

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-butenoxy)]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 Ligandenzugabe 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].

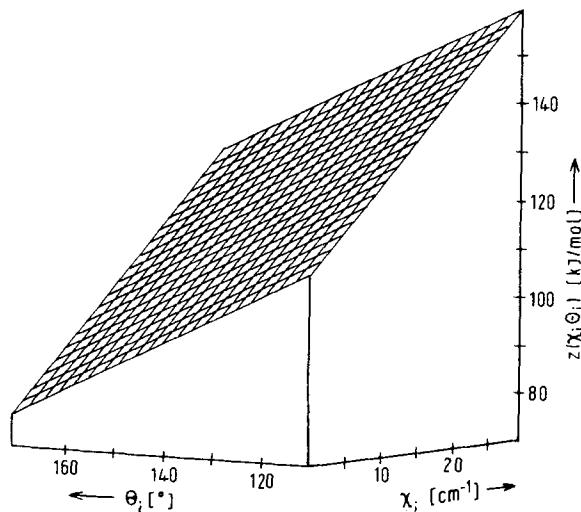


Abb. 1. Flächenhafte Darstellung der Reaktionsenthalpien der Assoziation von Phosphorliganden an den Nickelkomplex (1) in Abhängigkeit vom elektronischen χ_j und sterischen Ligandparameter Θ_j [2a].

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 Bindungsscharakters 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 204 b]

- [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 $\nu_{\text{CO}}(\text{A}1)$ -Bande des $L_j\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Komplexes bestimmt, bezogen auf den Standardliganden Tri-(tert-butyl)phosphan mit $\nu_{\text{CO}}(\text{A}1) = 2056.1 \text{ cm}^{-1}$ [$\chi_j = \chi_{j,\text{CO}}(\text{A}1) - 2056.1 \text{ cm}^{-1}$]. Den zugehörigen sterischen Parameter erhält man als Kegelöffnungswinkel Θ_j entsprechender Atomkanten; 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, C 30 (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 (1*o*), (1*m*) bzw. (1*p*) (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). (2*m*) und (2*p*) ließen sich leicht zu (5*m*) bzw. (5*p*) reduzieren^[4a, c, d, f]; die Reduktion von (2*o*) zu (5*o*)^[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'Etain associé au CNRS (n° 35)
Université de Bordeaux 1
351, Cours de la Libération, F-33405 Talence Cédex (Frankreich)

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

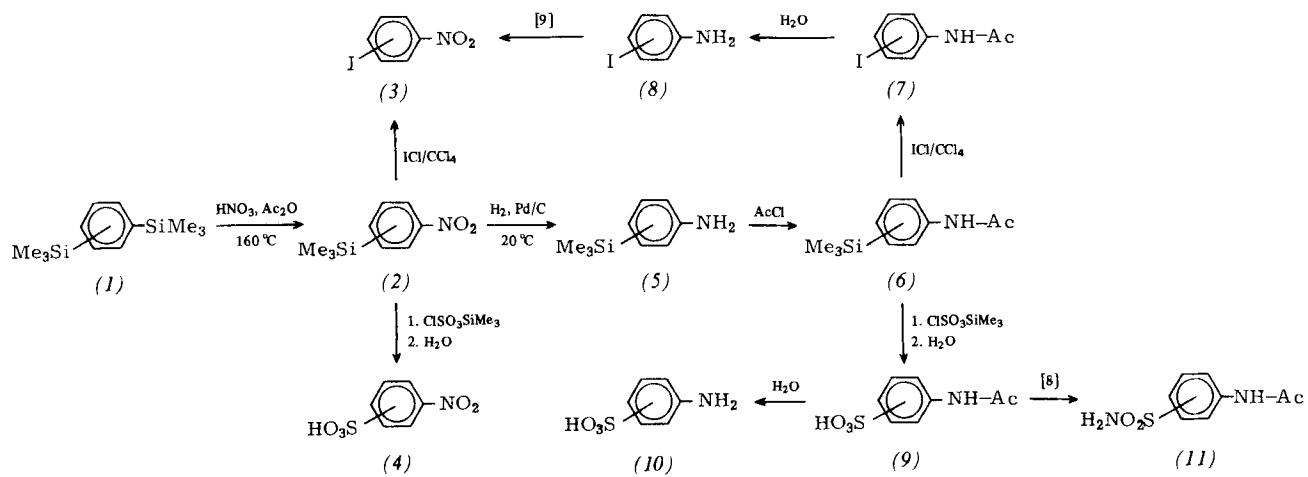


Tabelle 1. Synthetisierte Verbindungen.

