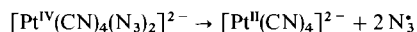


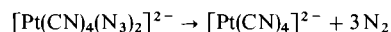
stehen. Ohne Pt^{III} -Zwischenstufe gibt es zwei mechanistische Möglichkeiten: Während bei *cis*-Eliminierung die Abspaltung der beiden Liganden offensichtlich nicht mit einer Bildung von Ligandradikalen im primären Reaktionsschritt einhergeht^[1b], könnte dies bei *trans*-Eliminierung aus sterischen Gründen der Fall sein.

Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß im photochemischen Primärschritt der *trans*-Eliminierung an $\text{trans}[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{N}_3)_2]^{2-}$ durch gleichzeitige Zweielektronenreduktion unter Umgehung einer Pt^{III} -Zwischenstufe zwei N_3 -Radikale gebildet werden:



Die Verbindung $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{N}_3)_2]$ wurde aus $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2]$ ^[3] und einem großen Überschuß von KN_3 in Wasser (Reaktionszeit 2 d) nach Umkristallisation analysenrein erhalten. Für die *trans*-Struktur (D_{4h}) des komplexen Anions spricht eine IR-Bande^[3] (2181 cm^{-1}) im Bereich der CN-Valenzschwingungen. Das Elektronenabsorptionsspektrum weist im langwelligen Teil nur ein intensives Maximum ($\lambda = 302 \text{ nm}$, $\epsilon = 18\,300$) auf, das einem $(\text{N}_3 \rightarrow \text{Pt})\text{CT}$ -Übergang zugeordnet wird.

Bestrahlung der CT-Bande des in Wasser gelösten Salzes führte zur raschen Entwicklung von Stickstoff nach



Die spektralen Veränderungen während der Photolyse (Abb. 1) zeigen, daß keine anderen Produkte entstehen, da das Spektrum nach längerer Belichtungsdauer identisch mit dem von $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ ^[4] war; auch freies Azid war nicht nachweisbar^[5]. Bei vollständiger Lichtabsorption durch den Ausgangskomplex folgte die photochemische Bildung von $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ einer Reaktion nullter Ordnung. Die Quantenausbeuten für $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ in Wasser betrugen bei den Anregungswellenlängen 300, 333 und 366 nm $\Phi = 0.34 \pm 0.02$, in Acetonitril oder Ethanol stiegen sie auf $\Phi = 0.58$ bzw. 0.61 ± 0.02 an. Im Unterschied zur wäßrigen Lösung wurde in Ethanol neben N_2 auch N_3^{\cdot} als Photolyseprodukt gefunden.

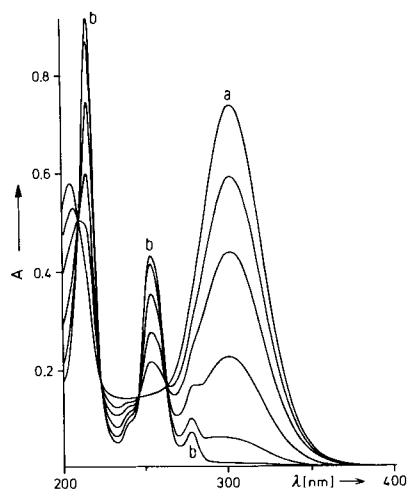


Abb. 1. Veränderung des Absorptionsspektrums während der photochemischen Umwandlung von $\text{trans}[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{N}_3)_2]^{2-}$ (a) in $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ (b) in wäßriger Lösung ($4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, 1 cm -Küvette); Anregungslicht: $\lambda = 300 \text{ nm}$.

Zur Identifizierung der Primärprodukte wurde die Photolyse von $[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{N}_3)_2]^{2-}$ in Ethanolgläsern bei 77 K ESR-spektroskopisch untersucht. Die beobachteten Signale konnten N-Atomen^[6] und CH_3CHOH -Radikalen^[7] zugeordnet werden. Pt^{III} -Signale^[8] traten selbst bei 20 K nicht auf.

N_3 -Radikale sind extrem instabil. Sie zerfallen noch bei tiefen Temperaturen sehr schnell in molekularen Stickstoff und N-Atome^[6b,c], die ESR-spektroskopisch nachgewiesen wurden. Bei Raumtemperatur wird in wäßriger Lösung neben $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ schließlich nur N_2 als stabiles Endprodukt gebildet. In Anwesenheit geeigneter Reduktionsmittel können N_3 -Radikale zu Azid reduziert werden^[9]. Die Entstehung der CH_3CHOH -Radikale, die ebenfalls bei tiefen Temperaturen identifiziert wurden, und von freiem Azid bei der Raumtemperaturphotolyse von $[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{N}_3)_2]^{2-}$ in Ethanol läßt sich nur durch eine Konkurrenzreaktion der N_3 -Radikale erklären: Neben dem Zerfall können die N_3 -Radikale offenbar vom Lösungsmittel $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ reduziert werden.

