

starke Tieffeldverschiebung finden wir zwar bei allen N···H···N-Wasserstoffbrücken der „Protonenschwämme“; der für **2a** gefundene Wert zeigt aber, daß hier zusätzlich Anisotropieeffekte des helicalen aromatischen Bindungssystems wirksam sind.

Umprotonierungsversuche mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin<sup>[1]</sup> durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Bestimmung der Signalintensitäten ergeben für **2** den  $pK_a$ -Wert von  $10.3 \pm 0.2$ . Dabei wurden für **2** und **2a** nur gemittelte Signale gefunden, so daß die Protonen-Übertragungsgeschwindigkeiten hier schnell relativ zur Zeitskala der NMR-Methode sein müssen. Bei typischen „Protonenschwämmen“, deren basische Zentren und N···H···N-Wasserstoffbrücken hydrophob durch *N*-Alkylgruppen abgeschirmt sind, ist dies nicht der Fall<sup>[1]</sup>. Das Verhalten von **2/2a** ist aber in völliger Übereinstimmung mit dem von **1/1a**, so daß wir mit **2** ein analoges Beispiel für einen kinetisch aktiven „Protonenschwamm“ vorliegen haben. Daß allerdings trotz des im Vergleich zu dem in **1** (272.8 pm)<sup>[3]</sup> kürzeren N···N-Abstands in **2** (270.5 pm) die Basizitätskonstante von **2** um nahezu zwei Zehnerpotenzen geringer ist als die von **1**<sup>[2]</sup>, führen wir auf die helicale Struktur von **2** zurück (siehe Abb. 1 Mitte), die für die freie Base die destabilisierende „lone pair“-Wechselwirkung der Stickstoffatome nahezu aufhebt und für **2a** eine N···H···N-Wasserstoffbrücke entlang den Vorzugsrichtungen der „lone pairs“ der Stickstoffatome verhindert.

Eingegangen am 18. August 1988 [Z 2929]

- [1] Übersicht über „Protonenschwamm“-Verbindungen: H. A. Staab, T. Sauer, *Angew. Chem.* **100** (1988) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 865.
- [2] M. A. Zirnstein, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **99** (1987) 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 460.
- [3] C. Krieger, M. A. Zirnstein, I. Newsom, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **101** (1989) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) Nr. 1.
- [4] R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, N. Miller, J. Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1981**, 2840; die Bezeichnung „Proton Sponge“ wurde von Aldrich Chemicals Co., Milwaukee, als Handelsname für diese Verbindung eingeführt.
- [5] T. Sauer, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **98** (1986) 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 451; zur Röntgenstrukturanalyse siehe [1].
- [6] C. Y. Meyers, A. M. Malte, W. S. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 7510; C. Y. Meyers, W. S. Matthews, G. J. McCollum, J. C. Branca, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1105.
- [7] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53274, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] R. Kuroda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1982**, 789; vgl. auch A. O. McIntosh, J. M. Robertson, V. Vand, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1661.

## Heterogene metathese-aktive Schrock-Carbenkomplexe durch Reaktion von Carbinwolfram(vi)-Komplexen mit Kieselgel\*\*

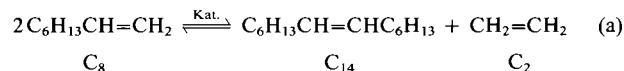
Von Karin Weiss\* und Georg Lößel

Vor kurzem berichteten wir über die Darstellung heterogener Bimetall-Metathesekatalysatoren durch Umsetzung von Carben- und Carbinwolfram(0)-Komplexen des Fi-

scher-Typs mit dem reduzierten Phillips-Katalysator, einer Kieselgel-Chrom(II)-Verbindung<sup>[1-3]</sup>. Die Carben- und Carbinkomplexe reagieren dabei vermutlich in einer [2+1]-Cycloaddition der  $W=C$ - bzw.  $W\equiv C$ -Bindung mit den Oberflächen-Cr<sup>II</sup>-Atomen; mit Kieselgel zeigen sie keine Reaktion. Analog untersuchten wir nun die Aktivierung von Carbinwolfram(vi)-Komplexen des Schrock-Typs mit dem reduzierten Phillips-Katalysator.

In homogener Lösung ist die Metatheseaktivität von Carbinwolfram(vi)-Komplexen sehr unterschiedlich. Während  $[(tBuO)_3W\equiv CtBu]$  (dme = Dimethoxyethan)<sup>[4]</sup> bereits bei Raumtemperatur die Metathese von linearen und cyclischen Alkenen katalysiert<sup>[5,6]</sup>, zeigen die Komplexe  $[(tBuO)_3W\equiv CtBu]$ <sup>[4]</sup> und  $[Np_3W\equiv CtBu]$  ( $Np$  = Neopentyl)<sup>[4]</sup> keine Metatheseaktivität gegenüber Alkenen. Um zu prüfen, ob die Metatheseaktivität des Carbinkomplexes  $[(tBuO)_3W\equiv CtBu]$  durch Reaktion mit dem reduzierten Phillips-Katalysator gesteigert werden kann, setzten wir äquimolare Mengen (Cr : W) des Carbinkomplexes mit einer Hexan-Suspension des reduzierten Phillips-Katalysators (Kieselgel Merck 7733, aktiviert mit  $O_2$  bei  $800^\circ C$ , reduziert mit CO bei  $350^\circ C$ , ca. 1% Cr<sup>II</sup>, Darstellung wie beschrieben<sup>[7]</sup>) bei  $0^\circ C$  um. Nach 2 h wurde der Bimetall-Katalysator abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zum Vergleich wurde auch Kieselgel, das mit Ausnahme der Chromdotierung alle Darstellungsschritte des reduzierten Phillips-Katalysators durchlaufen hatte, untersucht. Der Carbinkomplex  $[(tBuO)_3W\equiv CtBu]$  wurde in beiden Fällen quantitativ fixiert.

Die Metatheseaktivität der Produkte wurde durch Umsetzung von 1-Octen bei  $69^\circ C$  in Hexan getestet. Die Metathese von 1-Octen liefert Tetradecen  $C_{14}$  und Ethylen  $C_2$  [Gl. (a)].



Überraschend zeigten die Ergebnisse, daß nicht der Bimetall-Katalysator (aus reduziertem Phillips-Katalysator und Carbinkomplex, siehe Abb. 1c), sondern das Produkt aus Kieselgel und Carbinkomplex am aktivsten ist (Abb. 1b). Daraus folgern wir, daß der Carbinkomplex  $[(tBuO)_3W\equiv CtBu]$  nur durch Reaktion mit Kieselgel akti-

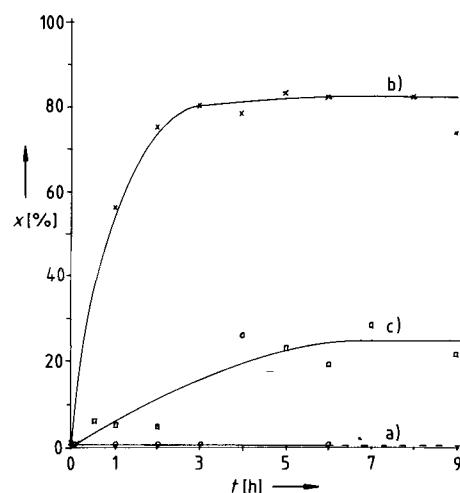
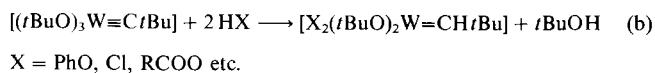


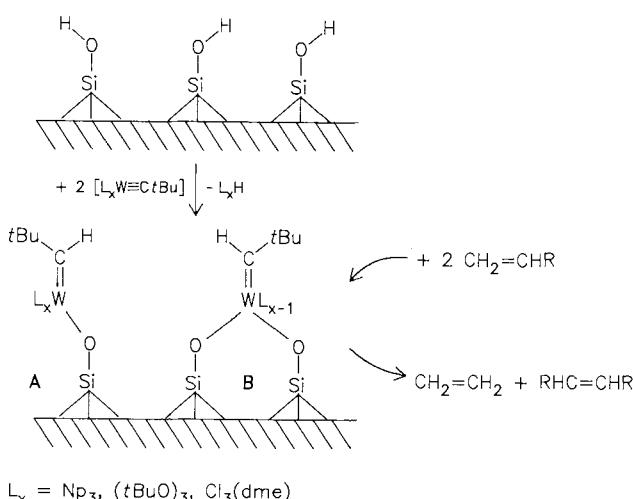
Abb. 1. Metathese von 1-Octen mit  $[(tBuO)_3W\equiv CtBu]$  bei  $69^\circ C$ . x = Umsatz an 1-Octen. Molares Verhältnis 1-Octen : W = 1000 : 1. a) in Hexan-Lösung; b) Carbinkomplex, fixiert auf Kieselgel; c) Carbinkomplex, fixiert auf reduziertem Phillips-Katalysator.

viert wird, nicht aber durch Umsetzung mit dem reduzierten Phillips-Katalysator. Die Oberflächen-Cr<sup>II</sup>-Atome waren auch nicht mehr polymerisationsaktiv, d.h. sie müssen mit dem Carbinkomplex reagiert haben. Oberflächen-Cr<sup>II</sup>-Atome und SiOH-Gruppen konkurrieren bei der Umsetzung mit dem Carbinkomplex.

Die Aktivierung durch Kieselgel kann durch die Reaktion des Carbinkomplexes mit SiOH-Protonen erklärt werden. Carbinwolfram(vi)-Komplexe reagieren, wie Schrock et al.<sup>[8]</sup> zeigten, mit Brønsted-Säuren HX zu Carbenwolfram(vi)-Komplexen. Bei einem Überschuß an HX kann zusätzlich ein Ligand, z.B. *t*BuO<sup>⊖</sup>, durch ein Anion X<sup>⊖</sup> ersetzt werden [Gl. (b)]. Mit dieser Reaktion werden im allgemeinen Schrock-Carbenkomplexe dargestellt<sup>[8]</sup>.



Die Oberflächen-SiOH-Protonen des Kieselgels können mit Carbinwolfram(vi)-Komplexen zu einem „einbeinig“ oberflächenfixierten Carbenkomplex (Schema 1, Struktur A) oder unter zusätzlichem Ligandenaustausch zu einem „zweibeinig“ fixierten Carbenkomplex (Schema 1, Struktur B) reagieren. Beide Oberflächen-Carbenwolfram(vi)-Komplexe sind koordinativ ungesättigt. Der elektrophile Charakter der Wolframzentren wird durch die SiO-Koordination noch verstärkt.



Schema 1. Reaktion von Carbinwolfram(vi)-Komplexen mit Kieselgel zu heterogenen Carbenwolfram(vi)-Komplexen.

Die Darstellung heterogener Carbenwolfram(vi)-Komplexe gelingt nicht nur mit  $[(t\text{BuO})_3\text{W}=\text{C}(\text{tBu})]$ , sondern auch mit  $[\text{Np}_3\text{W}=\text{C}(\text{tBu})]$  und  $[\text{Cl}_3(\text{dme})\text{W}=\text{C}(\text{tBu})]$ . Bei der Umsetzung von  $[\text{Cl}_3(\text{dme})\text{W}=\text{C}(\text{tBu})]$  mit Kieselgel wurde die Menge an entstehendem HCl acidimetrisch bestimmt. Es zeigte sich, daß pro mol Carbinkomplex ein mol HCl abgespalten wird. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß der Oberflächen-Carbenkomplex vom Strukturtyp B ist. Erste Festkörper-<sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen des Produktes aus  $[(t\text{BuO})_3\text{W}=\text{C}(\text{tBu})]$  und Kieselgel ergaben Resonanzsignale bei  $\delta = 28.8$  und  $73.9$  (*t*BuO) sowie  $31.9$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); ähnliche chemische Verschiebungen sind von gelösten Carbenwolfram(vi)-Komplexen bekannt. Für das Carben-Kohlenstoffatom wurde bisher kein Signal gefunden, möglicherweise bedingt durch die Aufspaltung in mehrere Rotationsseitenbanden.

Die Metatheseaktivität der heterogenen Carbenwolfram-Komplexe wurde durch die Umsetzung von 1-Octen bei 69

und 122°C getestet. Zum Vergleich wurde die Aktivität analoger Carben- und Carbinwolfram(vi)-Komplexe in homogener Lösung untersucht (Tabelle 1, Abb. 2). Nur die Heterogenkatalysatoren erwiesen sich als hochreaktiv. Bei 122°C werden am Katalysator  $\text{SiO}_2/[\text{Np}_2\text{W}=\text{CH}(\text{tBu})]$  pro Minute 830 mol 1-Octen pro mol Wolfram umgesetzt. Die Temperaturerhöhung von 69 auf 122°C führt generell zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Schrock<sup>[9]</sup> und Osborn et al.<sup>[10]</sup> hatten schon früher gefunden, daß durch Reaktion von Brønsted-Säuren mit Carbinwolfram(vi)-Komplexen dargestellte Carbenwolfram(vi)-Komplexe nicht metathese-aktiv sind; erst der Zusatz von Lewis-Säuren oder die Substitution von Alkoxyliganden durch stärker elektronenziehende Perfluoralkoxyliganden oder Iminoliganden erhöht den elektrophilen Charakter der Wolframatome und begünstigt die Addition von Alkenen an die W=C-Bindung, so daß Alkene metathetisiert werden. Beide Effekte werden offensichtlich auch durch die Koordination an die  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche erzielt.

Die heterogenen Carbenkomplexe können wochenlang unter Kühlung ( $-30^\circ\text{C}$ ) ohne Verlust ihrer Aktivität gelagert werden.  $\text{SiO}_2/[\text{Np}_2\text{W}=\text{CH}(\text{tBu})]$  zeigte nach einer Woche Lagerung bei  $20^\circ\text{C}$  keinen Aktivitätsverlust.

Alken-Isomerisierungen treten nur dann in beträchtlichem Umfang auf, wenn das molare Verhältnis W:1-Octen größer wird, d.h. die Konzentration an 1-Octen wesentlich abnimmt. Ähnlich verhalten sich die heterogenen Bimetall-Katalysatoren, die aus reduziertem Phillips-Katalysator und Carben- oder Carbinwolfram(0)-Komplexen dargestellt wurden<sup>[1-3]</sup>.

Heterogene Carbenwolfram-Komplexe in hohen Oxidationsstufen werden schon länger als katalytisch aktive Spezies für die Metathese von Alkenen mit heterogenen Wolframkatalysatoren postuliert<sup>[11]</sup>. Die hier vorgestellten Be-

Tabelle 1. Metathese von 1-Octen mit heterogenen und homogenen Carben- und Carbinwolfram(vi)-Komplexen. Umsatz pro Minute (mol 1-Octen/mol W). Ausgangskonzentration 1-Octen : W = 10000:1.

	Umsatz [%] bei 69°C	Umsatz [%] bei 122°C
<b>a) Heterogene Katalysatoren</b>		
$\text{SiO}_2/[\text{Cl}_2\text{W}=\text{CH}(\text{tBu})]$	30	200
$\text{SiO}_2/[(t\text{BuO})_3\text{W}=\text{CH}(\text{tBu})]$	60	140
$\text{SiO}_2/[\text{Np}_2\text{W}=\text{CH}(\text{tBu})]$	260	830
<b>b) Homogene Katalysatoren</b>		
$[\text{Cl}_3(\text{dme})\text{W}=\text{C}(\text{tBu})]$	5	50
$[(t\text{BuO})_3\text{W}=\text{C}(\text{tBu})]$	1	5
$[\text{Np}_3\text{W}=\text{C}(\text{tBu})]$	0	0
$[(t\text{BuO})_3(\text{PhO})_2\text{W}=\text{CH}(\text{tBu})]$	0	0

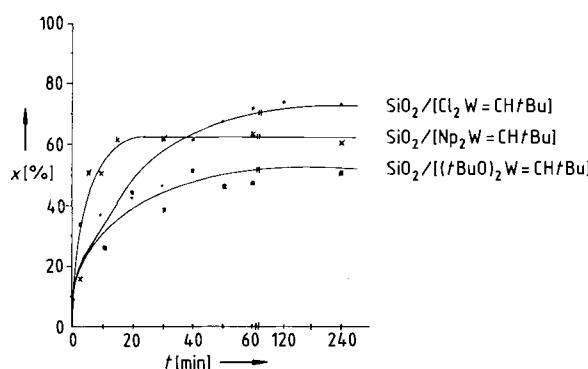


Abb. 2. Metathese von 1-Octen mit heterogenen Carbenwolfram(vi)-Komplexen bei 122°C. x = Umsatz an 1-Octen. Molares Verhältnis 1-Octen : W = 10000:1.

funde stützen diese Theorie und ermöglichen es, diese Katalysatoren nun gezielt zu untersuchen.

