

Die untere, flachere Gerade repräsentiert die σ -Radikale, deren Kohlenstoffatome weder im Radikal (3), noch in den Kohlenwasserstoffen (4) und (5) eine planare Konformation besitzen. Die größere Steigung der oberen Geraden zeigt, daß die zugehörigen Radikale größere Vorderseitenspannungen haben als aus den abgewinkelten Kohlenwasserstoffen (4) und (5) berechnet werden. Im Übergangszustand der Halogenabstraktion (a) üben die Radikale (6)–(13) daher eine relativ stärkere Abstoßung auf die Halogenüberträger XCCl_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) aus als die σ -Radikale (14)–(18). Diese unterschiedlichen sterischen Effekte weisen auf die geringere oder fehlende Pyramidalisierung der Radikale (6)–(13) hin. Nicht nur das Methyl-Radikal (6), sondern auch die *prim*-, *sec*- und *tert*-Alkyl-Radikale (7)–(13) sind demnach oberhalb von 273 K weitgehend eingeebnet. Der Übergang von der ebenen zur tetraedrischen Konformation mit steigender Anzahl von Alkylsubstituenten^[2] kann mit unseren Befunden nicht in Einklang gebracht werden.

Eingegangen am 20. April 1978 [Z 993b]

- [1] J. B. Lisle, L. F. Williams, D. E. Wood, J. Am. Chem. Soc. 98, 227 (1976); P. J. Krusic, P. Meakin, ibid. 98, 228 (1976); vgl. auch T. Koenig, T. Balle, W. Snell, ibid. 97, 662 (1975).
- [2] P. J. Krusic, R. C. Bingham, J. Am. Chem. Soc. 98, 230 (1976).
- [3] L. Bonazzola, N. Leray, J. Roncin, J. Am. Chem. Soc. 99, 8348 (1977).
- [4] B. Giese, Angew. Chem. 88, 159 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 173 (1976); ibid. 89, 162 (1977) bzw. 16, 125 (1977).
- [5] H.-D. Beckhaus, Angew. Chem. 90, 633 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 8 (1978).
- [6] B. Giese, Angew. Chem. 88, 723 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 688 (1976).

Temperaturabhängigkeit von Carbenselektivitäten: Ein neues Beispiel für die isoselektive Beziehung^[**]

Von Bernd Giese und Jürgen Meister^[*]

Für Carbenreaktionen sind bisher kaum absolute Geschwindigkeitskonstanten bekannt^[1]. Deswegen müssen zur Interpretation meistens Selektivitätswerte (relative Reaktivitäten) herangezogen werden^[2]. Dies kann jedoch zu schwerwiegenden Fehlern führen, wenn der Temperatureinfluß nicht berücksichtigt wird. So sind mehrere Reaktionsserien bekannt, bei denen die Selektivitäten von Molekülen in einem schmalen Temperaturbereich, der isoselektiven Temperatur T_{is} , gleich groß werden^[3]. Oberhalb und unterhalb von T_{is} ist die Selektivitätsreihenfolge genau entgegengesetzt.

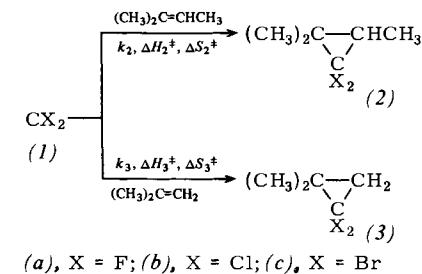
Daß auch für Carbenreaktionen die isoselektive Temperatur in den Meßbereich fallen kann, ist kürzlich vermutet worden^[3, 4]. Wir haben nun die Cycloadditionen von Difluorcarben (1a), Dichlorcarben (1b) und Dibromcarben (1c) im Konkurrenzsystem 2-Methyl-2-butene/2-Methylpropen zwischen 233 und 433 K untersucht.