Reaktion	Ausb. [%]	Fp [°C] [a]	Kp [°C/Torr]
(1o) → (2o)	82	135–137/25	
(1m) → (2m)	80	150–155/30	
(1p) → (2p)	75	37	
(8o) → (3o)	0	54	
(2m) → (3m)	90	38	
(2p) → (3p)	78	174	
(2o) → (4o)	76	[b, c]	
(2m) → (4m)	90	[b, c]	
(2p) → (4p)	83	[b, c]	
(2o) → (5o)	83	125–127/25	
(2m) → (5m)	90	125/30	
(2p) → (5p)	86	130–132/30	
(5o) → (6o)	82	130	
(5m) → (6m)	89	114–115	
(5p) → (6p)	92	169–170	
(6o) → (7o)	87	109	
(6m) → (7m)	83	119	
(6p) → (7p)	92	184	
(7o) → (8o)	≈ 100	60–61	
(7m) → (8m)	≈ 100	33	
(7p) → (8p)	≈ 100	67–68	
(6o) → (9o)	91	[c]	
(6m) → (9m)	67	[c]	
(6p) → (9p)	95	[c]	
(9o) → (10o)	≈ 100	[c]	
(9m) → (10m)	≈ 100	[c]	
(9p) → (10p)	≈ 100	[c]	
(9o) → (11o)	70	153	
(9m) → (11m)	75	142	
(9p) → (11p)	75	165–166	

[a] Aus Ethanol. [b] Hygroskopische Kristalle. [c] Natriumsalze wurden aus Ethanol umkristallisiert.

Versuche von Hashimoto^[5c] zur regiospezifischen Umsetzung von Disilylbenzolderivaten hatten dagegen keinen Erfolg. So führte die Bromierung oder Nitrierung von (6m) [aus (1m) synthetisiert] zu den unerwünschten Verbindungen 3,4-Br₂C₆H₃NHAc bzw. 2-O₂N-5-Me₃Si-C₆H₃NHAc als Hauptprodukt.

Wir konnten die zweite Trimethylsilylgruppe in (2) und (6) gegen Iod und gegen die Sulfogruppe austauschen. – Die Verbindungen (3), (4), (6) und (11) sind zwar alle bekannt, doch war ihre Synthese zum Teil wegen der orientierenden Wirkung bei der zweiten Substitution sehr erschwert. So erfordert die Iodierung häufig die Reaktionssequenz Nitrierung → Reduktion → Diazotierung → Umsetzung mit Alkalimetalliod; die direkte Sulfonierung ist nicht immer günstig.

Außer durch ihre hohen Ausbeuten wird die hier beschriebene Methode durch ihre Regiospezifität für die Synthese *o*-disubstituierter Benzolderivate attraktiv [(3o) kann durch Oxidation von (8o) erhalten werden]^[9]. Beispielsweise können die früher schwer zugängliche^[6] *o*-Aminobenzolsulfinsäure

(10o) und ihr Sulfonamid (11o) jetzt leicht erhalten werden. Die Methode ist auch für *m*-Iodanilin (8m) vorteilhaft.

Arbeitsvorschriften

Die Synthese von (1) sowie die Iodierungen wurden nach [2b] durchgeführt, die Synthese von (2) nach [4c]. Zur Sulfonierung wurden äquimolare Mengen (2) und ClSO₃SiMe₃ in CCl₄ (25 ml pro 50 mmol Reaktanden) 2 h unter Rückfluß erhitzt; nach Hydrolyse mit NaOH wurden die Natriumsalze von (4) nach der Vorschrift in [2a] isoliert.

Zur Hydrierung wurden 5 g (2) in 50 ml Benzol unter ca. 1 atm H₂-Druck in Gegenwart von 100 mg Pd/C (10 % Pd) gerührt, bis kein H₂ mehr absorbiert wurde. Nach Filtration durch SiO₂ wurde das Lösungsmittel abgezogen und (5) durch Destillation isoliert (vgl. auch [5e]).

Zur Acylierung wurde eine Lösung von 1.7 g (≈ 10 mmol) (5) in 20 ml Pyridin tropfenweise mit 0.8 g (≈ 10 mmol) Acetylchlorid versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 50 ml Ether zugesetzt und mehrmals mit je 100 ml angesäuertem, mit NaCl gesättigtem Wasser und schließlich mit reinem kaltem Wasser gewaschen. Die Etherphase wurde mit MgSO₄ getrocknet, der Ether abgezogen und die Acetanilide (6) aus Ethanol umkristallisiert. – (6) wurde nach der Vorschrift in [2a] sulfoniert.

Die Acetanilide (7) und (9) wurden unter üblichen Bedingungen^[7] zu (8) bzw. (10) hydrolysiert; zur Umwandlung in die Sulfonamide (11) wurden die Natriumsalze von (9) mit 1. PCl₅ und 2. NH₃ umgesetzt (siehe [8]).

Eingegangen am 28. Dezember 1978 [Z 198]

CAS-Registry-Nummern:

(1o): 17151-09-6 / (1m): 2060-89-1 / (1p): 13183-70-5 / (2o): 15290-22-9 / (2m): 15290-24-1 / (2p): 4405-33-8 / (3o): 609-73-4 / (3m): 645-00-1 / (3p): 636-98-6 / (4o): 80-82-0 / (4m): 98-47-5 / (4p): 138-42-1 / (5o): 57792-17-3 / (5m): 15290-25-2 / (5p): 17889-23-5 / (6o): 18001-42-8 / (6m): 15290-26-3 / (6p): 17983-71-0 / (7o): 19591-17-4 / (7m): 19230-45-6 / (7p): 622-50-4 / (8o): 615-43-0 / (8m): 626-01-7 / (8p): 540-37-4 / (9o): 69943-38-0 / (9m): 54981-39-4 / (9p): 121-62-0 / (10o): 88-21-1 / (10m): 121-47-1 / (10p): 121-51-3 / (11o): 69943-39-1 / (11m): 23010-42-6 / (11p): 121-61-9 / ClSO₃SiMe₃: 4353-77-9.

[1] a) T. Hashimoto, Yakugaku Zasshi 87, 528 (1967); b) K. Dey, C. Eaborn, D. R. M. Walton, Organomet. Chem. Synth. 1, 151 (1971); c) Übersicht: C. Eaborn, J. Organomet. Chem. 100, 43 (1975).

[2] a) P. Bourgeois, R. Calas, J. Organomet. Chem. 84, 16 (1975); b) G. Félix, J. Dunoguès, F. Pisciotti, R. Calas, Angew. Chem. 89, 502 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 488 (1977).

[3] Synthese von (1o) siehe [2]; (1m) und (1p) können über Organo-magnesiumverbindungen erhalten werden; siehe C. Eaborn, R. W. Bott in A. G. McDiarmid: The Bond to Carbon, Marcel Dekker, New York 1968, Vol. I.

[4] a) R. A. Benkeser, P. E. Brumfield, J. Am. Chem. Soc. 73, 4770 (1951); b) J. L. Speier, ibid. 75, 2930 (1953); c) F. B. Deans, C. Eaborn, J.

Chem. Soc. 1957, 498; d) T. Hashimoto, *Yakugaku Zasshi* 87, 524 (1967); e) C. Eaborn, D. R. M. Walton, D. J. Young, J. Chem. Soc. B 1969, 15; f) C. Eaborn, P. M. Jackson, *ibid.* B 1969, 21.

[5] a) R. A. Benkeser, P. E. Brumfield, J. Am. Chem. Soc. 74, 253 (1952); b) L. Summers, Iowa State Coll. J. Sci. 1952, 292; c) R. A. Benkeser, H. R. Krysiak, J. Am. Chem. Soc. 75, 2421 (1953); d) Y. Sakata, T. Hashimoto, *Yakugaku Zasshi* 79, 875, 881 (1959); e) T. Hashimoto, *ibid.* 80, 730 (1960); f) R. C. Neville, J. Org. Chem. 24, 870 (1959).

[6] Siehe dazu P. K. Maarsen, H. Cervontain, J. Chem. Soc. Perkin II 1976, 1006; Org. Synth. Collect. Vol. 2, 471 (1943).

[7] Siehe z. B. Org. Synth. Collect. Vol. 3, 661 (1955).

[8] Org. Synth. Collect. Vol. 1, 84 (1941).

[9] Siehe R. L. Augustine: *Oxidation*. Marcel Dekker, New York 1969, Vol. I, S. 251 ff., zit. Lit.

Unsymmetrische, dreifach OR-verbrückte Zweikernkomplexe des Wolframs, $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7(\text{CO})_2\text{W(OR)}_3\text{W(CO)}_2\text{-}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8$ [**]

Von Wolfgang Schulze, Klaus Weidenhammer und Manfred L. Ziegler^[*]

Bei der Umsetzung von $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Br}$ mit Natriumalkoholaten oder -phenolaten in den entsprechenden Alkoholen bzw. CH_2Cl_2 erhielten wir Spezies des Typs $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo(OR)}_3\text{Mo}(\text{CO})_2\text{-}\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7$ (1)^[1]. Beim Versuch, diese Reaktion auf das analoge Wolframsystem $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2\text{I}$ (2) zu übertragen, entstanden überraschenderweise Verbindungen des Typs $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7(\text{CO})_2\text{W(OR)}_3\text{W(CO)}_2\text{-}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8$ (3) [$\text{R}=\text{CH}_3$ (3a), C_2H_5 (3b), C_3H_7 (3c), C_6H_5 (3d)]. Unseres Wissens sind dies die ersten dreifach OR-verbrückten Zweikernkomplexe des Wolframs; ungewöhnlich ist auch der η^4 -gebundene Cycloheptatrienring, wie er bisher lediglich bei $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ ^[2] angenommen wurde. Die Verbindungen (3) wurden durch Elementaranalyse, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, Massenspektren sowie im Falle von (3a) durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert^[3] (Abb. 1).

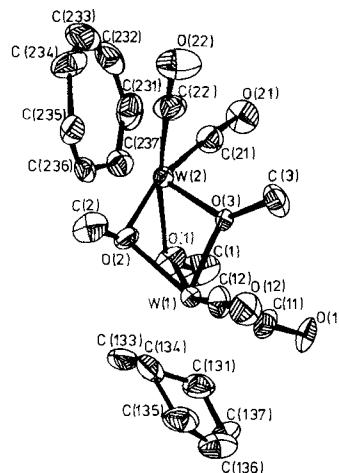


Abb. 1. Kristallstruktur von $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7(\text{CO})_2\text{W(OR)}_3\text{W(CO)}_2\text{-}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8$ (3a); Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Die Verbindungen (1) und (3) sind Beispiele dafür, wie die Homologen Molybdän und Wolfram gleichartige Elektronenprobleme auf verschiedene Weise lösen. Die ungerade Zahl (neun) an Elektronen, die durch die drei Brückenliganden auf die beiden Zentralatome übertragen werden, wird im Molybdänsystem nicht ausgeglichen; es entstehen die paramagnetischen Verbindungen (1) mit zwei verschiedenwertigen

[*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. W. Schulze, Dipl.-Chem. K. Weidenhammer

