

Laser-Verdampfung von Metallen und ihre Anwendung zur Synthese von Organometall-Verbindungen^[**]

Von Ernst A. Koerner von Gustorf, Ottmar Jaenicke, Otto Wolfbeis und Colin R. Eady^[*]

1. Einleitung

Reaktionen mit Metallatomen sind in den letzten Jahren zu einer wichtigen Methode für Synthesen im Bereich der anorganischen Chemie und der Organometall-Chemie geworden^[1-3]. Die hohe Reaktivität vollkommen „nackter“ Metallatome, die oft bereits Umsetzungen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und darunter erlaubt, beruht auf dem Fehlen der Wechselwirkungen im Metallverband der kondensierten Phase. Außerdem gibt es keine sterische Abschirmung. Die Reaktivitätsunterschiede zwischen dem isolierten Atom und der kondensierten Phase steigen mit den Atombildungswärmen^[2].

diesem Gebiet zu erwarten sind, haben wir die Möglichkeiten der Metallverdampfung mit Lasern und die Anwendung dieser Methode auf chemische Synthesen untersucht^[6].

2. Laser-Verdampfung von Metallen

2.1. Auswahl geeigneter Laser

Tabelle 1 vermittelt einen Überblick über zur Zeit verfügbare Laser-Systeme^[7]. Danach kommen von der Ausgangsleistung bei kontinuierlichem Betrieb her nur Gas- und Festkörper-Laser für die Metallverdampfung in Frage.

Tabelle 1. Laser-Systeme mit ihren typischen Daten [7].

Laser-System	Aktives Medium	Anregung	Typische Länge [cm]	Ausgangsleistung [Watt]	
				kontinuierlich	gepulst
Gas-Laser	Edelgase Molekül-gase Metall-dämpfe	Gasentladung chemische Anregung	50	10^{-3} – 10^4	10^3 – 10^{11}
Flüssigkeits-Laser	Organische Farbstoffe in Lösungsmitteln	Blitzlicht Laserlicht	5	10^{-1}	10^6
Halbleiter-Laser	Halbleiterelemente mit Zn oder Se dotiert	elektrischer Strom	0.1	10^{-1}	10^4
Festkörper-Laser	Kristalle und Gläser mit Metallatomen oder Seltenerdmetall-Ionen dotiert	Blitzlichtlampen, kontinuierliche Gasentladungslampen, Wolfram-Band-Lampen	5	10^{-2} – 10^2	10^4 – 10^9

Metallatome entstehen bei der Verdampfung von Metallen im Hochvakuum^[4]. Für die Metallverdampfung gibt es eine Reihe von Verfahren: elektrische Widerstandsheizung, Beschuß mit Elektronen von einigen kV, Kathodenzerstäubung, induktive Beheizung und Verdampfen im Lichtbogen.

Die vier ersten Verfahren werden industriell zur Herstellung dünner Schichten angewendet^[5]. Sämtliche Verfahren haben für die chemische Synthese mit Metallatomen unterschiedliche Vor- und Nachteile.

Im Hinblick darauf, daß Dauerstrich-Laser mit hohen Leistungen verfügbar geworden sind und weitere Entwicklungen auf

Im Handel befinden sich als technisch ausgereifte Hochleistungs-Laser CO₂- und YAG-Laser; mit ersteren lassen sich Ausgangsleistungen bis in den kW-Bereich, mit letzteren im Bereich einiger hundert Watt erreichen. Der CO₂-Laser beruht auf der Übertragung von Schwingungsenergie von (durch Gasentladung) angeregtem N₂ auf CO₂, dessen stimulierte Emission bei 10.6 µm erfolgt. Für die Lasertätigkeit ist jedoch eine Resonatorlänge von mindestens 3 m erforderlich, was auch bei Faltung zu erheblichen Baulängen führt. Wegen seiner Robustheit und Zuverlässigkeit im Dauerbetrieb hat der CO₂-Laser zahlreiche Anwendungen in der Materialbearbeitung gefunden.

Der YAG-Laser besteht aus Yttrium-Aluminium-Granat, der mit Nd³⁺ dotiert ist. Durch optische Anregung wird ein metastabiler Dublett-Zustand des Nd³⁺ populierte, dessen Emission bei 1.06 µm liegt. Ein besonderer Vorzug des YAG-Kristalls ist seine hohe Wärmeleitfähigkeit, die hohe Anregungsleistungen erlaubt. Die Lebensdauer der für die optische Anregung üblicherweise verwendeten leicht austauschbaren Kryptonlampen liegt bei ca. 50 Stunden.

Für eine Entscheidung zwischen diesen beiden Laser-Typen ist neben dem Preis – denn bei gleicher Leistung ist der YAG-

[*] Dr. E. A. Koerner von Gustorf, Dr. O. Jaenicke [***], Dr. O. Wolfbeis [****] und Dr. C. R. Eady [*****]
Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34–36

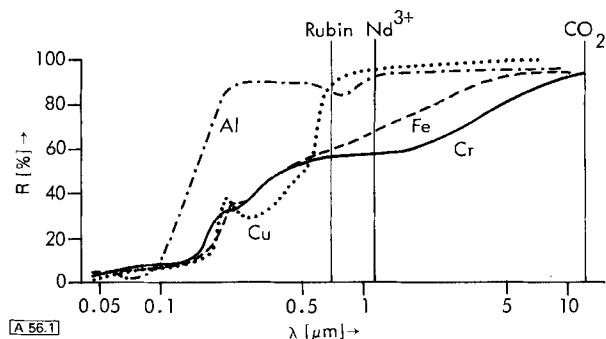
[**] Nach einem Vortrag beim Symposium „Metall-Atome in der chemischen Synthese“ der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V. in Darmstadt (12.–15. Mai 1974).

[***] Neue Anschrift: Research Laboratories, Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y. (USA).

[****] Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Graz (Österreich).

[*****] Neue Anschrift: University Chemical Laboratory, Cambridge (England).

Laser noch etwa zwei- bis dreimal teurer als der CO₂-Laser – das wellenlängenabhängige Reflexionsverhalten von Metallen von besonderer Bedeutung. In Abb. 1 ist das Reflexionsvermögen einiger ausgewählter Metalle in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt^[8] und mit der Emission des CO₂-, YAG- und Rubin-Lasers verglichen.



[A 56.1]

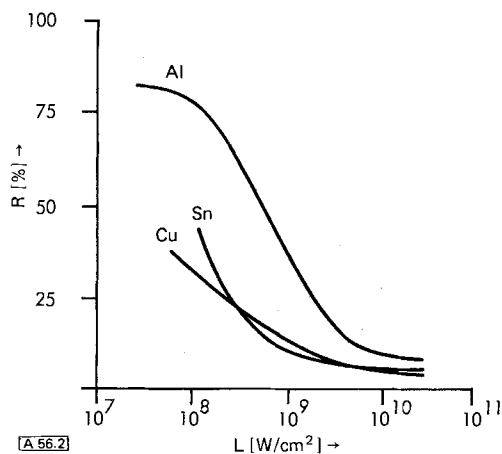
Abb. 1. Reflexionsvermögen R von Metallen als Funktion der Wellenlänge λ [8].

Es wird deutlich, daß z.B. Eisen bei 1,06 μm (YAG) rund siebenmal mehr Energie absorbiert als bei 10,6 μm (CO₂), d. h. daß hier dem YAG-Laser der Vorzug zu geben ist, auch bei einer Leistung/Preis-Korrelation. Daß sehr stark reflektierende Metalle wie z. B. Aluminium wohl nur unter größten Schwierigkeiten mit einem IR-Laser zu verdampfen sind, wird ebenfalls klar.

Auf zwei Punkte ist jedoch in diesem Zusammenhang hinzuweisen:

a) Viele Stoffe absorbieren im Bereich der Schmelztemperatur wie graue Körper^[9], d. h. daß sich die Reflexionsverhältnisse in diesem Bereich zugunsten einer höheren Energieabsorption verändern können.

b) Aus Abb. 2 wird ersichtlich^[10], daß das Reflexionsvermögen bei 1,06 μm mit zunehmender Leistungsdichte abnimmt, und zwar aufgrund von nichtlinearen Wechselwirkungsprozessen zwischen Licht und bestrahlter Materie. Dieser Effekt macht sich ab etwa 10^8 W/cm^2 bemerkbar.



[A 56.2]

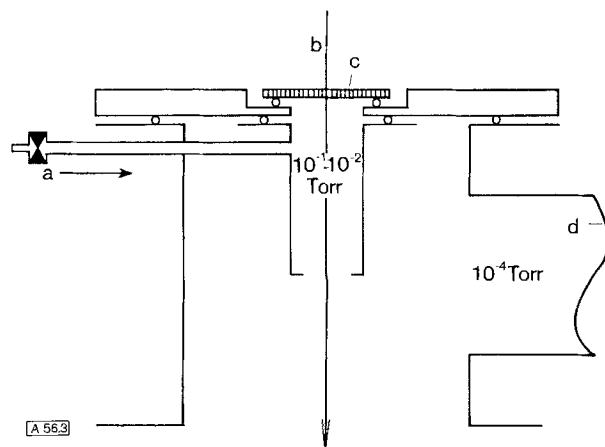
Abb. 2. Reflexionsvermögen R bei 1,06 μm von Aluminium, Zinn und Kupfer als Funktion der Leistungsdichte L [10].