Die Carben (1a–c) wurden im Temperaturbereich 353 bis 433 K aus den entsprechenden Trihalogenmethyl(phenyl)quecksilberderivaten nach der Methode von Seydel^[5a] hergestellt. Unterhalb von 353 K erwies sich die Umsetzung von CHX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) mit Basen wie $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ für die Bildung von CX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) als die geeignete Methode^[5b]. Die Selektivitäten

[*] Prof. Dr. B. Giese [+] Dr. J. Meister
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[+] Korrespondenzautor. Neue Adresse:
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



tätswerte der bei 309 und 364 K aus Difluordiazirin erzeugten Difluorcarbene wurden der Literatur entnommen^[6]. Bei der Bildung und Umsetzung der Carbene wählten wir einen mindestens 10fachen Überschuß des 2-Methyl-2-butene/2-Methylpropen-Konkurrenzpaars, so daß aus dem gaschromatographisch ermittelten Verhältnis der Cyclopropane (2)/(3) nach Gl. (A) die Selektivitäten ($\log k_2 - \log k_3$) über große Temperaturbereiche bestimmt werden konnten (Abb. 1).

$$\frac{k_2}{k_3} = \frac{[(2)][(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]}{[(3)][(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3]} \quad (A)$$

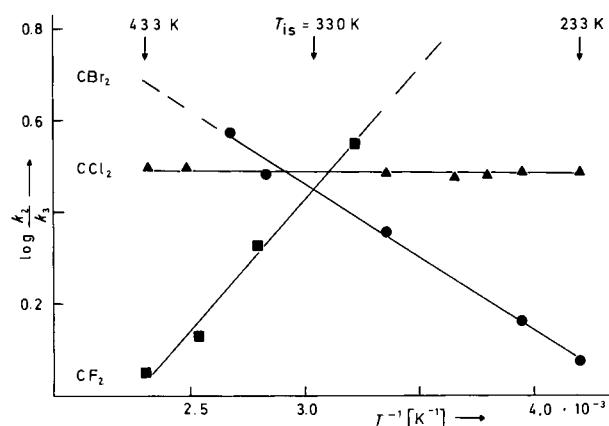


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Selektivitäten ($\log k_2/k_3$) der Carbene CX_2 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) im 2-Methyl-2-butene/2-Methylpropen-Konkurrenzsystem [7].

Während unterhalb von 330 K (1a) das selektivste der untersuchten Carbene ist (Selektivitätsreihe: $\text{CF}_2 > \text{CCl}_2 > \text{CBr}_2$), werden die Selektivitätswerte im Bereich 330 ± 15 K gleich groß ($\text{CF}_2 = \text{CCl}_2 = \text{CBr}_2$). Oberhalb dieser isoselektiven Temperatur ist dagegen (1c) am selektivsten ($\text{CF}_2 < \text{CCl}_2 < \text{CBr}_2$). Rückschlüsse aus den experimentell zugänglichen Selektivitäten auf die Unterschiede der Reaktivitäten oder Stabilitäten der einzelnen Carbene sind nur unter Beachtung dieses Temperaturinflusses möglich. Hervorgerufen wird die Temperaturabhängigkeit der Selektivitätsreihenfolge von den Änderungen der Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien, die daher geeignete Meßwerte für die Interpretation des Reaktionsablaufs sind^[3].

Tabelle 1. Unterschiede der Aktivierungsenthalpien $\Delta H_3^\ddagger - \Delta H_2^\ddagger$ [kJ mol^{-1}] und Aktivierungsentropien $\Delta S_3^\ddagger - \Delta S_2^\ddagger$ [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] der Carbene (1a–c) im Konkurrenzsystem 2-Methyl-2-butene/2-Methylpropen.

Carben	$\Delta H_3^\ddagger - \Delta H_2^\ddagger$ [a]	$\Delta S_3^\ddagger - \Delta S_2^\ddagger$ [b]
CF_2	11	26
CCl_2	0.0	-9.5
CBr_2	-6.1	-27

[a] Mittlerer Fehler $\pm 7\%$.

[b] Mittlerer Fehler $\pm 5 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

So zeigen die Daten der Tabelle 1, daß mit zunehmender Raumerfüllung der Carbene ($\text{CF}_2 < \text{CCl}_2 < \text{CBr}_2$) die Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{\ddagger}^{\ddagger}$ für die Reaktion mit dem sterisch stärker abgeschirmten 2-Methyl-2-but-en im Vergleich zu $\Delta H_{\ddagger}^{\ddagger}$ (Umsetzung mit 2-Methylpropen) ungünstiger wird. Der elektrophile Charakter von CCl_2 und CBr_2 , d.h. ihre größere Reaktivität gegenüber dem nucleophileren 2-Methyl-2-but-en, beruht auf Entropieeffekten^[9]. Für CBr_2 hat die raschere Reaktion sogar die höhere Aktivierungsenthalpie (vgl. Tabelle 1).