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

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

Molybdänatomen. Im Wolframsystem dagegen wird ein Cycloheptatrienyligand durch Aufnahme eines Hydridions zu einem Cycloheptatrienliganden reduziert. Durch dessen η^4 -Bindung entstehen die diamagnetischen Komplexe (3), in denen für beide Wolframatome die 18-Elektronen-Regel gilt. Erwartungsgemäß sind die CO-Banden von (3) gegenüber denen von (2) nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben^[4]. Im Massenspektrum (Varian MAT CH7, Temperatur der Ionquelle 150 °C, Ionisierungsenergie 70 eV, Verdampfungstemperatur 148 °C) traten lediglich bei (3b) die Fragmente $(M-\text{CO})^+$, $(M-2\text{CO})^+$ und $(M-3\text{CO})^+$ mit schwacher Intensität auf.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren^[5] lassen erkennen, daß die Ringliganden nicht mehr wie in (2) η^7 -gebunden sind. Zwei der Signale für die Methoxoprotonen in (3a) sind mit denen von ähnlich dreifach methoxyverbrückten Molybdänverbindungen vergleichbar^[6]; die Lage des dritten Signals ($\delta=4.85$) deutet auf eine andere chemische Umgebung dieser Methoxygruppe hin. Nach der Röntgen-Strukturanalyse verbrückt O(3) sp^2 -konfiguriert die beiden W-Atome.

Die Hydridübertragung auf den Cycloheptatrienyliganden wird bei der Synthese von (3a) durch das Lösungsmittel Methanol bewirkt; bei der Umsetzung von (2) mit NaOCD₃ in CD₃OD unter Argon konnte $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7(\text{CO})_2\text{W(OCD)}_3\text{W(CO)}_2\text{-}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_7\text{D}$ (4a) isoliert werden. Lage und Intensitäten der ν_{CO}-Banden von (4a) stimmen mit denen von (3a) überein^[4].

Von den Multipletts für die Methylenprotonen des Cycloheptatrienrings von (3a) erscheint im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (4a) nur noch ein Multiplett bei $\delta=2.31$ entsprechend der Gruppierung >CHD . Die restlichen Signale von (4a) stimmen mit denen von (3a) überein^[5]; die Signale der Methoxygruppen fehlen.

Eingegangen am 12. Januar 1979 [Z 207]

[1] D. Mohr, H. Wienand, M. L. Ziegler, J. Organomet. Chem. 134, 281 (1977).
[2] A. Reckziegel, M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. 3, 341 (1965).
[3] (3a) [aus CH_2Cl_2 /Petrolether (60–70 °C) (1:2)] kristallisiert monoklin, Raumgruppe $\text{C}2\text{h}$ -P2₁/c; $a=1175.6(3)$, $b=1174.6(3)$, $c=1571.4(2)$ pm, $\beta=91.52(2)$ °, $Z=4$. Es wurden 5437 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe mit einem Automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) der Fa. Siemens gemessen; $R=5.6$ %.
[4] ν_{CO} (CH_2Cl_2): (3a) 1990, 1920 (sh), 1830; (3b) 1985, 1915, 1900, 1830; (3c) 1985, 1920, 1900, 1830; (3d) 1995, 1930 (sh), 1840; (4a) 1990, 1920 (sh), 1830 cm⁻¹.
[5] $^1\text{H-NMR}$ (HFX-90, Fa. Bruker; CDCl₃, TMS): (3a), $\delta=4.13$ s (3), 4.20 s (3), 4.85 s (3) (OCH₃), 1.76 (1 H_B), 2.31 (1 H_A in C₇H₈); $J_{\text{AB}}=21$ Hz, 3.1–5.0 m (10), 5.1–5.5 m (2), 6.0 m (1) (ungenügend aufgelöste, teilweise überlagernde Multipletts von C-H₇ und C-H₈).
[6] E. F. Ashworth, J. C. Green, M. L. H. Green, J. Knight, R. B. A. Pardy, N. J. Wainwright, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 18, 1693 (1977).

β-Stannylierte Inamine als Aminoethinylierungs-Reagens

Von Gerhard Himbert^[*]

(Stannylethynyl)amine (1) sind leicht zugänglich, lassen sich durch Umkristallisation ($\text{R}^3=\text{Ph}$) oder Destillation ($\text{R}^3=\text{Me}$, Bu) reinigen und im Kühlschrank einige Monate unzersetzt aufbewahren^[1a]. Sie addieren Azide^[1a] und reagieren mit Heterocumulen^[2] und Acetylendicarbonsäureestern^[1b, c] unter (Aminoethynyl)metallierung zu neuen Inaminen.

Wir haben nun gefunden, daß sich die stannylierten Inamine (1) mit Carbonsäurechloriden (2) und Imidsäurechloriden

[*] Dr. G. Himbert
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern