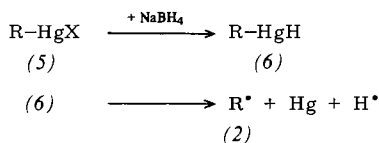
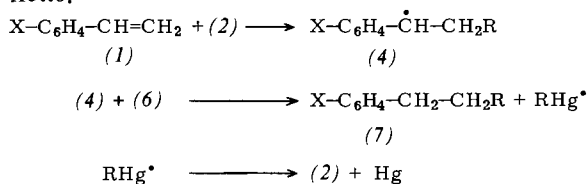


Disproportionierungsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden^[5].

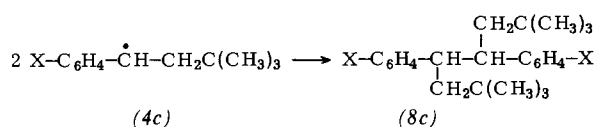
Start:



Kette:



Beim Auftragen der relativen Reaktivitäten ($k_{\text{Styrol}} \equiv 1$) von 4-Chlor- (1a), 3-Chlor- (1b), 4-Methyl- (1c) und 4-Methoxystyrol (1d) gegen die σ^+ -Parameter^[6] wurden für 14 Reaktionsserien lineare Beziehungen erhalten, deren Korrelationskoeffizienten r jeweils etwa 0.95 betragen. Die für prim.,



sek. und tert. Radikale (2) zwischen -56 und $+42^\circ\text{C}$ erhaltenen positiven Reaktionsparameter ρ (Abb. 1) beweisen, daß im Übergangszustand (3) eine negative Partialladung am benzyllischen Kohlenstoff-Atom vorliegt. Die Alkyl-Radikale zeigen also – wie bei den H-Abstraktionen aus Toluol-Derivaten^[7] – bei den Additionen an Olefine nucleophile Eigenschaften.

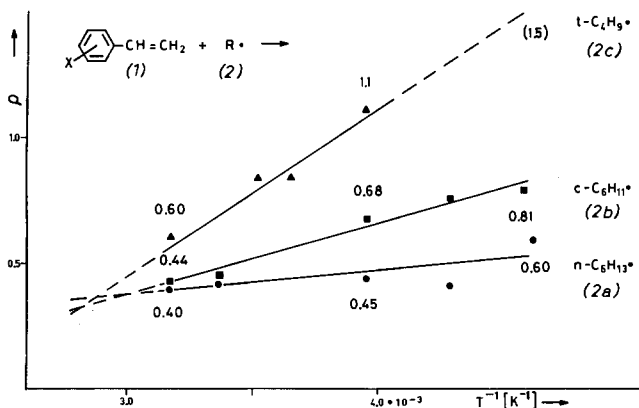


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der ρ -Werte (-56 bis $+42^\circ\text{C}$) für die Addition der Alkyl-Radikale (2a) bis (2c) an die Styrole (1a) bis (1d) in Ethanol.

Interessant ist die Abstufung der ρ -Werte für tert., sek. und prim. Radikale: Mit $\rho = 1.1$ besitzt das *tert*-Butyl-Radikal (2c) bei -20°C einen erheblich größeren Wert als das Cyclohexyl-Radikal (2b) ($\rho = 0.68$) und das 1-Hexyl-Radikal (2a) ($\rho = 0.45$). Dagegen unterscheiden sich die ρ -Werte bei $+42^\circ\text{C}$ (0.60, 0.44 bzw. 0.40) nicht mehr sehr stark (Abb. 1). Gut in Übereinstimmung hiermit ist der bei Copolymerisationen bestimmte Reaktionsparameter von 0.51 für benzyllische Radikale bei $+60^\circ\text{C}$ ^[8].

Wie die sterischen Reaktionsparameter der radikalischen Halogenabstraktionen^[9] sind auch die ρ -Werte der Additionen von Radikalen an Olefine ganz wesentlich von der Temperatur abhängig.

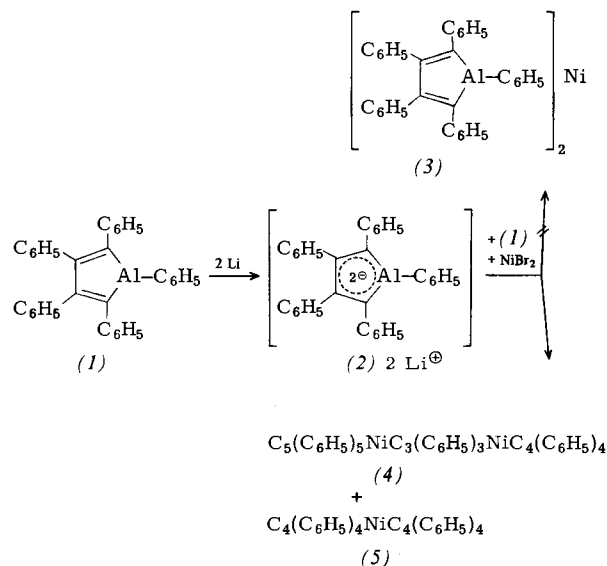
Eingegangen am 13. Dezember 1976 [Z 630]

- [1] a) P. I. Abell in C. H. Bamford, C. F. H. Tipper: Comprehensive Chemical Kinetics. Bd. 18, Elsevier, Amsterdam 1976; b) F. Minisci, Top. Curr. Chem. 62, 1 (1976); c) P. I. Abell in J. K. Kochi: Free Radicals. Bd. 2, Wiley, New York 1973; G. A. Russell in *ibid.* Bd. 1.
- [2] L. P. Hammett: Physikalische Organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- [3] K. Schwetlick: Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
- [4] a) B. Giese, J. Meister, Chem. Ber., im Druck; b) C. L. Hill, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 96, 870 (1974); c) B. Giese, Angew. Chem. 88, 159 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 173 (1976); A. J. Bloodworth, G. S. Bylina, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1972, 2433; V. M. A. Chambers, W. R. Jackson, G. W. Young, Chem. Commun. 1970, 2433.
- [5] Bei Benzyl-Radikalen ist die Rekombinationsgeschwindigkeit 10mal größer als die Disproportionierungsgeschwindigkeit: M. J. Gibian, R. C. Corbey, J. Am. Chem. Soc. 94, 4178 (1972).
- [6] N. B. Chapman, J. Shorter: Advances in Linear Free Energy Relationships. Plenum Press, London 1972.
- [7] R. W. Henderson, R. D. Ward, J. Am. Chem. Soc. 96, 7556 (1974); W. A. Pryor, W. H. Davies, *ibid.* 96, 7557 (1974); A. A. Zavitsas, G. M. Hanna, J. Org. Chem. 40, 3782 (1975).
- [8] C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc. 70, 1537 (1948).
- [9] B. Giese, Angew. Chem. 88, 723 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 688 (1976).

Neuartige Organonickelverbindungen aus (Pentaphenyl)aluminacyclopentadien

Von Heinz Hoberg^[*] und Reinhild Krause-Göing sowie Carl Krüger^[**] und Janine C. Sekutowski^[***]

(Pentaphenyl)aluminacyclopentadien (1)^[1] bildet als cyclisches Dien mit Übergangsmetallen Olefin-Komplexe. Aus (1) und (COD)₂Ni erhielten wir nach Verdrängung von 1 mol COD einen 1:1-Komplex^[2]. Die noch unbekannte 2:1-Verbindung (3) sollte durch Reduktion von NiBr₂ mit dem dilithiierten Al-Fünfring (2) in Gegenwart von (1) zugänglich sein.



Bei der Reaktion von NiBr₂ mit (2) in Gegenwart von (1) im Molverhältnis 1:1:1 erhielten wir jedoch nicht die Verbindung (3), sondern die Al-freien Ni-Komplexe (4) und (5).

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Hoberg, Dipl.-Chem. R. Krause-Göing, Dr. C. Krüger, Dr. J. C. Sekutowski
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim

[**] Röntgenstrukturanalyse.

[***] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

IR- und ^1H -NMR-Analysen zeigen ausschließlich Phenylgruppen. Das Massenspektrum des tiefvioletten (4) zeigt sowohl das Molekülsignal als auch charakteristische Ionen der Liganden bei $m/e=1184$ [$\text{C}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5)_{12}\text{Ni}_2$], 446 [$\text{C}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{H}$], 356 [$\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4$], 268 [$\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{H}$].

Die Struktur von (4) konnte durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden^[3]. Zelldaten: $a=13.253(1)$, $b=21.310(1)$, $c=23.4775(6)$ Å, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z=4$, $R=0.075$ für 4473 Reflexe, davon 1378 unbeobachtet ($I \leq 2\sigma(I)$). Das Molekül (siehe Abb. 1 und 2) enthält zwei ungleichartige Nickel-Atome, von denen das eine (Ni-2) an Pentaphenylcyclopentadien, das andere (Ni-1) an eine Tetraphenylcyclobutadien-Einheit komplexiert ist. Ni-1 ist mit Ni-2 durch eine 1,2,3-Triphenylallyl-Einheit verbrückt. Diese haftet als π -Allyl-Gruppierung am Ni-1^[4] und ist durch zwei σ -Bindungen an Ni-2 gebunden. Der Abstand (Ni-2)–(C-6) beträgt 2.44(2) Å. Beide Nickel-Atome erreichen durch eine zusätzliche Ni–Ni-Einfachbindung^[5] eine stabile 18-Elektronenkonfiguration. Damit zeichnet sich (4) sowohl durch einen ungewöhnlichen Entstehungsweg als auch durch eine bemerkenswerte Struktur aus, in der drei verschiedenartige olefinische Liganden an ein Ni–Ni-System gebunden sind und die verbindende C_3 -Einheit sowohl σ - als auch π -Bindungen eingeht.

Ob die in (4) vorliegenden $\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ - und $\text{C}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ -Einheiten als Folge einer Dichotomie^[6] aus der $\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ -Gruppe des Al-Fünfringes (1) entstanden sind, kann noch nicht entschieden werden.

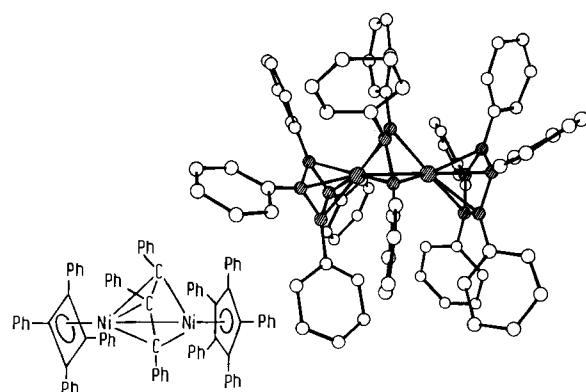


Abb. 1. Vollständige Molekülstruktur von (4).

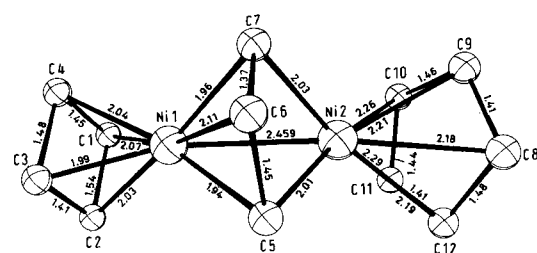


Abb. 2. Molekülstruktur von (4) und Numerierung der Atome. Die 12 Phenylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber fortgelassen worden.

Elementar- und MS-Analysen von (5) lassen den Schluß zu, daß es sich um eine Verbindung handelt, in der zwei $\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ -Einheiten an ein Nickel-Atom gebunden sind, d.h. daß möglicherweise ein Derivat des bisher noch unbekannten Bis(cyclobutadien)nickel vorliegt. Weitere Untersuchungen und insbesondere eine Röntgenstrukturanalyse sollen hierfür den Beweis erbringen.

Arbeitsvorschrift

Eine Suspension aus 4.83 g (9.0 mmol) $\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Al} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (1) und 73 mg (10.5 mmol) Li-Pulver in 350 ml was-

serfreiem Diethylether wird 4 Tage bei 20°C gerührt. Die dabei entstandene rote Mischung wird filtriert und das Filtrat bei –10°C mit 1.0 g (4.6 mmol) NiBr_2 umgesetzt. Unter Rühren läßt man die Temperatur auf 20°C ansteigen. Nach einer Verweilzeit von ca. 48 h wird ein grauer Niederschlag abfiltriert (ca. 0.4 g). Aus dem intensiv grünen Filtrat werden durch fraktionierende Kristallisation erhalten: 0.15 g (4.2 %) (5), blaue Kristalle, $\text{Fp} > 300^\circ\text{C}$, und 0.19 g (7 %) (4), $\text{Fp} = 270^\circ\text{C}$ (Zers.). Die Ausbeuten sind auf NiBr_2 bezogen.

Eingegangen am 22. Dezember 1976 [Z 631]

- [1] H. Hoberg, R. Krause-Göing, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [2] H. Hoberg, R. Krause-Göing, noch unveröffentlicht.
- [3] Zur Datensammlung und rechnerischen Bearbeitung siehe u.a.: D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, Chem. Ber. 107, 3706 (1974).
- [4] B. L. Barnett, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 77, 407 (1974).
- [5] C. Krüger, Angew. Chem. 81, 708 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 678 (1969); K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, J. Am. Chem. Soc. 98, 74 (1976); B. L. Barnett, C. Krüger, Cryst. Struct. Commun. 2, 85 (1973).
- [6] H. Berr, G. Wilke, D. Henneberg, Angew. Chem. 85, 1052 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 1001 (1973).

Quantitative Felddesorptions-Massenspektrometrie; Verdünnung mit stabilen Isotopen und Kationisierung^[**]

Von W. D. Lehmann und H.-R. Schulten^[*]

Die Felddesorptions-Massenspektrometrie (FD-MS) ist zur qualitativen Analyse polarer organischer und anorganischer Verbindungen herangezogen worden^[1]. Einen Schwerpunkt der FD-Untersuchungen bildet die Bestimmung des Molekülsions $[\text{M}]^+$. Durch die Anlagerung eines Kations $[\text{Kat}]^+$ an ein Neutramolekül M (Kationisierung)^[2] erhält man bei der FD-MS besonders stabile Ionen des Typs $[\text{M} + \text{Kat}]^+$, die zur Molekulargewichtsbestimmung genutzt werden können^[3]. Die quantitative FD-MS, bei der Ionen des Typs $[\text{M}]^+$ verwendet wurden, ist bereits beschrieben worden^[4]. Wir berichten hier über die ersten quantitativen Ergebnisse, die mit der FD-MS unter Anwendung der Kationisierung gewonnen werden konnten.

Die Felddesorptions-Massenspektrometrie ergibt von vielen organischen Verbindungen Spektren, die vorwiegend aus dem Ion $[\text{M}]^+$ oder $[\text{M} + \text{Kat}]^+$ bestehen. Die Methode ist daher für quantitative Bestimmungen besonders geeignet, weil struktursignifikante Fragmente nicht benötigt werden, der störende Einfluß von Probenverunreinigungen vermindert wird und

das Molekülion oder das kationisierte Molekül praktisch den gesamten Ionenstrom trägt, wodurch die größtmögliche Empfindlichkeit erreicht wird.

Nachteilig ist, daß die FD-MS geringere und stärker fluktuierende Ionenströme als die Elektronenstoßionisierung und die chemische Ionisierung liefert. Deshalb wurde die Empfindlichkeit durch Kationisierung mit Alkalimetall-Kationen erhöht, die Genauigkeit durch einen isotoopenmarkierten internen Standard verbessert und

[*] Dr. W. D. Lehmann, Dr. H.-R. Schulten [⁺]
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Wegelerstraße 12, D-5300 Bonn

[**] Quantitative Felddesorptions-Massenspektrometrie, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. – Als 2. Mitteilung gilt [4].

[⁺] Korrespondenzautor.