Eingegangen am 22. Mai 1978 [Z 993c]

- [1] G. L. Closs, B. E. Rabinow, J. Am. Chem. Soc. 98, 8190 (1976).
- [2] P. S. Skell, M. S. Cholod, J. Am. Chem. Soc. 91, 7131 (1969); R. A. Moss, C. B. Mallon, C. T. Ho, ibid. 99, 4105 (1977); R. A. Moss in M. Jones, R. A. Moss: Carbenes, Vol. 1. Wiley, New York 1973, S. 153.
- [3] B. Giese, Angew. Chem. 89, 162 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 125 (1977).
- [4] R. W. Hoffmann, B. Hagenbruch, D. M. Smith, Chem. Ber. 110, 23 (1977).
- [5] a) D. Seyerth, J. Organomet. Chem. 104, 9 (1976); D. Seyerth, S. P. Hopper, J. Org. Chem. 37, 4070 (1972); b) R. A. Moss, M. A. Jones, J. K. Huselton, Tetrahedron Lett. 1975, 4621; vgl. auch P. S. Skell, A. Y. Garner, J. Am. Chem. Soc. 78, 5430 (1956); W. v. E. Doering, W. A. Henderson, ibid. 80, 5276 (1958).
- [6] R. A. Mitch, Int. J. Chem. Kinet. 1, 439 (1969).
- [7] Die Selektivitäten von CF_2 bei 309 und 364 K wurden der Literatur [6] entnommen. Frühere Angaben für die Selektivitäten von CCl_2 (bei 263 [8], 273 und 298 K [2]) konnten bestätigt werden.
- [8] R. A. Moss, R. Gustl, J. Org. Chem. 32, 2268 (1967).
- [9] Umsetzungen mit substituierten Styrolen deuten an, daß die polaren Effekte der Carbene die Aktivierungsentropien wesentlich beeinflussen.

Synthese und Kristallstruktur eines planaren, aus Dreiecken zusammengesetzten Palladium-Molybdän-Carbonylclusters: $\text{Pd}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu_3\text{-CO})_2(\mu_2\text{-CO})_4(\text{PEt}_3)_2$ ^[1]

Von Robert Bender, Pierre Braunstein, Yves Dusausoy und Jean Protas^[+]

trans-Pd(py)₂Cl₂ reagiert mit $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3^-$, Co(CO)₄ und Mn(CO)₅ unter Bildung von Komplexen mit linearer Metall-Metall-Verknüpfung Mo—Pd(py)₂—Mo^[2], Co—Pd(py)₂—Co bzw. Mn—Pd(py)₂—Mn^[3].

Wie wir jetzt fanden, nimmt die Reaktion von *trans*-Pd(PEt₃)₂Cl₂ mit $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3^-$ wegen der Labilität des Phosphanliganden einen anderen Verlauf: Anstelle eines linearen dreikernigen Komplexes entsteht in diesem Fall der heterotetrametallische Cluster Pd₂Mo₂($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂($\mu_3\text{-CO}$)₂($\mu_2\text{-CO}$)₄(PEt₃)₂ (1). Als einziges Produkt neben (1) konnte der zweikernige Komplex $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}—\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (2) isoliert werden^[4]. Die Struktur von (1) wurde röntgenographisch aufgeklärt (Abb. 1)^[5].

Die vier Metallatome in (1) bilden ein planares, dreieckig unterteiltes Gerüst mit einem Symmetriezentrum in der Mitte der Pd—Pd-Bindung. Über jedem Pd₂Mo-Dreieck befindet sich eine dreifach koordinierte CO-Brücke [$\nu(\text{CO})$ in KBr: 1772 cm⁻¹ (vs)] und über jeder Pd—Mo-Bindung eine zweifach koordinierte CO-Brücke [$\nu(\text{CO})$ in KBr: 1842 (vs) und

