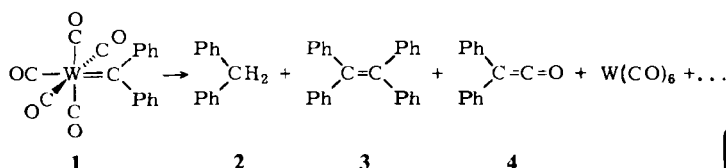


Intramolekulare Carben-Carbonmonoxid-Kupplung in Chrom- und Wolframkomplexen**

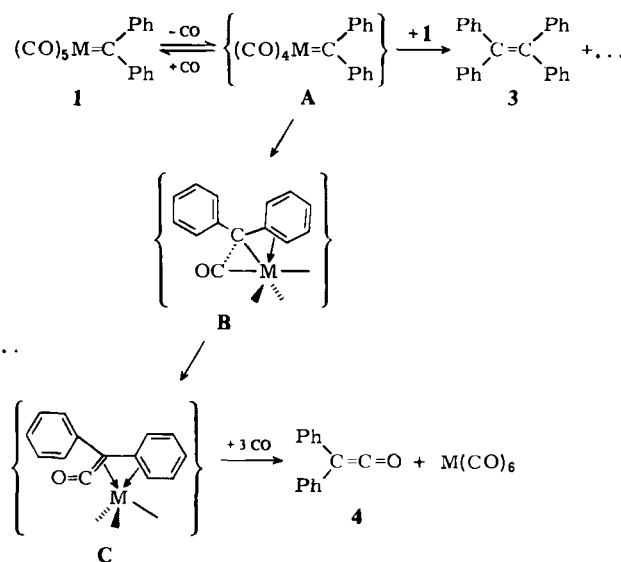
Von Helmut Fischer*

Übergangsmetallinduzierte C-C-Kupplungen von CO- und CR₂- sowie von CR₂-Einheiten untereinander haben als mögliche Teilschritte der Fischer-Tropsch-Synthese in jüngster Zeit besonderes Interesse gefunden. Die Verknüpfung zweier CR₂-Liganden unter Bildung des Dimers ist eine für die thermische Zersetzung von Carben-Komplexen charakteristische Reaktion: Thermolyse von Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram 1 in siedendem Heptan ergibt Diphenylmethan 2 und Tetraphenylethylen 3 mit 10 bzw. 35% Ausbeute^[1]. Unter den bei der schonenden Thermolyse (20 bis 50°C) von 1 in verdünnter Lösung (5 · 10⁻² bis 10⁻³ mol/L) in polaren oder unpolaren Solventien (Methylcyclohexan, Toluol, Dibutylether, 1,1,2-Trichlorethan) gebildeten organischen Produkten ließ sich nun neben 2 und 3 auch das CO-Carben-Kupplungsprodukt Diphenylketen 4 mit 20 bis 70% Ausbeute nachweisen.



Diphenylketen wurde durch spektroskopischen und gaschromatographischen Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert. In 1,1,2-Trichlorethan beträgt die Halbwertszeit von 1 bei 50°C ca. 1400 s ([1]₀ = 0.008 mol/L). Mit zunehmender Konzentration des Komplexes steigt die Reaktionsgeschwindigkeit geringfügig an, die Ausbeute an 4 nimmt hingegen ab. In unpolaren Lösungsmitteln verläuft die Thermolyse deutlich langsamer als in polaren. Anwesenheit von freiem CO im Solvens verringert die Reaktionsgeschwindigkeit, besonders in unpolaren Lösungsmitteln. Die zu 1 analoge Chromverbindung reagiert mindestens 50mal rascher, d.h. unter noch milderen Bedingungen (Halbwertszeit bei 32°C ca. 150 s). Aus dem Chromkomplex wird 4 auch beim Erwärmen der Festsubstanz im Vakuum gebildet (32°C, 15 min). Wird die Thermolyse von 1 unter ¹³CO nach ca. 25% Umsatz durch Abkühlen abgebrochen und anschließend das entstandene 4 durch Addition von Methanol rasch in Diphenylelessigsäuremethylester umgewandelt, so zeigt dessen massenspektrometrische Analyse, daß kein ¹³CO in 4 eingebaut wurde. Die CO-Gruppe des Diphenylketens stammt also aus der Koordinationssphäre des Metalls. Das gleichzeitig entstehende Hexacarbonylwolfram besteht aus einem Gemisch von (¹²CO)_{6-n}(¹³CO)_nW (n = 0 bis 4). Diese Befunde deuten zusammen mit den Ergebnissen der kinetischen Untersuchung und der Ausbeutebestimmung von 4 in Abhängigkeit von der Komplexkonzentration darauf hin, daß sich die Verknüpfung eines CO- und des CPh₂-Liganden zu Diphenylketen intramolekular in einem durch CO-Dissoziation gebildeten (CO)₄W(CPh₂)-Komplexfragment vollzieht. Im Gegensatz dazu dürfte die Dimerisierung des

