reaktionen von Stickstoffoxid, NO, mit Metallatomen<sup>[17]</sup>, haben wir uns auf Allyl-Systeme als 3-Elektronen-Donoren beschränkt. Mit Tetraallylzinn als Allylgruppenquelle erhält man bei der Cokondensation mit Ni-Atomen bei  $-196^{\circ}\text{C}$  in 20–30 % Ausbeute Bis( $\eta$ -allyl)nickel. In einer analogen Umsetzung mit Eisen konnten wir das Tris( $\eta$ -allyl)eisen nicht isolieren; doch bei der Kondensation von Fe-Atomen mit einer Mischung von Tetraallylzinn und Trifluorophosphoran bildete sich  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{PF}_3)_3$ , eine purpurfarbene, paramagnetische Verbindung, die bei  $20^{\circ}\text{C}$  kurze Zeit haltbar ist. Wir fanden nur eine Spur  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_2$ , obgleich dies eine 18-Elektronen-, das Hauptprodukt hingegen eine 17-Elektronen-Verbindung ist.



Bei der Reaktion von Co-Atomen mit Trifluorophosphoran und Propen oder Cycloheptatrien entstand ein Allyl-Derivat: Die Bildung von Tetrakis(trifluorophosphoran)kobalthydrid erleichtert in beiden Fällen den Wasserstoffabzug vom organischen Reaktanden (Gl. 2).

### 3.3. Reaktionen mit 4-Elektronen-Donoren

Durch Kondensation von Eisendampf in eine 10proz. Lösung von 1,5-Cyclooctadien in Methylcyclohexan bei  $-120^{\circ}\text{C}$  im Rotationsverdampfer haben wir erstmals Bis(1,5-cyclooctadien)eisen(0) erhalten, ein Analogon zum bekannten Bis(1,5-COD)nickel(0). In einem typischen Versuch werden etwa 2–5 g Eisendampf in 200 ml der Lösung kondensiert (1 h), das Produkt kristallisiert dabei und rotiert als Niederschlag mit der kalten Lösung. Nach Ende der Kondensation wird bei niedriger Temperatur umkristallisiert (Ausbeute 30–40%). Oberhalb  $-40^{\circ}\text{C}$  zersetzen sich die pyrophoren, braunen Kristalle unter Eisenabscheidung, die grünen Hexan-Lösungen bilden oberhalb  $-30^{\circ}\text{C}$  rasch einen Eisenspiegel, während Lösungen in 1,5-COD bei  $0^{\circ}\text{C}$  stabil sind. Wohl aufgrund von Paramagnetismus erhält man kein  $^1\text{H-NMR}$ -Signal von Lösungen der Verbindung; doch sind NMR- und ESR-Messungen sowie Messungen mit der magnetischen Waage wegen der leichten Zersetzung zu Fe-Metall unsicher. Paramagnetismus würde eine tetraedrische Anordnung der Ligandendoppelbindungen um das Zentralmetall bedeuten, Diamagnetismus dagegen eine quadratisch-planare.

Zahlreiche andere Liganden vermögen Cyclooctadien aus  $(\text{COD})_2\text{Fe}$  zu verdrängen, z. B. Phosphane, Cyclooctatetraen, Cycloheptatrien und Butadien. Da Grammengen der Verbindung hergestellt werden können, eignet sie sich als Ausgangsmaterial zur Synthese anderer Eisenverbindungen; dabei muß sie oft nicht einmal isoliert werden, sondern zusätzliche Liganden können zum Rohprodukt in den Rotationsverdampfer gegeben werden. Eisendampf und eine Mischung aus Cyclooctatetraen und Trifluorphosphan ergeben bei  $-196^\circ\text{C}$  Cyclo-

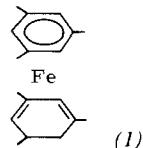
tatetraenris(trifluorophosphoran)eisen(0) in nur geringer Ausbeute, denn offenbar wird COT bei dieser Metallatomreaktion rasch polymerisiert.

### 3.4. Reaktionen mit 5- und 6-Elektronen-Donoren

Das *closo*-Carboran  $C_2B_9H_{11}$  setzt sich in einer Cokondensationsreaktion mit Nickeldampf zum bekannten  $(C_2B_9H_{11})_2Ni$  um, einem Derivat des *nido*-Carboran-Ions  $[C_2B_9H_{11}]^{2-}$ . Das Metallatom erzwingt also eine Öffnung des Carborankäfigs von der *closo*- zur *nido*-Struktur. Dies könnte vielleicht eine allgemeine Methode zur Synthese von Metall-Carboran-Komplexen sein.