Typische Werte für die Durchmesser fokussierter Laserstrahlen liegen bei 0,1–2 mm; mit einem 200W-YAG-Laser lassen

sich bei Dauerstrichbetrieb und ca. 1 mm Strahldurchmesser demnach Leistungsdichten von $2 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$ erzielen, d. h. daß man erst bei Pulsbetrieb (vgl. Tabelle 1) in den Bereich abnehmenden Reflexionsvermögens kommt.

2.2. Das „Fenster-Problem“

Während man bei den konventionellen Methoden der Metallverdampfung die Energiequelle innerhalb des Hochvakuumsystems haben kann, benötigt man beim Einsatz von Lasern ein Fenster für den Strahleintritt von außen. Für 10,6 μm ist nach unseren Erfahrungen^[11] ein Fenster aus Germanium besonders geeignet, das zur Strahlfokussierung auch als Linse ausgebildet sein kann. Für 1,06 μm eignet sich Quarz als Fenstermaterial. Wichtig ist, daß sich das verdampfende Material nicht auf dem Fenster niederschlägt, da dieses dann undurchlässig würde und Energieabsorption im Fenster zu dessen schneller Zerstörung führt. Timms^[12] beurteilt dieses technische Problem folgendermaßen: „Heating methods such as a laser beam or focused energy from the sun or from an arc are not easily used for continuous vaporization under vacuum, as vaporized material tends to coat the window through which energy passes into the vacuum system.“



[A 56.3]

Abb. 3. Prinzip eines „Gasfensters“, das das Bedampfen des Strahleintrittsfensters mit Metall verhindert. a: Gasdosierventil, b: Laserstrahl, c: Quarzlinse, d: Vakuumleitung.

Eine einfache Lösung dieses Problems ist in Abb. 3 dargestellt. Unterhalb des Strahleintrittsfensters wird auf der Hochvakuumseite ein „Gasfenster“ in Form eines Rohres angebracht, in das über ein kontrolliertes Leck (Dosierventil) ein Gas, z. B. Argon, eingelassen werden kann. Dadurch steigt der Druck in diesem Bereich an; stellt man ihn hier so ein, daß die freie Weglänge nur noch wenige Millimeter beträgt, dann werden Metallatome, die sich vom verdampfenden Material senkrecht nach oben bewegen, durch Kollision abgelenkt, prallen auf die innere Rohrwand, verbleiben dort und können das Fenster nicht mehr erreichen. Die Erprobung dieser Vorrichtung zeigte, daß auch bei mehrstündigem Verdampfen von Metallen im Maßstab von ca. 10 g/h (in der in Abb. 6 und Abb. 7 dargestellten Anlage) das Fenster völlig frei bleibt.

In besonderen Fällen muß der Laserstrahl kurz über dem zu verdampfenden Material nachfokussiert werden; die dazu benötigte Linse muß sich vollständig innerhalb der Apparatur

befinden. In diesem Fall läßt sich die Bedampfung der Linse mit der in Abb. 4 dargestellten Vorrichtung vermeiden.

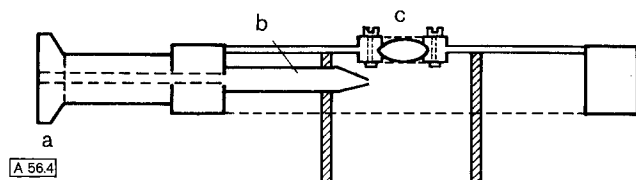


Abb. 4. Ringförmiger Linsehalter mit Schlitzdüse (zum Schutz von Linse vor Bedampfung). a: Anschluß für Gasdosierventil, b: Schlitzdüse, c: Linse.

Die Linse wird in einem ringförmigen Halter befestigt, in den eine über ein Dosierventil z. B. mit Argon beschickbare Schlitzdüse einmündet. Der aus der Schlitzdüse austretende Gasstrom überstreicht die freizuhaltende Oberfläche der Linse und bewirkt bei genügend hoher Gaszuführung die Ablenkung verdampfenden Materials aus dem Linsenbereich. Demnach läßt sich das „Fenster-Problem“ in der Praxis offensichtlich einfach beherrschen.

2.3. Vorteile der Laser-Anwendung

Nach der Diskussion der Probleme beim Einsatz von Lasern für die Metallverdampfung sollte man kurz auf die besonderen Vorteile dieser Methode hinweisen.

a) Mit keiner anderen Verdampfungsmethode lassen sich ähnlich hohe Energieflußdichten erzielen. Mit dem fokussierten Laserstrahl kann man sehr kleine Materialbereiche erhitzen, z. B. die Spitze eines Drahtes. Man vermeidet dadurch unerwünschte Reaktionen großer heißer Oberflächen mit dem Substrat, das mit den Metallatomen kokondensiert werden soll. Eine Vorrichtung, die wir für die kontinuierliche Verdampfung von Metalldraht mit einem Laserstrahl entwickelt haben, ist in Abb. 5 dargestellt.

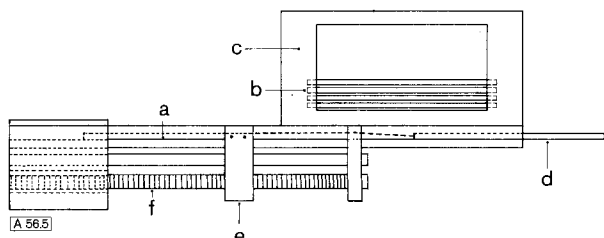


Abb. 5. Vorrichtung für die automatische Nachführung von Metalldrahtstücken in den Brennpunkt eines Laserstrahls. a: Schubstange, b: Drahtstücke, c: Magazin, d: vorgeschobener Draht, e: Schubstangenführung, f: drehbare Spindel.

Drahtstücke von 8 cm Länge und 1–2 mm Durchmesser werden in das Magazin der Drahtnachschubvorrichtung eingefüllt. Eine Schubstange, die über eine drehbare Spindel elektromotorisch angetrieben wird, schiebt den untersten Draht aus dem Magazin in den Brennpunkt des Laserstrahls. Der Vorschub wird mit Hilfe eines Getriebesatzes der Geschwindigkeit von Abschmelzen und Verdampfen angepaßt. Beim Zurückfahren der Schubstange fällt ein neues Drahtstück in die Vorschubbahn und wird bei der nächsten Vorwärtsbewegung der Schubstange vorgeschoben.

b) Da nur kleine Mengen des zu verdampfenden Materials erhitzt werden, reagiert der Verdampfungsvorgang mit relativ geringer Trägheit auf An- und Abschalten des Lasers. Durch

Einbau eines elektromechanischen Schnellverschlusses in die Laser-„Cavity“ können wir unseren YAG-Laser „mechanisch“ pulsen und auf diese Weise intermittierend Metalle verdampfen. – Die Möglichkeit der optischen Strahlumlenkung gestattet prinzipiell auch die abwechselnde Verdampfung mehrerer Metalle in der gleichen Apparatur.

c) Die Metallverdampfung mit Laserstrahlen erlaubt, die „behälterlose“ Methode anzuwenden. Das ggf. von außen gekühlte Metall dient als Behälter für den geschmolzenen und verdampfenden Anteil. Die Gefahr der Reaktion des Behälters mit dem geschmolzenen Metall und dadurch bedingtes Einschleppen von Verunreinigungen entfällt bei dieser Arbeitsweise.

d) Die Energiezufuhr per Laserstrahl von außen erlaubt, mit einem Laser mehrere Apparaturen unterschiedlicher Geometrie zu kombinieren.

e) Ein besonderer Vorteil von Laserstrahlen im IR-Bereich liegt darin, daß gestreute Strahlung keinerlei Veränderungen des Substrats hervorrufen kann. Das kann bei der Herstellung strahlenempfindlicher chemischer Verbindungen von Bedeutung sein und spielt eine besondere Rolle in der Halbleitertechnik, in der z. B. die Anwendung der Elektronenstrahlverdampfung wegen damit verbundener Strahlenschäden problematisch ist.

2.4. Apparatur für chemische Synthesen mit Metallatomen durch Metallverdampfung mit einem YAG-Laser

Die in Abschnitt 2.1 bis 2.3 diskutierten Gesichtspunkte wurden beim Bau der in Abb. 6 schematisch dargestellten Apparatur berücksichtigt^[13]. Als Reaktor dient ein Edelstahlbehälter von 36 cm Durchmesser und 40 cm Höhe, der mit einer 1000 l/s leistenden Diffusionspumpe auf 10^{-4} bis 10^{-5} Torr evakuiert werden kann. Die Außenwände des Reaktors lassen sich mit flüssigem Stickstoff kühlen. Das zu verdampfende Metall wird entweder mit der seitlich angebrachten Nachschubvorrichtung in den Brennpunkt des Laserstrahls eingeführt oder als Granulat oder Pulver auf dem Boden des Behälters in einem wassergekühlten Kupferblock angeordnet und dort vom Laserstrahl beschossen. In den Kupferblock läßt sich auch ein elektrisch mit einer Wolframspirale (1.5 mm Durchmesser) beheizbarer (100 A, 10 V) Aluminiumoxidtiegel einsetzen, so daß unsere Apparatur auch zur Verdampfung derjenigen Metalle benutzt werden kann, deren hohe Reflexion eine Verdampfung mit Laserstrahlen vereitelt. Der Deckel des Reaktors trägt die Halterung des als Linse ausgebildeten Quarzfensters; darunter befindet sich das in Abb. 3 gezeigte Gasfenster. Am Deckel sind auch zwei über Magnetventile steuerbare Zuführungsrohre für Substrate angebracht, die an der Reaktorwand mit den Metallatomen kokondensiert werden sollen. Durch ein Schauglas im Deckel läßt sich die Verdampfung direkt beobachten. Abb. 7 zeigt die Anlage in unserem Laboratorium.

Wir verwenden einen 200W-cw-YAG-Laser der Firma Holobeam, der aus zwei YAG-Stäben von 7 cm Länge und 0.7 cm Durchmesser besteht, die mit zwei Krypton-Lampen von je ca. 5 kW Leistungsaufnahme angeregt werden. Die beiden Laserköpfe nebst Spiegeln nehmen einen Raum von ca. $60 \times 10 \times 10$ cm ein und sind auf einer optischen Bank angeordnet. Der Laserstrahl wird durch ein Umlenkprisma in das Strahleintrittsfenster des Reaktors geleitet.

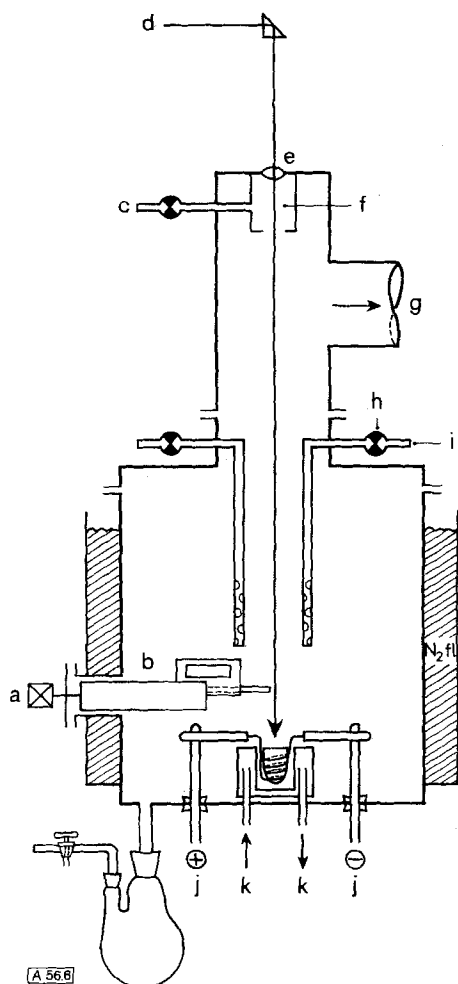


Abb. 6. Schema einer Apparatur zum Verdampfen (mit Laser und Widerstandsheizung) und Cokondensieren von Metallen mit organischen Substraten. a: Motor mit Getriebe, b: Drahtvorschub, c: Gasdosierventil, d: Laserstrahl, e: Linse, f: Gasfenster, g: zur Vakuumpumpe, h: Magnetventil, i: Substrateinlaß, j: Stromzuführung für die Tiegelbeheizung, k: Kühlwasser. – Maßstab 1:9 (siehe Abb. 7).

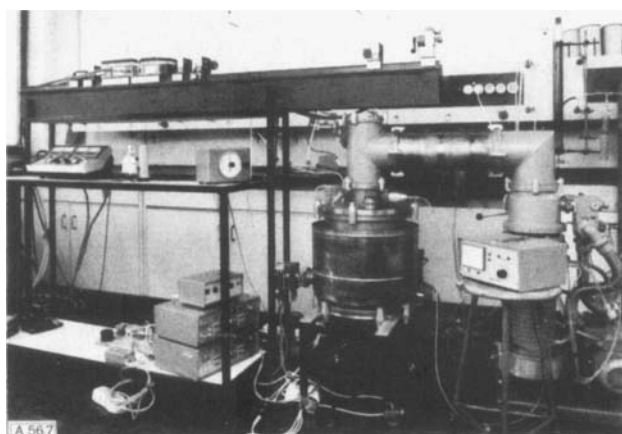


Abb. 7. Apparatur für chemische Synthesen mit Metallatomen im Mülheimer Laboratorium (siehe Abb. 6).

Drahtvorschub, Magnetventile für Substratzufuhr und der elektromagnetische Schnellverschluß in der Laser-„Cavity“ können über digitale Zeitgeber gesteuert werden.

Mit dieser Apparatur haben wir Chrom, Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer, Erbium, Dysprosium, Holmium, Zink, Zinn, Blei und Aluminium in Mengen von ca. 0.5–10 g/h verdampfen

können. Dabei wurde in Fällen hoher Reflexion zusätzlich mit elektrischer Widerstandsheizung gearbeitet. Zur Cokondensation können mehrere hundert Gramm organischer Verbindungen eingesetzt werden.

Die Reaktorwand wird vor dem Versuch mit Pentan beschichtet. Auf dieser inerten Trägerschicht erfolgt die Cokondensation von Metallatomen und reaktivem Substrat. Beim Aufwärmen nach dem Versuch löst das schmelzende Pentan das Produktgemisch von den Wänden ab, das in einem Kolben am Boden des Reaktors aufgefangen wird. In vielen Fällen ist es von Vorteil, während des Aufwärmprozesses eine weitere reaktive Komponente zuzugeben; das gilt besonders für Gase, die sich bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs nicht oder nur schlecht kondensieren lassen. Durch derartige Nachbehandlung können reaktive Primärprodukte oft in stabile Substanzen umgewandelt werden.

3. Chemische Synthesen mit Metallatomen

Bei der Auswahl der Reaktionen, an denen wir die Leistungsfähigkeit der Methode geprüft haben, ließen wir uns von folgender Betrachtungsweise leiten: Die meisten Synthesemethoden für Organometall-Verbindungen gehen *cum grano salis* auf das Prinzip der *Addition* und der *Substitution* zurück^[14].

Metallatome erlauben prinzipiell den schrittweisen Aufbau einer Verbindung durch sukzessive Addition von Liganden:



Komplementär dazu ist die Umwandlung einer vorgegebenen Metallverbindung durch sukzessive Substitutionsschritte:



Für die Durchführung von Substitutionsreaktionen mit dissoziativer Aktivierung^[15] gemäß Gl. (3) und (4) ist die photochemische Spaltung der ML-Bindung besonders geeignet^[16, 17] (z. B. für $L = CO$, PR_3 , Olefine, Diene):



Metallatomreaktionen und Photosubstitutionen lassen sich bei sehr tiefen Temperaturen, d. h. bei „extremen“ Bedingungen durchführen und sollten in vielen Fällen über die gleichen Zwischenprodukte (z. B. L_xM) die gleichen Endprodukte (z. B. $L_xML'_y$) ergeben.

Wir analysieren im folgenden den komplementären Charakter beider Methoden, um festzustellen, in welchen Bereichen sie sich unterstützen (z. B. bei der Identifizierung von Zwischenprodukten) und in welchen Fällen sie sich ergänzen können, und welche spezifischen Vorzüge in der präparativen Anwendung sie aufweisen.

3.1. Synthesen von Carbonylmetall-Verbindungen

1971 hatte *DeKock*^[18] gezeigt, daß Nickelatome in einer mit CO dotierten Argon-Matrix bei 4 K $Ni(CO)_n$ ($n = 1-4$) ergeben.

Der schrittweise Aufbau von Carbonylmetall-Verbindungen ließ sich ebenfalls durch Matrixspektroskopie im System Cr-Atome/CO^[19, 20] und mit einer Reihe anderer Metalle (vgl. z. B. ^[3, 21]) nachweisen. Im Hinblick auf die präparative Bedeutung von Carbonylmetall-Verbindungen als Ausgangsmaterialien und den nicht unerheblichen Kostenaufwand^[22] derzeitiger Darstellungsverfahren^[23] haben wir die Möglichkeit der präparativen Nutzung der Cokondensation von Cr-, Mn- und Fe-Atomen mit CO überprüft^[24]. Da Kohlenmonoxid (Fp = -207°C) bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und 10⁻⁴ Torr nicht direkt zu kondensieren ist, haben wir versucht, es mit überschüssigem Tetrahydrofuran zu gettern. Außerdem wurde die Tetrahydrofuran-Matrix nach der Verdampfung unter CO aufgewärmt.

Tabelle 2. Direkte Synthese von Carbonylmetall-Verbindungen aus Metallatomen und CO mit Tetrahydrofuran (THF) als Gettermittel.

Verdampftes Metall	[mmol]	THF [ml]	CO [mmol] [a]	Produkte	Ausb. [%] [b]
Cr	18	250	45	Cr(CO) ₆	2.3
Mn	9	140	45	Mn ₂ (CO) ₁₀	1.0
Fe	2	220	27	Fe(CO) ₅	0.4
				Fe ₃ (CO) ₁₂	0.2
				Fe ₂ (CO) ₉	Spuren

[a] Zugabe während der Verdampfung; Aufwärmen der THF-Matrix in Gegenwart von 3 mol CO.

[b] Ausbeuten auf verdampftes Metall bezogen.

Wie Tabelle 2 zu entnehmen ist, sind unter diesen Bedingungen die Ausbeuten an Cr(CO)₆, Mn₂(CO)₁₀ und Fe(CO)₅ recht bescheiden. Sie ließen sich auch durch höhere Verdampfungsgeschwindigkeiten nicht verbessern.

Im Fall des Mangans entsteht der zweikernige Carbonylkomplex nach den Untersuchungen von *Ozin*^[25] wohl über eine diatomare Metallspezies, die sich durch Zusammendifundieren von zwei Manganatomen auf der Matrix-Oberfläche bildet. Im Fall des Eisens läßt sich zunächst nicht entscheiden, ob es auf ähnliche Weise reagiert oder ob ein reaktiver Tetracarbonyl(tetrahydrofuran)eisen-Komplex^[26] beim Auftauen der Matrix Fe₂(CO)₉ und Fe₃(CO)₁₂ ergibt. Wir haben durch Belichten von Fe(CO)₅ in Tetrahydrofuran den entsprechenden Komplex hergestellt und den gleichen Aufarbeitungsbedingungen unterworfen. Dabei bildet sich ebenfalls Fe₃(CO)₁₂^[27].

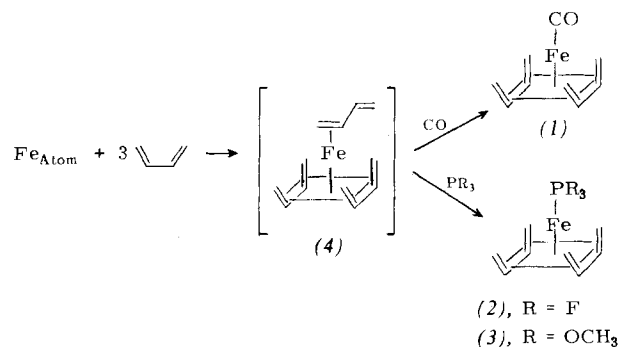
3.2. Butadienkomplexe des Eisens und Chroms

Die außerordentlich glatt verlaufende photochemische Substitution von 4 CO im Pentacarbonyleisen durch 2 Butadienmoleküle zum Bis(butadien)monocarbonyleisen (1)^[28] legt es nahe, die sukzessive Addition von Butadien und CO an Eisenatome

zu versuchen. Cokondensation von Butadien mit Eisenatomen und folgendes Aufwärmen der Matrix unter CO lieferte (1) in 31 % Ausbeute^[11]. Dabei stellen wir uns vor, daß sich CO mit dem reaktiven, koordinativ abgesättigten Zwischenprodukt (4) umsetzt. Die Bildung von (1) wurde gleichzeitig und unabhängig auch von *Skell*^[29] beobachtet.

Während die photochemische Substitution des letzten CO in (1) z. B. durch ein Phosphan nur bei kurzweiliger Bestrahlung (254 nm) gelingt^[30], entsteht (2) in 17 % Ausbeute beim Aufwärmen der (4) enthaltenden Matrix unter PF₃^[11]. Die entsprechende Umsetzung mit P(OCH₃)₃ ergibt (3)^[24].

Durch dieses „Eintopfverfahren“ sind Bis(butadien)-phosphaneisen-Komplexe einfach zugänglich; innere Lichtfil-



terwirkungen^[30], die ihre photochemische Darstellung aus (1) komplizieren könnten, entfallen hier.

Bis(dien)monocarbonyleisen-Komplexe wie (1) sind bei ca. 100°C in Gegenwart von Triphenylphosphan Katalysatoren für die Dimerisation von Dienen, z. B. von Butadien zu 4-Vinylcyclohexen und 1,5-Cyclooctadien^[28, 31], und eignen sich besonders für die Mischdimerisation von Dienen mit Acrylester zu Heptadiensäureestern^[30]. Richtung und Umfang der katalytischen Aktivität werden durch den Ersatz von CO in (1) durch Phosphane, wie in Abb. 8 gezeigt, entscheidend beeinflusst. Dieses Beispiel lehrt, daß der Aufbau von Organometall-

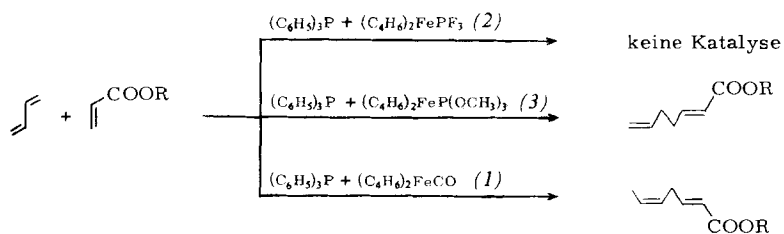
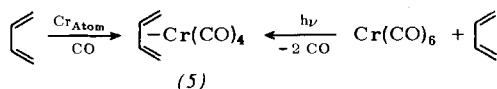


Abb. 8. Einfluß des axialen Liganden in den Bis(butadien)eisen-Komplexen (1) bis (3) auf ihre katalytische Wirksamkeit bei der Mischdimerisation von Acrylester und Butadien. (Neben den gezeigten Hauptprodukten entstehen weitere isomere Heptadiensäureester [30].)

Katalysatoren durch Metallatomreaktionen nach dem Baukastenprinzip möglich ist.

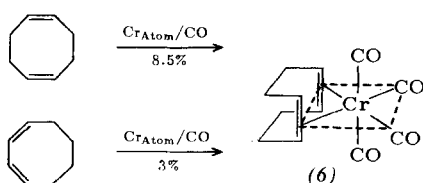
Im Gegensatz zu Eisen- geben Chromatome bei der Cokondensation mit Butadien und folgender Umsetzung mit CO als Endprodukt in 4% Ausbeute Tetracarbonyl(butadien)chrom (5), den ersten Vertreter eines 1,3-Dientetracarbonylchrom-Komplexes^[11]. (5) zersetzt sich oberhalb 0°C.



Verbindungen wie (5) sind postulierte, jedoch bislang nicht isolierte Zwischenstufen^[32] bei der photochemisch initiierten Hydrierung von Dienen mit $\text{Cr(CO)}_6/\text{H}_2$ ^[33, 34]. Nachdem die Empfindlichkeit von (5) bekannt war, gelang uns auch die photochemische Synthese durch Belichten von Cr(CO)_6 in Gegenwart überschüssigen Butadiens bei -40°C ^[35] – ein weiteres Beispiel für den komplementären Charakter von Metallatomreaktionen und Photosubstitutionen.

3.3. Cyclooctadienchrom-Komplexe

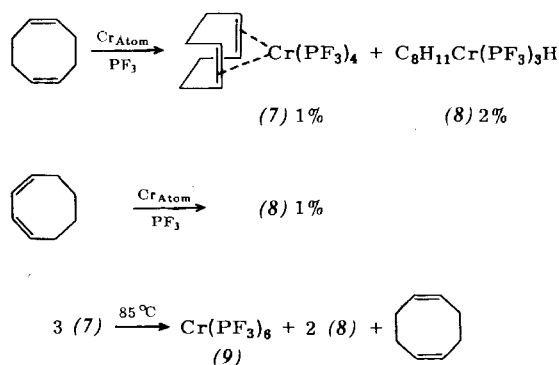
Während 1,5-Cyclooctadien (1,5-COD) eine Vielfalt wohldefinierter Übergangsmetall-Komplexe bildet, deren Stabilität unter anderem auf den chelatisierenden Charakter dieses Liganden zurückgeführt wird^[36], sind Komplexe mit 1,3-Cyclooctadien nur in wenigen Fällen isolierbar^[37, 38]. So sind Cr(0) -Komplexe des 1,3-Cyclooctadiens unbekannt^[39]; mit 1,5-COD wird ein Tetracarbonylchrom-Komplex beschrieben, der sich in Ausbeuten von 2% thermisch aus Cr(CO)_6 und 1,5-COD bildet^[40]. Versuche, CO in 1,5-COD- Cr(CO)_4 zu ersetzen, scheitern an der leichten Abspaltung von 1,5-COD^[41], die präparativ zur Synthese von Aren- und Cyclotrien(tricarbonyl)chrom-Verbindungen ausgenutzt werden kann^[42].



Wir haben daher die Cokondensation von 1,3- und 1,5-COD mit Chromatomen unter nachträglicher Behandlung mit CO und PF_3 untersucht. Aus beiden Cyclooctadienen entsteht mit Chromatomen und CO das 1,5-COD- Cr(CO)_4 (6)^[24], das erwartungsgemäß vier IR-aktive CO-Valenzschwingungen (in Pentan) aufweist^[43][*]. Eine entsprechende Isomerisierung unter H-Verschiebung beobachtet man auch bei der thermischen Umsetzung von 1,3-COD mit Mo(CO)_6 und W(CO)_6 zu den 1,5-COD-Komplexen^[40]. Offensichtlich läßt sich diese Umlagerung auch unter unseren milden Bedingungen nicht vermeiden.

Bei der Cokondensation von 1,5-COD mit Chrom und PF_3 entsteht neben dem erwarteten 1,5-Cyclooctadien-tetrakis(trifluorophosphan)chrom (7) eine rote Verbindung (8)^[24], die

sich auch aus 1,3-COD mit Chromatomen und PF_3 bildet. Auch Erwärmen von (7) auf 85°C ergibt (8) neben Hexakis(trifluorophosphan)chrom (9) und 1,5-COD.



Nach der Röntgen-Strukturanalyse^[44] kommt (8) die Struktur eines (1-5-η-Cyclooctadienyl)-hydrido-tris(trifluorophosphan)chroms zu (vgl. Abb. 9). Der hydridische Wasserstoff konnte nicht lokalisiert werden; man kann jedoch in Abb. 9 das „Loch“ am Chrom erkennen, in dem er sitzen müßte. Ein Hydridwasserstoffatom wird im ^1H -NMR-Spektrum durch ein Signal bei $\tau = 22.4$ (bei -50°C in D_8 -Toluol) ausgewiesen. Mit (8) haben wir demnach eine Zwischenstufe der Umwandlung der beiden Cyclooctadiene ineinander nach dem seit langem postulierten π -Allylhydrid-Mechanismus^[45] abgefangen.

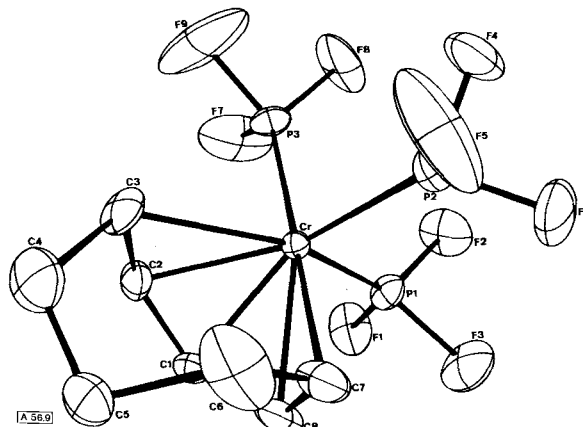


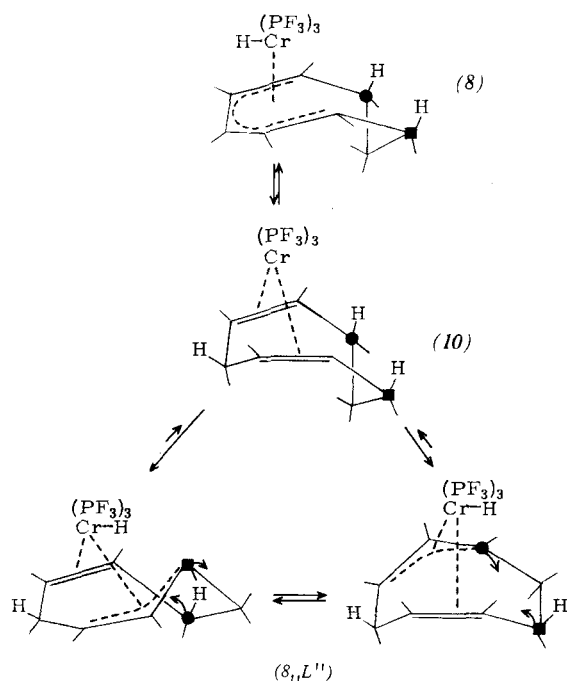
Abb. 9. Röntgen-Struktur [44] von (1-5-η-Cyclooctadienyl)-hydrido-tris(trifluorophosphan)chrom ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cr(PF}_3)_3\text{H}$) (8). Das hydridische H am Chrom wurde nicht lokalisiert.

Nach den ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren^[46] wandelt sich festes (8) beim Auflösen [wahrscheinlich über die Zwischenstufe (10)] unter H-Verschiebung in (8, „L“) um und erweist sich bei Raumtemperatur als fluktuierendes Molekül.

Für die Hydrid-Addition an das mittelständige C-Atom eines Dienylsystems^[47] wie auch für den Strukturtyp (8, „L“) existieren Parallelen^[48]. Die Oxidation von (8, „L“) mit Ce^{IV} ergibt ausschließlich 1,3-COD.

In parallelen photochemischen Untersuchungen gelang uns die Synthese von (6) in Ausbeuten von 20% durch Ersatz von CO in Cr(CO)_6 ^[35]. Ob (7) analog aus (6) zugänglich ist, bedarf noch der Klärung.

[*] ν_{CO} : 2030 w, 1956 m, 1940 vs, 1911 s cm^{-1} (w = schwach, m = mittel, s = stark, v = sehr).



3.4. Reaktion von Cycloheptatrien mit Chrom- und Eisenatomen

Im Tricarbonyl(cycloheptatrien)chrom läßt sich thermisch zwar das Cycloheptatrien, nicht jedoch das CO durch andere Ligandensysteme wie z. B. Phosphane ersetzen^[49]. Die CO-Substitution gelingt jedoch photochemisch, und zwar kann man ein CO gegen $P(C_6H_5)_3$ und $P(OC_6H_5)_3$ ^[50] sowie $P(OCH_3)_3$ ^[51] austauschen; mit $P(OCH_3)_3$ gelingt sogar der Ersatz von zwei CO, allerdings mit erheblichem Aufwand und kleiner Ausbeute.

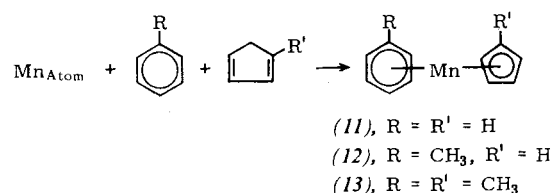
In diesem Fall zeigt sich wiederum die Nützlichkeit der Metallatomsynthese als komplementäres Verfahren. Cokondensation von Chromatomen mit Cycloheptatrien und PF_3 liefert nach chromatographischer Aufarbeitung in 1 % Ausbeute gelbes (1-6- η -Cycloheptatrien)tris(trifluorphosphan)chrom^[24]. Bei der Aufarbeitung ohne folgende Reaktion mit PF_3 entsteht ein Produktgemisch^[52], in dem sich neben höhermolekularen Komponenten massenspektrometrisch eine Verbindung $C_{14}H_{17}Cr$ nachweisen läßt, die nach dem Fragmentierungsverhalten dem von E. O. Fischer et al.^[53] beschriebenen (1-4- η -Cycloheptadien)-(η -cycloheptatrienyl)chrom(-I) entspricht. In einigen Fraktionen tritt auch eine von Skell et al.^[54] bei der entsprechenden Reaktion beobachtete Verbindung $(C_7H_8)_2Cr$ auf.

Die Umsetzung von Eisenatomen mit Cycloheptatrien verläuft wesentlich glatter und ergibt in guter Ausbeute rotes $(C_7H_9)Fe(C_7H_7)$, in dem ein Cycloheptadienylsystem und ein Valenzisomeres des Tropyliumsystems an Eisen koordiniert sind^[52].

3.5. Cokondensation von Manganatomen mit Arenen und Cyclopentadien

Die von Timms^[11] realisierte Synthese des Ferrocens (aus Fe und Cyclopentadien) und des Dibenzolchroms (aus Cr und Benzol) legte es nahe, eine weitere Zugangsmöglichkeit zum Benzol(cyclopentadienyl)mangan(I) (11)^[55, 56] durch Cokon-

densation von Manganatomen mit einer Mischung aus Benzol und Cyclopentadien zu suchen. In der Tat ließ sich reines (11) in 0,5 % Ausbeute (bezogen auf verdampftes Mangan) auf diesem Weg gewinnen^[24, 57].

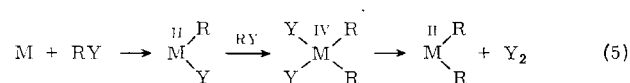


Das Schicksal des bei dieser Reaktion von Cyclopentadien zu abstrahierenden Wasserstoffs ist noch ungeklärt. Die entsprechende Umsetzung von Manganatomen mit Toluol und Cyclopentadien ergab in 0,7 % Ausbeute (12), mit Toluol und Methylcyclopentadien ließ sich (13) nur im Gemisch mit höhermolekularen Verbindungen nachweisen. Die Ausbeuten sind recht unbefriedigend. Vergleicht man sie jedoch mit den Ausbeuten an (11) von 2–3 % bei der Umsetzung von C_5H_5Na mit $MnCl_2$ und C_6H_5MgBr ^[55] bzw. von 0,4 % bei der Umsetzung von C_6H_5MgBr mit C_5H_6 und $MnCl_2$ ^[56], so schneidet das Cokondensationsverfahren gar nicht so schlecht ab.

D'Aniello und Barefield^[58] haben unlängst gezeigt, daß die Reaktion von Cyclopentadien mit Molybdän- und Wolfram-Atomen nach dem Prinzip der oxidativen Addition zu den Dihydriden $(C_5H_5)_2MH_2$ ($M = Mo, W$) führt. Die Bildung von (11) verläuft wahrscheinlich über eine ähnliche Zwischenstufe.

3.6. Synthese von Metallacetylacetonaten

Bei der in Abschnitt 3.5 kurz erwähnten oxidativen Addition^[59] werden nach der allgemeinen Gl. (5) formal Elektronen vom Metall auf das (meist unter Bindungsspaltung) mit ihm reagierende Substrat übertragen, z. B. bei der Bildung von Grignard-Reagens aus Magnesiumatomen und Alkylhalogenid^[60]. Bei Metallen, die höhere Oxidationszahlen zulassen, können mehrere oxidative Reaktionsschritte erfolgen. Eine reduktive Eliminierung z. B. von Y_2 in Gl. (5) kann sich ggf. anschließen. Der detaillierte Mechanismus der in Gl. (5) schematisch dargestellten oxidativen Addition ist ein Gegenstand aktueller Diskussionen^[61].



Wir haben dieses Reaktionsprinzip zur Synthese von wasserfreien Metallacetylacetonaten angewendet, indem wir Metallatome mit 2,4-Pentandion (Acetylaceton), $Y = H$, cokondensiert haben^[62, 63]. Für das isolierte Metallatom existieren kollektive Eigenschaften der kondensierten Phase wie Überspannung und Passivierung nicht. Die Reaktionen verlaufen recht glatt und, wie Tabelle 3 zeigt, mit akzeptablen Ausbeuten^[64]. Nach orientierenden Versuchen mit Seltenerdmetallen lassen sich auch Erbium, Dysprosium und Holmium durch Cokondensation in die entsprechenden Tris(acetylacetonate) umwandeln^[52].

Tabelle 3. Synthese von Metall-acetylacetonaten $[M(acac)_n]$ durch Kondensation von Metallatomen mit 2,4-Pentandion (Acetylaceton, $acacH$). Die Ausbeuten sind auf verdampftes Metall bezogen.

M	n	Ausb. [%]
Mn	2	30
Cr	3 [a]	32
Fe	2	25
Fe	3 [a]	24
Ni	2	36
Cu	2	10
Zn	2	28
Al	3	14
Sn	2	11
Pb	2	10

[a] Aufarbeitung in Gegenwart von Sauerstoff.

Unter den klassischen Verfahren zur Synthese von Metallacetylacetonaten spielt die Umsetzung von Metallsalzen, -oxiden und -hydroxiden mit 2,4-Pentandion oder dessen Metallsalzen (meistens in Wasser) eine besondere Rolle^[65, 66]. Diese Methode läßt sich nicht ohne weiteres auf die Darstellung der wasserfreien Verbindungen übertragen, und die Abtrennung der Ausgangsstoffe vom Produkt kann Schwierigkeiten bereiten^[67]. Das empfindliche Bis(pentandionato)zinn(II) wurde überhaupt erst 1973 beschrieben^[68]. Die für die Synthese der wasserfreien Metallacetylacetonate in niedrigen Oxidationszuständen recht nützliche Umsetzung von 2,4-Pentandion mit den Metallen selbst ist lange Zeit auf die Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie Aluminium (als Amalgam), Blei und Kupfer (in Gegenwart von Sauerstoff) beschränkt gewesen^[65]. Erst unlängst konnte dieses Prinzip auf die Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel ausgedehnt werden, die elektrochemisch in die wasserfreien Acetylacetonate überführt wurden^[69].

Komplementär zur Metallatomsynthese ist die Herstellung von Acetylacetonaten und ihren Carbonylderivaten durch Umsetzung von 2,4-Pentandion mit Carbonylmetall-Verbindungen^[66], die z. B. im Fall des $Fe(CO)_5$ photochemisch besonders glatt abläuft^[70].

3.7. Umsetzung von Chromatomen mit Methanol und Essigsäure

Um zu prüfen, ob sich die Reaktion des 2,4-Pentandions mit Metallatomen auf andere OH-acide Verbindungen übertragen läßt, haben wir Chromatome mit Methanol kokondensiert. In 28 % Ausbeute erhielten wir grüngraues $Cr(OCH_3)_3$ (bei der Aufarbeitung wurde Sauerstoff nicht peinlich ausgeschlossen), dessen elementaranalytische Daten allerdings, wie bei den in der Literatur beschriebenen Produkten^[71], um mehrere Prozent von den Soll-Werten abwichen^[62].

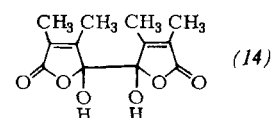
Auch Isopropanol und tert.-Butanol reagieren mit Chromatomen, jedoch mißlang die Reinigung der Produkte wegen ihrer Schwerlöslichkeit^[62].

Mit Essigsäure entstanden in Ausbeuten um 30 % Gemische aus Chrom(II)- und Chrom(III)-acetat, deren Zusammensetzung in Abhängigkeit von den Aufarbeitungsbedingungen schwankte. Die Metallatomsynthese von $Cr(OCH_3)_3$ findet wiederum eine photochemische Parallele in seiner Bildung bei der Photolyse von Benzol(tricarbonyl)chrom in Methanol^[71].

3.8. Reduktive Kupplung von Dimethylmaleinsäureanhydrid mit Eisen

Nach der erfolgreichen Umsetzung von Eisen- und Chromatomen mit Dienen zu π -Komplexen (vgl. Abschnitt 3.2) lag es nahe, eine entsprechende Synthese von Olefinkomplexen zu versuchen. Im Falle des Eisens war bei anschließender Behandlung mit CO die Bildung von Tetracarbonyl(olefin)eisen^[72] und Tricarbonyl[bis(olefin)]eisen oder von Ferracyclopentanderivaten als Folgeprodukte der letzteren^[73] zu erwarten.

Das pyrophore Produkt der Kokondensation von Dimethylmaleinsäureanhydrid und Eisenatomen (Ausbeute 10–15 %) reagierte jedoch nicht mit CO und erwies sich als ein paramagnetisches Material der Zusammensetzung $Fe(dimethylmaleinsäureanhydrid)_2$ ^[52]. Saure Hydrolyse lieferte neben 30 % Dimethylmaleinsäureanhydrid und wenig noch nicht identifiziertem organischem Material in 50 % Ausbeute das neuartige^[74] Kupplungsprodukt (14), dessen Bildung das Resultat einer Übertragung von zwei Elektronen vom Eisen auf zwei Dimethylmaleinsäureanhydrid-Moleküle ist^[75].



Bemerkenswerterweise verläuft die Photoreaktion von Dimethylmaleinsäureanhydrid mit $[(C_6H_5)_2PC_2H_5]_3FeH_2N_2$, das bei elektronischer Anregung leicht sämtliche Liganden verliert^[76], in gleicher Weise wie mit „nacktem“ Eisen^[75].

4. Ausblick

Man kann erwarten, daß die Verdampfung von Metallen mit Lasern zukünftig besonders in der Werkstofftechnik an Bedeutung gewinnen wird, da sie die Vorteile der Elektronenstrahlverdampfung ohne den Nachteil des Strahlenschadens an einem empfindlichen Substrat bietet. Dabei ist besonders zu berücksichtigen, daß der zur Zeit stark zunehmende allgemeine Einsatz von Lasern in der Technik zu einer erheblichen Senkung der Anschaffungskosten führen wird.

Für die Erzeugung von Metallatomen für chemische Reaktionen bietet die Laser-Methode spezielle Vorteile (wegen der hohen Energiedichte sind Punkterhitzung und „behälterlose“ Methode möglich, hinzu kommen geringe Trägheit und Pulsbarkeit), deren Bedeutung im Vergleich zu anderen Methoden nur im Zusammenhang mit dem jeweiligen Problem bewertet werden kann.

Chemische Synthesen mit Metallatomen haben bereits heute einen festen Platz im methodischen Arsenal des Chemikers. Seit komplette Apparaturen von kommerziellen Unternehmen^[77] angeboten werden, ist mit einer weiteren schnellen Verbreitung zu rechnen. Die Synthese von Organometall-Verbindungen, von Metallkomplexen und Clustern (insbesondere mit katalytischen Eigenschaften) sowie von anorganischen Feinchemikalien wird sicher noch längere Zeit im Vordergrund des allgemeinen Interesses stehen. Wichtig ist, daß die auf Green^[78] und Timms^[79] zurückgehende Methode der Metallverdampfung im rotierenden Reaktor jetzt auch die Umset-

zung nicht flüchtiger Substrate mit Metallatomen erlaubt. Versuche, Metalle gezielt in Makromoleküle einzubauen, sind damit möglich geworden. Der Einsatz schwerflüchtiger Substrate ermöglicht auch höhere Temperaturen für die Kokondensation und verringert damit die Kühlprobleme, die ggf. eine technische Anwendung chemischer Synthesen mit „nackten“ Metallatomen belasten würden. Hier läßt sich nur sagen: „Wer auf dem Felde ist, der kehre nicht um, seine Kleider zu holen!“^[80].

Der Royal Society, London, dankt C. R. E. für eine European Fellowship. – Der Aufbau unserer Metallverdampfungsapparatur wäre ohne die begeisterte Mitarbeit der Herren Friedhelm Hahn, Wolfgang Köster und Eckhardt Steinhoff von der Feinmechanischen Werkstatt und von Herrn Wolfgang Küpper von der Elektronikwerkstatt des Instituts für Strahlenchemie nicht möglich gewesen. – Dr. Richard Blackborow, Frau Marion Budzwait, Dr. Ingrid Fischler und Dr. Alberto Scrivanti haben die zitierten noch laufenden Arbeiten durchgeführt. Ihnen allen sei auch an dieser Stelle sehr herzlich gedankt. Herrn Professor Dr. O. E. Polansky sind wir für die freundliche Förderung dieses „Ventures“ verbunden.

Eingegangen am 3. Februar 1975 [A 56]

- [1] P. L. Timms, Chem. Commun. 1969, 1033.
- [2] P. L. Timms, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 14, 121 (1972).
- [3] E. Koerner von Gustorf u. O. Jaenicke, Nachr. Chem. Tech. 21, 95 (1973).
- [4] B. Siegel, Quart. Rev. Chem. Soc. 19, 77 (1965).
- [5] W. Reichelt, Angew. Chem. 87, 239 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 218 (1975); M. Auwärter, Angew. Chem. 87, 227 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 207 (1975).
- [6] R. Schacffer u. R. K. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2153 (1969), haben erstmals Kohlenstoff mit einem gepulsten YAG-Laser in Mengen von 1.5 mg verdampft und das dabei entstehende C₂ mit H₂ zu Acetylen umgesetzt. In gleicher Weise gelang die Verdampfung von Bor, das mit HCl BCl₃ lieferte (keine Mengenangaben).
- [7] H. Weber u. G. Herziger: Laser, Grundlagen und Anwendungen. Physik Verlag, Weinheim 1972, S. 97.
- [8] Landolt-Börnstein, II. Band, 8. Teil, 6. Aufl.; Optische Konstanten.
- [9] Vgl. [7], S. 207.
- [10] N. G. Basov, V. A. Boiko, O. N. Krokhin, O. G. Semenov u. G. V. Sklizkov, Sov. Phys. Tech. Phys. 13, 1581 (1969).
- [11] E. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke u. O. E. Polansky, Angew. Chem. 84, 547 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 533 (1972).
- [12] Vgl. [2], S. 135.
- [13] O. Jaenicke, Dissertation, Universität Wien 1973.
- [14] P. L. Pauson: Organometallic Chemistry. Edward Arnold, London 1967.
- [15] C. H. Langford u. H. B. Gray: Ligand Substitution Processes. Benjamin, New York 1965.
- [16] E. Koerner von Gustorf u. F.-W. Grevels, Fortschr. Chem. Forsch. 13, 366 (1969).
- [17] M. Wrighton, Chem. Rev. 74, 401 (1974).
- [18] R. L. DeKock, Inorg. Chem. 10, 1205 (1971).
- [19] M. A. Graham, M. Poliakoff u. J. J. Turner, J. Chem. Soc. A 1971, 2939.
- [20] E. P. Kündig u. G. A. Ozin, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3820 (1974).
- [21] G. A. Ozin u. A. Vander Voet, Accounts Chem. Res. 6, 313 (1973).
- [22] Beispielsweise wird Mn₂(CO)₁₀ zu einem Preis von mehreren US-\$ pro Gramm gehandelt.
- [23] R. B. King: Organometallic Syntheses. Vol. 1: Transition Metal Compounds. Academic Press, New York 1965.
- [24] C. R. Eady, O. Wolfbeis u. E. A. Koerner von Gustorf, unveröffentlichte Versuche.
- [25] E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, Angew. Chem. 87, 314 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 5 (1975).
- [26] M. Baudler u. M. Bock, Angew. Chem. 86, 124 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 147 (1974).
- [27] E. A. Koerner von Gustorf u. R. Wagner, unveröffentlichte Versuche.
- [28] E. Koerner von Gustorf, J. Buchkremer, Z. Pfajfer u. F.-W. Grevels, Angew. Chem. 83, 249 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 260 (1971).
- [29] D. L. Williams-Smith, L. R. Wolf u. P. S. Skell, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4042 (1972).
- [30] J. Buchkremer, Dissertation, Universität Bochum 1973.
- [31] J. M. Kelly, D. V. Bent, H. Hermann, D. Schulte-Frohlinde u. E. Koerner von Gustorf, J. Organometal. Chem. 69, 259 (1974).
- [32] G. Plathbrood u. L. Wilputte-Steinert, J. Organometal. Chem. 85, 199 (1975).
- [33] J. Nasielski, P. Kirsch u. L. Wilputte-Steinert, J. Organometal. Chem. 27, C 13 (1971); G. Plathbrood u. L. Wilputte-Steinert, ibid. 70, 393, 407 (1974).
- [34] M. Wrighton u. M. A. Schroeder, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5764 (1973); M. A. Schroeder u. M. S. Wrighton, J. Organometal. Chem. 74, C 29 (1974).
- [35] E. A. Koerner von Gustorf, M. Budzwait u. I. Fischler, noch unveröffentlicht. trans,trans-2,4-Hexadien lieferte den analogen Cr(CO)₄-Komplex.
- [36] M. A. Bennett, Advan. Organometal. Chem. 4, 353 (1966).
- [37] E. Koerner von Gustorf u. J. C. Hogan, Tetrahedron Lett. 1968, 3191; J. C. Hogan, Doctoral Dissertation, Boston College 1969.
- [38] F. A. Cotton, A. J. Deeming, P. L. Josty, S. S. Ullah, A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson u. J. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4624 (1971); A. J. Deeming, S. S. Ullah, A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson u. J. Lewis, J. C. S. Dalton 1974, 2093.
- [39] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 3: Chrom-Organische Verbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1971, S. 141.
- [40] E. O. Fischer u. W. Fröhlich, Chem. Ber. 92, 2995 (1959); G. J. Leig u. E. O. Fischer, J. Organometal. Chem. 4, 461 (1965).
- [41] T. Fukumoto, Y. Matsumura u. R. Okawara, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 9, 711 (1973).
- [42] H. Werner u. R. Prinz, Z. Naturforsch. 22b, 260 (1967).
- [43] Werte aus [40]: ν_{CO} : 2028 und 1984 cm⁻¹.
- [44] D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Robert u. Yi-H. Tsay, noch unveröffentlicht.
- [45] T. A. Manuel, J. Org. Chem. 27, 3941 (1962).
- [46] Das ¹H-NMR-Spektrum von (8 „L“) zeigt bei Raumtemperatur (in D₈-Toluol) folgende Signalgruppen: τ = 4.88 (2H), 5.46 (2H), 8.88 (3H), 9.55 (3H) und 15.6 (2H). Zwei der drei PF₃-Gruppen sind bei Raumtemperatur chemisch äquivalent. Von den denkbaren fluktuierenden Molekülen mit einer Spiegelebene erlaubt nur der gezeigte Vorschlag, das beobachtete Verhältnis der Protonengruppen zu verstehen. Bei –50°C findet man im ¹H-NMR-Spektrum folgende Signalgruppen: τ = 4.60 (1H), 5.60 (3H), 8.4–9.0 (3H), 9.73 (4H) und 22.4 (1H).
- [47] B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. W. Matheson, I. E. Ryder u. M. V. Twigg, J. C. S. Chem. Comm. 1974, 269.
- [48] J. Evans, B. F. G. Johnson u. J. Lewis, J. C. S. Dalton 1972, 2668; R. B. King u. M. N. Ackermann, Inorg. Chem. 13, 637 (1974).
- [49] E. W. Abel, M. A. Bennett u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 2323; R. B. King u. T. F. Korenowski, Inorg. Chem. 10, 1188 (1971).
- [50] W. P. Anderson, W. G. Blenderman u. K. A. Drews, J. Organometal. Chem. 42, 139 (1972).
- [51] E. Koerner von Gustorf u. M. Budzwait, noch unveröffentlicht.
- [52] R. Blackborow, C. R. Eady, A. Scrivanti u. E. A. Koerner von Gustorf, noch unveröffentlicht.
- [53] E. O. Fischer, A. Reckziegel, J. Müller u. P. Göser, J. Organometal. Chem. 11, P 13 (1968).
- [54] P. S. Skell, D. L. Williams-Smith u. M. J. McGlinchey, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3337 (1973).
- [55] E. O. Fischer u. S. Breitschaft, Chem. Ber. 99, 2213 (1966).
- [56] R. G. Denning u. R. A. D. Wentworth, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4619 (1966).
- [57] P. L. Timms hat nach einer persönlichen Mitteilung ähnliche Ergebnisse erzielt.
- [58] M. J. D'Aniello u. E. K. Barefield, J. Organometal. Chem. 76, C 50 (1974).
- [59] J. Halpern, Accounts Chem. Res. 3, 386 (1970).
- [60] P. S. Skell u. J. E. Girard, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5518 (1972).
- [61] R. G. Pearson u. W. R. Muir, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5519 (1970); A. V. Kramer u. J. A. Osborn, ibid. 96, 7832 (1974); und dort zit. Lit.
- [62] O. Wolfbeis u. E. A. Koerner von Gustorf, noch unveröffentlicht.
- [63] E. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke u. O. Wolfbeis, VI. International Conference on Organometallic Chemistry, Amherst 1973, Abstract 68.
- [64] Nur ca. 40% des verdampften Metalls können überhaupt mit dem organischen Substrat reagieren, denn nur ein Teil der Wandungen unserer Apparatur ist gekühlt, und nur in diesem Bereich erfolgt eine Kokondensation.
- [65] W. C. Fernelius u. B. U. Bryant, Inorg. Synth. 5, 105 (1957).