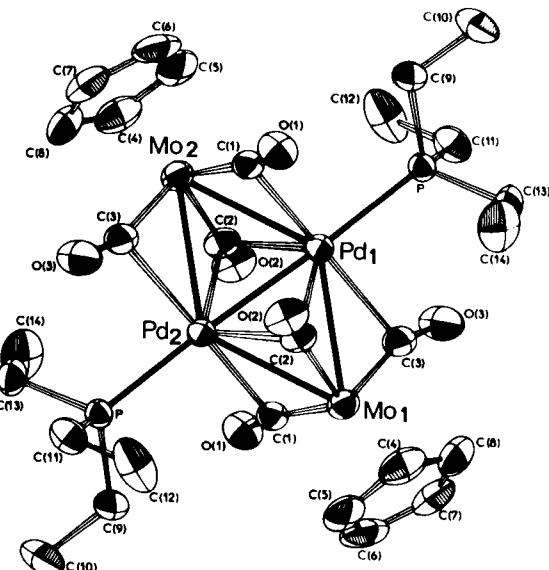


Abb. 1. Struktur des Moleküls (1); Metall-Metall-Bindungslängen [pm]: Pd(1)—Mo(1): 282.7(1), Pd(1)—Mo(2): 286.5(1), Pd(1)—Pd(2): 258.2(1).

1801 cm⁻¹ (m)]. Die beiden Cyclopentadienylringe sind jeweils an ein Mo-Atom gebunden und bilden mit der Ebene der Metallatome einen Winkel von 74.7°. Die Triethylphosphanliganden an den Pd-Atomen sind colinear zur Pd—Pd-Bindung angeordnet.

Aus der Elektronenbilanz des Clusters (1) mit 68 Elektronen [2×18 (Pd) + 2×16 (Mo)] ergeben sich fünf Metall-Metall-Bindungen. Dieser Cluster und seine Struktur zeichnen sich durch folgende Besonderheiten aus:

1. Jedes Pd-Atom hat die ungewöhnliche Koordinationszahl 8;
2. die Verbindung ist das erste Beispiel eines heteropolymetallischen Palladiumclusters;
3. hier wurde die dritte Metall-Metall-Bindungslänge zwischen Pd und einem anderen Übergangselement bestimmt (Pd—Fe^[6a], Pd—Co^[6b]);
4. bisher war als einziges Beispiel eines planaren, aus Dreiecken zusammengesetzten Clusters nur der homotetrametallische Komplex [Re₄(CO)₁₆]²⁻ bekannt^[7].

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten werden unter N₂-Schutz ausgeführt. 60 ml einer Lösung von $\text{Na}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ (dargestellt aus [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3$]₂^[8], 2.15 g = 5 mmol) in Tetrahydrofuran werden filtriert und bei Raumtemperatur zu einer Suspension von *trans*-Pd(PEt₃)₂Cl₂ (2.06 g = 5 mmol) in 50 ml THF gegeben. Das Gemisch wird 7.5 h gerührt, filtriert, eingengt und an einer Kieselgel-Säule (60 Merck) chromatographiert. Elution mit Toluol/Pentan (1:10) liefert eine hellgelbe Fraktion, die nicht näher untersucht wurde. Mit Toluol/Pentan (1:2) erhält man danach eine rote Lösung von (2), das aus Toluol/Pentan umkristallisierbar ist, Ausbeute 0.03 g (0.5%). Mit Toluol folgt schließlich eine dunkelviolette Lösung von (1); dunkelviolette Kristalle aus Toluol/Pentan oder CH₂Cl₂/Pentan, Fp = 193–194°C (Zers.), Ausbeute 1.75 g (75 % bez. auf Pd, 40 % bzw. auf Mo).

Eingegangen am 21. April 1978 [Z 995]

[*] Dr. R. Bender, Dr. P. Braunstein [+] Laboratoire de Chimie de Coordination, Associé au C.N.R.S., Université Louis Pasteur 4 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)

Dr. Y. Dusausoy, Dr. J. Protas Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Associé au C.N.R.S., Université de Nancy I C.O. 140, F-54037 Nancy (Frankreich)

[+] Korrespondenzautor.

[1] Organometallkomplexe mit Metall-Metall-Bindungen, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique unterstützt (ATP 2645). – 9. Mitteilung: J. P. Barbier, P. Braunstein, J. Fischer, L. Ricard, im Druck.

[2] P. Braunstein, J. Dehand, J. Organomet. Chem. 24, 497 (1970).