

Die in farblosen Kristallnadeln isolierbare Verbindung (2) ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich und verfärbt sich am Tageslicht rasch violett. Hingegen zeigt sie bei  $-20^{\circ}\text{C}$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta\text{CH}_3 = 2.15$  (s);  $^{11}\text{B}$ -NMR (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta\text{BF}_4^- = -0.53$  (s);  $^{19}\text{F}$ -NMR (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ext.  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta\text{BF}_4^- = 146.8$  (s). Leitfähigkeit (in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ ):  $\Lambda = 127.4 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  ( $1.035 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) [Vergleichsmessung an  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+\text{Cl}^-$ :  $\Lambda = 130.5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  ( $1.010 \cdot 10^{-3} \text{M}$ )]. 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 vorher-sagbar<sup>[3]</sup>. Das neue Kation in (2) läßt sich danach gut in die Reihe der bekannten *nido*-Cluster mit pentagonal-pyrami-daler Struktur einordnen<sup>[4]</sup>.

Wie bei vergleichbaren Cyclopentadienyl(Cp)-Systemen lei-det die Genauigkeit der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> von (2) unter Rotationsfehlordnung, die sich in hohen thermischen Schwingungsparametern der leichteren Atome kundtut.

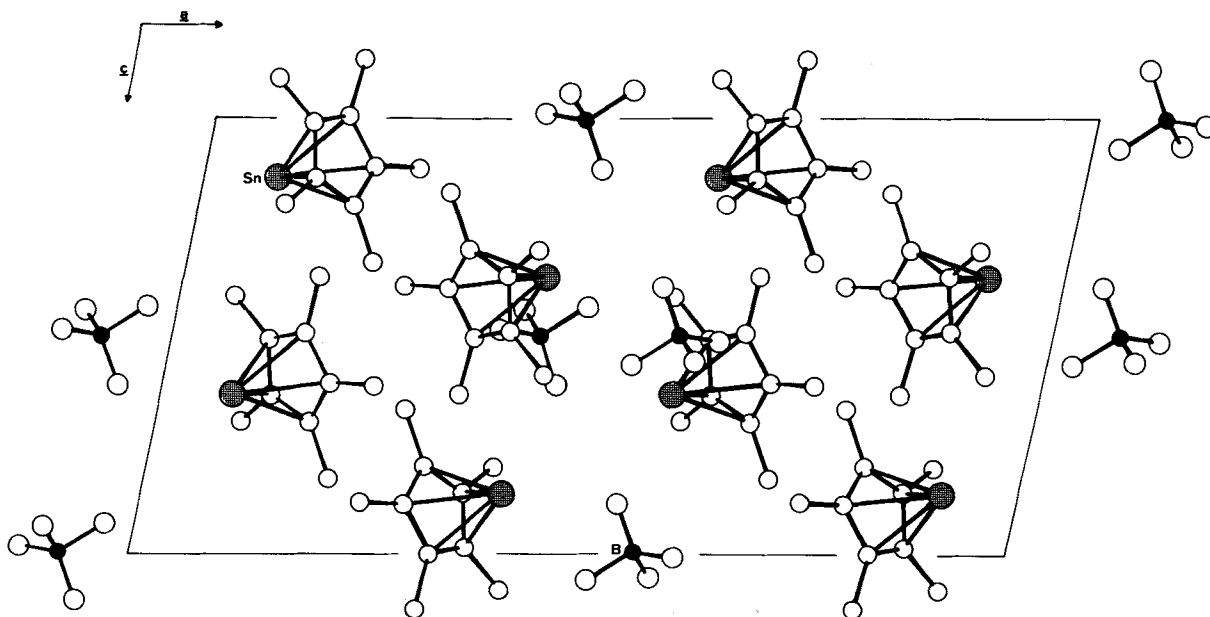


Abb. 1. Kristallstruktur von  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienylzinn(II)-tetrafluoroborat (2).

Der Sn—C-Abstand in (2) ( $2.462 \pm 0.016 \cdot 10^{-10} \text{m}$ ) ist ge-genüber  $\text{Cp}_2\text{Sn}^{[6]}$  (2.71) oder  $\text{CpSnCl}^{[2b]}$  (2.61, Mittelwert) deutlich verkürzt; im Ring beträgt der mittlere C—C-Abstand  $1.39 \pm 0.03$ , der C-Methyl-Abstand  $1.51 \pm 0.03$ . Überraschend<sup>[7]</sup> ist eine gleichsinnige Abwendung der Methylgruppen vom Zentralatom; zur Ebene durch den Cp-Ring (planar  $\pm 0.01$ ) 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  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 5.59 g (14.4 mmol) (1) in 300 ml Diethylether werden unter Rühren 2.00 ml einer 54proz. Etherlösung von  $\text{HBF}_4$  (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),  $\text{Fp} = 210\text{--}218^{\circ}\text{C}$  (Zers.).

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. Schröder, *ibid.* 60, C 6 (1973); d) P. Jutzi, F. Kohl, *ibid.*, im Druck.
- [3] K. Wade, Chem. Br. 11, 177 (1975); R. W. Rudolph, Acc. Chem. Res. 9, 446 (1976).
- [4] P. Jutzi, Nachr. Chem. Tech. Lab. 26, 422 (1978).
- [5] Kristalldaten:  $a = 21.555(2)$ ,  $b = 11.6905(8)$ ,  $c = 10.7813(7)$  (alle Angaben in  $10^{-10} \text{m}$ ),  $\beta = 101.925(6)^{\circ}$ , Raumgruppe C2/c,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.703 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $\mu = 19.46 \text{cm}^{-1} (\text{MoK}\alpha)$ , 3832 abs. kor. Reflexe, davon 1139 unbeobachtet ( $2\sigma$ ),  $R = 0.057$  ( $R_w = 0.075$ ).
- [6] A. Almendinger, 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<sup>[\*\*]</sup>

Von Gottfried Huttner, Josef Schneider, Hans-Dieter Müller, Gerhard Mohr, Joachim von Seyerl und Lidwina Wohlfahrt<sup>[\*]</sup>

Trotz zahlreicher Untersuchungen der homogen-katalyti-schen Aktivität von Metallclustern<sup>[1]</sup> ist über deren Wirkungs-

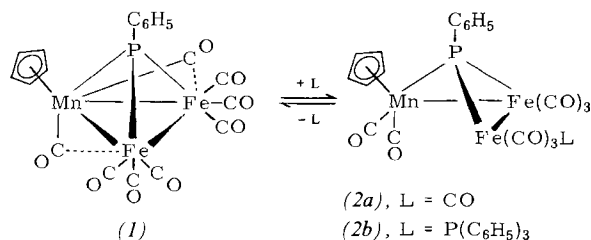
weise wenig bekannt. Uns gelang jetzt erstmals der Nach-weis<sup>[2]</sup>, daß Cluster unter Öffnung von Metall-Metall-Bindun-gen reversibel Substrate addieren können. Die Addition eines Substrat-Moleküls unter Spaltung einer Metall-Metall-Bin-dung und die Eliminierung des modifizierten Substrats unter Bildung einer Metall-Metall-Bindung könnten daher der erste bzw. der letzte Schritt eines Katalysezyklus mit Clusterbeteili-gung sein.

Der heterometallische, geschlossen tetraedrische Cluster (1)<sup>[3]</sup> läßt sich bei  $20^{\circ}\text{C}$  mit 2 bar Kohlenmonoxid unter Spaltung einer Mn—Fe-Bindung in den halbgeöffneten Cluster (2a)<sup>[4]</sup> umwandeln.

Die Ausbeute an (2a) beträgt hierbei 90 %. Unter 1 bar  $\text{N}_2$  bildet sich (1) aus (2a) bei  $80^{\circ}\text{C}$  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 77 33, 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 Metallacyclophosphan-Komplex C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>MnP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub><sup>[5]</sup>, der ebenfalls unter 1 bar N<sub>2</sub> bei 80°C vollständig in (1) übergeht.

Mit Triphenylphosphan reagiert (1) analog: In Toluollösungen, die (1) und PPh<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> ist von 2. Ordnung, ihre Aktivierungsenthalpie klein; der Zerfall von (2b) zu (1) und PPh<sub>3</sub> 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)<sup>[4]</sup> analog ist, wurde durch Röntgen-Strukturanalyse<sup>[6]</sup> bewiesen.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter Schutzgas in wasserfreien Lösungsmitteln auszuführen [Massenspektrum: Atlas CH 7, Direkteinlaß; Strukturbestimmung: Diffraktometer Syntex P 3,  $\lambda$ -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<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 5 ml *n*-Pentan ergibt 380 mg (86.5 %) analysenreines (2b) als grüne Kristalle, Fp = 153°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<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>H<sub>2</sub> wurde eine reversible Addition von CO unter Anlagerung an eine Metall-Metall-Mehrfachbindung beobachtet: A. J. Deeming, S. Hasso, J. Organomet. Chem. 88, C21 (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<sub>12</sub>(CO)<sub>30</sub>]<sup>2-</sup> 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. B31*, 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<sub>1</sub>/c, Z = 4; a = 1262, b = 1586, c = 1737 pm,  $\beta = 92.99^\circ$ ; R<sub>1</sub> = 0.058; Fe—Mn 291, Fe—Fe 278, Fe—P<sub>pph</sub> 214, 223, Mn—P<sub>pph</sub> 223 pm.

## Katalytische Alkylierung von Benzol mit CO und H<sub>2</sub>: Eine homogen katalysierte Fischer-Tropsch-Synthese

Von Gisela Henrici-Olivé und Salvador Olivé<sup>[\*]</sup>

Benzolderivate C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H mit n = 1–5 (Maximum bei n = 2) bilden sich entsprechend einer Fischer-Tropsch-Synthese, wenn eine homogene Lösung von W(CO)<sub>6</sub> und AlCl<sub>3</sub> in Benzol bei 200°C unter Druck mit CO und H<sub>2</sub> umgesetzt wird. Xylol 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 Phosphan, z. B. Ethylenbis(diphenylphosphan) (diphos) oder Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphan (triphos), im Molverhältnis Phosphan/Wolfram von 1–2 zugegeben wird. Ausbeutewerte, ausgedrückt als Katalysator-Umsatz („Turnover“, d. h. zu Alkylketten umgesetzte mol CO pro mol W(CO)<sub>6</sub>), zeigt Tabelle 1. Unter vergleichbaren Bedingungen nimmt der Umsatz etwa linear mit dem Druckverhältnis  $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CO}}$  zu. Kontrollversuche ohne W(CO)<sub>6</sub> oder ohne AlCl<sub>3</sub> ergaben, daß beide Komponenten notwendig sind.

Tabelle 1. Katalysator-Umsatz („Turnover“) bei der durch W(CO)<sub>6</sub> katalysierten Bildung von Alkylbenzolen aus C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CO und H<sub>2</sub> als Funktion des Druckverhältnisses  $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CO}}$ . [W(CO)<sub>6</sub>] = [triphos] =  $4.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ; [AlCl<sub>3</sub>] = 0.25 mol/l; T = 200°C; t = 3 h.

$p_{\text{CO}}$ [atm]	$p_{\text{H}_2}$ [atm]	$p_{\text{H}_2}/p_{\text{CO}}$	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 Phosphan. [b] t = 14 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)<sub>6</sub> ist am Ende der Reaktion quantitativ in der Lösung enthalten. Die Geschwindigkeitsverminderung wird wahrscheinlich durch Verlust an AlCl<sub>3</sub> 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<sup>[1]</sup>. Das Phosphan dürfte dazu dienen, die aktive Spezies in Lösung zu halten. Andere Metallocarbonyle, z. B. Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, Cr(CO)<sub>6</sub> und Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, katalysieren die Reaktion ebenfalls, jedoch mit in dieser Reihenfolge abnehmender Aktivität.

Die Insertion von CO in eine durch AlCl<sub>3</sub> destabilisierte aromatische C—H-Bindung wurde schon 1897 von Gattermann et al.<sup>[2]</sup> beschrieben; Heck<sup>[3]</sup> gelang die Einschlebung von CO in die C—X-Bindung halogener Arene mit Ni(CO)<sub>4</sub>; Casey et al.<sup>[4]</sup> konnten den Phenylliganden des Komplexes [(CO)<sub>5</sub>WC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup> carbonylieren. In keinem Fall wurde jedoch die eingeschobene >C=O-Gruppe zu —CH<sub>2</sub>— 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)