

Gl. (4) entspricht Gl. (2) und stellt somit eine Beziehung zwischen den unabhängigen Variablen $\lg k_1/k_2$ und T her (Gültigkeit der ISR), wenn

a) die Steigungen b_1 und b_2 und damit die Aktivierungsenthalpien ΔH_1^\ddagger und ΔH_2^\ddagger linear miteinander verknüpft sind [Gl. (5), α und c sind Konstanten]

$$(\Delta H_2^\ddagger)_i = \alpha(\Delta H_1^\ddagger)_i + c \quad (5)$$

in diesem Fall kann die isoselektive Temperatur $(\beta_{is})_{ber}$ nach Gl. (6) berechnet werden^[4]:

$$(\beta_{is})_{ber} = \frac{(\alpha - 1) \cdot \beta_1 \cdot \beta_2}{\alpha \beta_1 - \beta_2} \quad (6)$$

oder/und b) wenn die isokinetischen Temperaturen gleich groß sind [Gl. (7)].

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta_{is} \quad (7)$$

Für sieben Paare von Reaktionsserien haben wir aus den isokinetischen Temperaturen β_1 und β_2 die isoselektiven Temperaturen nach Gl. (6) berechnet. Sie werden in Tabelle 1 mit den isoselektiven Temperaturen β_{is} verglichen, die durch Anwendung der früher entwickelten statistischen Methode^[2] auf die isoselektive Beziehung [Gl. (2)] erhalten wurden.

Wie bei der Diskussion von isokinetischen Beziehungen^[2] müssen zur Beurteilung der isoselektiven Beziehungen die Standarddifferenzen $s_{o,is}$ (berechnet unter der Annahme, daß die ISR gültig ist) und $(s_{oo})_{is}$ (berechnet ohne zusätzliche Annahme über die Gültigkeit der ISR) miteinander verglichen werden. Wenn $s_{o,is}$ kleiner oder ähnlich groß wie $(s_{oo})_{is}$ und der statistische Ψ -Wert kleiner als 0.1 ist^[1a], kann die Existenz der ISR aus den Experimenten abgeleitet werden. Die Daten der Tabelle 1 zeigen, daß von den sieben Reaktionsserien, für die isokinetische Beziehungen nachgewiesen wurden, nur drei der isoselektiven Beziehung gehorchen (A, B und G). Bei den Reaktionsserien A und B wird Gl. (5) sehr genau erfüllt, so daß β_{is} durch Gl. (6) wiedergegeben wird. Aber

Tabelle 1. Statistische Auswertung von Reaktionsserien zur Ermittlung isoselektiver Beziehungen (Temperaturen in K).

Reaktionsserie, Lit.		β_1 β_2 [a]	β_{is} $(\beta_{is})_{ber}$	$10^4 \times$ $s_{o,is}$ $(s_{oo})_{is}$	r [b]	Ψ	Gültigkeit der ISR	
A [5]	Solvolyse von 4-BrC ₆ H ₄ NHCH ₂ C(NO ₂) ₂ C ₆ H ₄ X	in H ₂ O in CH ₃ OH	322 4159	269 (269) (22)	23	0.9999	0.0045	+
B [5]	Solvolyse von XC ₆ H ₄ NHCH ₂ C(NO ₂) ₂ C ₆ H ₄ -4-NO ₂	in H ₂ O in CH ₃ OH	474 781	491 (492) (103)	93	0.9999	0.020	+
C [6]	Solvolyse von C ₆ H ₅ SO ₃ R	in CH ₃ OH in i-C ₃ H ₇ OH	-780 [c] -733 [d]	487 (-2078) (61)	186	0.9951	0.12	-
D [7]	Reaktionen von 2-Bromestern	mit Pyridin mit Anilin	97 [e] 1 [e]	543 [e] (839) (322)	263	0.9829	0.34	-
E [8]	Reaktionen von 2-Bromketonen	mit Pyridin mit Anilin	-691 -805	-211 [d] (2322) (252)	225	0.9987	0.23	-
F [9]	Reaktionen von substituierten Benzoesäuren	mit Diphenyldiazomethan mit Dinitrodiphenyldiazomethan	1552 [e] 92950 [d]	514 [d] (510) (286)	376	0.999	0.34	-
G [10]	Diels-Alder-Reaktionen von substituierten Styrolen	mit Dinitrophencyclon mit Dimethoxyphencyclon	-41800 [c] 3466 [c]	-428 (-2090) (95)	84	0.9659	0.014	+

[a] Berechnet nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [2].

[b] Korrelationskoeffizient der Gl. (5).

[c] Eventuell eine isotropische Reaktionsserie; $\beta = \infty$ kann nicht ausgeschlossen werden.

[d] Diese Reaktionsserie kann entweder isoentropisch oder isoenthalpisch sein; weder $\beta = \infty$ noch $\beta = 0$ kann ausgeschlossen werden.

[e] Eventuell eine isoenthalpische Reaktionsserie; $\beta = 0$ kann nicht ausgeschlossen werden.

auch bei den Reaktionsserien, für die eine Gültigkeit der ISR nicht gefolgt werden kann, gilt Gl. (5) zumindest annähernd. Die mathematische Analyse von Reaktivitäten weist so auf eine im Vergleich zur IKR beschränktere Gültigkeit der ISR hin. Die Ursache liegt vermutlich darin, daß innerhalb der

kleinen Temperaturbereiche, in denen die Geschwindigkeitskonstanten der Tabelle 1 gemessen werden konnten, die Selektivitäten sich zu wenig ändern. Eine Entscheidung über die Gültigkeit der ISR sollte dann experimentell durch Selektivitätsmessungen herbeigeführt werden, die meist über viel größere Temperaturbereiche als entsprechende Reaktivitätsbestimmungen möglich sind.

Eingegangen am 20. Juni 1978 [Z 31]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

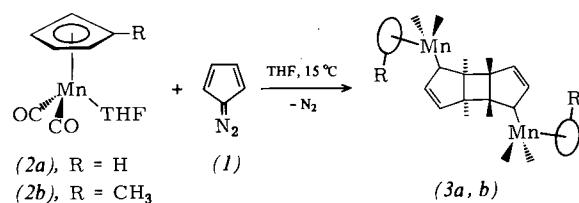
- [1] a) O. Exner, Collect. Czech. Chem. Commun. 40, 2762 (1975); b) R. Lumry, S. Rajender, Biopolymers 9, 1125 (1970); c) A. K. Galwey, Adv. Catal. 26, 247 (1977).
- [2] O. Exner, Prog. Phys. Org. Chem. 10, 411 (1973).
- [3] B. Giese, Angew. Chem. 88, 161 (1976); 89, 162 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 174 (1976); 16, 125 (1977). – In Anlehnung an die isokinetische Temperatur β soll die isoselektive Temperatur hier mit β_{is} bezeichnet werden.
- [4] Gl. (6) ist nicht gültig für $\beta_1 = \beta_2 = 0$; in diesem Fall ist β_{is} ebenfalls gleich Null.
- [5] S. A. Pivovarov, V. F. Selivanov, B. V. Gidashev, Org. React. (USSR) 12, 305 (1975).
- [6] R. V. Sendega, R. V. Vizgert, M. K. Mikhalevich, Reakts. Sposobn. Org. Soedin. 8, 153 (1971).
- [7] L. A. Perelman, A. F. Popov, L. M. Litvinenko, L. I. Voroshilova, Reakts. Sposobn. Org. Soedin. 8, 1063 (1971).
- [8] L. M. Litvinenko, L. A. Perelman, Reakts. Sposobn. Org. Soedin. 8, 331 (1971).
- [9] C. K. Hancock, E. Foldvary, J. Org. Chem. 30, 1180 (1965).
- [10] A. I. Konovalov, L. F. Uryadova, Ya. D. Samuilov, Zh. Org. Khim. 12, 2610 (1976); wir danken Prof. Konovalov für die experimentellen Daten.

Synthese carbocyclischer Carben-Komplexe durch metallinduzierte Diazocyclopentadien-Fragmentierung^[11]

Von Wolfgang A. Herrmann, Johann Plank, Manfred L. Ziegler und Klaus Weidenhammer^[*]

Mit Diazocyclopentadien (1)^[2] gelingen einfache Synthesen der auf anderem Wege nicht oder nur über mehrere Stufen zugänglichen η^1 - sowie η^5 -Halogencyclopentadienyl-Metall-Komplexe, an deren Bildung ein Halogen-Transfer vom Metall

zum ursprünglich den N_2 -Substituenten tragenden Kohlenstoffatom beteiligt ist^[3]. Beim Versuch, durch metallinduzierte Fragmentierung von (1) in Analogie zu früheren Arbeiten mit acyclischen Diazoalkanen^[3] Cyclopentadienyliden-Komplexe zu erhalten, beobachteten wir erstmals den Aufbau eines oligocyclischen, übergangsmetallstabilisierten Dicarbens:



Einwirkung von überschüssigem Diazocyclopentadien (1) auf Tetrahydrofuran(THF)-Lösungen der Mangankomplexe (2a) oder (2b) bei 10 bis 25°C führt unter langsamer Stickstoffentwicklung und Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches zu den diamagnetischen, bis ca. 125°C stabilen Verbindungen (3a) bzw. (3b), die sich aufgrund der vollständigen Elementaranalyse, osmometrischer Molekulargewichtsbestimmung und der IR- sowie Massenspektren als Dimere der erwarteten Carben-Derivate $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\sigma\text{-C}_5\text{H}_4)$ ausweisen. Da die NMR-Spektren keine eindeutige Strukturbestimmung ermöglichen, haben wir (3b) durch Röntgen-Strukturanalyse untersucht^[4]. Sie brachte das überraschende Ergebnis, daß die Dimerisierung der Molekülbausteine durch eine [2+2]-Cycloaddition der Cyclopentadienyliden-Systeme zustandekommt. Das auf diese Weise gebildete, neuartige tricyclische C₁₀H₈-Dicarben verbrückt zwei Einheiten $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2$, wobei die *anti*-Konfiguration des Brückengradienten Zentrosymmetrie des Moleküls bedingt. Der planare (± 0.004 pm) zentrale Vierring schließt mit den besten Ebenen (± 1 pm) der beiden anellierten Fünfringe Winkel von 110.3° ein.

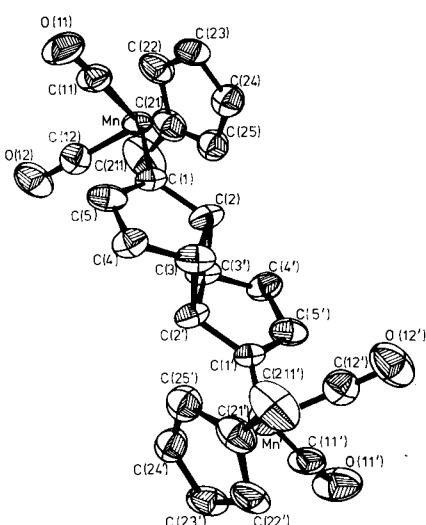


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des zweikernigen Mangankomplexes (3b) mit tricyclischer Dicarben-Brücke. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Bindungslängen [pm]	Winkel [°]
C(1)–C(2)	153.0(14)
C(1)–C(5)	146.0(15)
C(2)–C(3)	157.4(13)
C(2)–C(3')	159.6(13)
C(3)–C(4)	153.0(17)
C(4)–C(5)	136.7(14)
Mn–C(1)	187.8(8)
C(1)–C(5)–C(4)	112.5(1.0)
C(2)–C(3)–C(4)	103.4(8)
C(3)–C(4)–C(5)	111.2(9)
C(3)–C(2)–C(3')	88.3(6)
Mn–C(1)–C(5)	126.8(7)

Die bemerkenswert hohe thermische Stabilität der Komplexe (3a) und (3b) ist auf die Konjugation der Mangan-Carben-Bindungen mit den vinylischen Doppelbindungen im Brückengradientensystem zurückzuführen, die mit 187.8(8) pm kurze Mn–C(Carben)-Abstände^[5] sowie gegenüber typischen Einfachbindungen signifikant verkürzte C(1)–C(5)- und C(1')–C(5')-Abstände zur Folge hat.

Arbeitsvorschrift^[6]:

10 mmol (2.04 bzw. 2.18 g) $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ werden in 230 ml THF in einer Pyrex-Tauchlampenapparatur bei 10°C bis zum Ende der Gasentwicklung bestrahlt (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150/Z1). Zur entstandenen Lösung von (2a) bzw. (2b) werden 100 ml einer benzolischen 0.1 M Lösung von (1) zugetropft. Nach 12 h Rühren bei 25°C chromatographiert man das dunkelbraune, ölige Rohprodukt an 60 × 2.4 cm SiO₂ (Merck, 0.063–0.200 mm, Akt. II–III, 15°C), wobei mit Benzol der Dicarben-Komplex (3a) bzw. (3b) als dunkelbraune, schwach luftempfindliche Zone eluiert wird. Das im Vakuum eingedampfte Eluat wird mit 50 ml *n*-Pentan verrührt, das ausgefallene tiefbraune Pulver über eine G3-Fritte filtriert, zweimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und aus Dichlormethan/Diethylether (2:1) bei –35°C kristallisiert. Tiefschwarze, luftstabile Kristalle, löslich in Benzol und polaren organischen Solventien. Ausb. 504 mg (3a) (21%) bzw. 508 mg (3b) (20%). – IR: νCO [CHCl₃; cm^{–1}]: (3a) 1965 vs, 1900 vs; (3b) 1963 vs, 1897 vs; $\nu\text{C=C}$ [KBr; cm^{–1}]: (3a) 1517 m, (3b) 1520 m.

Eingegangen am 13. Juli 1978 [Z 66]

- [1] 26. Mitteilung über Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 25. Mitteilung: W. A. Herrmann, I. Schweizer, Z. Naturforsch. B33, 911 (1978).
- [2] M. Regitz: Diazoalkane – Eigenschaften und Synthesen. Thieme, Stuttgart 1977.
- [3] Zusammenfassung: W. A. Herrmann, Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.
- [4] Die Verbindung (3b) kristallisiert monoklin, Raumgruppe C_{2h}⁵-P2₁/n, mit $a=1123.9(6)$, $b=1107.4(3)$, $c=897.5(3)$ pm, $\beta=93.49(6)^\circ$; $Z=2$. Es wurden 1352 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe mit einem automatischen Siemens-Einkristalldiffraktometer gemessen und in üblicher Weise korrigiert ($R=7.6\%$).
- [5] In Heterocarben-Mangan-Komplexen betragen die entsprechenden Bindungslängen 195–196 pm [E. Hädicke, W. Hoppe, Acta Crystallogr. B 27, 760 (1971); G. Huttner, D. Regler, Chem. Ber. 105, 1230 (1972)], in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ 188(2) pm [A. D. Redhouse, J. Organomet. Chem. 99, C 29 (1975)].
- [6] Alle Arbeiten unter N_2 -Schutz mit wasserfreien, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln. – Zur chromatographischen Reinigung benzolischer Lösungen von (1) vgl. W. A. Herrmann, M. Huber, Chem. Ber. 111, 3124 (1978).

Direkte Synthese metallfreier 1,8-Dihydro-tetra-aza[14]annulene unter Anwendung des Metalltemplate-Effektes

Von Gerhold Mühl und Eberhard Breitmaier^[*]

Metallchelate vom Typ (5), M = Ni, entstehen durch Cyclo kondensation von Endiaminen (1) und 3-Ethoxyacroleinen (2) in Gegenwart von Nickel(II)-Ionen^[1]. Diese mit Ausbeuten um 90 % verlaufende Synthese wird durch die günstige Anordnung zweier Endamin-Gruppierungen im Komplex (3) sowie durch die Stabilität des entstehenden makrocyclischen Metall-

[*] Prof. Dr. E. Breitmaier, Dipl.-Chem. G. Mühl
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn