

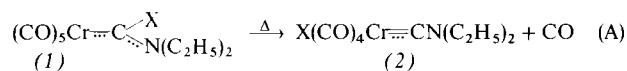
Ungewöhnliche Selektivität bei der thermischen Umlagerungs-Eliminierungsreaktion eines Carbenkomplexes in Lösung und im Festkörper^[1]

Von Helmut Fischer, Andreas Motsch und Willi Kleine^[*]

Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Halogenkarbenkomplexe kommen als Zwischenstufe der Synthese von Carbinkomplexen in Frage. Das Studium ihrer Reaktivität sollte zum Verständnis des Ablaufs dieser Reaktion beitragen.

Wir fanden jetzt, daß Pentacarbonyl[chlor(diethylamino)-carben]chrom^[2] (*1a*) beim Erwärmen in Lösung – in höhersiedenden aliphatischen und olefinischen Halogenkohlenwasserstoffen, Aromaten oder Ethern – oberhalb 30°C unter CO-Abspaltung praktisch quantitativ in *trans*-Chloro-tetracarbonyl-(diethylaminocarbin)chrom (*2a*) umgewandelt wird.



(a); X=Cl

(b); X = Br

Im Gegensatz dazu beobachtet man beim Erwärmen von festem (1a) auf über 30°C außer Gasentwicklung auch Braunkärbung der Substanz und findet als feste Reaktionsprodukte Chromchloride, undefinierte Polymere sowie in 26–29 % Ausbeute (spektroskopisch bestimmt) Pentacarbonyl(ethylisocyanid)chrom (3), jedoch kein (2). Die naheliegende Vermutung, daß (1a) hierbei unter Eliminierung von Ethylchlorid reagiert, trifft nicht zu; als gasförmiges Produkt läßt sich neben CO nur noch Hexacarbonylchrom, jedoch kein Ethylchlorid ($K_p = 12.3^\circ\text{C}$) nachweisen:



Pentacarbonyl[brom(diethylamino)carben]chrom^[3] (1b) reagiert sowohl in Lösung (CH_2Cl_2) als auch in festem Zustand bereits oberhalb -20°C nach Gl. (A) unter CO-Eliminierung zum *trans*-Bromo-carbinkomplex (2b).

Pentacarbonyl[*(diethylamino)fluorcarben*]chrom^[4] andererseits ist thermisch sehr beständig und zersetzt sich erst oberhalb 100°C. Es konnte weder die Bildung eines (2) analogen *trans*-Fluorocarbinkomplexes noch die eines anderen Carbonylmetallderivates nachgewiesen werden.

Um Auskunft über den Mechanismus der Carben \rightarrow Carbin-Umlagerung (A) und eventuell Hinweise auch auf den Ablauf der Umsetzung (B) zu erhalten, haben wir Reaktion (A) kinetisch untersucht. Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten für (1a) wurden IR-spektrometrische [ν_{CO} von (1a): 2063 m, 1939 vs cm^{-1} ; von (2a): 2100 w, 2020 s, 1995 vs cm^{-1} ; in 1,1,2-Trichlorethan] und für (1b) photometrische Messungen [Zunahme der Absorptionsschulter bei 490 nm] herangezogen. In Tabelle 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungs-Eliminierungsreaktion von (1a) und (1b)^[5] zusammengestellt; sie zeigen, daß Reaktion (A) einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgt:

$$-\frac{d[(1)]}{dt} = k[(1)]$$

[*] Dr. H. Fischer [+], Dipl.-Chem. A. Motsch, Dr. W. Kleine
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[+] Korrespondenzautor.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten k der Reaktion von (1) nach Gl. (A). $[(1a)] = 0.01 \text{ mol/l}$.

Komplex	Solvens	T [°C]	$k \cdot 10^3$ [s $^{-1}$]
(1a)	1,1,2-Trichlorehan	31.5	0.59
		39.9	1.92
		47.5	4.61
		55.5	11.00
(1b)	1,1,2-Trichlorehan + CO [a]	47.5	4.53
	1,2-Dichlorehan	39.9	1.47
	1,1,2,2-Tetrachlorehan	39.9	5.74
	Trichlorehan	39.9	0.32
(1b)	Di-n-butylether	39.9	0.27
	Diglyme/HMPT (9:1) [b]	49.5	1.42
	Diglyme/HMPT (9:1) [b] + KCl (ges.)	49.4	1.41
	Dichlormethan	-30.6	0.59
(1b)		-23.8	1.30
		-19.2	2.70
		-16.1	4.41

[a] Lösungsmittel CO-gesättigt, CO als Schutzgas.

[b] HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Die k -Werte sind von der Art des Lösungsmittels abhängig, allerdings besteht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen $\lg k$ und $1/D$ oder $[(D-1)/(2D+1)]$ (D = Dielektrizitätskonstante). Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, wird die Geschwindigkeit von (A) weder durch freies CO noch durch Cl^- in der Lösung beeinflußt. Selbst unter 50 atm CO-Druck beobachtet man keine signifikante Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Bestimmung der Aktivierungsparameter ergab

(1a): $\Delta H^\ddagger = 23.7 \pm 0.5$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = 4 \pm 1$ cal/mol·K (in $\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$)

(1b): $\Delta H^\ddagger = 18 \pm 1$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -1 \pm 2$ cal/mol·K (in CH_2Cl_2)

Für den Mechanismus der Reaktion sind im wesentlichen folgende Möglichkeiten zu diskutieren:

- Abspaltung eines CO-Liganden im ersten und langsamsten Reaktionsschritt (fünffach koordinierter Übergangszustand) und Wanderung des Halogens vom Carbenkohlenstoff in die *trans*-Stellung am Metall.
- Homolytische oder heterolytische Spaltung der Halogen-Carbenkohlenstoff-Bindung (sechsfach koordinierter Übergangszustand), gefolgt von CO-Abspaltung sowie Wiederaanlagerung des Halogens in *trans*-Stellung.

Weg a) kann aufgrund der Aktivierungsparameter und der Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von freiem CO ausgeschlossen werden. Die sehr starke Abnahme der Aktivierungsenthalpie beim Übergang von (1a) zu (1b) deutet auf einen Bruch oder zumindest eine starke Lockerung der C—X-Bindung im ersten Reaktionsschritt hin. – Gegen die Bildung des Kations $[(CO)_5CrCN(C_2H_5)_2]^+$ im Übergangszustand spricht die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Cl^- -Konzentration und die Beobachtung, daß aus $[(CO)_5CrCN(C_2H_5)_2]^+BF_4^-$ und Cl^- unter den Versuchsbedingungen augenblicklich (1a) entsteht, das dann erst zu (2a) weiterreagiert. – Eine Entscheidung zwischen den beiden verbleibenden Möglichkeiten des intramolekularen (Weg (c)) und des radikalischen Ablaufs (homolytische C—X-Spaltung) ist noch offen.

Eingegangen am 26. Juli 1978 [Z 88]

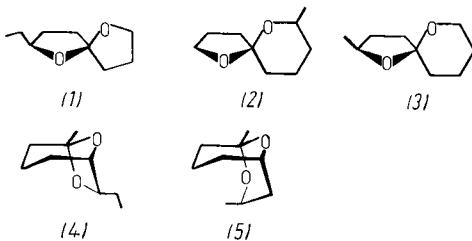
- [1] 1. Mitteilung über kinetische und mechanistische Untersuchungen von Übergangsmetallkomplexreaktionen.
- [2] E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. 107, C 23 (1976).
- [3] E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreißl, H. Fischer, P. Friedrich, G. Huttner, J. Organomet. Chem. 128, C 49 (1977).
- [4] E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreißl, Angew. Chem. 88, 646 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 616 (1976).
- [5] A. Motsch, Diplomarbeit, Technische Universität München 1976.

Methyl-1,6-dioxaspiro[4.5]decane als Duftstoffe von *Paravespula vulgaris* (L.)^[**]

Von Wittko Francke, Gerd Hindorf und Wolfgang Reith^[*]

Bei der in Deutschland weit verbreiteten Kurzkopfwespe *P. vulgaris* (L.) waren im Gegensatz zu anderen staatenbildenden Insekten bisher keine leichtflüchtigen Inhaltsstoffe gefunden worden^[11].

Nach der Identifizierung von 2-Ethyl-1,6-dioxaspiro[4.4]-nonan (1) (Chalcogran)^[2] als Aggregationspheromon von *Pityogenes chalcographus* (L.) haben wir den massenspektrometrischen Zerfall niedermolekularer Spiroketalen untersucht^[3] und nun mit einer GC-MS-Kombination^[4] Spiroketalen in den Pentanextrakten der Abdomina von *P.-vulgaris*-Arbeiterinnen nachgewiesen.



Die Hauptkomponente und eine Spurenkomponente des Extraks erwiesen sich als (*Z*)- bzw. (*E*)-7-Methyl-1,6-dioxaspiro[4.5]decan (2)^[5], während zwei Nebenkomponenten gleicher Konzentration als (*Z*)- und (*E*)-2-Methyl-1,6-dioxaspiro[4.5]decan (3)^[6] neben 2-Nonanon als Spurenkomponente identifiziert wurden.

Wir haben die racemischen Verbindungen (2) und (3) aus γ -Butyrolacton und δ -Caprolacton bzw. γ -Valerolacton und δ -Valerolacton nach dem Verfahren von Erdmann und Ström dargestellt^[7]. Die durch präparative Gaschromatographie gereinigten Substanzen zeigten die gleichen Massenspektren bei gleicher gaschromatographischer Retentionszeit wie die Naturprodukte, deren Chiralität allerdings noch ungeklärt ist.

Es ist bemerkenswert, daß den neuen Spiroketalen (2) und (3) ebenso ein unverzweigtes Dihydroxynonanon zugrunde liegt wie Chalcogran (1), 7-Ethyl-5-methyl-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octan (Brevicomin) (4)^[8] und 1,3-Dimethyl-2,9-dioxabicyclo[3.3.1]nonan (5)^[9]. (4) ist ein Lockstoff, (5) fungiert als befallsspezifische Wirkkomponente, kommt also nur in schädlingsbefallenen Wirten vor. – Genetische Zusammenhänge scheinen hier nicht ausgeschlossen.

Erste biologische Versuche zeigen, daß es sich bei den Verbindungen um Abschreck- oder Beruhigungssubstanzen handeln könnte, die Wespen vor dem Angriff von Artgenossen schützen. Tote extrahierte Wespen, in 12 cm Abstand vor das

von 40 Exemplaren pro Minute frequentierte Ausflugloch eines Erdnestes gehängt, wurden innerhalb von 2 min attackiert, anschließend im Abstand von 30–60 s. Im Gegensatz dazu fand der erste Angriff auf frisch getötete oder auf extrahierte Wespen, die mit 0.1 mg der im natürlichen Verhältnis gemischten Spiroketalen (2) und (3) behandelt waren, erst nach 8–10 min statt; die folgenden Angriffe geschahen mit deutlicher Verzögerung gegenüber den Angriffen auf unbehandelte Käfer. Applikation von 0.1 mg Spiroketalgemisch auf ständig angeflogene Attrappen verhinderte weitere Angriffe für 8–12 min. Jede Versuchsreihe wurde zwölftmal wiederholt.

Eingegangen am 30. März 1978,
ergänzt am 31. August 1978 [Z 75]

- [1] D. H. Calam, Nature 221, 856 (1969).
- [2] W. Francke, V. Heemann, B. Gerken, J. A. A. Renwick, J. P. Vité, Naturwissenschaften 64, 590 (1977).
- [3] W. Reith, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1978.
- [4] Varian MAT 111, 50m-Kapillare, 0.25 mm Innendurchmesser; Marlophen 87; 323–413 K; 2 K/min; 1 bar He.
- [5] a) MS: $m/e = 87$ (100%); 84 (81); 97 = 43 (23); 112 = 86 (18); 55 (13); 56 (11); 41 (10); 115 = 85 = 69 = 42 (8); 57 (7); 73 = 45 (5); 72 = 71 = 39 (4); 156 [M^{\oplus}] = 70 (3); 126 (2); 141 = 128 (1); b) J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca, J. E. Rush, J. Am. Chem. Soc. 90, 509 (1968); Bezugsebene ist der unsubstituierte Ring.
- [6] MS: $m/e = 101$ (100%); 98 = 83 (40); 100 (33); 55 (28); 56 = 43 (20); 41 (17); 111 = 85 (12); 112 (11); 57 (10); 59 (9); 70 = 39 (6); 156 [M^{\oplus}] = 128 (5); 141 = 71 (4); 69 (3); 67 (2).
- [7] H. Erdmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 228, 176 (1885); T. Ström, J. Prakt. Chem. 48, 209 (1893).
- [8] R. M. Silverstein, R. G. Brownlee, T. E. Bellas, D. L. Wood, L. E. Browne, Science 159, 889 (1968).
- [9] V. Heemann, W. Francke, Naturwissenschaften 63, 344 (1976).

Heteronukleare Cobaltcluster durch Metall-Austausch^[**]

Von Harald Beurich und Heinrich Vahrenkamp^[*]

Die Synthese heterometallischer Cluster ist noch weniger vorhersagbar als die der Cluster mit gleichen Metallatomen. Auf semisystematische Weise, nämlich durch „Anheften“ zusätzlicher Metallatome an vorhandene Cluster via Additions- oder Substitutionsreaktionen, wurde dieses Ziel in einigen Fällen unter Cluster-Vergrößerung erreicht^[11]. Ein gezielter Einbau von Metallatomen durch Metall-Austausch war unseres Wissens bisher unbekannt^[21]; er gelang nun durch eine Additions-Eliminierungs-Folge.

Bei cobalthaltigen arsenverbündeten Mehrkernkomplexen beobachteten wir oft eine Zerfallsreaktion unter Bildung eines oligomeren, schwerlöslichen Produkts der ungefähren Zusammensetzung $[(CO)_3Co—AsMe_2]_x$ (1)^[3], die zu den um ein Metallatom ärmeren Komplexen führt [vgl. Reaktion (A)^[4a] und (B)^[4b]]. Die Anwendung dieser Umsetzung auf die substituierten Methylidintricobalt-Cluster (2) bewirkt den Einbau des Hetero-Metallatoms anstelle eines Cobaltatoms. Der Additionschritt einer solchen gezielten Cluster-Synthese ist das Anbringen der As—M-Einheit an der $RCCo_3(CO)_9$ -Einheit nach erprobten^[4a, c] Methoden. Der Eliminierungsschritt ist die Zerfallsreaktion (C). Bisher haben wir so elf neue Hetero-Cluster (3) dargestellt (vgl. Tabelle 1).

[*] Dr. W. Francke, Dipl.-Chem. G. Hindorf, Dipl.-Chem. W. Reith
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

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

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. H. Beurich
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt.