

Die in farblosen Kristallnadeln isolierbare Verbindung (2) ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich und verfärbt sich am Tageslicht rasch violett. Hingegen zeigt sie bei -20°C und im Dunkeln auch nach mehreren Wochen keine Zersetzung. In stark polaren aprotischen Solventien (Acetonitril, Nitromethan, Dichlormethan) ist (2) gut löslich. ${}^1\text{H-NMR}$ (in CH_2Cl_2): $\delta\text{CH}_3 = 2.15$ (s); ${}^{11}\text{B-NMR}$ (in CD_3CN , ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$): $\delta\text{BF}_4^- = -0.53$ (s); ${}^{19}\text{F-NMR}$ (in CD_3CN , ext. CFCl_3): $\delta\text{BF}_4^- = 146.8$ (s). Leitfähigkeit (in CH_3NO_2 , 20°C): $A = 127.4 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ($1.035 \cdot 10^{-3}$ M) [Vergleichsmessung an $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+\text{Cl}^-$: $A = 130.5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ($1.010 \cdot 10^{-3}$ M)]. Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in HMPT): 175 [M_r für (2) = 340.7].

Der Orbital- und Elektronenbedarf für Cluster ist nach MO-Betrachtungen und darauf begründeten Regeln vorhersagbar^[3]. Das neue Kation in (2) läßt sich danach gut in die Reihe der bekannten *nido*-Cluster mit pentagonal-pyramidaler Struktur einordnen^[4].

Wie bei vergleichbaren Cyclopentadienyl(Cp)-Systemen leidet die Genauigkeit der Röntgen-Strukturanalyse^[5] von (2) unter Rotationsfehlordnung, die sich in hohen thermischen Schwingungsparametern der leichteren Atome kundtut.

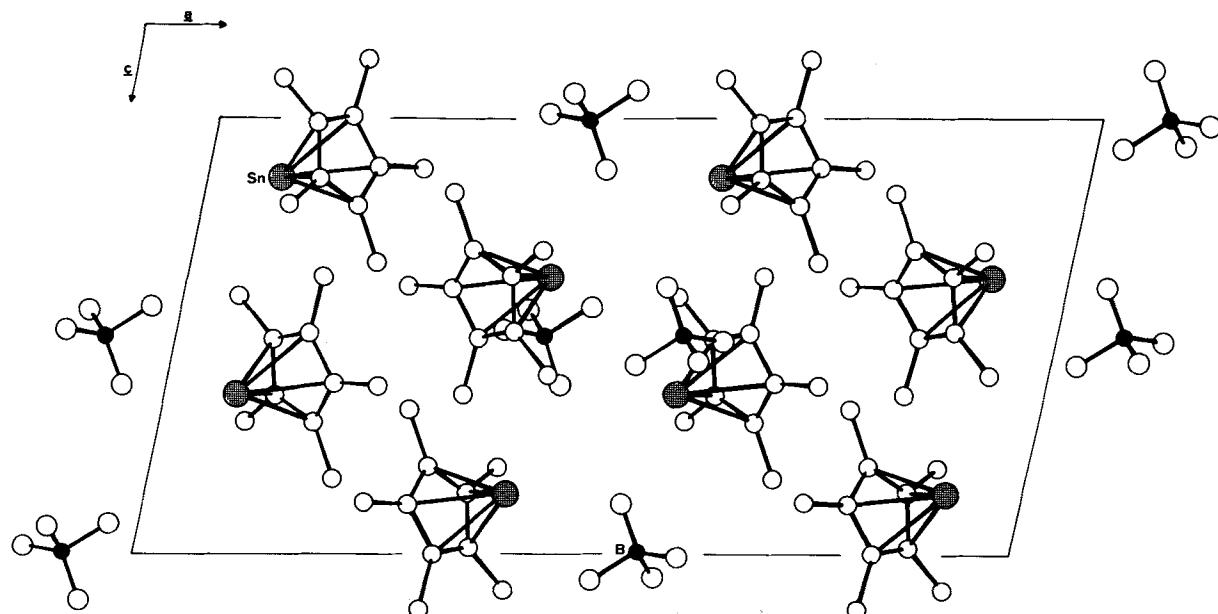


Abb. 1. Kristallstruktur von η^5 -Pentamethylcyclopentadienylzinn(II)-tetrafluoroborat (2).