Eingegangen am 17. Dezember 1976,
in geänderter Fassung am 13. April 1978 [Z 987]

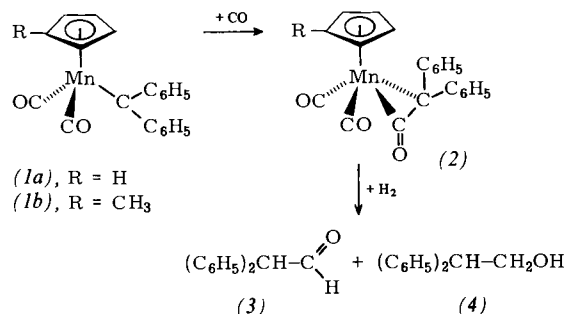
- [1] a) G. L. Geoffroy, G. S. Hammond, H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. 97, 3933 (1975); b) G. L. Geoffroy, R. Pierantozzi, ibid. 98, 8054 (1976); c) M. S. Wrighton, Top. Curr. Chem. 65, 37 (1976).
- [2] a) F. Basolo, R. G. Pearson: Mechanisms of Inorganic Reactions, 2nd Ed. Wiley, New York 1967; b) P. C. Ford, R. E. Hintze, J. D. Petersen in A. W. Adamson, P. D. Fleischauer: Concepts of Inorganic Photochemistry, Wiley-Interscience, New York 1975.
- [3] L. H. Jones, J. M. Smith, Inorg. Chem. 4, 1677 (1965).
- [4] S. B. Piepho, P. N. Schatz, A. J. McCaffery, J. Am. Chem. Soc. 91, 5994 (1969).
- [5] E. K. Dukes, R. M. Wallace, Anal. Chem. 33, 242 (1961).
- [6] a) A. Begum, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. A 1971, 2062; b) I. S. Ginns, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 68, 631 (1972); c) T. A. Claxton, R. E. Overill, M. C. R. Symons, Mol. Phys. 26, 75 (1973).
- [7] P. J. Sullivan, W. S. Koski, J. Am. Chem. Soc. 86, 159 (1964).
- [8] T. Krigas, M. T. Rogers, J. Chem. Phys. 55, 3035 (1971); C. Amano, S. Fujiwara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 1437 (1977).
- [9] J. F. Endicott, M. Z. Hoffmann, L. S. Beres, J. Phys. Chem. 74, 1021 (1970).

Hochdruckcarbonylierung metallkoordinierter Carbene und Hydrogenolyse der Keten-Komplexe^[1]

Von Wolfgang A. Herrmann und Johann Plank^[*]

Die Reaktivität von Übergangsmetall-Carben-Komplexen gegenüber Kohlenmonoxid^[2a] und Wasserstoff^[2b] ist insbesondere im Zusammenhang mit der neuerdings wieder aktuellen Fischer-Tropsch-Synthese von Interesse^[3]. Während mit beiden Substraten bisher nur die Ablösung des Carben-Liganden vom Metall beobachtet worden ist^[2], gelang uns jetzt erstmals die Carbonylierung metallkoordinierter Carbene zu den entsprechenden Keten-Komplexen sowie auch deren hydrogenolytischer Abbau zu Aldehyden und Alkoholen.

Aus den Diphenylcarben-Mangan-Komplexen (1)^[4] entstehen unter den Bedingungen einer Hochdruckcarbonylierung (CO-Addition mit 30–45 % Umsatz) die Diphenylketen-Komplexe (2). Ihre physikalischen und spektroskopischen Daten stimmen mit denen der aus Diphenylketen und den Tetrahy-



[*] Dr. W. A. Herrmann, J. Plank
Chemisches Institut der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

drofuran-Komplexen ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) durch Ligandenaustausch erhältlichen Verbindungen überein, deren Identität durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert ist^[5].

Diese Carbonylierungsreaktion eröffnet nicht nur einen neuen Zugang zu den bisher lediglich durch Einzelbeispiele repräsentierten η^2 -Keten-Komplexen^[6], sondern liefert auch einen präparativen Beweis für die von *Rüchardt* und *Schrauzer* postulierte Carben \rightarrow Keten-Umwandlung an Carbonylübergangsmetall-Fragmenten^[7]. Unsere Befunde stützen ferner das aus dem Produktspektrum der Druckcarbonylierung von Penta-carbonyl(methoxyphenylcarben)chrom in Gegenwart von Vinylpyrrolidon abgeleitete Auftreten von freiem Methoxy(phenyl)keten^[8].

