

forderlich, Mehrfachassoziationen des steuernden Liganden und mehrere, teilweise kinetisch separierte intermediäre Komplexe zu postulieren, für die die Geltungsbereiche angegeben werden können^[8].

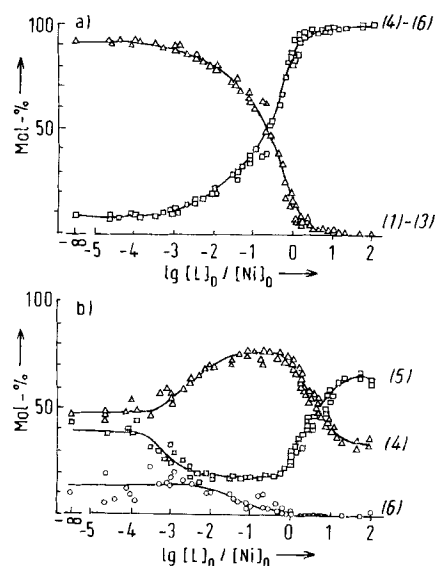


Abb. 3. Teilsteuerskizzen a) für die Oligomerenverteilung: Produktverteilung in Mol-% bezogen auf umgesetztes Butadien, b) für die Dimerenverteilung: Summe der Dimere gleich 100 %.

Neben der Mechanismenanalyse (Minimalzahl der intermediären Komplexe und deren Kopplung) ergeben sich für die Konzentrations-Steuerungskarten bei homogenen, metallkatalysierten Reaktionen noch folgende Anwendungsmöglichkeiten: 1. Optimierung von katalysierten Prozessen, 2. Vergleich von Katalysatoren, 3. Bestimmung der Randbedingungen für eine Trennung der thermodynamischen und kinetischen Selektivität als Voraussetzung für das Erkennen stoffspezifischer Steuerungen und damit z.B. Trennung des sterischen und elektronischen Einflusses von Liganden^[9].

Eingegangen am 8. Januar 1979 [Z. 204a]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 676-22-2 / (2), 706-31-0 / (3): 2765-29-9 / (4): 1552-12-1 / (5): 100-40-3 / (6): 22038-68-2 / Butadien: 106-99-0 / Ni: 7440-02-0.

- [1] a) P. Heimbach, Angew. Chem. 85, 1035 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 975 (1973); b) P. W. Jolly, G. Wilke: The Organic Chemistry of Nickel. Bd. 2. Academic Press, New York 1975.
- [2] P. W. Jolly, G. Wilke: The Organic Chemistry of Nickel. Bd. 1. Academic Press, New York 1974.
- [3] B. Barnett, B. Büsemeyer, P. Heimbach, P. W. Jolly, C. Krüger, I. Tkatchenko, G. Wilke, Tetrahedron Lett. 1972, 1457.
- [4] Es ist zu beachten, daß Abb. 1 die tatsächliche Gleichgewichtskonzentration berücksichtigt. Durch den von uns in den Ligandenkonzentrations-Steuerungskarten (Abb. 2 und 3) gewählten Bezug auf die externen L- und M-Mengen (sowie durch ligandabhängige Hemm- und Beschleunigungsphänomene) ergeben sich charakteristische Änderungen von Form und Lage der Kurven.
- [5] Das ebenfalls entstehende Cyclodimer Divinylcyclobutan [1a] lagert sich während der Katalyse in (4) und (5) um und kann nach der von uns gewählten langen Reaktionszeit (vollständiger Umsatz des Butadiens) nicht mehr nachgewiesen werden.
- [6] F. Brille, J. Kluth, H. Schenkluhn, J. Mol. Catal. 5, 27 (1979).
- [7] Für Liganden wie Triphenylphosphit und Phenylidiphenoxyphosphan läßt sich sogar ein dreistufiger Assoziationsprozeß nachweisen [8]. Jede weitere Ligandassoziation führt interessanterweise zu einer Umkehr des Produktverhältnisses von (4) und (5).
- [8] J. Kluth, Dissertation, Universität Essen (GHS), voraussichtlich 1979.
- [9] H. Schenkluhn, W. Scheidt, B. Weimann, M. Zähres, Angew. Chem. 91, 429 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 5 (1979).