- [66] J. P. Fackler, *Progr. Inorg. Chem.* 7, 361 (1966).
 [67] R. G. Charles u. M. A. Pawlikowski, *J. Phys. Chem.* 62, 440 (1958); G. Rudolph u. M. C. Henry, *Inorg. Chem.* 3, 1317 (1964).
 [68] K. D. Bos, H. A. Budding, E. J. Bulten u. J. G. Noltes, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 9, 961 (1973).
 [69] W. Eisenbach u. H. Lehmkuhl, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
 [70] J. C. Goan, C. H. Huether u. H. E. Podall, *Inorg. Chem.* 2, 1078 (1963).
 [71] D. A. Brown, D. Cunningham u. W. K. Glass, *Chem. Commun.* 1966, 306.
 [72] E. Koerner von Gustorf, M. C. Henry u. D. J. McAdoo, *Liebigs Ann. Chem.* 707, 190 (1967).
 [73] F.-W. Grevels, D. Schulz u. E. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem.* 86, 558 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 534 (1974).
 [74] J. H. Brewster, A. M. Fusco, L. E. Carosino u. B. G. Corman, *J. Org. Chem.* 28, 498 (1963).
 [75] I. Fischler u. E. A. Koerner von Gustorf, noch unveröffentlicht; I. Fischler, Dissertation, Universität Bochum 1974.
 [76] E. Koerner von Gustorf, I. Fischler, J. Leitich u. H. Drecksamp, *Angew. Chem.* 84, 1143 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 1088 (1972).
 [77] G. V. Planar Ltd., Sunbury-on-Thames, Middlesex, England 1974.
 [78] F. W. S. Benfield, M. L. H. Green, J. S. Ogden u. D. Young, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 866.
 [79] R. Mackenzie u. P. L. Timms, *J. C. S. Chem. Comm.* 1974, 650.
 [80] *Matth.* 24, Vers 18.

Reaktionen von Metallatomen mit Fluorkohlenstoffverbindungen^[**]

Von Kenneth J. Klabunde^[*]

1. Einführung^[***]

Seit Skell^[1] den Kohlenstoffdampfreaktor einführte, ist das Interesse an Hochtemperaturspezies für chemische Synthesen rasch angewachsen, wie Timms^[2] in seinem ausgezeichneten Übersichtartikel feststellt. Am nützlichsten war diese Technik in der Organübergangsmetall-Chemie. Dabei werden die bei hoher Temperatur erzeugten Übergangsmetallatome bei sehr niedrigen Temperaturen (gewöhnlich -196°C) gemeinsam mit den Dämpfen organischer Verbindungen kondensiert. Die Metallatome werden durch Verdampfung in widerstandsbeheizten Tiegeln, im Lichtbogen^[3] oder durch Laser-Energie^[4] erzeugt. Diese Atome sind reaktionsfreudig und bilden bei tiefen Temperaturen mit organischen Substraten viele ungewöhnliche Verbindungen. Man kann diese Methode daher die „Metallatomtechnik“ oder vielleicht „Heiß-Kalt-Chemie“ nennen.

Wir haben die Metallatomtechnik hauptsächlich angewendet, um einige recht ungewöhnliche und interessante Organometall-Spezies herzustellen. Hierfür haben wir einen einfachen Metallatomreaktor gebaut (siehe Abschnitt 6), in welchem alle Übergangsmetalle der ersten Reihe (mit Ausnahme von Scandium) sowie Pd, Pt, Zn und Ag untersucht worden sind. Am meisten interessierten uns die Metalle V (123), Cr (95), Ni (103), Pd (89) und Pt (135), deren Bildungswärmen (in kcal/mol) hinter dem Elementsymbol aufgeführt sind. Diese Werte geben auch einen Hinweis auf die hohe Reaktivität der atomaren Teilchen.

Wir haben uns vor allem mit drei Gebieten befaßt: 1. der Synthese polyhalogenierter π -Komplexe der Übergangsmetalle; 2. der oxidativen Einschiebung von Metallatomen in Koh-

lenstoff-Halogen-, Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen; 3. der Herstellung reiner, feinstverteilter, aktiver Metalle.

2. Polyhalogenierte π -Komplexe

Durch normales Arbeiten in Lösung ließen sich die meisten polyhalogenierten π -Komplexe der Übergangsmetalle nicht darstellen. So konnten mit klassischen Methoden z. B. keine Bis(aren)-Komplexe von V und Cr und keine π -Allyl-Komplexe von Co, Ni, Pd und Pt erhalten werden. Der Fehlschlag solcher Versuche läßt sich wahrscheinlich am besten dadurch erklären, daß in der Lösung neben den Solvensmolekülen Nucleophile (z. B. Fluorid-Ionen) vorhanden sind, die leicht eine Umlagerung oder Zersetzung einleiten oder um unbesetzte Koordinationsstellen konkurrieren können. Die Metallatomtechnik vermeidet diese Probleme. Sie hat sich bei den Bis(aren)-Komplexen als sehr nützlich erwiesen, wie Timms^[5], Skell^[6], Green^[7] und ihre Mitarbeiter gezeigt hatten. Wir haben uns hauptsächlich mit Bis(aren)vanadium- und Bis(aren)chrom-Komplexen mit F-, Cl- und CF_3 -Substituenten am Aren sowie mit einem Hexafluorbenzol-nickel-Komplex^[8] befaßt. Die Bis(aren)vanadium-Komplexe in Tabelle 1 können mit der Metallatomtechnik synthetisiert werden. Die Ausbeuten sind nicht hoch; wenn das Aren mehr als einen elektronenabziehenden Substituenten (F oder CF_3) trägt, sind sie sehr niedrig. Die Anwesenheit einer CF_3 -Gruppe pro Aren ist aber immerhin möglich und macht die Verbindungen sehr viel luftbeständiger. F- und Cl-Substituenten erhöhen die Luftbeständigkeit dieser Vanadiumkomplexe nicht nennenswert.

Die Bis(aren)chrom-Komplexe (Tabelle 1) bilden sich leicht. Die Anwesenheit von zwei CF_3 -Gruppen pro Aren ist noch möglich und erhöht die Luftbeständigkeit der Verbindungen bedeutend. Die Komplexe $[\text{m}-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Cr}$ und $[\text{p}-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Cr}$ sind an Luft bei Raumtemperatur beliebig lange haltbar und ertragen sogar kurzzeitiges Erhitzen auf über 200°C an der Luft. Eine etwas geringere, aber immer

[*] Prof. Dr. K. J. Klabunde
 The University of North Dakota
 Department of Chemistry
 Grand Forks, North Dakota 58201 (USA)

[**] 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).

[***] An Abkürzungen werden verwendet: Alk = (Halogen)Alkyl, Ar = (Halogen)Aryl, Et = Äthyl, R = (Halogen)Alkyl und (Halogen)Aryl, R_f = Perfluoralkyl und Perfluoraryl.