Relevant ist die Überführung von Carben- in Keten-Komplexe darüber hinaus als Modellsystem für einen Teilschritt der Fischer-Tropsch-Synthese, die wahrscheinlich über instabile Metall-Carben-Zwischenstufen verläuft^[3], in ihren mechanistischen Details aber immer noch weitgehend ungeklärt ist. Wir fanden nun, daß die Carbonylierungsprodukte (*2a*) und (*2b*) unter Hochdruckbedingungen hydrogenolytisch zu Diphenylacetaldehyd (*3*) und 2,2-Diphenylethanol (*4*) abgebaut werden, während (*1a*) und (*1b*) unterhalb ihrer Zersetzungstemperaturen gegen Wasserstoff beständig sind. Die Carben-Carbonylierung kann daher mit der reduktiven Ablösung des Carben-Liganden vom Metall erfolgreich konkurrieren. Die Reaktionsfolge Carben-Komplex \rightarrow Keten-Komplex \rightarrow Aldehyd/Alkohol bietet sich als Arbeitshypothese für die abschließenden, zur Bildung von „Oxoprodukten“ führenden Reaktionsschritte der Fischer-Tropsch-Synthese an.

Arbeitsvorschriften^[9]

a) *Carben-Carbonylierung*: Auf die Lösung von 1 mmol (*1a*) oder (*1b*) in 30 ml Tetrahydrofuran läßt man in einem 100 ml-Rotationsautoklaven mit Glaseinsatz 25 h bei 50 ± 5 bzw. $35 \pm 5^\circ\text{C}$ (Manteltemperatur) 650 bar CO (Anfangsdruck) einwirken. Das im Wasserstrahlvakuum eingedampfte braungelbe Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an SiO_2 (Akt. II–III; $60 \times 1.2\text{ cm}$; $+15^\circ\text{C}$) aufgearbeitet, wobei mit Benzol zuerst wenig ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_3$ als rasch wandernde, hellgelbe Zone eluiert wird, der die leuchtend gelbe Zone des Keten-Komplexes (*2a*) bzw. (*2b*) folgt. Nach Umkristallisation (*n*-Pentan/Diethylether) sind die gelben, im festen Zustand luftstabilen Verbindungen analysenrein (IR, MS, Elementaranalyse). Ausbeute (*2a*): 122–167 mg (32–45 %), (*2b*): 116–161 mg (30–42 %).

b) *Keten-Hydrierung*: 2 mmol (*2a*) oder (*2b*) werden in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit H_2 umgesetzt (100 ml-Rotationsautoklav mit Glaseinsatz, 20 h, $50 \pm 5^\circ\text{C}$ Manteltemperatur, 750 bar H_2 Anfangsdruck). Bei der Hochvakuumdestillation der eingengten Lösung im rotierenden Kugelrohr ($130\text{--}140^\circ\text{C}$) erhält man ca. 200 mg ($\approx 51\%$) einer Mischung aus (*3*) ($\approx 25\%$) und (*4*) ($\approx 75\%$) als gelbliches Öl (Charakterisierung: IR, MS, $^1\text{H-NMR}$).

Eingegangen am 17. April 1978 [Z 988]

CAS-Registry-Nummern:

(*1a*): 55971-21-6 / (*1b*): 55971-28-3 / (*2a*): 53265-44-4 / (*2b*): 53265-43-3 / (*3*): 947-91-1 / (*4*): 1883-32-5 / CO: 630-08-0.

[1] 23. Mitteilung über Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Ethyl Corporation (Ferndale, Michigan, USA) unterstützt. – 22. Mitteilung: W. A. Herrmann, M. Huber, Chem. Ber., im Druck.

[2] a) E. O. Fischer, Angew. Chem. 86, 651 (1974); Adv. Organomet. Chem. 14, 1 (1976); b) C. P. Casey, S. M. Neumann, J. Am. Chem. Soc. 99, 1651 (1977).

[3] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Angew. Chem. 88, 144 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 136 (1976).

[4] W. A. Herrmann, Chem. Ber. 108, 486 (1975).

[5] W. A. Herrmann, Angew. Chem. 86, 345 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 335 (1974); A. D. Redhouse, W. A. Herrmann, ibid. 88, 652 (1976) bzw. 15, 615 (1976).

[6] Die Reaktion von 10-Diazoanthron mit ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) verläuft in Gegenwart von CO bereits bei Normaldruck unter Bildung der entsprechenden Keten-Komplexe (Ausb. 31–40 %), ohne daß die sonst zuerst auftretenden thermisch sehr stabilen Carben-Komplexe isoliert werden können: W. A. Herrmann, J. Plank, unveröffentlichte Untersuchungen 1977/78.

[7] Ch. Rüchardt, G. N. Schrauzer, Chem. Ber. 93, 1840 (1960).

[8] B. Dorner, E. O. Fischer, Chem. Ber. 107, 2683 (1974).

[9] Alle Arbeiten unter Schutzgas und mit wasserfreien Lösungsmitteln.

Einfaches Verfahren zur Veresterung von Carbonsäuren^[1]

Von Bernhard Neises und Wolfgang Steglich^[*]

Die Darstellung von Carbonsäureestern und -thioestern nach der Dicyclohexylcarbodiimid(DCC)-Methode^[2, 3a] hat sich trotz vereinzelter Erfolge bei der Synthese von Zucker- und Aminosäurederivaten^[3b] nicht allgemein durchgesetzt. Grund hierfür sind stark wechselnde, nur im Falle von Phenolen sowie Thiophenolen^[4] gute Ausbeuten und Neigung zur Bildung unerwünschter *N*-Acylharnstoffe. Eine günstige Wirkung von Pyridin bei derartigen Umsetzungen^[3] legte Versuche mit dem als Acylierungskatalysator mehr als 10^4 fach wirksameren 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) nahe^[1, 5].

Wie wir fanden, wird durch Zugabe von 3–10 Molproz. DMAP die DCC-aktivierte Veresterung von Carbonsäuren mit Alkoholen oder Thiolen so beschleunigt, daß die Bildung von Nebenprodukten ausbleibt und selbst sterisch anspruchsvolle Ester (*1*) bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten entstehen (Tabelle 1).

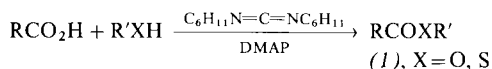


Tabelle 1. Dargestellte Ester und Thioester (*1*).

Verbindung	Ausb. [%] [a]
(<i>1a</i>) 1-Phenylcyclohexan-1-carbonsäure-methylester	87
(<i>1b</i>) Zimtsäure-methylester	98
(<i>1c</i>) 4-Methoxybenzoesäure-methylester	61
(<i>1d</i>) 2,6-Dihydroxybenzoesäure-methylester	96.5
(<i>1e</i>) 2,4,6-Trimethylbenzoesäure-methylester	74
(<i>1f</i>) 1,6-Dihydroxy-8-methoxy-3-methylanthrachinon-2-carbonsäure-methylester (Dermoliteinmethylester)	55
(<i>1g</i>) Malonsäure-di- <i>tert</i> -butylester	85.5, 29.5 [b]
(<i>1h</i>) Hydrozimtsäure- <i>tert</i> -butylester	68
(<i>1i</i>) Pentaacetyl-D-gluconsäure- <i>tert</i> -butylester	82.5
(<i>1j</i>) 2,5-Cyclohexadien-1-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester	84, 34 [b]
(<i>1k</i>) Zimtsäure- <i>tert</i> -butylester	68
(<i>1l</i>) Benzoesäure- <i>tert</i> -butylester	40
(<i>1m</i>) 2,6-Dihydroxybenzoesäure- <i>tert</i> -butylester	54
(<i>1n</i>) 3,5-Dinitrobenzoesäure- <i>tert</i> -butylester	84
(<i>1o</i>) <i>rac</i> -4,4',6,6'-Tetrachlordiphensäure-di- <i>tert</i> -butylester	91.5
(<i>1p</i>) Glycerin-tristearat	87.5
(<i>1q</i>) Propionsäure-ethylthioester	85
(<i>1r</i>) 16-Hydroxyhexadecansäure-ethylthioester	92
(<i>1s</i>) 2,5-Cyclohexadien-1-carbonsäure-ethylthioester	90
(<i>1t</i>) Cyclohexancarbonsäure- <i>tert</i> -butylthioester	91

[a] Die Ausbeuten beziehen sich auf die reinen Produkte und sind nicht optimiert. Alle Ester gaben korrekte Elementaranalysen und mit ihrer Konstitution vereinbare spektroskopische Daten. Kp bzw. [Fp] der neuen Verbindungen: (*1i*) Öl; (*1j*) $80^\circ\text{C}/0.5$ Torr (Kugelrohr); (*1m*) $135/0.5$ (KR); (*1o*) $82\text{--}84^\circ\text{C}$; (*1r*) 57°C ; (*1s*) $60/0.2$ (KR).

[b] Ohne DMAP-Zusatz.

[*] Prof. Dr. W. Steglich, cand. chem. B. Neises
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn