

allem über eine bei tiefen Temperaturen eventuell vorliegende Lokalisierung der Ladungen, erhoffen wir von Messungen der magnetischen Suszeptibilität.

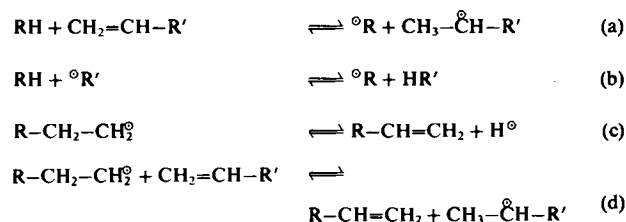
Eingegangen am 8. Mai 1985 [Z 1297]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] J. A. McMillan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 13 (1960) 28.
[2] B. Standke, M. Jansen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 118.
[3] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Silber B1*. Verlag Chemie, Weinheim 1971, S. 102.
[4] Die Elektrolyse wurde in einer Platinschale (als Kathode) mit einem ca. 12 cm langen, spiralig gewundenen, 0,3 mm starken Platindraht als Anode durchgeführt. Als Elektrolyt wurde bevorzugt AgF eingesetzt. Bei vorgegebenem Elektrolyten hängt die Art des gebildeten Oxidationsproduktes deutlich von der Silberionenkonzentration ab: In einem Konzentrationsbereich von 0,45–1,2 mol/L entsteht neben Ag₃O₄ das Clathrat Ag₃O₄HF₂. [5] Reines Ag₃O₄HF₂ wird oberhalb einer Konzentration von 1,3 mol/L gebildet, reines Ag₃O₄ dagegen erst, wenn die Konzentration unterhalb 0,35 mol/L liegt. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wurde die wäßrige Silbersalzlösung jeweils mit Natriumfluorid gesättigt. Die optimierten Bedingungen für die Synthese von reinem Ag₃O₄ sind: c_{Ag}⁺ = 0,2 mol/L, c_F⁻ = 2 mol/L, U = 0,8 V, I = 12 mA, T = 0°C, Anode wie oben angegeben. Die an der Anode gewachsenen Kristalle werden mit destilliertem Wasser (0°C) und Methanol (0°C) gewaschen und kurz im Vakuum getrocknet.
[5] A. C. Gossard, D. K. Hindermann, M. B. Robin, N. A. Kuebler, T. H. Geballe, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 7121.
[6] P₂₁/c: a = 358,2(4), b = 921,1(9), c = 568,6(5) pm; β = 106,1(8)°; Z = 2; Vierkreisdiffraktometer AED2, Siemens; MoKα; Datensammlung bei -50°C; 391 unabhängige Strukturparameter, davon 372 mit F > 3σ(F); R = 0,041, R_w = 0,034.

Metathese von Alkylradikalen und Alkenen – eine neuartige Elementarreaktion von Alkylradikalen

Von Jürgen O. Metzger*

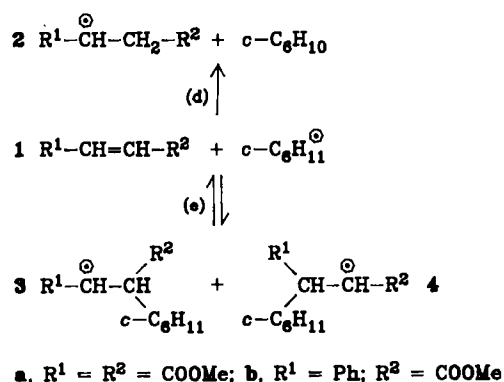
In der Reihe der bekannten Elementarreaktionen (a)–(c) von Alkylradikalen, bei denen ein Wasserstoffatom übertragen wird, besteht eine bemerkenswerte Lücke: die thermochemisch mögliche Übertragung (d) eines β-ständigen Wasserstoffatoms eines Alkylradikals auf ein Alken unter Bildung eines neuen Alkylradikals und eines neuen Alkens.



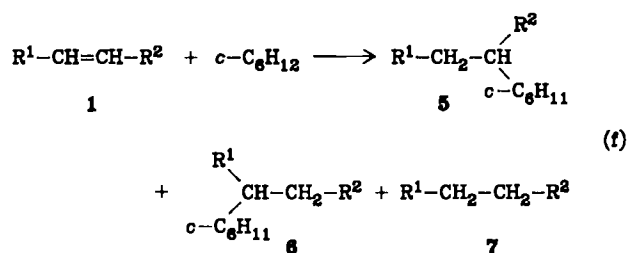
Eine gezielte Suche nach der häufig postulierten^[1] Reaktion (d) erschien durchaus aussichtsreich, da entsprechende Reaktionen in sauerstoffanalogen Systemen bekannt sind^[2]. Reaktion (d) konnte nun erstmals experimentell nachgewiesen werden.

Eine Beobachtung von (d) sollte als Konkurrenzreaktion zur Addition (e) eines Alkylradikals an die CC-Doppelbindung eines Alkens möglich sein.

Als Beispiel wurde die Addition von Cyclohexan an Fumarsäuredimethylester **1a** und Zimtsäuremethylester **1b** untersucht. Diese als Radikalkettenreaktion verlaufende Addition (f) kann oberhalb 250°C unter weitgehender



thermodynamischer Kontrolle bezüglich der Addition (e) durchgeführt werden^[3].



Aus **1a** und **1b** wurde neben den Additionsprodukten **5** (via **3**) und **6** (via **4**) auch das Dihydroprodukt **7** gebildet, in einer Reaktion 1. Ordnung bezüglich Alken **1b**. Dies läßt sich zwanglos durch die exotherme Reaktion (d) und anschließende Stabilisierung des Radikals **2** unter H-Abstraktion (b) vom Lösungsmittel Cyclohexan erklären. Das komplementäre Produkt Cyclohexen wurde als Dibromaddukt im Reaktionsgemisch (**7a**: Cyclohexen ca. 1:2:1) nachgewiesen.

Die experimentellen Befunde (Tabelle 1) sind gut verständlich. Die Metathese (d) hat als „closed shell“-Reaktion eine höhere Aktivierungsenergie als die „open shell“-Reaktion (b). Dementsprechend steigt der Anteil an Dihydroprodukt **7** relativ zu den Anteilen der Additionsprodukte **5** und **6** mit steigender Temperatur an (Versuche 1–5). Die Reaktionsgeschwindigkeit von (d) ist im Gegensatz zu (b) unabhängig von der Konzentration des H-Donors. Deshalb steigt der Anteil an **7** mit sinkender Konzentration an Cyclohexan relativ an; **7** kann sogar zum Hauptprodukt werden (Versuche 5–9). Zusatz von Radikalbildnern wie 2,3-Diphenylbutan^[4] beschleunigt die Bildung beider Konkurrenzprodukte gleichermaßen (Versuch 4). Aktivkohle als Radikalfänger inhibiert die Bildung beider Produkte (Versuch 1). Die kinetische Kettenlänge läßt sich aus dem Anteil des Kettenabbruch-Produkts Cyclohexylcyclohexan (ca. 1 Mol-% bezogen auf umgesetztes Edukt **1a**) zu etwa 100 abschätzen.

Alternative Erklärungen für die Bildung des Dihydroprodukts **7** wie die häufig postulierte pericyclische H-Übertragung^[5] oder die Symproportionierung von Alken und Alkan zu zwei Alkylradikalen (a)^[3,6] sind aufgrund der experimentell bewiesenen Radikalkettenreaktion eindeutig auszuschließen. Eine denkbare β-Spaltung des Cyclohexylradikals (c) und Addition des H-Atoms an das Alken **1** wäre eine Reaktion 0. Ordnung bezüglich **1** und ist deshalb ebenfalls auszuschließen.

Der eindeutige experimentelle Nachweis der Metathese von Alkylradikal und Alken (d) und der hierzu notwendigen Reaktionsbedingungen zeigt, daß die häufig postu-

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

Tabelle 1. Reaktion von Cyclohexan mit Fumarsäuredimethylester **1a** und Zimtsäuremethylester **1b** [a]. **5a = 6a**.

Nr.	T [°C]	[c-C ₆ H ₁₂] [b]	Umsatz 1a [c]	[5a] [c]	[7a] [c]	5a/7a	Umsatz 1b [c]	[5b] [c]	[6b] [c]	[7b] [c]	Σ 5b, 6b/7b
1 [d]	250	5.76	> 99	71	3.1	22.9	11	4.2	1.3	0.4	13.7
2	360	5.56	> 99	78	5.3	14.7	46	22.7	8.8	8.0	3.9
3	390	5.13	> 99	75.6	6.4	11.8	25 [e]	9.5	3.8	4.7	2.8
4	390	5.13	—	—	—	—	56 [e, f]	18.9	7.7	9.5	2.8
5	400	5.00	> 99	70.1	6.2	11.3	55	20.7	8.3	11.4	2.5
6	400	3.65	> 99	65.5	7.1	9.2	44	14.6	5.9	9.5	2.2
7	400	2.44	97	62.9	7.6	8.3	30	8.2	3.4	6.8	1.7
8	400	0.90	79	40.7	9.1	4.5	10	1.7	0.7	2.3	1.0
9	400	0.40	49	14.1	7.7	1.8	4	0.4	0.2	0.9	0.7

[a] Die Reaktionen wurden mit Ausnahme von Nr. 1 in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor [3,7] in einer Edelstahlkapillare durchgeführt; Reaktionszeit 2–3 min; Molverhältnis Cyclohexan : **1** = 1000 : 1. Die Konzentration an Cyclohexan wurde durch Variation des Drucks eingestellt. Die Additionsprodukte sind unter den Reaktionsbedingungen stabil. **5b** gibt unter den gleichen Bedingungen bei 400°C < 1% Abbau zu **7b**. [b] mol/L. [c] Ausbeuten und Umsatz in Mol-% bezogen auf eingesetztes **1**. [d] Reaktion in Duranglas-Ampulle; Reaktionszeit 10 min. Bei Zusatz von Aktivkohle (1 mg/mL Reaktionslösung) als Radikalfänger wurden die Produkte nur in Spuren gebildet. [e] Reaktionszeit 1 min. [f] Zusatz von 10 Mol-% 2,3-Diphenylbutan bezogen auf **1b**.

lierte Kettenübertragung bei Polymerisationen^[1a] durch diese Reaktion sehr unwahrscheinlich ist. Auch eine thermische pericyclische Hydrierung von Alkenen mit Alkanen^[5] ist kinetisch unwahrscheinlich.

Eingegangen am 18. Juli,
veränderte Fassung am 7. Oktober 1985 [Z 1395]

- [1] a) P. Ehrlich, G. A. Mortimer, *Adv. Polym. Sci.* 7 (1970) 386; b) H. F. Kauffmann, H. Harms, O. F. Olaj, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 20 (1982) 2943.
[2] H. D. Becker in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Hydroxyl Group*, Interscience, London 1971, S. 835.
[3] J. O. Metzger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 889; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1256.
[4] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* 92 (1980) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 429.
[5] D. F. Feller, M. W. Schmidt, K. Ruedenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 960.
[6] A. Heesing, W. Müllers, *Chem. Ber.* 113 (1980) 24.
[7] P. Köll, J. Metzger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 754.

[4 + 2]-Cycloadditionen mit übergangsmetallkoordinierten Selenoaldehyden und Selenoketonen als Heterodienophile**

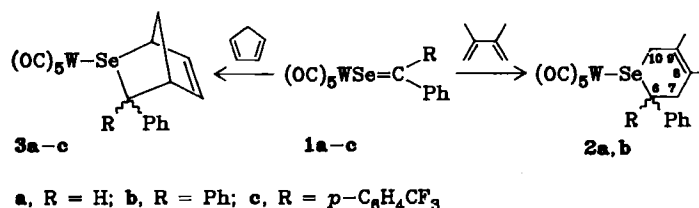
Von Helmut Fischer*, Ulrike Gerbing, Jürgen Riede und
Reinhard Benn

Selenobenzaldehyde und Diarylselenoketone sind monomer in freier Form nicht beständig. Sie lassen sich aber in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen aus Fragmenten aufbauen und durch Bindung an das Metall stabilisieren^[1,2]. Die extrem hohe Reaktivität der freien Selenoaldehyde und -ketone wird dadurch allerdings nur vermindert, so daß sich die Komplexe als bequem handhabbare Synthesebausteine für Selenacyklen verwenden lassen sollten, die auf anderem Weg nur sehr schwer zugänglich sind. Dies läßt sich am Beispiel der Umsetzungen mit 1,3-Dienen demonstrieren.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Fischer, U. Gerbing, J. Riede
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Dr. R. Benn
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

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

Bereits bei –30°C reagiert tiefblaues Pentacarbonyl(selenobenzaldehyd)wolfram **1a**^[1] mit Dimethylbutadien bzw. Cyclopentadien in wenig Pentan oder Dichlormethan innerhalb weniger Sekunden unter [4 + 2]-Cycloaddition zu den gelben Selenacyclohexen- bzw. Selenanorbornen-Komplexen **2a** und **3a**^[3]. Die entsprechenden Umsetzungen der Selenoketon-Komplexe **1b** und **1c** verlaufen analog, allerdings langsamer^[3]. Mit zunehmender Elektronendichte in der Se=C-Bindung des metallkoordinierten Dienophils – also in der Reihe **1a**, **1c**, **1b** – nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich ab.



Die gelben, bei Raumtemperatur stabilen Komplexe **2** und **3** wurden durch Elementaranalysen, IR-, NMR- und Massenspektren gesichert^[4]; von **2b** wurde zusätzlich eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt (Abb. 1)^[5]. Das Selenatom ist verzerrt pyramidal koordiniert. Der C₅Se-Ring ist nicht planar, die C7-C8-C9-C10-Ebene ist zum (OC)₅W-Fragment hin gebogen und nahezu coplanar mit der Ebene

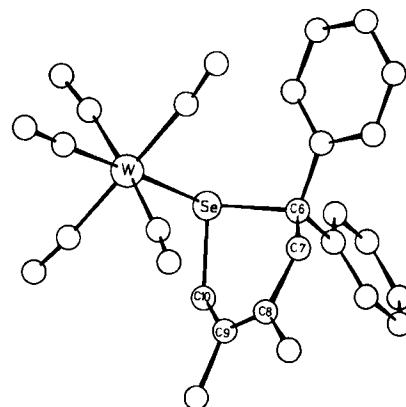


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: W-Se 267.4(1), Se-C6 201.2(10), C6-C7 152.4(13), C7-C8 153.5(14), C8-C9 134.3(17), C9-C10 147.0(14), Se-C10 194.8(9); W-Se-C6 113.6(3), W-Se-C10 107.3(3), C6-Se-C10 91.9(4); Interplanarwinkel zwischen den Ebenen C7-C8-C9-C10 und Se-C6-C7: 134.6°.