Separation sterischer und elektronischer Effekte in den Reaktionsenthalpien der Assoziation von Phosphorliganden an einen Nickelkomplex^[**]

Von Hartmut Schenkluhn, Walter Scheidt, Bruno Weimann und Manfred Zähres^[*]

In der homogenen Übergangsmetallkatalyse spielen Zusätze von Lewis-Basen (z. B. Phosphane und Phosphite) eine bedeutende Rolle, weil dadurch die katalytischen Reaktionen in weiten Grenzen variiert werden können. Für das Verständnis des steuernden Einflusses sind Daten zur Charakterisierung der Metall-Ligand-Bindung von großem Interesse.

Bisher liegen erst sehr wenige quantitative Ergebnisse vor. An Rhodium(I)-Komplexen wurde die Beschreibung des Bindungscharakters durch Zerlegung in einen überwiegend kovalenten und einen elektrostatischen Anteil versucht^[1]. Eine Parametrisierung des „elektronischen“ und „sterischen“ Ligandeneinflusses gelang Tolman^[2]. Mit dieser Methode konnten in kalorimetrischen Untersuchungen an Platin(II)-^[3a] und Nickel(0)-Komplexen^[3b] erste Beispiele für die Dominanz sterischer Ligandeneinflüsse gefunden werden. Wir stellten nun

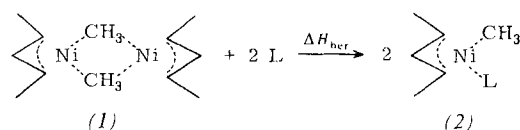


Tabelle 1. Reaktionsenthalpien der Assoziation von Phosphorliganden an (1) (korrigiert um die Mischungswärme der Liganden); Versuchsbedingungen: T = 273 K; (1): 0,05 M in Tetralin, L: Zugabe von 1 M Tetralin-Lösung.

Nr.	Ligand L	χ_i [cm ⁻¹]	Θ_i [°]	ΔH_{exp} [a] [kJ mol ⁻¹]	ΔH_{het} [kJ mol ⁻¹]
1	P(<i>t</i> -C ₄ H ₉)(<i>c</i> -C ₆ H ₁₁) ₂	0.2	171	71	77
2	P(C ₆ H ₅) ₃ [b]	12.6	145	75	112
3	P(<i>t</i> -C ₄ H ₉)(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	2.0	167	86	82
4	P(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃	3.1	160	91	88
5	P(C ₆ H ₅) ₂ (C ₂ H ₅) [b]	10.6	141	99	111
6	P(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃	4.8	132	103	106
7	P(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	4.2	132	108	105
8	P(C ₆ H ₅)(C ₂ H ₅) ₂	7.9	136	110	109
9	P(C ₆ H ₅ CH ₂) ₃ [b]	10.3	165	113	97
10	P(C ₆ H ₅)(CH ₃) ₂	9.2	127	113	116
11	P(C ₂ H ₅) ₃	5.6	132	113	108
12	P(C ₆ H ₅)(O-C ₁₀ H ₁₉) ₂ [c]	16.8	142	117	121
13	P(CH ₃) ₃	8.0	118	120	120
14	P(O-C ₁₀ H ₁₉) ₃ [c]	18.9	140	121	125
15	P(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃	18.9	130	131	131
16	P(O- <i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₃) ₃	28.0	141	134	140
17	P(O- <i>o</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅) ₃	28.9	152	140	135
18	P(O-C ₂ H ₅) ₃	20.2	110	142	144
19	P(O- <i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	19.5	112	143	142
20	P(C ₆ H ₅)(O-C ₆ H ₅) ₂	23.7	134	144	136
21	P(C ₆ H ₅) ₂ (O-C ₂ H ₅) [b]	15.5	133	147	(123)
22	P(O-C ₆ H ₅) ₃	29.2	128	148	149

[a] ± 4 kJ/mol. [b] Diese Liganden blieben bei der Ermittlung des funktionalen Zusammenhangs unberücksichtigt. [c] (OC₁₀H₁₉) = O-Menthyl.

[*] Dr. H. Schenkluhn^[+], Ing. (grad.) M. Zähres
Universität Essen – Gesamthochschule, Fachbereich 8 – Chemie
Postfach 6843, D-4300 Essen
und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr
Ing. (grad.) W. Scheidt, Dr. B. Weimann
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr

[**] Metallorganische Komplexverbindungen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dr. E. Koch, Institut für Strahlenchemie im MPI für Kohlenforschung, danken wir für Hilfe beim Bau der DTA-Apparatur. Als 3., 2. und 1. Mitteilung gelten: P. Heimbach, M. Molin, J. Organomet. Chem. 49, 483 (1973); P. Heimbach, M. Molin, ibid. 49, 477 (1973); P. Heimbach, Angew. Chem. 76, 586 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 648 (1964).

[+] Korrespondenzautor.

fest, daß diese Ligandparameter nicht nur zur qualitativen Abschätzung geeignet sind, sondern auch die quantitative Bestimmung des „sterischen“ und „elektronischen“ Ligandeneinflusses ermöglichen. Dies sei hier für die Reaktionsenthalpie der Assoziation von Lewis-Basen an Di- μ -methyl-bis[1-methyl-1-3- η -(2-butenyl)]dinickel (1)^[4] (Tabelle 1) gezeigt.

Zur Bestimmung der Reaktionsenthalpien diente ein leicht modifiziertes Kalorimeter für Differentialthermoanalysen in Lösung^[5]. Die Werte wurden bei 0°C in 0,05 M Lösung von (1) in Tetralin bestimmt und die erhaltenen Daten um die Mischungswärme der Liganden korrigiert, da die Ligandzugabe aus 1 M Lösung erfolgte.

Eine Auftragung der Meßwerte z_j sowohl gegen den elektronischen Ligandparameter χ_j als auch den sterischen Ligandparameter Θ_j läßt keinen eindeutigen funktionalen Zusammenhang erkennen. Deshalb versuchten wir, durch Regressionsanalyse den elektronischen und den sterischen Anteil zu trennen.

Bereits für das Polynom

$$z(\chi_j, \Theta_j) = 172.0 + 1.65 \chi_j - 0.56 \Theta_j$$

ergibt sich eine gute Approximation, da der Quotient aus der Varianz der Anpassung ($S^2 = 18$) und der Varianz der Meßdaten ($\sigma^2 = 16$) etwa 1 beträgt^[6].

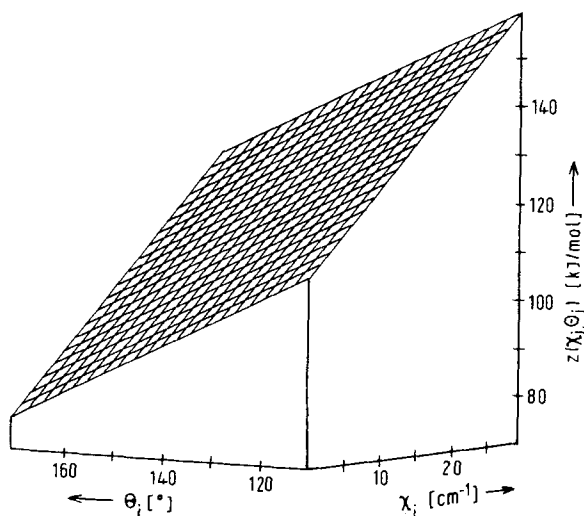


Abb. 1. Flächenhafte Darstellung der Reaktionsenthalpien der Assoziation von Phosphorliganden an den Nickelkomplex (1) in Abhängigkeit vom elektronischen χ_j und sterischen Ligandparameter Θ_j [2a].

In Abbildung 1^[7] ist jeder Ligand L (χ_j , Θ_j) durch einen Punkt in der x,y-Ebene charakterisiert; in z-Richtung ergibt sich der zugehörige Meßwert z_j . Ein Schnitt senkrecht zur Abszisse entspricht dem separierten sterischen Einfluß, senkrecht zur Ordinate dem separierten elektronischen Einfluß; im vorliegenden Fall ergibt sich für beide Parameter überraschenderweise ein einfacher linearer Zusammenhang. Insgesamt umspannen die berechneten Assoziationsenthalpien einen Bereich von 82 kJ/mol, von denen 48 kJ/mol dem elektronischen und 34 kJ/mol dem sterischen Einfluß zuzuschreiben sind (elektronisch zu sterisch wie 60:40). Die Phosphorliganden PPh_3 , PPh_2OEt , PPh_2Et und $\text{P}(\text{Benzyl})_3$ zeigen in der Regressionsanalyse die schlechteste Approximation. Wir sehen darin einen Hinweis, daß eine Beschreibung des Bindungscharakters durch die beiden gewählten Ligandparameter bei überwiegend kovalenter Bindungsbeziehung nicht ausreicht^[8]. Entsprechend der Parametrisierung der Substituenteneffekte in

der Organischen Chemie mag hier ein noch nicht definierter „mesomerer Effekt“ zu berücksichtigen sein.

Eingegangen am 12. Juli 1978,
in geänderter Fassung am 23. Februar 1979 [Z 204b]

- [1] M. P. Li, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc. 98, 5129 (1976).
- [2] a) Der elektronische Parameter χ_j des Liganden L_j wird dabei IR-spektroskopisch über die induzierte Verschiebung der $\nu_{\text{CO}}(\text{A1})$ -Bande des $L_j\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Komplexes bestimmt, bezogen auf den Standardliganden Tri-(tert-butyl)phosphan mit $\nu_{\text{CO}}(\text{A1}) = 2056.1 \text{ cm}^{-1}$ [$\chi_j = \nu_{j,\text{CO}}(\text{A1}) - 2056.1 \text{ cm}^{-1}$]. Den zugehörigen sterischen Parameter erhält man als Kegelöffnungswinkel Θ_j entsprechender Atomkalotten; b) Zusammenfassung: C. A. Tolman, Chem. Rev. 77, 313 (1977).
- [3] a) L. E. Manzer, C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. 97, 1955 (1975); b) C. A. Tolman, D. W. Reutter, W. C. Seidel, J. Organomet. Chem. 117, C30 (1976).
- [4] Zur Synthese von (1) und (2) siehe H. Schenkluhn, Dissertation, Universität Bochum 1971.
- [5] E. Koch, Chem.-Ing.-Tech. 37, 1004 (1965).
- [6] Zur Regression wurde der Polynomansatz

$$z_{m,n}(\chi_j, \Theta_j) = \sum_{i=0}^m a_i \chi_j^i + \sum_{i=1}^n b_i \Theta_j^i$$

mit der Varianz der Anpassung

$$S_{m,n}^2 = \frac{\sum_{j=1}^N (z_{m,n}(\chi_j, \Theta_j) - z_j)^2}{N - m - n - 1}$$

gewählt, wobei m,n über den Quotienten $S_{m,n}^2/\sigma^2$ und einen Chi²-Test optimiert wurden (σ^2 = Varianz der Meßwerte).

- [7] Diese Auftragung ist verwandt mit Tolmans "steric and electronic box" [2b].
- [8] Bei der Analyse von Reihen katalytischer Versuche an Nickelligandkatalysatoren konnten wir ähnliche Beobachtungen machen (P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, unveröffentlicht). Daß wir dagegen z. B. die Ergebnisse an Platin(II)-Komplexen [3a] unter Einbeziehung von $\text{P}(\text{Phenyl})_3$ und $\text{P}(\text{Benzyl})_3$ befriedigend in den elektronischen und sterischen Ligandeneinfluß zerlegen konnten, ist im äußerst geringen elektronischen Einfluß (20% bezogen auf die Gesamtsteuerungsweite, 26 Liganden, Polynomgrad m, n = 3,3) begründet.

Regiospezifische Synthese disubstituierter Benzolderivate^[**]

Von Guy Félix, Jacques Dunoguès und Raymond Calas^[*]

Wir konnten die „Organosiliciummethode“^[1], die schon in Einzelfällen^[2] zur regiospezifischen Synthese von Benzolderivaten angewendet worden war, auf die Synthese zahlreicher disubstituierter Benzolderivate übertragen. Das von uns vorgeschlagene Verfahren beruht auf dem schrittweisen Austausch der Trimethylsilylgruppen des leicht zugänglichen^[3] o-, m- oder p-Bis(trimethylsilyl)benzols (1o), (1m) bzw. (1p) (siehe Reaktionsschema und Tabelle 1). Der dirigierende Einfluß des ersten Substituenten auf die Orientierung des zweiten Substituenten entfällt.

Die Nitro(trimethylsilyl)benzolderivate (2)^[4] sowie die Amino- (5)^[4d, 5a-e] und Acetylaminoderivate (6)^[5] sind bekannt. Wir verwendeten das Verfahren von Deans und Eaborn^[4c] zur Synthese von (2) aus (1). (2m) und (2p) ließen sich leicht zu (5m) bzw. (5p) reduzieren^[4a, c, d, f]; die Reduktion von (2o) zu (5o)^[5e] auf diesem Weg war schwierig (siehe Arbeitsvorschrift).

[*] Prof. Dr. R. Calas, Dr. G. Félix, Dr. J. Dunoguès
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS (n° 35)
Université de Bordeaux I
351, Cours de la Libération, F-33405 Talence Cédex (Frankreich)

[**] Wir danken Frau Françoise Piscioti für experimentelle Mitarbeit.