

- [5] G. Schill, K. Murjahn, W. Vetter, Justus Liebigs Ann. Chem. 740, 18 (1970); G. Schill, W. Vetter, Chem. Ber. 104, 3582 (1971).
 [6] G. Schill, Chem. Ber. 100, 2021 (1967).
 [7] Die Intensitätsangaben sind nur als Richtwerte aufzufassen ($\pm 30\%$) und sind ohne Isotopenbeiträge angegeben.
 [8] W. Vetter, G. Schill, Tetrahedron 23, 3079 (1967); W. Vetter, E. Logemann, G. Schill, Org. Mass Spectrom. 12, 351 (1977); G. Schill, G. Doerjer, E. Logemann, W. Vetter, Chem. Ber. 113, 3697 (1980).

Reduktive Synthese und Reaktivität von Tris(butadien)molybdän- und -wolfram

Von Wolfgang Gausing und Günther Wilke^[*]

Professor Karl Freudenberg zum 95. Geburtstag gewidmet

Tris(butadien)molybdän (1) und -wolfram (2) wurden erstmals von Skell et al.^[1a] in geringen Mengen durch Co-kondensation der Metalle mit Butadien erhalten. Wie die Röntgen-Strukturanalyse von (1) zeigte^[1b], haben die η^4 -komplexierten Butadienmoleküle *s-cis*-Konformation und sind trigonal-prismatisch angeordnet. Bezüglich der Reaktivität von (1) und (2) wurde lediglich die Luftbeständigkeit der beiden Substanzen erwähnt. (1) und (2) schienen nun interessante Ausgangsverbindungen zum Studium der Chemie von Olefinmolybdän- und -wolfram-Komplexen zu sein, zumal sie als Quelle für „nacktes“ Molybdän bzw. Wolfram anzusprechen sind^[2]. Wir berichten hier über die Synthese der Komplexe auf konventionellem Wege sowie über einige Reaktionen.

Molybdän- und Wolframchloride (MoCl_5 , $\text{MoCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$, $\text{MoCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$, WCl_6 , $\text{WCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$) lassen sich durch Reduktion mit Magnesium in einer Tetrahydrofuran (THF)/Butadien-Mischung bei tiefen Temperaturen in (1) bzw. (2) umwandeln. NMR- und IR-Spektren der beiden Komplexe sind untereinander sehr ähnlich, so daß für (2) die gleiche Struktur wie für (1) wahrscheinlich ist. Detaillierte ^1H -NMR-Untersuchungen an (2) lassen einen Austauschprozeß der Methylen-Wasserstoffatome erkennen, wobei vermutlich ein Metallacyclopenten durchlaufen wird^[3]. In Einklang hiermit reagieren (1) und (2) bei tiefen Temperaturen mit Lithium in Gegenwart von Tetramethylethyldiamin (TME-DA) zu den Addukten (3) bzw. (4), für die IR- und NMR-

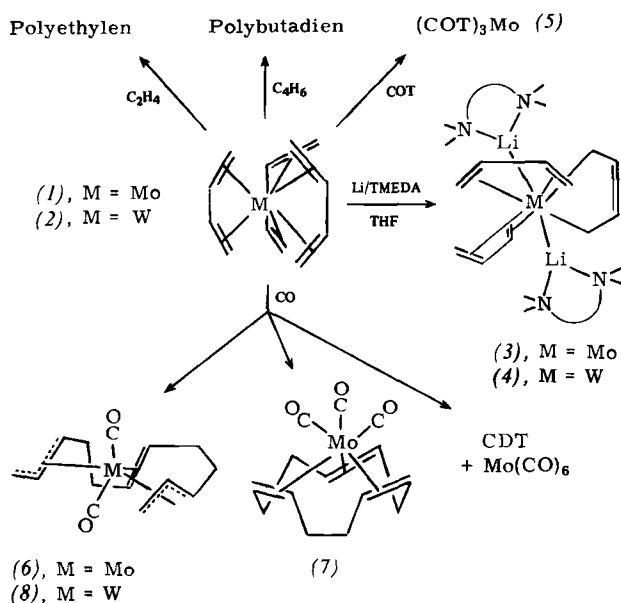
spektroskopisch die Anwesenheit eines η^2 -gebundenen neben zwei η^4 -gebundenen C_4H_6 -Liganden nachgewiesen wurde. In Anlehnung an Befunde bei Olefin- Li_2Ni -Komplexen^[4] schlagen wir für (3) und (4) Strukturen mit Dilithiumübergangsmetall-Gruppierungen vor.

(1) und (2) vermögen bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur sowohl Butadien als auch Ethylen zu polymerisieren; zusätzlich entstehen bei der Reaktion von (2) mit Ethylen auch Oligomere. Bei der Einwirkung von Cyclooctatetraen (COT) und von Kohlenmonoxid wird deutlich, daß Butadien in (2) fester komplexiert ist als in (1). So ergibt (1) mit COT labiles $(\text{COT})_3\text{Mo}$ (5); (2) geht hingegen mit COT auch bei erhöhter Temperatur keine definierte Reaktion ein. Lösungen von (1) setzen sich mit CO unter Normaldruck bei 50–60 °C zu $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und einem Gemisch isomerer 1,5,9-Cyclododecatriene (CDT) um (*ttc*:*tcc* = 1:13.6:15.7), während (2) erst unter drastischeren Bedingungen zu $\text{W}(\text{CO})_6$ reagiert, ohne daß nennenswerte Mengen an CDT freigesetzt werden. Als wahrscheinliche Zwischenstufen der stöchiometrischen CDT-Synthese am Molybdän konnten bisher die Verbindungen (6) und (7) isoliert werden. Bei der Reaktion von (2) mit Kohlenmonoxid gelang die Isolierung von (8). Nach den NMR- und IR-Spektren enthält (7) ein an Molybdän komplexiertes *trans,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (*tcc*-CDT), während (6) und (8) $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ -Ketten mit einer komplexierten *trans*-Doppelbindung und *trans*-ständigen, *syn*-substituierten η^3 -Allylgruppen enthalten^[5]. Die Reaktionsfolge (1) \rightarrow (6) \rightarrow (7) \rightarrow CDT + $\text{Mo}(\text{CO})_6$ hat Modellcharakter für die katalytischen CDT-Synthesen an Übergangsmetallen^[2].

Die Isomerisierung eines η^4 -gebundenen Butadiens zu einem η^2 -gebundenen Liganden (s. o.) erinnert an die eingehend untersuchten Reaktionen der Allylübergangsmetall-Verbindungen^[7]. Insbesondere werden η^3 - η^1 -Isomerisierungen von Allylkomplexen als einer C—C-Verknüpfung vorgelegte Reaktionsschritte bei katalytischen Cyclooligomerisationen von 1,3-Dienen diskutiert^[6]. Analog kann man annehmen, daß ein η^4 -gebundener Butadien-Ligand vor der Verknüpfung mit geeigneten Substraten – z. B. mit weiterem Butadien bei der stöchiometrischen CDT-Synthese am Molybdän – zunächst zu einem η^2 -gebundenen Liganden isomerisiert. Weitere Hinweise hierzu ergeben Untersuchungen an $(\text{COT})\text{Zr}$ - und $(\text{COT})\text{Hf}$ -Butadien-Komplexen^[8].

Arbeitsvorschrift

12 g (0.494 mol) Magnesium-Sand, durch Erhitzen mit I_2 im Vakuum und Anätzen mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ aktiviert, wurden in ca. 1.7 dm³ THF suspendiert und bei –20 °C mit 180 cm³ flüssigem Butadien und 74.5 g (197.4 mmol) $\text{MoCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ ^[9] versetzt. Nach 48 h Rühren bei –20 bis –15 °C war eine grünbraune Lösung entstanden, die bei –10 °C eingedampft wurde. Den Rückstand trocknete man bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum und extrahierte ihn anschließend mit Toluol. Die braune Toluollösung ergab nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum einen klebrigen Rückstand, der mit ca. 3.5 dm³ Pentan extrahiert wurde. Das nach Abkühlen des Extrakts im Vakuum erhaltene braune Rohprodukt wurde in wenig warmem THF (50 °C) gelöst und die Lösung 24 h bei –20 °C aufbewahrt. Man verdünnte sie mit ca. 150 cm³ kaltem Ether, filtrierte das Kristallisat bei –20 °C ab, wusch es mit kaltem Ether und trocknete es im Ölpumpenvakuum. Ausbeute 14.5 g (56.2 mmol $\pm 29\%$) $(\text{C}_4\text{H}_6)_3\text{Mo}$ (1). NMR-, IR- und MS-Daten entsprechen innerhalb der Meßgenauigkeit den Angaben von Skell et al.^[11].



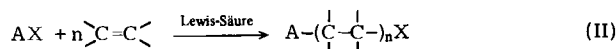
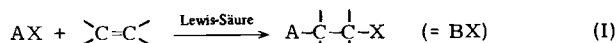
[*] Prof. Dr. G. Wilke, Dr. W. Gausing
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr

- [1] a) P. S. Skell, E. M. Van Dam, M. P. Silvon, J. Am. Chem. Soc. 96, 626 (1974); b) P. S. Skell, M. J. McGlinchey, Angew. Chem. 87, 215 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 195 (1975).
 [2] G. Wilke, Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 105 (1963).
 [3] R. Benn, G. Schroth, J. Organomet. Chem., im Druck.
 [4] K. Jonas, Angew. Chem. 87, 809 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 752 (1975); D. J. Brauer, C. Krüger, J. C. Sekutowski, J. Organomet. Chem. 178, 249 (1979).
 [5] Praktisch die gleiche Anordnung der $C_{12}H_{18}$ -Kette ist für das aus Butadien und $RuCl_2$ erhältliche $C_{12}H_{18}RuCl_2$ durch Röntgen-Strukturanalyse nachgewiesen worden: J. E. Lyndon, J. K. Nicholson, B. L. Shaw, M. R. Truter, Proc. Chem. Soc. 1964, 421. Als Zwischenprodukte der Butadien-trimerisation am „nackten“ Nickel [2] lassen sich zwei Isomere von $C_{12}H_{18}Ni$ isolieren, welche *cis*-ständige, *anti*-substituierte η^3 -Allylgruppen sowie eine komplexierte *trans*-Doppelbindung enthalten [6].
 [6] G. Wilke, Pure Appl. Chem. 50, 677 (1978).
 [7] G. Wilke et al., Angew. Chem. 78, 157 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 151 (1966); E. G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle, G. Wilke, J. Organomet. Chem. 97, 183 (1975).
 [8] L. Stehling, G. Wilke, J. Organomet. Chem., im Druck.
 [9] J. Chatt, A. G. Wedd, J. Organomet. Chem. 27, C15 (1971).

Lewis-Säure-katalysierte Alkylierungen von CC-Mehrfachbindungen: Eine Möglichkeit zum gezielten Aufbau von Kohlenstoffgerüsten^[**]

Von Herbert Mayr^[*]

Lewis-Säure-katalysierte Additionen von Alkylhalogeniden an Olefine (Gl. I) werden in der präparativen organischen Chemie nur selten zur Knüpfung von CC-Bindungen verwendet^[1a,b], weil derartige Reaktionen vielfach nicht auf der Stufe von 1:1-Produkten stehenbleiben, sondern zu Polymeren führen (Gl. II).



In diesem Beitrag wird gezeigt, wie mit einer einfachen Regel vorausgesagt werden kann, unter welchen Bedingungen eine gezielte Vergrößerung des Kohlenstoff-Gerüsts nach Gl. I möglich ist.

In Abbildung 1 ist die Bruttoreaktion I vereinfachend in drei unabhängige Teilschritte zerlegt: 1) Dissoziation von AX unter Bildung des Carbeniumions A^+ ; 2) Addition von A^+ an die CC-Mehrfachbindung unter Bildung des neuen Carbeniumions B^+ ; 3) Ionenkombination.

Abbildung 1 behandelt zwei Fälle bezüglich der relativen Größe von ΔG_1^+ und ΔG_2^+ :

- a) Im Additionsschritt entsteht ein Carbeniumion B^+ , das besser stabilisiert^[2] ist als A^+ , d. h. $(\Delta G_2^+)_a < \Delta G_1^+$ (gepunktete Kurve). Nach geringem Umsatz liegen AX und BX gemeinsam neben dem Olefin vor. Da $(\Delta G_2^+)_a < \Delta G_1^+$, redissoziiert BX unter dem Einfluß der Lewis-Säure rascher als AX, und B^+ reagiert mit weiterem Olefin. Dieser Prozeß wiederholt sich; das Olefin polymerisiert, während AX größtenteils unverändert zurückbleibt.
 b) Bei der Addition entsteht ein Carbeniumion B^+ , das weniger stabilisiert^[2] ist als A^+ , d. h. $(\Delta G_2^+)_b > \Delta G_1^+$ (gestrichelte Kurve). Abbildung 1 zeigt, daß auch in diesem Fall

der Additionsschritt exotherm sein kann, weil durch die Umwandlung einer π - in eine σ -Bindung Energie gewonnen wird^[3]. In diesem Fall dissoziiert AX rascher als BX, so daß AX mit dem Olefin reagiert, während BX im Reaktionsgemisch angereichert wird.

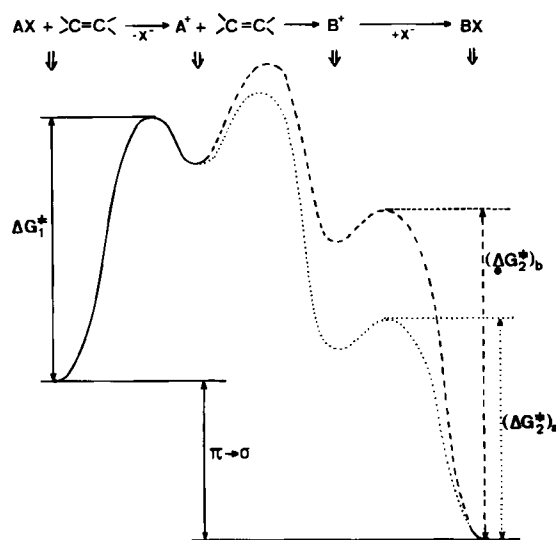


Abb. 1. Energieprofile der Additionen eines Alkylhalogenids AX an Olefine. Fall a) (.....): $\Delta G_1^+ > \Delta G_2^+$; Fall b) (-----): $\Delta G_1^+ < \Delta G_2^+$ (siehe Text).

Aus diesen Betrachtungen wird gefolgert: *Lewis-Säure-katalysierte Additionen von Alkylhalogeniden an CC-Mehrfachbindungen können nur dann zu 1:1-Produkten führen, wenn die Edukte rascher dissoziieren als die Produkte.* Mit anderen Worten: Um Polymerisation zu vermeiden, muß im Additionsschritt ein stabiles in ein weniger stabiles Carbeniumion umgewandelt werden. Natürlich wird BX auch dann nicht gebildet, wenn B^+ energetisch extrem hoch liegt; die Bedingung $\Delta G_1^+ < \Delta G_2^+$ ist daher ein notwendiges, aber kein hinreichendes Kriterium für die Bildung von 1:1-Additionsprodukten.

Die vorstehenden Folgerungen basieren auf der Annahme, daß Olefine mit rasch dissoziierenden Alkylhalogeniden schneller reagieren als mit langsam dissoziierenden Systemen. Diese Bedingung ist in Abwesenheit starker sterischer Effekte erfüllt, weil nach dem Leffler-Hammond-Postulat^[4] der Übergangszustand der Addition von Carbeniumionen A_1^+ , A_2^+ , ..., A_n^+ an ein Standardolefin um so tiefer liegt, je energieärmer A_n^+ ist.

Da die meisten Informationen über Carbeniumionen-Stabilitäten aus Solvolysen stammen, verwenden wir nä-

Tabelle 1. Solvolysenkonstanten der Alkylchloride (1)–(9) in 80% wäbrigem Ethanol bei 25 °C.

| | RX | $10^6 k_1 [s^{-1}]$ | Lit. |
|-----|-----------------------|--------------------------|---------|
| (1) | $CH_2=CPhCl$ | $\approx 10^{-10}$ | [a] |
| (2) | $(CH_3)_2CHCl$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | [5a] |
| (3) | $CH_2=CH-CH(CH_3)Cl$ | $5 \cdot 10^{-1}$ | [5b] |
| (4) | $CH_3-CH=CH-CH_2Cl$ | ≈ 1 | [b] |
| (5) | $(CH_3)_3CCl$ | 9 | [5b, c] |
| (6) | $C_6H_5-CH(CH_3)Cl$ | $1 \cdot 10^1$ | [5d] |
| (7) | $(CH_3)_2C=CH-CH_2Cl$ | $\approx 4 \cdot 10^2$ | [b] |
| (8) | $(C_6H_5)_2CHCl$ | $2 \cdot 10^3$ | [5b] |
| (9) | CH_3O-CH_2Cl | $\approx 1.5 \cdot 10^7$ | [5e] |

[a] Aus den Aktivierungsparametern der Solvolyse von α -Bromstyrol [5f] abgeschätzt. [b] Berechnet aus $k_1(3)$ und dem Geschwindigkeitsverhältnis bei 44.6 °C in 80% Ethanol, das mit der Winstein-Grunwald-Beziehung [5b, c] aus den Daten in [5g] erhalten wurde.

[*] Dr. H. Mayr
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

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