Der Sn—C-Abstand in (2) ($2.462 \pm 0.016 \cdot 10^{-10}$ m) ist gegenüber $\text{Cp}_2\text{Sn}^{[6]}$ (2.71) oder $\text{CpSnCl}^{[2b]}$ (2.61, Mittelwert) deutlich verkürzt; im Ring beträgt der mittlere C—C-Abstand 1.39 ± 0.03 , der C-Methyl-Abstand 1.51 ± 0.03 . Überraschend^[7] ist eine gleichsinnige Abwendung der Methylgruppen vom Zentralatom; zur Ebene durch den Cp-Ring (planar ± 0.01) ergibt sich dabei ein mittlerer Ablenkungswinkel $\theta = -4^\circ$ (entsprechend 0.11). Der kürzeste Abstand Sn—B im Gitter beträgt 3.590 (Sn—F 2.97–2.99).

Arbeitsvorschrift

Zur auf -78°C gekühlten Lösung von 5.59 g (14.4 mmol) (1) in 300 ml Diethylether werden unter Rühren 2.00 ml einer 54proz. Etherlösung von HBF_4 (14.3 mmol) getropft. Der entstehende blaßgelbe Niederschlag wird nach Einengen auf ca. 50 ml abfiltriert. Umkristallisation aus Toluol und Trocknen im Hochvakuum liefert 1.50 g (31 %) (2), $\text{Fp} = 210$ – 218°C (Zers.).

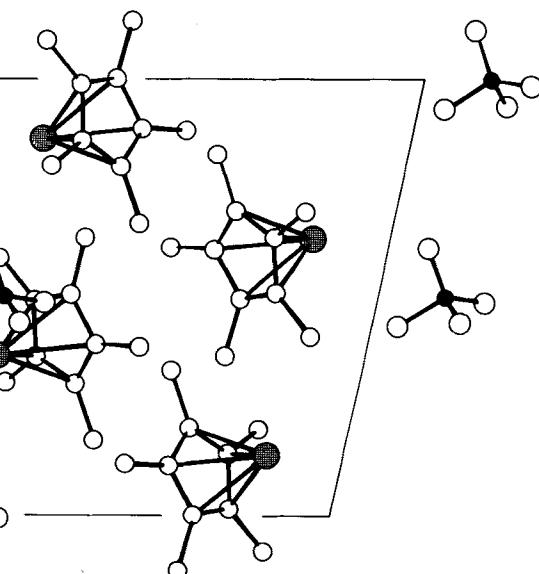
Ein eingegangen am 6. Oktober 1978. [Z 117]

- [1] J. Lewis, A. R. Manning, J. R. Miller, J. M. Wilson, J. Chem. Soc. A 1966, 1663.
- [2] a) P. G. Harrison, J. J. Zuckerman, J. Am. Chem. Soc. 92, 2577 (1970); b) K. D. Bos, E. J. Bulten, J. G. Noltes, J. Organomet. Chem. 39, C 52 (1972); c) H. J. Albert, U. Schröer, ibid. 60, C 6 (1973); d) P. Jutz, F. Kohl, ibid., im Druck.
- [3] K. Wade, Chem. Br. 11, 177 (1975); R. W. Rudolph, Acc. Chem. Res. 9, 446 (1976).
- [4] P. Jutz, Nachr. Chem. Tech. Lab. 26, 422 (1978).
- [5] Kristalldaten: $a = 21.555(2)$, $b = 11.6905(8)$, $c = 10.7813(7)$ (alle Angaben in 10^{-10} m), $\beta = 101.925(6)^\circ$, Raumgruppe C2/c, $Z = 8$, $d_{\text{per}} = 1.703 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\mu = 19.46 \text{ cm}^{-1}$ (MoK_{α}), 3832 abs. korrig. Reflexe, davon 1139 unbeobachtet (2σ), $R = 0.057$ ($R_w = 0.075$).
- [6] A. Almenningen, A. Haaland, T. Motzfeldt, J. Organomet. Chem. 7, 97 (1967).
- [7] Vgl. D. M. P. Mingos, Adv. Organomet. Chem. 15, 33 (1977); zit. Lit.

Reversible Öffnung eines dreikernigen Heterometall-clusters^[**]

Von Gottfried Huttner, Josef Schneider, Hans-Dieter Müller, Gerhard Mohr, Joachim von Seyerl und Lidwina Wohlfahrt^[*]

Trotz zahlreicher Untersuchungen der homogen-katalytischen Aktivität von Metallclustern^[1] ist über deren Wirkungs-



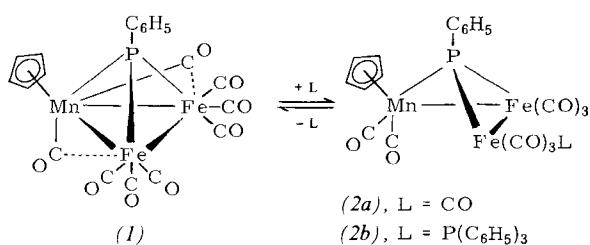
weise wenig bekannt. Uns gelang jetzt erstmals der Nachweis^[2], daß Cluster unter Öffnung von Metall-Metall-Bindungen reversibel Substrate addieren können. Die Addition eines Substrat-Moleküls unter Spaltung einer Metall-Metall-Bindung und die Eliminierung des modifizierten Substrats unter Bildung einer Metall-Metall-Bindung könnten daher der erste bzw. der letzte Schritt eines Katalysezyklus mit Clusterbeteiligung sein.

Der heterometallische, geschlossene tetraedrische Cluster (1)^[3] läßt sich bei 20°C mit 2 bar Kohlenmonoxid unter Spaltung einer Mn—Fe-Bindung in den halbgeöffneten Cluster (2a)^[4] umwandeln.

Die Ausbeute an (2a) beträgt hierbei 90 %. Unter 1 bar N_2 bildet sich (1) aus (2a) bei 80°C quantitativ zurück.

[*] Prof. Dr. G. Huttner, cand. chem. J. Schneider, Dr. H.-D. Müller, Dr. G. Mohr, Dipl.-Chem. J. von Seyerl, L. Wohlfahrt
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

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



Bei 40°C und 40 bar CO entsteht aus (1) unter Öffnung beider Mn—Fe-Bindungen der Metallacyclopophosphor-Komplex $C_5H_5(CO)_2MnPC_6H_5)Fe_2(CO)_8^{[5]}$, der ebenfalls unter 1 bar N_2 bei 80°C vollständig in (1) übergeht.

Mit Triphenylphosphoran reagiert (1) analog: In Toluol-Lösungen, die (1) und PPh_3 in äquimolaren Mengen enthalten, liegt bei 50°C das Addukt (2b) zu 73% vor, bei 80°C sind dagegen nur mehr 31% (2b) neben 69% (1) im Gleichgewicht vorhanden. Die Additionsreaktion von (1) mit PPh_3 ist von 2. Ordnung, ihre Aktivierungsenthalpie klein; der Zerfall von (2b) zu (1) und PPh_3 ist von 1. Ordnung, die Aktivierungsenthalpie beträgt $\Delta H^\ddagger = 115 \text{ kJ mol}^{-1}$. Insgesamt ist die Öffnung des Clusters (1) zu (2b) mit $\Delta H = -81 \text{ kJ mol}^{-1}$ exotherm. Daß die Struktur des Adduktes (2b) der von (2a)^[4] analog ist, wurde durch Röntgen-Strukturanalyse^[6] bewiesen.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter Schutzgas in wasserfreien Lösungsmitteln auszuführen [Massenspektrum: Atlas CH 7, Direkteinlaß; Strukturbestimmung: Diffraktometer Syntex P 3, λ -Mo = 71.069 pm, Graphit-Monochromator; Lösung: Syntex XTL, konventionell; kinetische Daten: Cary 17-UV-Spektrometer].

Synthese von (2b): 300 mg (0.532 mmol) (1) und 1 g (3.8 mmol) PPh_3 werden in 200 ml Toluol 20 h bei 40°C gerührt. Die ursprünglich rote Lösung nimmt dabei allmählich die grüne Farbe des Komplexes (2b) an. Das Rohprodukt wird auf 5 g Silicagel aufgezogen und bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Chromatographie bei -10°C (Säule 20×2.5 cm, Silicagel Merck 0.063–0.200 mm, Pentan) mit *n*-Pentan/Toluol (1:1) liefert neben wenig gelbem Vorlauf eine breite grüne Zone von (2b); unumgesetztes (1) kann anschließend mit *n*-Pentan/Toluol (1:2) ausgewaschen werden. Umkristallisieren aus 5 ml CH_2Cl_2 und 5 ml *n*-Pentan ergibt 380 mg (86.5%) analysenreines (2b) als grüne Kristalle, $F_p = 153^\circ\text{C}$ (Rotfärbung ab 80°C). Im Massenspektrum von (2b) beobachtet man nur das Molekülion von (1) und dessen Fragmente.

Eingegangen am 23. Oktober 1978 [Z 124]

[1] Übersicht: E. L. Muetterties, Angew. Chem. 90, 577 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 545 (1978); Science 196, 839 (1977); H. Vahrenkamp, Struct. Bonding (Berlin) 32, 1 (1977); J. R. Shapley, Strem Chem. 6, 3 (1978).

[2] Bei $Os_3(CO)_{10}H_2$ wurde eine reversible Addition von CO unter Anlagerung an eine Metall-Metall-Mehrachsfachbindung beobachtet: A. J. Deeming, S. Hasso, J. Organomet. Chem. 88, C 21 (1975); J. R. Shapley, J. B. Keister, M. R. Churchill, B. G. De Boer, J. Am. Chem. Soc. 97, 4145 (1975); J. B. Keister, J. R. Shapley, ibid. 98, 1056 (1976). – Bei $[Rh_{12}(CO)_{30}]^{12-}$ wurde ebenfalls reversible CO-Addition gefunden, deren Mechanismus unbekannt ist: P. Chini, S. Martinengo, Inorg. Chim. Acta 3, 299 (1969).

[3] G. Huttner, A. Frank, G. Mohr, Z. Naturforsch. B 31, 1161 (1976).

[4] G. Huttner, G. Mohr, A. Frank, Angew. Chem. 88, 719 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 687 (1976).

[5] G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich, H.-G. Schmid, J. Organomet. Chem. 160, 59 (1978).

[6] Raumgruppe $P2_1/c$, $Z=4$; $a=1262$, $b=1586$, $c=1737$ pm, $\beta=92.99^\circ$; $R_1=0.058$; Fe—Mn 291, Fe—Fe 278, Fe— PPh_3 214, 223, Mn— PPh_3 223 pm.

Katalytische Alkylierung von Benzol mit CO und H_2 : Eine homogene katalysierte Fischer-Tropsch-Synthese

Von Gisela Henrici-Olivé und Salvador Olivé^[*]

Benzolderivate $C_6H_5(CH_2)_nH$ mit $n=1-5$ (Maximum bei $n=2$) bilden sich entsprechend einer Fischer-Tropsch-Synthese, wenn eine homogene Lösung von $W(CO)_6$ und $AlCl_3$ in Benzol bei 200°C unter Druck mit CO und H_2 umgesetzt wird. Xylo entsteht dabei nicht; in der Gasphase findet man aber kleine Mengen von Methan, Ethan und Ethylen. Die Ausbeute an Alkylbenzolen steigt, wenn ein chelatbildendes tertiäres Phosphoran, z. B. Ethylenbis(diphenylphosphoran) (diphos) oder Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphoran (triphos), im Molverhältnis Phosphoran/Wolfram von 1–2 zugegeben wird. Ausbeutewerte, ausgedrückt als Katalysator-Umsatz („Turnover“, d. h. zu Alkylketten umgesetzte mol CO pro mol $W(CO)_6$), zeigt Tabelle 1. Unter vergleichbaren Bedingungen nimmt der Umsatz etwa linear mit dem Druckverhältnis p_{H_2}/p_{CO} zu. Kontrollversuche ohne $W(CO)_6$ oder ohne $AlCl_3$ ergaben, daß beide Komponenten notwendig sind.

Tabelle 1. Katalysator-Umsatz („Turnover“) bei der durch $W(CO)_6$ katalysierten Bildung von Alkylbenzolen aus C_6H_6 , CO und H_2 als Funktion des Druckverhältnisses p_{H_2}/p_{CO} . $[W(CO)_6] = [\text{triphos}] = 4.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $[AlCl_3] = 0.25 \text{ mol/l}$; $T = 200^\circ\text{C}$; $t = 3 \text{ h}$.

p_{CO} [atm]	p_{H_2} [atm]	p_{H_2}/p_{CO}	Umsatz CO/W
100	20	0.2	7
11	9	0.8	38
60	60	1.0	11 [a]
60	60	1.0	44
60	60	1.0	82 [b]
10	30	3.0	105
20	100	5.0	230

[a] Ohne Phosphoran. [b] $t = 14 \text{ h}$.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird bei längerer Reaktionsdauer geringer: nach 14 h ist der Umsatz nur etwa zweimal so hoch wie nach 3 h (Tabelle 1). Der Katalysator $W(CO)_6$ ist am Ende der Reaktion quantitativ in der Lösung enthalten. Die Geschwindigkeitsverminderung wird wahrscheinlich durch Verlust an $AlCl_3$ hervorgerufen, das in festen Nebenprodukten (anellierte Aromaten durch Friedel-Crafts-Reaktion) eingeschlossen wird.

Die umgekehrte Proportionalität zwischen Umsatz und CO-Druck weist darauf hin, daß vor der Bildung der eigentlich aktiven Spezies CO-Liganden abdissoziieren müssen – ähnlich wie es von der Hydroformylierungs-Katalyse bekannt ist^[11]. Das Phosphoran dürfte dazu dienen, die aktive Spezies in Lösung zu halten. Andere Metallcarbonyle, z. B. $Rh_6(CO)_{16}$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Cr(CO)_6$ und $Co_2(CO)_8$, katalysieren die Reaktion ebenfalls, jedoch mit in dieser Reihenfolge abnehmender Aktivität.

Die Insertion von CO in eine durch $AlCl_3$ destabilisierte aromatische C—H-Bindung wurde schon 1897 von Gattermann et al.^[12] beschrieben; Heck^[3] gelang die Einschiebung von CO in die C—X-Bindung halogenierter Arene mit $Ni(CO)_4$; Casey et al.^[14] konnten den Phenylliganden des Komplexes $[(CO)_5WC_6H_5]^-$ carbonylieren. In keinem Fall wurde jedoch die eingeschobene $>C=O$ -Gruppe zu $—CH_2—$ reduziert, was offensichtlich die Voraussetzung für weiteres Kettenwachstum nach dem Fischer-Tropsch-Mechanismus gewesen wäre.

[*] Dr. G. Henrici-Olivé, Prof. Dr. S. Olivé
Monsanto Triangle Park Development Center, Inc.
P.O. Box 12274, Research Triangle Park, N.C. 27709 (USA)