

- [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. Lehmkühl, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- [70] J. C. Goan, C. H. Huetter 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. Dreeskamp, 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 Übersichtsartikel feststellt. Am nützlichsten war diese Technik in der Organoübergangsmetall-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 CF₃-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 CF₃) trägt, sind sie sehr niedrig. Die Anwesenheit einer CF₃-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 CF₃-Gruppen pro Aren ist noch möglich und erhöht die Luftbeständigkeit der Verbindungen bedeutend. Die Komplexe [m-(CF₃)₂C₆H₄]₂Cr und [p-(CF₃)₂C₆H₄]₂Cr 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.

Tabelle 1. Synthese von Bis(aren)vanadium(0)- und Bis(aren)chrom(0)-Komplexen mit der Metallatomtechnik.

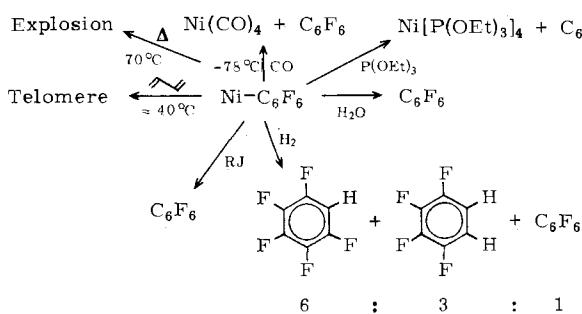
Verbindung	Ausb. [%] [a]	Eigenschaften
(C ₆ H ₅ F) ₂ V	13	rot, luftempfindl., subl. bei 50 bis 70°C/10 ⁻³ Torr
(C ₆ H ₅ Cl) ₂ V	7	orangerot, luftempfindl., subl. bei 50 bis 60°C/10 ⁻³ Torr
(p-F ₂ C ₆ H ₄) ₂ V	1	rot, luftempfindl., subl. bei 25°C/10 ⁻³ Torr, Geruch wie organ. Sulfid
(C ₆ H ₅ CF ₃) ₂ V	22	orange, mäßig luftempfindl., subl. bei 25°C/10 ⁻³ Torr (80–90°C Zers.)
(C ₆ H ₅ CF ₃) ₂ Cr	26	gelb, Fp=91–91.5°C, Zers. 170°C, etwas luftempfindl.
[m-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₄] ₂ Cr	17	gelbgrün, Fp=91.5–92.5°C, Zers. 200°C, subl. rasch bei 100°C/10 ⁻² Torr, sehr luftbeständig
[p-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₄] ₂ Cr	38	bernsteinfarben, Fp=150–152°C, Zers. 266°C, subl. schnell bei 100°C/10 ⁻² Torr, sehr luftbeständig
(o-ClC ₆ H ₄ CF ₃) ₂ Cr	33	gelbgrün, Fp=81–82.5°C, Zers. 165°C, subl. schnell bei 100°C/10 ⁻² Torr, sehr luftbeständig

[a] Ausbeute bezogen auf verdampftes Metall.

noch gute Oxidationsbeständigkeit zeigten die Komplexe (CF₃C₆H₅)₂Cr und (o-ClC₆H₄CF₃)₂Cr. Chlorierte Lösungsmittel wie CCl₄, CHCl₃ und CH₂Cl₂ beschleunigen die Zersetzung allerdings stark.

Die ungewöhnliche Luftbeständigkeit dieser Komplexe hätte vorhergesehen werden können, denn der erste Schritt bei der leichten oxidativen Zerstörung von Dibenzolchrom(0) ist wohl die Einelektronenoxidation zum Cr⁺-Komplex. Ein solcher Schritt wäre bei Arenen mit elektronegativen Substituenten weniger begünstigt.

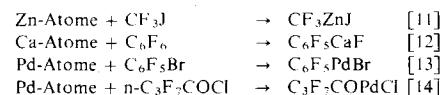
Der Vergleich der IR-Spektren von (C₆H₆)₂Cr⁰ und [p-(CF₃)₂C₆H₄]₂Cr⁰ ermöglicht Aussagen über die Bindung des Metalls an den Ring. Yamada, Nakamura und Tsuchida^[9] zeigten, daß sich die Frequenz der Arenschwingung des Benzols bei der Komplexbildung mit Chrom von 1500 cm⁻¹ auf 1428 cm⁻¹ erniedrigt ($\Delta\nu_{C=C}=72\text{ cm}^{-1}$). In [p-(CF₃)₂C₆H₄]₂Cr verschiebt sich die entsprechende Frequenz von 1529 cm⁻¹ nach 1480 cm⁻¹ ($\Delta\nu_{C=C}=49\text{ cm}^{-1}$). Das kann als eine geringere Schwächung der C=C-Bindung im p-(CF₃)₂-Komplex verstanden werden, was wiederum eine etwas schwächere Ring-Metall-Bindung als im Dibenzolchrom bedeutet. CF₃-Substituenten an diesen Chrom(0)-Komplexen haben also einen sehr günstigen Einfluß auf die Luftbeständigkeit, ohne die thermische Stabilität übermäßig herabzusetzen; wir haben bei diesen Komplexen keinerlei explosives Verhalten beobachtet, wie es Monofluorbenzol- und Polyfluorbenzol-chrom(0)-Komplexe sowie die entsprechenden Vanadium(0)-Komplexe zeigen^[8, 10]. So erwiesen sich die durch Metallatomreaktionen



