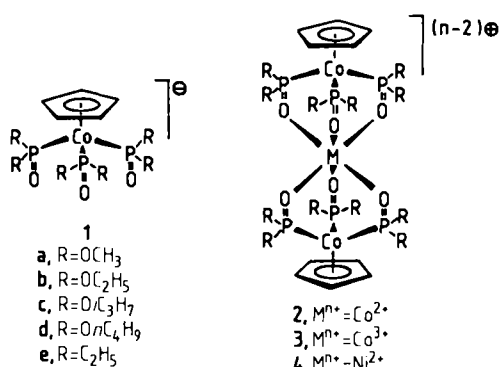


spezifischer Zerfall von **1a** statt (ca. 95% Zersetzung in Ethylen-gesättigter Toluollösung nach 30 min bei 70 °C). Die resultierende C₄-Fraktion (≈ 1.5 Äquiv./Ti) besteht aus *n*-Butan (7.0%), 1-Buten (15.4%), *cis*- und *trans*-2-Buten (46.0%) sowie Butadien (31.6%); vergleiche: G. P. Pez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 560.

Sterische und elektronische Steuerung der Ligandenfeldstärke in oktaedrischen Co³⁺-Spin-Crossover-Komplexen**

Von Werner Eberspach, Nabil El Murr und Wolfgang Kläui*

Ein thermisches Gleichgewicht zwischen der „low spin“- und der „high spin“-Form kann bei oktaedrischen Übergangsmetall-Komplexen mit d⁴-, d⁵-, d⁶- oder d⁷-Elektronenkonfiguration beobachtet werden, wenn die Bedingung Ligandenfeld-Aufspaltung Δ Spinpaarungsenergie erfüllt ist. Alle bis jetzt bekannten Co³⁺-d⁶-Komplexe liegen in der diamagnetischen „low spin“-Form vor – mit Ausnahme des magnetisch normalen CoF₆³⁻. Kürzlich gelang uns die Synthese des Organometall-Sauerstoff-Liganden **1b**, der genügend schwach und ausreichend hart ist^[1], um bei Co³⁺ ein Spingleichgewicht zu erzeugen^[2]. Wir haben jetzt gefunden, daß man durch Variation der Substituenten R in Liganden des Typs **1** das Spingleichgewicht so steuern kann, daß bei Raumtemperatur völlig diamagnetische bis weitgehend paramagnetische Co³⁺-Komplexe des Typs **3** erhalten werden. Die Synthese von **3a–e** gelingt



durch Oxidation der Co²⁺-Komplexe **2a–e** – entweder elektrochemisch^[3] oder mit dem Tri(*p*-bromphenyl)ammoniumyl-Radikalkation. Die bei Raumtemperatur dunkelgrünen Verbindungen der Kationen **3a–d** (z. B. ClO₄- oder PF₆-Salze) färben sich beim Abkühlen reversibel hellgelb. **3e** ist gelb und zeigt keine Thermochromie. Parallel zur Farbänderung nimmt der Paramagnetismus der Co³⁺-Komplexe mit fallender Temperatur ab. Die festkörpermagnetischen Momente von **3a–d** liegen bei 300 K zwischen 1.2 und 5.3 μ_B, bei 4 K zwischen 0.3 und 0.9 μ_B. **3e** ist in diesem Temperaturbereich diamagnetisch. Das „low spin“-/„high spin“-Gleichgewicht läßt sich durch ³¹P-NMR-Spektroskopie in Abhängigkeit von der Temperatur in Lösung untersuchen (Fig. 1). Aus den Meßdaten können optimierte thermodynamische Parameter ΔG⁰, ΔH⁰ und

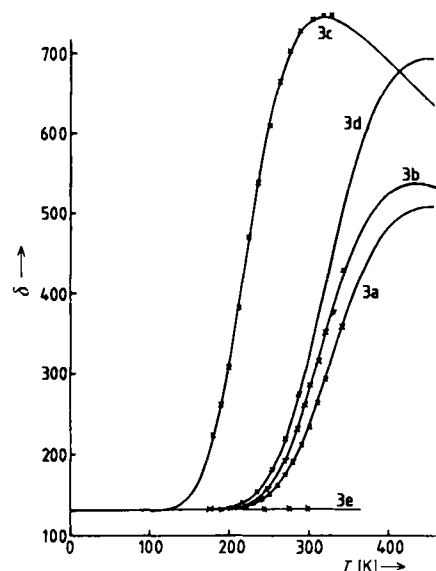


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der ³¹P-NMR-Verschiebung von **3a–e**, gemessen (x) und für **3a–d** mit den Parametern aus Tabelle 1 berechnet (Solvens: CD₂Cl₂/CD₃COCD₃).

ΔS⁰ für den Prozess „low spin“ → „high spin“ bestimmt werden, wenn man folgende Temperaturabhängigkeit von δ annimmt^[4] (Tabelle 1):

$$\delta = \frac{C}{T(1 + e^{\Delta G^0/RT})} + \delta_{ls}$$

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstanten und thermodynamische Parameter für den Übergang „low spin“ → „high spin“ in **3a–d**.

	3a	3b	3c	3d
ΔH ⁰ [kJ/mol]	25.1	24.8	14.1	23.3
ΔS ⁰ [J/mol K]	69	73	56	66
ΔG ⁰ ₃₀₀ [kJ/mol]	4.4	2.9	-2.7	3.5
K ₃₀₀ = [hs]/[ls]	0.17	0.31	2.95	0.25
„high spin“-Anteil [%] bei 300 K	15	24	75	20

Der Phosphinito-Komplex **3e** ist offensichtlich im gesamten zugänglichen Temperaturbereich diamagnetisch. Bei den Phosphito-Komplexen **3a–d** tritt hingegen ein temperaturabhängiges Spingleichgewicht ⁵T₂(O_h) ⇌ ¹A₁(O_h) am zentralen Co³⁺ auf. Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten ist in den entgegengesetzten induktiven Einflüssen der Substituenten R zu sehen. Wegen des +I-Effektes der Ethyl-Substituenten erzeugen die beiden Tripodliganden **1e** im Co³⁺-Komplex **3e** eine größere Ligandenfeld-Aufspaltung als die Alkoxy-substituierten Liganden **1a–d** in **3a–d**. Bei den Phosphito-Komplexen **3a–d** nimmt bei konstanter Temperatur das „high spin“/„low spin“-Verhältnis in der Reihenfolge R = OMe < OEt ≈ OBu < OiPr stark zu. Dieser Befund ist auf zunehmende sterische Abstoßung der beiden Liganden **1** im Co³⁺-Komplex **3** zurückzuführen, die zu einer von **3a** nach **3e** zunehmenden Aufweitung des Metall-Donoratom-Abstandes führt und dadurch zur Verringerung der Ligandenfeld-Aufspaltung^[5]. Diese Interpretation wird durch die Elektronenspektren der Co²⁺-Komplexe **2a–d** und der Ni²⁺-Komplexe **4a–d** bestätigt.

Die magnetischen Messungen und die Ligandenfeld-Spektren ergeben ein konsistentes Bild der Tripodliganden

[*] Prof. Dr. W. Kläui, W. Eberspach
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
 Templergraben 55, D-5100 Aachen
 Dr. N. El Murr
 Laboratoire de Polarographie Organique, Faculté des Sciences
 F-21 100 Dijon (Frankreich)

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

1a-e: Die Liganden **1a-d** sind so schwach und hart, daß bei den Co^{3+} -Komplexen **3a-d** ein Gleichgewicht zwischen der d^6 „high spin“- und „low spin“-Elektronenkonfiguration existiert. Die Lage dieses Gleichgewichtes läßt sich über den sterischen Anspruch der Alkoxy-Substituenten in weiten Grenzen steuern. Die Ethyl-Substituenten machen dagegen **1e** aus elektronischen Gründen zu einem deutlich stärkeren Liganden als **1a-d**. Der Co^{3+} -Komplex **3e** liegt ausschließlich in der diamagnetischen „low spin“-Konfiguration vor.

Eingegangen am 21. Juli 1982 [Z 100]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1943-1949

- [1] W. Kläui, H. Otto, W. Eberspach, E. Buchholz, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1922, zit. Lit.
- [2] P. Gütlisch, B. R. McGarvey, W. Kläui, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3704; W. Kläui, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 700.
- [3] N. El Murr, A. Chaloyard, W. Kläui, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2629.
- [4] In dieser Gleichung ist impliziert, daß „high spin“- und „low spin“-Formen in einem auf der NMR-Zeitskala sich rasch einstellenden Gleichgewicht vorhanden sind und sich durch eine Boltzmann-Verteilung beschreiben lassen. Weiterhin wird für die chemische Verschiebung der „low spin“-Spezies δ_1 , Temperaturunabhängigkeit angenommen und für die paramagnetische Form eine Curie-Temperaturabhängigkeit C/T vorausgesetzt (siehe [2]).
- [5] Je nach Modell beträgt die theoretisch zu erwartende Abhängigkeit $\Delta \approx 1/r^{5-6}$. Siehe z. B. H. L. Schläfer, G. Gliemann: *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1967, S. 66.

Chlor(phenoxy)carben – ein nucleophiles Carben mit temperaturabhängiger Selektivität**

Von Wolfgang Brück und Heinz Dürr*

Professor Klaus Weissertel zum 60. Geburtstag gewidmet

Carbene reagieren normalerweise elektrophil. Elektrophilendonor-Substituenten oder Verknüpfung des Carbenzentrums mit einem $(4n+2)\pi$ -System führen zu nucleophilen Carbenen. Positive Reaktionskonstanten für die Hammett-Korrelation wurden bei der Addition solcher Zwischenstufen an substituierte Isocyanate erhalten, während die Moss'sche Technik der experimentellen Bestimmung der m -Parameter für Carben-Cycloadditionen hier versagt^[6,7]. Nach der Moss-Mallon-Gleichung läßt sich für CF_2 ($m=1.48$) elektrophiler, für CH_3OCCl ($m=1.59$) ambiphiler und für Chlor(phenoxy)carben **2** elektrophiler oder ambiphiler Charakter voraussagen (**2**; $m_{\text{ber}}=1.49$).

Wir untersuchten nun die Selektivität von **2** mit der Styroltechnik^[5] und berichten über 1) die Addition von **2** an Styrole, 2) die Bestimmung der Reaktionskonstanten und 3) deren Temperaturabhängigkeit.

Die α -Eliminierung von HCl aus α,α -Dichloranisol **1** gelingt bei Raumtemperatur bereits unter Phasen-Transfer-Bedingungen mit 50proz. NaOH in Gegenwart von Benzyltriethylammoniumchlorid (Fig. 1). Umsetzung von **1** mit den Styrolen **3a-e** ergibt nach chromatographischer Aufarbeitung die Cyclopropane **4a-e** sowie das Dimer **5**. Insertionsprodukte in Olefin- oder Aryl-C—H-Bindungen konnten nicht nachgewiesen werden.

Zur Bestimmung der relativen Geschwindigkeitskonstanten k_{rel} wurde **2** bei konstanter Temperatur mit Styrol

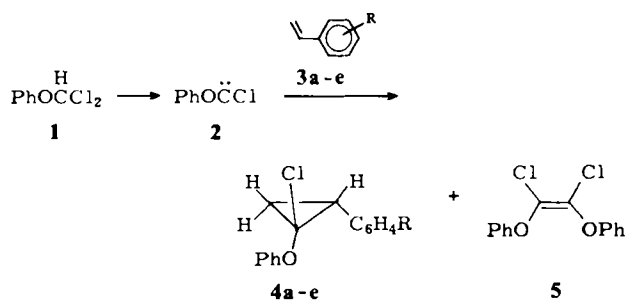


Fig. 1. **a-e** siehe Tabelle 1/2.

3a und einem substituierten Styrol **3b-e** umgesetzt (Molverhältnis 1:5:5); die gaschromatographisch erhaltenen Werte wurden nach der Kinetik pseudo-erster Ordnung ausgewertet [Gl. (1), vereinfacht zu (2)].

$$k_{\text{rel}} = \frac{k_B}{k_A} = \frac{\lg[B_0]/[B]}{[A_0]/[A]} \quad (1) \quad k_{\text{rel}} = \frac{[B]}{[A]} \quad (2)$$

Die Selektivität von **2** ist stark temperaturabhängig, wie dies Giese et al.^[13] bereits bei anderen Carbenen beobachtet haben. Die Auftragung von $\lg k_{\text{rel}}$ als Funktion der Hammett'schen σ -Werte (Fig. 2) ergab die in Tabelle 1/2 angegebenen Reaktionskonstanten. Die Korrelationskoeffizienten liegen zwischen 0.98 und 0.99.

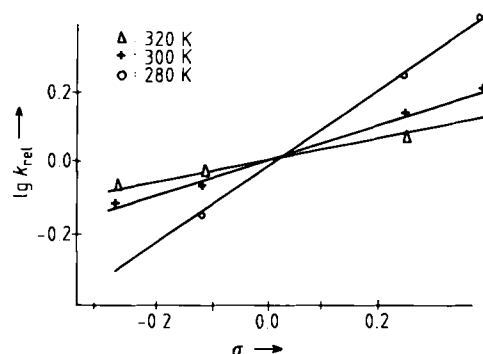


Fig. 2. Hammett-Korrelation der Addition von **2** an Styrole **3**.

Tabelle 1/2 (Auszug). Ausbeuten [a] der Cyclopropane **4**, relative Geschwindigkeitskonstanten k_{rel} und ρ -Werte [$k(\mathbf{4a}, R=H)=1$].

R		Ausb. 4 [%]	280 K	k_{rel} 300 K	320 K
<i>p</i> -OCH ₃	E-4b	8	0.42	0.74	0.83
<i>p</i> -CH ₃	E-4c	11	0.68	0.88	0.91
<i>p</i> -Cl	E-4d	6	1.77	1.12	1.02
<i>m</i> -Br	E- + Z-4e	7	2.39	1.53	1.24
ρ			1.11	0.40	0.23

[a] GC: 10% SE 30, Chromosorb PAW, 1.5 m, $T=190^\circ\text{C}$.

Die positiven Reaktionskonstanten weisen **2** als nucleophiles Carben aus. Nach MINDO/3-Berechnungen an ähnlichen Systemen ist zwar die Elektronendichte am Carbenzentrum durch die Elektronenacceptor-Substituenten vermindert, durch die Mesomerie-Fähigkeit der freien Elektronenpaare am Sauerstoff findet jedoch ein innerer Ladungsausgleich statt, der zu erhöhter Elektronendichte im p^0 -Orbital des Carbenkohlenstoffs führt. Anders als bei Chlor(phenyl)carben^[16a,17] ist bei **2** die Temperaturabhängigkeit der Selektivität normal: Bei Erniedrigung der Temperatur tritt eine Selektivitätssteigerung auf.

Eingegangen am 23. Juli 1982 [Z 102]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 2030-2038

[*] Prof. Dr. H. Dürr, W. Brück
FB 14 – Organische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken

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