Anders als die Nachbarn in der ersten Übergangsreihe reagiert Mangandampf bei  $-196^{\circ}\text{C}$  nicht mit Cyclopentadien. Doch erhält man bei Zumischung von Benzol, Toluol oder Mesitylen als Cokondensationsprodukt in geringer Ausbeute den entsprechenden Komplex (aren) $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)$ . Wasserstoff wird aber erst beim Erwärmen auf  $-120^{\circ}\text{C}$  entwickelt, die Cyclopentadienyl-Verbindungen sind also nicht Primärprodukte. Nach diesem Befund kann eine Arenmangan-Spezies besser an Cyclopentadien koordinieren als Manganatome selbst.

Die Bildung von Aren-Eisen-Komplexen in Cokondensationsreaktionen ist bereits bekannt<sup>[7-10]</sup>. Wir fanden aber als einzig isolierbares Produkt bei der Kondensation von Eisendampf mit Mesitylen den Aren-Dien-Komplex (1). Die Herkunft der beiden zusätzlichen Wasserstoffatome am Dien-Liganden



ist unklar; allerdings erreicht dadurch das Metall mit 18 Valenzelektronen Edelgaskonfiguration, wogegen das hypothetische „Bis(mesitylen)eisen“ eine 20-Elektronen-Verbindung wäre.

Die bestuntersuchte Metallatomreaktion ist die von Chrom mit aromatischen Verbindungen<sup>[2, 8, 10, 11]</sup>. Hierzu noch einige neuere Ergebnisse: Wir konnten mit Hexafluorbenzol die Verbindungen  $(C_6F_6)Cr(PF_3)_3$  und  $(C_6F_6)Cr(C_6H_6)$  durch Konensation von Chromdampf,  $C_6F_6$ , sowie  $PF_3$  oder  $C_6H_6$  erhalten. Die Ausbeuten sind mit 1–2 % allerdings sehr klein, als Konkurrenzreaktion tritt die Entfluorierung von  $C_6F_6$  durch Chrom ein. Die einmal gebildeten  $C_6F_6$ -Komplexe sind andererseits sehr stabil und können ohne Zersetzung bis 100°C erhitzt werden.

Skell et al.<sup>[11]</sup> konnten zeigen, daß bei der Metallatomreaktion einige Halogenbenzole höhere Ausbeuten an Aren-Metall-Komplexen ergeben als Benzol selbst. Zur weiteren Untersuchung dieses Effekts kondensierten wir eine äquimolare Mischung von  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5F$ ,  $1,4-C_6H_4F_2$ ,  $1,3,5-C_6H_3F_3$ ,  $1,2,3,5-C_6H_2F_4$ ,  $C_6HF_5$  und  $C_6F_6$  zusammen mit überschüssigem Trifluorophosphoran und Chromdampf. Die höchste Ausbeute an (aren)Cr(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> fand sich für  $1,4-C_6H_4F_2$ , die geringste für  $C_6F_6$ . Offenbar nimmt die Tendenz für eine Entfluorierungsreaktion zum  $C_6F_6$  hin zu. Die Bildung des Disfluorbenzol-Komplexes scheint gegenüber der des Benzol-Komplexes kinetisch begünstigt zu sein, denn letzterer ist thermodynamisch stabiler.

Bei der Kondensation von Cr-Atomen mit Pyridin und Tri-fluorophosphoran werden zwei flüchtige Verbindungen erhalten,  $(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cr}(\text{PF}_3)_5$  und  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cr}(\text{PF}_3)_3$ . Die zuletzt genannte ist unseres Wissens der erste authentische Pyridin- $\pi$ -Komplex. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beider Verbindungen sind sehr ähnlich, die Signale des  $\pi$ -Komplexes treten bei etwa 2 ppm höherem Feld auf.  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cr}(\text{PF}_3)_3$  ist kurzzeitig an Luft stabil; durch Luftfeuchtigkeit wird möglicherweise der Angriff des Pyridins auf koordiniertes Phosphan erleichtert, es wird ein nichtflüchtiges, weißes Produkt gebildet.

### 3.5. Enthalogenierungsreaktionen mit Kupfer, Silber und Gold

Die Enthalogenierung von Bortrichlorid durch Cu-Atome – 1968 als erste Reaktion eines Übergangsmetalldampfes beschrieben<sup>[12]</sup> – hat sich als eine der besten Darstellungsweisen für Dibortetrachlorid sowie alkylierte Diborhalogenide erwiesen, denn die Ausbeuten sind mit 40–70 % recht hoch, und Kupfer kann in großen Mengen verdampft werden. Die entsprechende Reaktion von Cu- oder Ag-Atomen mit Phosphortrichlorid ergibt nur 15 % Diphosphortetrachlorid, erhebliche weitere Anteile an Reduktionsprodukt bleiben allerdings ans Metallhalogenid koordiniert.

Kupfer- und Silberatome enthalogenieren organische Verbindungen selektiver als Alkalimetallatome. Cu- sowie Ag-Atome ergeben mit  $R(-)\text{-sek.}-\text{Butylchlorid}$  bei  $-196^\circ\text{C}$   $S, S(-)\text{-3,4-Dimethylhexan}$  in ca. 70 % optischer Reinheit; die analoge Umsetzung mit Natriumdampf führt hingegen zu optisch inaktivem 3,4-Dimethylhexan.

Kondensiert man Goldatome zusammen mit Äthylbromid bei  $-196^\circ\text{C}$ , so erhält man Butan, Äthylen, Äthan und Gold(I)-bromid. Äthylchlorid reagiert dagegen nicht mit Au-Atomen. Diese Beobachtung hat wichtige Konsequenzen. Aus thermodynamischen Daten geht hervor, daß die hypothetische Reaktion von kompaktem Gold mit Äthylbromid gerade noch exotherm, die Reaktion mit Äthylchlorid jedoch endotherm wäre. Trotz der hohen Bildungswärme von Goldatomen scheint hier der einzige Vorteil in der Reaktion von Atomen gegenüber kompaktem Gold ein kinetischer, kein thermodynamischer zu sein.

## 4. Schlußbemerkungen

Wenn uns auch in kurzer Zeitspanne bei vielen und vielfältigen Reaktionen mit Metallatomen Erfolg beschieden war, so verlaufen doch nicht alle Versuche nach Plan. Einige Metalldämpfe, besonders Zinn und Mangan, sind weit weniger reaktiv als erwartet; dies könnte nach Ozin<sup>[13]</sup> mit der schnelleren Aggregation solcher Atome auf der kalten Oberfläche zusam-

mehängen. Des weiteren bewirken Metallatome gelegentlich ungewollte Nebenreaktionen wie Enthalogenierung, Desoxygierung oder katalytische Polymerisation organischer Verbindungen. Schließlich katalysiert das durch Aggregation einiger Atome entstandene, feinstverteilte Metall manchmal die Zersetzung der Produkte. Zwar lernen wir, unter welchen Bedingungen derartige Effekte zu erwarten sind, doch bleibt die Chemie mit Metallatomen voller Überraschungen.

Bald – das kann man vorhersehen – werden viel mehr Chemiker als heute Metallatome für chemische Synthesen heranziehen, kann man doch nützliche und aufregende Verbindungen so einfach darstellen. Schon relativ billige und wenig aufwendige Apparate ermöglichen hervorragende Ergebnisse. Apparate für die Cokondensation von Dämpfen bei  $-196^\circ\text{C}$  und rotierende Reaktionsbehälter für Umsetzungen in Lösung bei höheren Temperaturen sollten zur Standardausrüstung von Laboratorien gehören, in denen Metallverbindungen synthetisiert werden. Dabei werden die in präparativen Mengen leicht verdampfbaren Metalle sicherlich weit mehr Verwendung finden als die sehr schwer verdampfbaren.

An den in diesem Beitrag geschilderten Experimenten waren beteiligt: Dr. R. Mackenzie, Dr. T. Turney, R. Atkins, R. Middleton sowie M. Anthony, M. Baxter und P. Taylor. R. Porter hat bei technischen Arbeiten geholfen. Diese Arbeit wurde großzügig vom Science Research Council unterstützt.

Eingegangen am 27. Juni 1974 [A 51]  
Übersetzt von Prof. Dr. Heindrik tom Dieck, Frankfurt am Main

- [1] P. L. Timms, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* 14, 121 (1972); P. S. Skell u. M. J. McGlinchey, *Angew. Chem.* 87, 215 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, 195 (1975).
- [2] P. L. Timms, *J. Chem. Educ.* 49, 782 (1972).
- [3] P. L. Timms, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2526.
- [4] E. V. Hallam: *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species*. Wiley-Interscience, London 1973.
- [5] H. Huber, E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 332 (1973).
- [6] J. H. Darling u. J. S. Ogden, *J. C. S. Dalton* 1973, 1079.
- [7] R. Middleton, J. R. Hull, S. R. Simpson, C. H. Tomlinson u. P. L. Timms, *J. C. S. Dalton* 1973, 120.
- [8] P. L. Timms, *Chem. Commun.* 1969, 1033.
- [9] E. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke u. O. E. Polansky, *Angew. Chem.* 84, 547 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 532 (1972).
- [10] D. L. William-Smith, L. R. Wolf u. P. S. Skell, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 4042 (1972).
- [11] P. S. Skell, D. L. William-Smith u. M. J. McGlinchey, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 3337 (1973).
- [12] P. L. Timms, *Chem. Commun.* 1968, 1525; *J. C. S. Dalton* 1972, 830.
- [13] E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, *Angew. Chem.* 87, 314 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, Nr. 5 (1975).
- [14] W. Reichelt, *Angew. Chem.* 87, 239 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, 218 (1975).