Carben-Liganden zu Tetraphenylethylen über einen intermediären Zweikernkomplex verlaufen. Ob diese Zwischenstufe direkt unter Eliminierung des Olefins 3 zerfällt oder ob zunächst unter Carben-Übertragung ein Biscarben-Komplex entsteht, aus dem sich dann erst 3 absplittet, ist noch ungeklärt. Ein entsprechender bimolekularer Mechanismus mit Bildung eines Biscarben-Komplexes war aufgrund von kinetischen Studien für die Thermolyse von Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)chrom vorgeschlagen worden^[2]. Schema 1 mag somit den Ablauf der Thermolyse von 1 am besten beschreiben.



Schema 1.

Mit der Zwischenstufe B verwandte Tricarbonyl(vinylcarben)isen-Komplexe sind bekannt. Sie reagieren bei Raumtemperatur in Anwesenheit von CO unter Einschiebung von CO in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung^[3].

Die Carbonylierung eines Diphenylcarben- zum Diphenylketen-Liganden konnte bereits früher an Mangankomplexen – in langsamer Reaktion unter hohem Druck – realisiert werden^[4]. Im Gegensatz zu diesen Reaktionen erfolgt die Kupplung von koordiniertem CO und CPh₂ bei 1 und dem analogen Chromkomplex unter sehr schonenden Bedingungen spontan, ohne durch externes CO oder andere Nucleophile induziert zu werden. Diese Ergebnisse stützen den von Rüchardt und Schrauzer postulierten Mechanismus für die Bildung von Ketenen bei der Reaktion von Diazoalkanen mit Tetracarbonylnickel^[5a]. Eine leichte gegenseitige Umwandlung (Carben)carbonyl-Komplex/Keten-Komplex (entsprechend A ⇌ C) konnte bei einem Eisensystem durch Markierungsexperimente nachgewiesen werden^[5b] und entspricht den Aussagen von MO-Berechnungen^[5c].

Für Chrom- und Wolframverbindungen ließen sich nun beide Typen von C-C-Verknüpfung – Carben-Carben- und CO-Carben-Kupplung – gleichzeitig und am gleichen Komplex demonstrieren.

Eingegangen am 13. Juli,
ergänzt am 23. August 1983 [Z 463]

CAS-Registry-Nummern:

1 (M=W): 50276-12-5 / 1 (M=Cr): 62589-11-1 / CO: 630-08-0.

[*] Dr. H. Fischer

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Kinetische und mechanistische Untersuchungen von Übergangsmetallkomplex-Reaktionen, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreißl danke ich für die Massenspektren. – 13. Mitteilung: H. Fischer, E. O. Fischer, R. Cai, D. Himmelreich, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1009.

[1] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5833.

[2] C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 895.

[3] T. Mitsudo, T. Sasaki, Y. Watanabe, Y. Takegami, S. Nishigaki, K. Nakatsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 252; J. Klimes, E. Weiss, *Angew. Chem.* 94 (1982) 207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 205; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 477.

- [4] W. A. Herrmann, J. Plank, *Angew. Chem.* 90 (1978) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 525.
 [5] a) C. Rüchardt, G. N. Schrauzer, *Chem. Ber.* 93 (1960) 1840; b) W. A. Herrmann, J. Gimeno, J. Weichmann, M. L. Ziegler, B. Balbach, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) C26; c) P. Hofmann, L. A. Perez-Moya, unveröffentlicht.

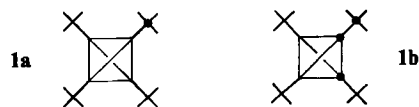
Tetra-*tert*-butyltetraederan: ¹³C-¹³C-Kopplungskonstanten und Hybridisierung

Von Thomas Loerzer, Reinhard Machinek,
 Wolfgang Lüttke*, Lothar Hermann Franz,
 Klaus-Dieter Malsch und Günther Maier*

Professor Hans Brockmann zum 80. Geburtstag gewidmet

Mit der NMR-Kopplungskonstante ¹J(C-C) kann die Elektronenanzahl jeder CC-Bindung in einem Molekül charakterisiert werden^[1]. Deshalb bestimmten wir ¹J(C-C) für den am stärksten gespannten Kohlenwasserstoff, das Tetra-*tert*-butyltetraederan **1**^[2].

Bei der NMR-Untersuchung waren die Probleme der begrenzten Meßempfindlichkeit und der magnetischen Äquivalenz der Tetraeder-C-Atome zu überwinden. Nach Modellrechnungen sollte der vollständige Datensatz vom Tetraederan **1a** zu erhalten sein, bei dem eine *tert*-Butylgruppe im quartären Zentrum zu 90 Atom-% ¹³C-markiert ist. Zusammen mit den an den Tetraederecken in natürlicher Häufigkeit vorkommenden ¹³C-Atomen erhält man unter anderem das Isotopomer **1b**; sein ABM-Spinsystem ermöglicht die Bestimmung der Kopplung zwischen den Ringkohlenstoffatomen ¹J(C_r-C_r). **1b** hat eine Häufigkeit von 2.7 × 10⁻⁴ und ist daher mit heutigen Spektrometern gerade noch zu erfassen.



•: ¹³C-Atom

1a wurde ausgehend von [1-¹³C]-1,1-Dimethylethyllithium und 2-Brom-3,4,5-tri-*tert*-butylcyclopentadienon synthetisiert^[3]. Die Auswertung des [¹H]-¹³C-NMR-Spektrums von **1a** (330 mg **1a**, [D₁₀]Diethylether, 50.4 MHz) ergab die in Tabelle 1 aufgeführten Daten.

Tabelle 1. ¹³C-¹³C-Kopplungskonstanten [Hz] von Tetra-*tert*-butyltetraederan [a].

¹ J(C _r -C _r)	¹ J(C _r -C _q)	² J(C _r -C _q)	¹ J(C _q -C _m)
9.2	64.0	-0.7	35.8

[a] C_r = Ring-C-Atom, C_q = quartäres C-Atom einer *tert*-Butylgruppe, C_m = Methyl-C-Atom. Mittlerer Fehler: ±0.05 Hz.

¹J(C_r-C_r) ist mit 9.2 Hz fast so groß wie ¹J(C-C) von Cyclopropan (12.4 Hz)^[4a], was auf einen ähnlichen s-Charakter der an den Ring-CC-Bindungen beteiligten Hybridorbitale hindeutet; für Cyclopropan ließ sich dieser recht genau aus ¹J(C-H) zu 0.179 ermitteln^[4a]. Nimmt man an, daß der Beitrag der Nicht-Kontakt-Terme zur Gesamtkopplung in diesen Verbindungen praktisch gleich ist, so er-

hält man mit der früher^[4a] aufgestellten Beziehung ¹J_{CC} = 658 s₁ s₂ - 7.9 für die Hybridorbitale der Tetraeder-C-Atome von **1**, die an den Ring-CC-Bindungen beteiligt sind, einen etwas kleineren s-Charakter (0.161), entsprechend einer sp^{5.20}-Hybridisierung. Unsere SCPT-INDO-Rechnungen^[4b] legen allerdings nahe, daß die Beteiligung der (hier negativen) Nicht-Kontakt-Terme bei **1** um ca. 20% größer ist als beim Cyclopropan. Berücksichtigt man dies, dann resultiert für **1** ein nur wenig größerer s-Charakter von ca. 0.170 (sp^{4.88}; INDO^[5a]: sp^{4.99}).

Ein weiterer Anhalt für die Hybridisierung der Tetraeder-C-Atome ist aus der Kopplung ¹J(C_r-C_q) zu erhalten. Nach dem Summensatz^[1a] erwartet man, daß das von der Tetraederecke wegweisende Orbital sp^{1.04}-hybridisiert ist (INDO^[5a]: sp^{1.21}) und eine entsprechend große Kopplung verursacht. Ein Vergleich mit den analogen Kopplungen verschiedener *tert*-butylsubstituierter Kohlenwasserstoffe (Tabelle 2) zeigt, daß der Wert von **1** (64.0 Hz) mit dem des *tert*-Butylacetyls (66.1 Hz), dessen acetylenische C-Atome zweifelsfrei eine sp-Hybridisierung aufweisen, gut übereinstimmt.

Tabelle 2. ¹³C-¹³C-Kopplungskonstanten [Hz] [a] von *tert*-Butylverbindungen [4b].

	H ₃ C [*] -C ^q (CH ₃) ₃	H ₂ C=C [*] H-C ^q (CH ₃) ₃	HC≡C [*] -C ^q (CH ₃) ₃
¹ J(C _r -C _q)	35.5	42.3	66.1
¹ J(C _q -CH ₃)	35.5	35.5	35.4

[a] Mittlerer Fehler: ±0.1 Hz.

Aus der Hybridisierung der Tetraeder-C-Atome folgt^[1a], daß die Achsen der endocyclischen Hybridorbitale um jeweils 28.4° gegenüber den Kernverbindungslinien nach außen gebogen sind. Der „bent-bond“-Charakter ist hier also weit stärker ausgeprägt als beim Cyclopropan (21.3°)^[4a].

Mit diesen Ergebnissen sind alle theoretischen Voraussetzungen^[5] über die Bindungseigenschaften des Tetraederan-Systems in Einklang.

Eingegangen am 15. Juli 1983 [Z 471]

CAS-Registry-Nummern:

Tetra-*tert*-butyltetraederan: 66809-06-1.

- [1] a) W. A. Bingel, W. Lüttke, *Angew. Chem.* 93 (1981) 944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 899; b) J. Kowalewski, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 12 (1977) 1.
 [2] Übersichtsartikel zum Tetraederan-Problem: N. S. Zefirov, A. S. Koz'min, A. V. Abramov, *Russ. Chem. Rev.* 47 (1978) 163.
 [3] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3965.
 [4] a) J. Wardeiner, W. Lüttke, R. Bergholz, R. Machinek, *Angew. Chem.* 94 (1982) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 872; b) T. Loerzer, Dissertation, Universität Göttingen 1983.
 [5] a) J. M. Schulman, T. J. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4739; b) Z. B. Maksić, L. Klasinc, M. Randić, *Theor. Chim. Acta* 4 (1966) 273; c) K. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 539; d) H. Kollmar, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2617.

Bildung von Alkylradikalen durch thermische bimolekulare Reaktion von Alkanen und Alkenen

Von Jürgen O. Metzger*

Die Symproportionierung (a) eines Alkans und eines Alkens zu zwei Alkylradikalen ist eine thermodynamisch mögliche, seit langem geforderte Elementarreaktion^[1]. Sie

[*] Prof. Dr. W. Lüttke, Dr. T. Loerzer, R. Machinek
 Organisch-chemisches Institut der Universität
 Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

Prof. Dr. G. Maier, Dr. L. H. Franz, Dr. K.-D. Malsch
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[*] Priv.-Doz. Dr. J. O. Metzger
 Fachbereich Chemie der Universität
 Postfach 2503, D-2900 Oldenburg