

Reaktionsverhalten von (3) und (4) übereinstimmt. Unsymmetrische CO-Brücken in Carbonyl-cyclopentadienyl-Metallkomplexen wurden von Cotton et al.^[6] in $(C_5H_5)_3Co_3(CO)_3$ und $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$ nachgewiesen; eine unsymmetrische CO-Brücke zwischen zwei verschiedenen Metallen haben Bau et al.^[9] in $[FeCo(CO)_8]^-$ gefunden.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Zweikernkomplexe (3) und (4).

(3): MS (70 eV): m/e (ab 0.3 % I_{rel}) 404 (6.9; M^+), 376 (0.3; $-CO$), 348 (1.2; $-2CO$), 320 (8.8; $-3CO$), 204 (20.6; $C_5H_5Mn(CO)_3^+$), 200 (18.2; $C_5H_5CoPMe_3^+$), 176 (4.4; $C_5H_5Mn(CO)_2^+$), 148 (21.2; $-CO$), 124 (36.8; $C_5H_5Co^+$), 120 (100; $C_5H_5Mn^+$). IR (THF): ν_{CO} = 1902, 1757 cm^{-1} . 1H -NMR ($[D_6]$ -Aceton, Raumtemperatur, 100 MHz): δ = 4.83 (5 H von C_5H_5Co ; s), 4.60 (5 H von C_5H_5Mn ; s), 1.10 (9 H; d; J_{PH} = 10 Hz).
(4): MS (70 eV): m/e (ab 0.1 % I_{rel}) 418 (0.5; M^+), 362 (0.1; $-2CO$), 334 (0.7; $-3CO$), 218 (20.8; $MeC_5H_4Mn(CO)_3^+$), 200 (10.4; $C_5H_5CoPMe_3^+$), 190 (30.1; $MeC_5H_4Mn(CO)_2^+$), 162 (25.1; $-CO$), 134 (100; $-2CO$), 124 (23.0; $C_5H_5Co^+$). IR (THF): ν_{CO} = 1898, 1752 cm^{-1} . 1H -NMR ($[D_6]$ -Aceton, Raumtemperatur, 100 MHz): δ = 4.82 (5 H; s), 4.38 (4 H; s), 2.03 (3 H; s), 1.11 (9 H; d; J_{PH} = 9.9 Hz).

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 1 mmol $MeC_5H_4Mn(CO)_3$ in 200 ml THF wird bis zur Beendigung der rasch einsetzenden Gasentwicklung mit einer Quecksilberdampflampe (Philips HPK 125 W) bestrahlt. Nach Abschalten der Lampe gibt man 1 mmol $MeC_5H_4Mn(CO)_3$ und 1 mmol (1) hinzu und rührt 16 h bei Raumtemperatur. Der nach Abziehen des Solvens erhaltene ölige Rückstand wird mehrmals mit Hexan gewaschen und aus THF/Hexan umkristallisiert: (4), blauschwarze Kristalle, Z_p = 121 °C; Ausbeute 330 mg (79 % bezogen auf (1)).

Eingegangen am 23. Juni 1977 [Z 771]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63413-01-4 / (3): 63413-02-5 / (4): 63413-03-6 / (5): 63413-04-7 / (6): 63413-05-8 / (7): 63413-06-9 / (8): 63413-07-0 / $C_5H_5Mn(CO)_3$: 12079-65-1 / $MeC_5H_4Mn(CO)_3$: 12108-13-3.

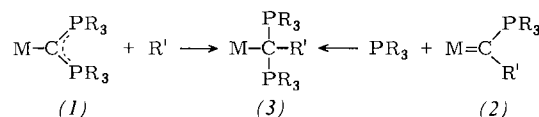
- [1] Basische Metalle, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG, Leverkusen, unterstützt. – 4. Mitteilung: [3].
- [2] H. Werner, W. Hofmann, Chem. Ber., im Druck.
- [3] K. Dey, H. Werner, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [4] Eine Kristallstrukturanalyse wird zur Zeit im Laboratorium von Prof. I. Bernal, University of Houston, durchgeführt.
- [5] R. B. King, Inorg. Chem. 5, 2227 (1966); K. P. C. Vollhardt, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, J. Organomet. Chem. 97, 283 (1975); W. S. Lee, H. H. Brintzinger, ibid. 127, 87 (1977).
- [6] a) F. A. Cotton, J. D. Jamerson, J. Am. Chem. Soc. 98, 1273 (1976); b) F. A. Cotton, B. A. Frenz, L. Kruczynski, ibid. 95, 951 (1973); F. A. Cotton, Progr. Inorg. Chem. 21, 1 (1976).
- [7] H. Werner, B. Juthani, J. Organomet. Chem. 129, C 39 (1977).
- [8] D. R. McAlister, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 99, 1666 (1977).
- [9] H. B. Chin, M. B. Smith, R. D. Wilson, R. Bau, J. Am. Chem. Soc. 96, 5285 (1974).

Bis[trimethylphosphorio(-onio)]methanid, ein „halbylidischer“ Ligand in Übergangsmetallkomplexen^[**]

Von Fritz R. Kreißl, Karl Eberl und Peter Stückler^[*]

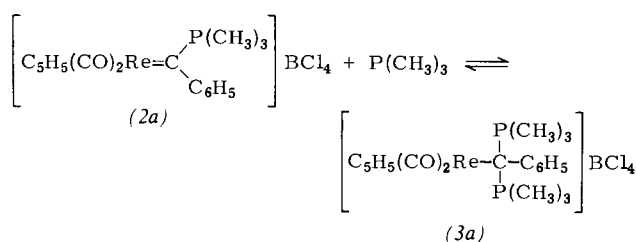
Übergangsmetallverbindungen des Typs (3) sollten einerseits durch Addition eines Organyls an das Ylidkohlenstoff-

atom in Bisylidkomplexen (1), andererseits durch Anlagerung eines Phosphans an das sp^2 -Kohlenstoffatom in metallsubstituierten Phosphoryliden (2) darstellbar sein.



M = Metallcarbonylrest

Ein vergleichbarer Komplex $[(CO)_5W-CH(PPh_3)_2]Cl^{[1]}$ wurde bei der Reaktion von $(CO)_5WC(PPh_3)_2$ mit HCl als Zwischenstufe postuliert, aber nicht isoliert. Wir berichten über die erstmalige Isolierung und Charakterisierung des Phenylbis[trimethylphosphorio(-onio)]methanid-Komplexes (3a), der bei der Umsetzung von Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)[α -(trimethylphosphorandiyl)benzyl]rhenium-tetrachloroborat (2a)^[2] mit Trimethylphosphan in Dichlormethan entsteht.



Die thermolabile Verbindung (3a)^[3] kristallisiert mit einem Molekül CH_2Cl_2 aus, löst sich in Aceton gut, in Ether oder Pentan nahezu nicht. Bei Raumtemperatur bildet sich unter rascher Phosphan-Abspaltung (2a) zurück. Aus der Lage beider ν_{CO} -Banden von (3a) [KBr : 1885 und 1805 cm^{-1}] kann für den „halbylidischen“ Liganden auf ein großes σ -Donor/ π -Acceptor-Verhältnis geschlossen werden. Das 1H -NMR-Spektrum (CD_3COCD_3) zeigt vier Signale der relativen Intensität 5:2:5:18, die den Phenyl- (δ = 8.03 und 7.53), Methylchlorid- (5.83), Cyclopentadienyl- (5.20) und *P*-Methylprotonen (2.38) zuzuordnen sind; das letztere Signal tritt infolge ^{31}P - 1H -Kopplungen als $A_9XX'A_9$ -System mit N = 12.0 Hz^[4] auf und beweist die magnetische Äquivalenz aller PCH_3 -Gruppen. Die Konstitution von (3a) geht aus dem $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum hervor (CD_3COCD_3 , $-40^\circ C$, δ rel. CD_3COCD_3 = 206.5 ppm, Kopplungskonstanten in Hz): CO 208.01, C_6H_5 139.07 (2.4), 134.33 (7.3), 128.07, 127.64, C_5H_5 85.24, CH_2Cl_2 54.38, PCH_3 16.79 (N = 61.0), $Re-C$ 6.16 (22.0 Hz). Im Gegensatz zu den CO-Liganden findet man bei zwei Arylsignalen und für den Ylidkohlenstoff eine Triplettaufspaltung, welche einen Angriff des Phosphans am Rhenium ausschließt und eindeutig für die Bildung eines halbylidischen Liganden spricht. Diesen Befund bestätigt auch das für die PCH_3 -Kohlenstoffatome zu erwartende^[5] AXX' -System mit N = 61.0 Hz. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (CD_3COCD_3) beobachtet man nur ein Singulett bei δ = 36.61, was wiederum die Gleichwertigkeit und den ylidischen Charakter beider Phosphoratome unterstreicht.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff in getrockneten (Na, P_4O_{10}) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen. – Zu 1.23 g (2.0 mmol) (2a)^[2] in 20 ml Dichlormethan gibt man bei $-78^\circ C$ 0.25 g (3.30 mmol) Trimethylphosphan, wobei unter Farbaufhellung ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach Zugabe von 20 ml Ether und 20 ml Pentan wird dekantiert, der Rückstand mit 5×10 ml Pentan und 5×10 ml Ether gewa-

[*] Dr. F. R. Kreißl ^[*], Dipl.-Chem. K. Eberl, Dr. P. Stückler
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

schen und am Hochvakuum (-78°C , 48 h) getrocknet: Farblose Kristalle, Ausbeute ca. 1.2 g (86 %).

Eingegangen am 27. Juni 1977 [Z 772]

CAS-Registry-Nummern:

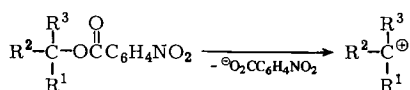
(2a): 63428-44-4 / (3a): 63428-42-2 / $\text{P}(\text{CH}_3)_3$: 594-09-2 / ^{13}C : 14762-74-4.

- [1] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, J. Organomet. Chem. 47, 391 (1973).
- [2] F. R. Kreißl, P. Stückler, E. W. Meineke, Chem. Ber., im Druck; F. R. Kreißl, P. Friedrich, Angew. Chem. 89, 553 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 543 (1977).
- [3] Die entsprechende Manganverbindung wurde analog dargestellt.
- [4] R. K. Harris, Can. J. Chem. 42, 2275 (1964).
- [5] D. A. Redfield, J. H. Nelson, L. W. Cary, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10, 727 (1974).

Sterische Verstärkung der chemischen Reaktivität – Molekülstruktur von Tris(*tert*-butyl)methyl-*p*-nitrobenzoat^[**]

Von Pei-Tak Cheng, S. C. Nyburg, Chacko Thankachan und Thomas T. Tidwell^[*]

Eine signifikante Reaktionsbeschleunigung durch sterische Effekte ist sowohl für Bildungsreaktionen von Carbenium-Ionen als auch von freien Radikalen bekannt, Beispiele sind die Solvolyse von *p*-Nitrobenzoaten



zustand mit trigonaler Geometrie schwächer werden sollte. Später entdeckte man den „Front-Strain“-Effekt^[3a], die Abstoßung zwischen der Austrittsgruppe und den Substituenten am C-Atom, welche ebenfalls bei der Bindungsdehnung im Übergangszustand abnehmen sollte.

An der von uns röntgenographisch bestimmten Molekülstruktur von Tris(*tert*-butyl)methyl-*p*-nitrobenzoat (1) läßt sich nun erstmals die Wirksamkeit beider Effekte (B- und F-) nachweisen (Abb. 1).

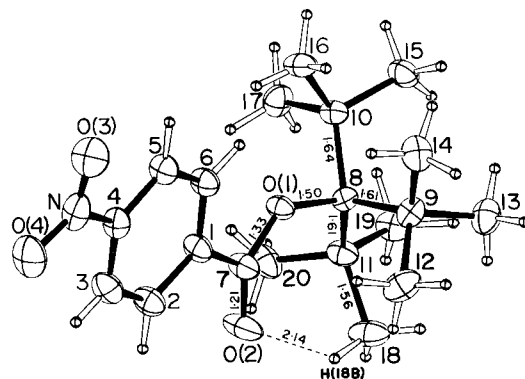


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OC}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ mit Bindungslängen [Å] (der mittlere C—Me-Abstand beträgt 1.55 Å).

Wegen der gegenseitigen Bedrängung der *tert*-Butylgruppen sind die C8—C-Bindungen verlängert (Mittelwert 1.62 Å), die C—C8—C-Winkel aufgeweitet (114°) und die O—C8—C-Winkel verengt (105°). Aber auch zwischen dem *p*-Nitroben-

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungswinkel von Tris- und Bis(*tert*-butyl)methylderivaten.

	$\begin{array}{c} \text{C}(11)\text{Me}_3 \\ \\ \text{X}-\text{C}(8)-\text{C}(10)\text{Me}_3 \\ \\ \text{C}(9)\text{Me}_3 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{C}(4)\text{Me}_3 \\ \\ \text{X}-\text{C}(3)\text{H} \\ \\ \text{C}(5)\text{Me}_3 \end{array}$	
	(1), X = $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (2), X = H		(3), X = $\text{O}_2\text{C}_7\text{O}_2\text{CHtBu}_2$ (4), X = H	
	(1)	(2)	(3)	(4)
X—C8—C9	102.6	101.6 [a]	X—C3—C4	105.8 [a]
X—C8—C10	98.7		C4—C3—C5	124.0 [a]
X—C8—C11	112.5			128.0 [a]
	104.6 [a]			
C9—C8—C10	113.8	116.0 [a]		
C9—C8—C11	115.4			
C10—C8—C11	112.1			
	113.8 [a]			

[a] Mittelwert.

oder Chloriden bzw. die Fragmentierung von Perestern, Diazenen sowie hexasubstituierten Ethanen^[1–3]. Voluminöse Substituenten bewirken bei der Umsetzung dieser Reaktanden eine oft beträchtliche Geschwindigkeitssteigerung, deren Ursachen auf verschiedene Weise interpretiert worden sind. Zunächst bevorzugte man zur Deutung den „Back-Strain“-Effekt, die abstoßende Wechselwirkung der Substituenten R^1 , R^2 , R^3 im Grundzustand, die bei Annäherung an den Übergangs-

zoatteil und den *tert*-Butylgruppen ist eine sterische Wechselwirkung zu beobachten [O2—H18B: 2.14 Å, H6—H16A: 2.20 Å], wodurch sich der Winkel O—C8—C11 bis 112.5 öffnet, während die anderen O—C8—C-Winkel 98.7 und 102.6° betragen^[4]; auch der Winkel C—O1—C ist vergrößert (132.8°).

Zum Vergleich sind die Bindungswinkel von (1), Tris(*tert*-butyl)methan (2)^[5], Bis(*tert*-butyl)methyloxalat (3)^[6a] und Bis(*tert*-butyl)methan (4)^[6b] in Tabelle 1 zusammengestellt.

Für die Variation der relativen Geometrie um das zentrale Kohlenstoffatom in (1) und (2) kommen zwei konkurrierende Effekte in Betracht: Durch den Raumbedarf der *p*-Nitrobenzoylgruppe sollten die C—C—C-Winkel in (1) kleiner werden, durch die höhere Elektronegativität des Sauerstoffs sollte jedoch zugleich der *p*-Charakter der Kohlenstofforbitale wachsen und diese Winkel vergrößern. Die gemessenen Mittelwerte

[*] Prof. Dr. T. T. Tidwell, Dr. P.-T. Cheng, Prof. Dr. S. C. Nyburg, Dipl.-Chem. C. Thankachan
Department of Chemistry, University of Toronto
Toronto, Ontario M5S 1A1 (Canada)

[**] Diese Arbeit wurde vom National Research Council of Canada und dem Petroleum Research Fund unterstützt.