gebildeten Hexafluorbenzolkomplexe des Vanadiums, Chroms und Nickels als äußerst empfindlich und explosiv^[8]. Der neue C₆F₆-Ni-Komplex konnte nicht rein erhalten werden^[8]. Das Schema unterrichtet über einige seiner Reaktionen.

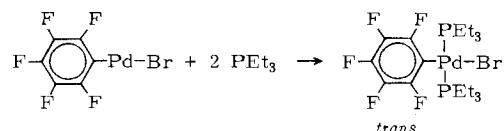
3. Oxidative Einschiebung von Metallatomen

Die oxidative Einschiebung von Metallatomen in Kohlenstoff-Halogen-Bindungen, die man umgekehrt auch als oxidative Addition der Kohlenstoff-Halogen-Bindungen an Metallatome bezeichnen könnte, bietet eine der seltenen Gelegenheiten zur Herstellung und zum Studium nicht-solvatisierter, nicht durch Liganden stabilisierter RMX-Verbindungen bei niedrigen Temperaturen und in inerter Umgebung. Mit Übergangsmetallen können auf diese Weise koordinativ hochgesättigte Spezies erzeugt werden. Wir haben bereits mehrere Reaktionen dieser Art beschrieben:



Es gibt gute Gründe für solche Untersuchungen. Spezies wie RPdCl ohne weitere Liganden sind als Zwischenprodukte bei palladium-katalysierten Olefinarylierungen und -alkylierungen etc. vorgeschlagen worden^[15]. Ähnlich hat man RCOPdCl als relativ kurze Zwischenstufe bei palladium-katalysierten CO-Einschiebungsreaktionen, Olefincarbonylierungen und Reaktionen vom Typ der Rosenmund-Reduktion diskutiert^[15, 16].

Wegen der Bedeutung ihrer Verbindungen RMX haben wir uns besonders mit der Triade Ni, Pd, Pt befaßt. Wir haben auch hier meistens Perfluoralkyl- und Perfluorarylhalogenide verwendet, da diese bekanntlich stärkere Kohlenstoff-Metall-Bindungen als die nicht-fluorierten Verbindungen bilden. Die fluorierte Spezies R_fMX ist dementsprechend wahrscheinlich stabiler als ihr nicht-fluoriertes Analogon RMX. Von den Ni- und Pd-Verbindungen dieser Art sollte C₆F₅PdX am stabilsten sein. Wir konnten tatsächlich das koordinativ höchst ungesättigte C₆F₅PdBr darstellen; es ist noch bei Raumtemperatur in Aceton oder im trockenen Zustand (keine weiteren Liganden) bemerkenswert stabil. In Benzol zersetzt es sich langsam zu C₆F₅—C₆F₅, Pd und PdBr₂ (1:1:1)^[13]. (C₆F₅PdBr)_n reagiert besonders leicht mit Donorliganden (Sulfiden, Phosphanen usw.) und nimmt z. B. sofort 2 Moleküle Triäthylphosphan unter Bildung des Bis(phosphan)-Addukts auf. Dieser Komplex ist sehr stabil und zeigt nach Aussage des NMR-Spektrums *trans*-Geometrie; andere Phosphane reagieren ähnlich^[14].

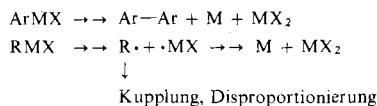


In unserem Laboratorium sind inzwischen zahlreiche Verbindungen des Typs R_fMX und RMX (M = Ni, Pd) dargestellt worden. Viele sind bei Raumtemperatur nicht stabil. Um ihre thermische Stabilität zu bestimmen, haben wir sie mit Phosphanen abgefangen: Nach der Metallatomreaktion ließ man die Matrix von –196°C auf die gewünschte Temperatur

Tabelle 2. Reaktion von Alkyl- oder Arylhalogeniden mit Palladium oder Nickel; Afsangen von RMX mit Triäthylphosphoran:



Zersetzungreaktionen:



RMX	therm. stabil bis etwa [°C]	Afsangtemp. [°C]	Ausb. [%] [a]
C ₆ F ₅ PdCl	> 25	25	7
C ₆ F ₅ PdBr	> 25	25 (-196°C Cokondens.)	8 (30)
C ₆ F ₅ PdJ	> 25	25	23
C ₆ H ₅ PdCl	-116	-116	2
C ₆ H ₅ PdBr	-116	-116 (25 und -78°C ergebnislos)	11
CF ₃ PdBr	> 25	25	3
CF ₃ PdBr	> 25	-70	4
CF ₃ PdJ	> 25	25	10
C ₂ F ₅ PdJ	> 25	25	8
n-C ₃ F ₇ PdJ	> 25	25	9
i-C ₃ F ₇ PdJ	< -78	25 (-78)	0
CF ₂ BrPdBr	< -78	-78	Spuren
CCl ₃ PdBr	< 0	0	0
CH ₃ PdBr	< -100	-131	Spuren
CH ₃ PdJ	< -100		[b]
C ₂ H ₅ PdJ	< -100		[c]
C ₆ F ₅ NiCl	-80	25	Spuren
C ₆ F ₅ NiCl	-80	-45	1
C ₆ F ₅ NiCl	-80	-90	7
C ₆ F ₅ NiCl	-80	-131 (-196°C Cokondens.)	10 (32)
CF ₃ NiBr	-80	-131	10
CF ₃ NiJ	-78	-78	1
CF ₃ NiJ	< -78	-78	0
CH ₃ NiJ	< -100		[d]
C ₂ H ₅ NiJ	< -100		[e]

[a] Ausbeute an Afsangprodukt, bezogen auf verdampftes Metall.

[b] Zersetzung zu Methan und Äthylen.

[c] Zersetzung zu Äthan, Äthylen und n-Butan.

[d] Methan-Abspaltung bei der Cokondensation, später Zerfall zu Äthylen.

aufwärmen und setzte nach etwa 1/2 Stunde Triäthylphosphoran zu. Das Zwischenprodukt wurde als stabile, isolierbare Verbindung abgefangen. Die Ergebnisse von Afsangexperimenten bei mehreren Temperaturen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Sie sollen abschnittsweise diskutiert werden:

1. (Halogen)Arylhalogenide und Palladium: Die Reaktionsbereitschaft der Halogenide C₆F₅X nimmt ab in der Reihe C₆F₅>C₆F₅Br>C₆F₅Cl. Die entstehenden Verbindungen C₆F₅PdX sind bei Raumtemperatur stabil, lösen sich in organischen Lösungsmitteln und reagieren sehr gut mit Phosphanen. Im C₆H₅-System ist das Bromid reaktiver als das Chlorid. C₆H₅PdBr konnte nicht bei 25 oder -78°C, wohl aber bei -116°C abgefangen werden. Bei -78°C bilden sich Biphenyl, Pd und PdBr₂. Die C₆H₅-Verbindungen sind thermisch also weit weniger stabil als die C₆F₅-Analoga.

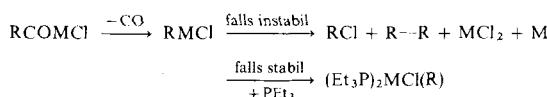
2. (Halogen)Alkylhalogenide und Palladium: CF₃PdBr wurde mit Triäthylphosphoran bei 25 oder -70°C abgefangen. Beide Male entstand etwa gleich viel (Et₃P)₂PdBr(CF₃). CF₃PdBr konnte sogar mit Aceton an Luft aus dem Reaktor gewaschen und bei Raumtemperatur filtriert werden und ergab mit Triäthylphosphoran selbst dann noch etwa die gleiche Menge Addukt. CF₃PdBr ist also bei Raumtemperatur im festen Zustand oder in Acetonlösung luftbeständig. Die Ausbeute betrug zwar nur ca. 4%, doch konnten außer einer Spur PdBr₂ keine anderen Produkte gefunden werden. Die Bildung von CF₃PdBr bei den tiefen Temperaturen ist also nicht sehr effektiv; die wichtigste Konkurrenzreaktion ist die Pd-Pd-Rekombination zu kompaktem Metall.

Auch einige R_fPdJ-Verbindungen sind bei Raumtemperatur stabil; i-C₃F₇PdJ konnte allerdings nicht einmal bei -78°C abgefangen werden. Offenbar sind mindestens zwei α -Fluorosubstituenten für gute thermische Stabilität nötig. Bei diesen R_fJ-Reaktionen entstanden immer große Mengen PdJ₂, was auf Radikalreaktionen oder auf die Bildung der R_fPdJ-Spezies in schwingungsangeregten und labilen Zuständen hinweisen

Tabelle 3. Reaktion von Acylhalogeniden mit Palladium oder Nickel; Afsangen der Produkte mit Triäthylphosphoran:



Zersetzungreaktionen:



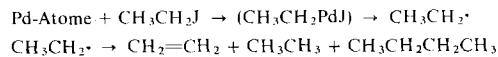
Stabilitätsreihenfolge:



RCOMCl	therm. stabil bis etwa [°C]	Afsangtemp. [°C]	Produkte	Ausb. [%] [a]
CF ₃ COPdCl	-78 (-CO)	-78	(Et ₃ P) ₂ PdCl(CF ₃) (Et ₃ P) ₂ PdCl(COCF ₃)	4 7
n-C ₃ F ₇ COPdCl	> -78	-78	(Et ₃ P) ₂ PdCl ₂	5
n-C ₃ F ₇ COPdCl	> -78	0	(Et ₃ P) ₂ PdCl(CO-n-C ₃ F ₇) (Et ₃ P) ₂ PdCl(CO-n-C ₃ F ₇)	9 1
C ₆ F ₅ COPdCl	< -50 (-CO)	40	(Et ₃ P) ₂ PdCl(C ₆ F ₅)	23
C ₆ H ₅ COPdCl	< -50	40	C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅ C ₆ H ₅ Cl	10 8
CH ₃ COPdCl	< -100	0 (-78)	(Et ₃ P) ₂ PdCl ₂	17
CF ₃ CONiCl	< -78 (-CO)	-78	(Et ₃ P) ₂ NiCl(CF ₃) (Et ₃ P) ₂ NiCl ₂	1 20
CH ₃ CONiCl	< -100 (-CO)	-78	(Et ₃ P) ₂ NiCl ₂	10

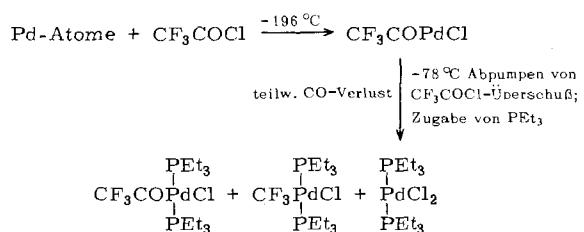
[a] Ausbeute bezogen auf verdampftes Metall.

könnte. R₂Br verhält sich anders. Afsangexperimente mit Halogeniden wie CCl₃Br oder CF₂Br₂ blieben erfolglos; andere Halogene als Fluor in α -Position stabilisieren die RPdX-Verbindungen (z. B. CF₂BrPdBr) kaum. Auch nicht-fluorierte Alkylpalladiumhalogenide konnten nur in sehr geringen Mengen abgefangen werden; die Zersetzungprodukte weisen auch hier auf die Bildung von Radikalen bei sehr niedrigen Temperaturen hin:

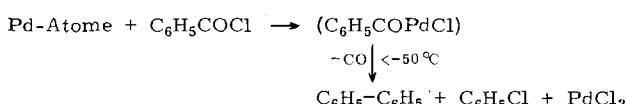


Insgesamt variiert die thermische Stabilität der RPdX-Systeme erheblich, und zwar in der Reihenfolge C₆F₅ > CF₃ ~ C₂F₅ ~ n-C₃F₇ > C₆H₅ > CH₃ ~ C₂H₅ ~ CF₂Br ~ i-C₃F₇. 3. (Halogen)Aryl- und (Halogen)Alkylhalogenide und Nickel: Nickelatome ergeben RNiX-Verbindungen, die weit weniger stabil sind als die entsprechenden Pd-Verbindungen. So zerstetzt sich etwa C₆F₅NiCl bei -80°C zu Perfluor biphenyl, Ni und NiCl₂. Die Afsangexperimente ergaben, daß sich oberhalb -45°C kaum noch Einschiebungsprodukte bilden, die Ausbeute an Zersetzungprodukten dagegen hoch ist. Bei -131°C ist es umgekehrt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für C₆F₅NiBr erhalten. C₆H₅NiX konnte überhaupt nicht, CF₃NiX nur in geringen Mengen bei -78°C abgefangen werden. Mit nicht-fluorinierten Alkylhalogeniden bilden sich extrem instabile Organometall-Spezies, die offenbar schon bei sehr niedrigen Temperaturen in Radikale zerfallen. Bei der Cokondensation von CH₃J mit Ni-Atomen wurde sogar bei -196°C Methan abgespalten. Insgesamt ergibt sich für die Nickelsysteme etwa eine Stabilitätsreihenfolge C₆F₅ > CF₃ > C₆H₅ > CH₃ ~ C₂H₅.

Auch Acylhalogenide reagieren mit Pd- und Ni-Atomen (Tabelle 3). Das Produkt der Einschiebung von Pd in Heptafluorbutyrylchlorid kann bei -78°C als ziemlich reines (Et₃P)₂PdCl(COCF₂CF₂CF₃) abgefangen werden. Bei höherer Temperatur wird dagegen hauptsächlich (Et₃P)₂PdCl₂ erhalten. Das primäre Einschiebungsprodukt war demnach bei -78°C stabil. Mit CF₃COCl und Pd konnten bei -78°C in einem Afsangexperiment drei Produkte nachgewiesen werden.



Ein ähnliches, aber deutlicheres Beispiel ist die C₆F₅COCl/Pd-Reaktion, bei der nur C₆F₅PdCl mit Triäthylphosphoran abzufangen war (vollständiger CO-Verlust). Mit nicht-fluorinierten Acylhalogeniden und Palladium konnten weder Systeme RCOPdCl noch RPdCl erhalten werden, und CO wurde schon bei sehr tiefen Temperaturen abgespalten.



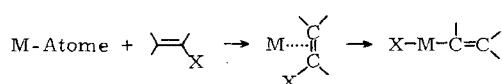
Auch Nickel reagierte mit CF₃COCl, doch wurde schon bei -78°C CO entbunden. Bei dieser Temperatur wurde überschüssiges Acylchlorid abgepumpt, Triäthylphosphoran zugegeben und CF₃NiCl in niedriger Ausbeute abgefangen.

Zu den oxidativen Einschiebungsreaktionen von Pd und Ni in ArX und AlkX läßt sich sagen: 1. Die koordinativ ungesättigten Spezies ArMX und AlkMX sind existenzfähig. 2. Der Einfluß von Ar und Alk auf die thermische Stabilität ist durch Afsangexperimente bestimmt worden. 3. Durch die Afsangexperimente haben sich die Zerfallswege von ArMX und AlkMX bestimmen lassen. 4. Arylhalogenide schieben sich in höherem Ausmaß ein und bilden stabilere Produkte als Alkylhalogenide. 5. Diese Reaktionen ermöglichen die Darstellung vieler neuer Bis(phosphan)palladiumhalogenid-Komplexe. Da unser Interesse mehr den ArMX- und AlkMX-Spezies galt, haben wir keine besonderen Anstrengungen unternommen, um die Ausbeute an Phosphanaddukten zu optimieren. Bei gleichzeitiger Kondensation von Phosphan, Metallatomen und ArX steigt nach unserer Erfahrung die Ausbeute beträchtlich an^[14]. Triäthylphosphoran ist wegen seiner hohen Flüchtigkeit der günstigste Ligand für Afsangexperimente; auch sind die erhaltenen Komplexe flüchtig genug für massenspektroskopische Untersuchungen. Wegen der Isotopenverteilungsmuster von Ni und Pd sind die Massenspektren sogar besonders charakteristisch. Kürzlich haben wir einige neue, interessante RMX-Spezies erhalten. Das mit Pt-Dampf dargestellte C₆F₅PtBr ist recht stabil und gibt mit Triäthylphosphoran sowohl das *cis*- als auch das *trans*-Addukt, während die Ni- und Pd-Analoga nur den *trans*-Komplex bilden.

Eine stabile, nicht-fluorierte RMX-Spezies, C₆H₅CH₂PdCl, konnte aus Benzylchlorid und Pd-Atomen synthetisiert werden. Überraschenderweise zerstetzt sie sich nicht beim Aufwärmen bis Raumtemperatur, ist aber luftempfindlich. Da sich andere Alkylpalladiumchloride (AlkPdCl) abweichend verhalten, könnte diese Beobachtung die Frage nach der unterschiedlichen thermischen Stabilität beantworten helfen. Wir halten es für möglich, daß verbrückende, aromatische π -Systeme mit den freien Koordinationsstellen der RPdX-Spezies in Wechselwirkung treten; vielleicht ist dieser Effekt sogar wichtiger als die Elektronegativität der Gruppe R.

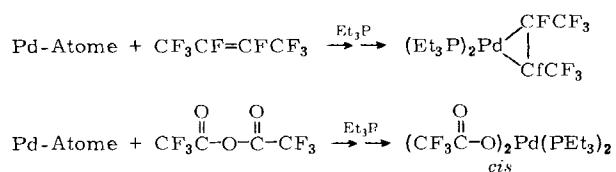
Die Reaktion von Titanatomen mit C₆F₅Br führte zu einem äußerst instabilen Material unbekannter Struktur. Es vermag bei -78°C Butadien beinahe explosionsartig zu polymerisieren. Eine Spezies vom Typ C₆F₅TiBr konnten wir nicht abfangen.

In Zukunft sollen vor allem Struktur und chemische Eigenschaften der RMX-Spezies untersucht werden; außerdem möchten wir mehr über die C—X-Einschiebungsreaktion erfahren. Die Stereochemie der Einschiebung wird mit optisch aktivem 1,1,1-Trifluor-2-chlor-2-phenyläthan untersucht. Außerdem werden die π - und/oder σ -Komplexe von Halogenolefinen mit Ni, Pd und Pt studiert.



Neben der C—X-Bindung könnten noch viele andere Bindungen Einschiebungsreaktionen geben (z. B. Si—X-, S—X-, N—X-, C—C-, C—O-, O—O-, S—S-Bindungen). Bei C—C- und

C—O-Bindungen haben wir tatsächlich Einschiebungen erreicht^[14].

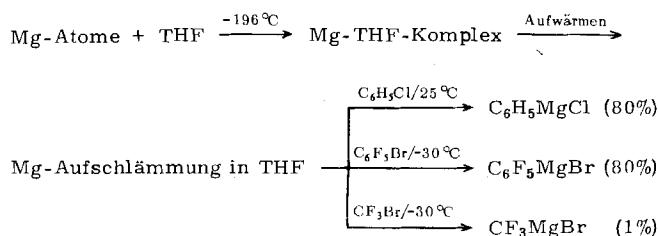


Einschiebungsreaktionen in C—CN-Bindungen, etwa mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CN}$, verliefen erfolglos.

4. Herstellung reiner, feinstverteilter, aktiver Metalle

Aus der neueren Literatur läßt sich ein großes Interesse an der Herstellung und der Chemie von reinen, feinstverteilten Metallen entnehmen. So sind aktives Mg^[17], Zn^[18], Ni^[19], U^[20] und Cr^[21] in der Regel durch Reduktion eines Metallsalzes in Lösung durch ein Reduktionsmittel wie Kalium hergestellt worden.

Unser Weg zur Erzeugung aktiver, feinstverteilter Metalle führte über die Metallatomtechnik: Wir kondensierten Metallatome gemeinsam mit Lösungsmitteln wie THF oder Hexan bei -196°C . Beim Aufwärmen lagern sich die Metallatome wieder zusammen, aber doch nur zu kleinen Teilchen, so daß eine Metallaufschämmung gebildet wird. Diese kann abfiltriert und als Reaktand in normalen chemischen Reaktionen verwendet werden. Eine so erhaltene Mg-THF-Aufschämmung zeigte sich gegenüber solchen Aryl- und Alkylhalogeniden als sehr reaktiv, die sich normalerweise nicht mit Magnesium umsetzen. Man konnte damit auch ohne Startschwierigkeiten Grignard-Lösungen bei sehr tiefen Temperaturen bereiten. So reagierten z. B. $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ und CF_3Br schon bei -30°C vollständig. (Das gebildete CF_3MgBr ist bei dieser Temperatur allerdings nicht sehr stabil, so daß mit Jod nur 1 % abgefangen werden konnte.)



Auf die gleiche Weise hergestelltes aktives Nickel (Ni-THF) eignet sich zur Kupplung von Alkylhalogeniden wie Allylborid oder Benzylchlorid bei 40°C .

5. Anwendungsmöglichkeiten

Mit der Metallatomtechnik lassen sich einige ungewöhnliche Verbindungen und Reagentien herstellen. Wir konnten die Bildung koordinativ hoch ungesättigter Organometall-Verbindungen RMX nachweisen, die sich zur Aufklärung katalytischer, besonders homogen-katalytischer Prozesse eignen können. Ähnlich sind die mit dieser Technik erhaltenen Aufschämmungen aktiver Metalle vielleicht für die heterogene Katalyse

von Nutzen. Unser Interesse an den polyhalogenierten π -Komplexen der Übergangsmetalle berührt zum Teil ihre Eigenschaften als „Hochenergiematerialien“; meist haben diese Stoffe nämlich thermodynamisch begünstigte Zersetzungsmöglichkeiten unter Bildung von M—X-Bindungen. Schließlich bietet die Metallatomtechnik in manchen Fällen auch die beste oder einzige Möglichkeit für die Darstellung von Organometall-Verbindungen. Obschon die Ausbeuten (bezogen auf verdampftes Metall) häufig recht gering sind, ist diese Metallverschwendug nicht schwerwiegend, denn die kompakten Metalle sind viel billiger als die Metallkomplexe, die sonst als Ausgangsmaterialien dienen (z. B. $\text{Pd}(\text{PR}_3)_4$). Oft sind selbst die in geringen Ausbeuten erhaltenen Stoffe ziemlich rein, da die Hauptkonkurrenzreaktion die Agglomeration der Metallatome zu einem Metallfilm ist, der leicht von den Organometall-Verbindungen abgetrennt werden kann.

6. Der Reaktor

Wir haben unseren Reaktor so einfach wie möglich gehalten, teils aus Kostengründen und teils, um ihn für Forscher in anderen Laboratorien attraktiv zu machen. Unsere derzeitige Apparatur kann praktisch völlig aus kommerziellen Teilen zusammengestellt werden (einschließlich Tiegeln und Glasreaktionskammer); über einen 24/40-Schliff läßt sich die Apparatur an jede normale Hochvakuumapparatur anschließen. In einem typischen Experiment werden etwa 0.3 g Metall verdampft, wenn nötig aber auch 3 g. Zum Kühlen eines Ansatzes wird gewöhnlich flüssiger Stickstoff (etwa 10 l/Experiment) verwendet. Die in Abb. 1 gezeigte Apparatur kostet ca. 800.— DM.

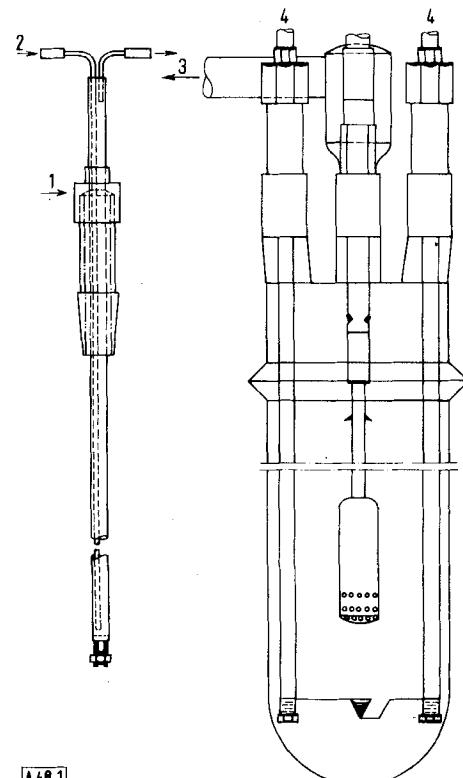


Abb. 1: Reaktor (rechts) und Elektrode (links) für Metallatomreaktionen.
1: Stromanschluß, 2: Kühlwasser, 3: Hochvakuum, 4: Elektrode.

Für die hervorragende Arbeit im Rahmen dieses Projekts möchte ich den folgenden „graduate students“ danken: Dr. James Y. F. Low, Howard F. Efner, John S. Roberts, Bruce Anderson und Thomas Murdock. Weiterhin sei der National Science Foundation (GP-34493 und GP-42376) und der Research Corporation für ihre Unterstützung gedankt.

Eingegangen am 11. Juni 1974 [A 48]
Übersetzt von Prof. Dr. H. tom Dieck, Frankfurt a. M.

- [1] P. S. Skell, L. D. Wescott, Jr., J. P. Goldstein u. R. R. Engel, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2829 (1965).
- [2] P. L. Timms, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 14, 121 (1972), und dort zit. Lit.
- [3] P. S. Skell u. J. E. Girard, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5518 (1972).
- [4] E. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke u. O. E. Polansky, Angew. Chem. 84, 547 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 532 (1972).
- [5] R. Middleton, J. R. Hull, S. R. Simpson, C. H. Tomlinson u. P. L. Timms, J. C. S. Dalton 1973, 120.
- [6] M. P. Silvan, E. M. VanDam u. P. S. Skell, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1945 (1974).
- [7] F. W. S. Benfield, M. L. H. Green, J. S. Ogden u. D. Young, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 866.

- [8] K. J. Klabunde u. H. F. Efner, J. Fluorine Chem. 4, 115 (1974).
- [9] S. Yamada, N. Nakamura u. R. Tsuchida, Bull. Chem. Soc. Jap. 30, 647 (1957).
- [10] P. L. Timms, persönliche Mitteilung.
- [11] K. J. Klabunde, M. S. Key u. J. Y. F. Low, J. Amer. Chem. Soc. 94, 999 (1972).
- [12] K. J. Klabunde, J. Y. F. Low u. M. S. Key, J. Fluorine Chem. 2, 207 (1972).
- [13] K. J. Klabunde u. J. Y. F. Low, J. Organometal. Chem. 51, 33 (1973).
- [14] K. J. Klabunde, J. Y. F. Low u. H. F. Efner, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1984 (1974).
- [15] R. F. Heck, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5518, 5526, 5531, 5535, 5546 (1968); P. M. Henry, Tetrahedron Lett. 1968, 2285; T. Hosokawa, C. Calvo, H. B. Leo u. P. M. Maitlis, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4914, 4924 (1973).
- [16] J. Tsuji, M. Morikawa u. J. Kiji, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4851 (1971); Tetrahedron Lett. 1963, 1437; T. Tsuji, K. Ohno u. T. Kajimoto, ibid. 1965, 4565.
- [17] R. D. Rieke u. S. E. Bales, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1775 (1974).
- [18] R. D. Rieke, S. J. Uhm u. P. M. Hudnall, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 269.
- [19] C. A. Brown u. V. K. Ahuja, J. Org. Chem. 38, 2226 (1973).
- [20] D. F. Starks u. A. Streitwieser, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 95, 3423 (1973).
- [21] R. D. Rieke, persönliche Mitteilung.

Übergangsmetall-Atome in der Synthese zweikerniger Komplexe^{**}

Von E. P. Kündig, M. Moskovits und G. A. Ozin^[*]

1. Einleitung

Die Dampfphasen über den flüssigen Übergangsmetallen Scandium bis Zink sind mit Hochtemperatur-Knudsenzellen und angeschlossenen Massenspektrometern eingehend untersucht worden^[1]. Ausnahmslos konnten kleine Konzentrationen der zweiatomigen Übergangsmetall-Moleküle M_2 neben den einatomigen Spezies M nachgewiesen werden, die mehr als 99 % des Dampfes ausmachen^[1-4]. Wegen dieses Sachverhaltes ist die Chemie der zweiatomigen Übergangsmetall-Moleküle bisher noch nicht eingehend bearbeitet worden, obwohl über ihre physikalischen Eigenschaften viel veröffentlicht worden ist^[5].

In der Literatur findet man hier und da Angaben über Diffusion und Aggregatbildung einatomiger Metallspezies, die bei tiefen Temperaturen in festen Edelgasen eingefroren sind. Hier haben sich die Elektronenspektroskopie^[5-13] und seit kurzem auch die Mößbauer-Spektroskopie^[37] bewährt; manchmal ist es möglich, die Spektren der einatomigen, zweiatomigen und mehratomigen Metallspezies nebeneinander zu beobachten. Wir wollen im folgenden die Faktoren erörtern, welche die Assoziation von Metallatomen in Gasmatrizes zu Dimeren und zweikernigen Komplexen bestimmen.

Hauptsächlich dank der eleganten Arbeiten von Kant et al.^[1] konnte die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses M/M_2 mit massenspektrometrischen Verfahren studiert werden. Aus diesen Daten wurden Dissoziationsenergien von M_2 abgeleitet; sie zeigen eine interessante „Doppelhöcker“-Abhängigkeit vom Atomgewicht (Abb. 1).

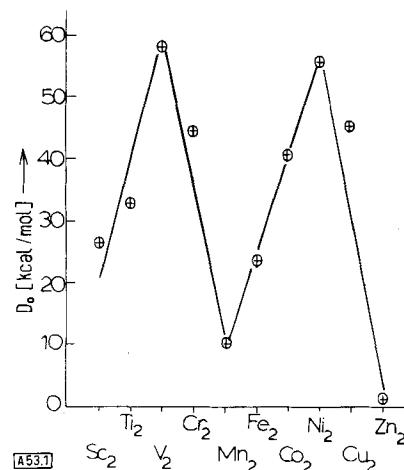


Abb. 1. Dissoziationsenergien D_0 der zweiatomigen Übergangsmetall-Moleküle Sc_2 bis Zn_2 .

Halbempirische Molekülorbital-Berechnungen für die M_2 -Moleküle sind veröffentlicht worden^[14a]; Populationsanalysen der Überlappung beim Gleichgewichts-Atomabstand r_e

[*] Dr. E. P. Kündig, Prof. Dr. M. Moskovits und Prof. Dr. G. A. Ozin
Lash Miller Chemistry Laboratory and Erindale College
University of Toronto
Toronto, Ontario (Kanada)

[**] 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).