Eingegangen am 8. August 1988 [Z 2917]

- [1] K. Weiss, W. Guthmann, S. Maisuls, *Angew. Chem. 100* (1988); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 275.
- [2] K. Weiss, W. Guthmann, M. Denzner, *J. Mol. Catal. 46* (1988) 341.
- [3] K. Weiss, M. Denzner, *J. Organomet. Chem. 355* (1988) 273.
- [4] R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage, S. I. Pedersen, *Organometallics 1* (1982) 1645.
- [5] K. Weiss, *Angew. Chem. 98* (1986) 350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25* (1986) 359.
- [6] K. Weiss, G. Lößel, R. Goller, *J. Mol. Catal. 46* (1988) 267.
- [7] H. L. Krauss, B. Rebendorff, U. Westphal, *Z. Anorg. Allg. Chem. 414* (1975) 97.
- [8] J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics 4* (1985) 1937.
- [9] R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem. 300* (1986) 249.
- [10] M. T. Youinou, J. Kress, J. Fischer, A. Aguero, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 1488.
- [11] V. Dragutan, A. T. Balaban, M. Dimonie: *Olefin Metathesis and Ring Opening Polymerisation of Cycloolefins*, Wiley, New York 1985.

## Methylboroxid $\text{H}_3\text{C}-\text{B}\equiv\text{O}^{**}$

Von Hans Bock\*, Lorenz S. Cederbaum\*, W. von Niessen, Peter Paetzold\*, Pavel Rosmus und Bahman Solouki

Professor Heinz Georg Wagner zum  
60. Geburtstag gewidmet

Organoboroxide (Organo(oxo)borane) RBO sind gegenüber ihren cyclischen Trimeren kinetisch instabil<sup>[2-4]</sup> und deshalb im Gegensatz zu den isoelektronischen Iminoboranen RBNR<sup>[5]</sup> oder Methylenboranen RBCR<sub>2</sub><sup>[6]</sup> bislang unbekannt. Von besonderem Interesse hinsichtlich der Elektronenverteilung ist die Titelverbindung, welche mit 16 Valenzelektronen ein lineares CBO-Gerüst aufweisen muss<sup>[7]</sup> und mit einer Vielzahl wohlbekannter Verbindungen wie  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$  und  $\text{H}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$ <sup>[8]</sup> sowie  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ <sup>[9]</sup> verglichen werden kann.

Durch Pyrolyse von 2-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dion bei 1100 K, optimiert mit PE-spektroskopischer Echtzeit-Gasanalytik<sup>[1]</sup> (Abb. 1), und digitale Subtraktion der Ionisierungsmuster der thermodynamisch günstigen Fragmentierungsmoleküle CO und CO<sub>2</sub> ist es gelungen, das PE-Spektrum „reinen“ Methylboroxids zu erhalten<sup>[10]</sup> (Abb. 1 unten). Die Radikalkation-Zustände wurden anhand der von einer hochkorrelierten Rechnung nach dem „algebraic diagrammatic construction(3)“-Verfahren (ADC(3)-Verfahren) ermittelten Gesamtenergiendifferenzen<sup>[11]</sup> zugeordnet.

Ein Vergleich der Radikalkation-Zustände von  $\text{H}_3\text{C}-\text{B}\equiv\text{O}$  mit äquivalenten Zuständen<sup>[12]</sup> der iso(valenz)elektronischen Moleküle Cl-B=S<sup>[4]</sup>,  $\text{H}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$ <sup>[8]</sup>,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ <sup>[8]</sup> und  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ <sup>[9]</sup> (Schema 1) bestätigt die ADC(3)-Zuordnung (Abb. 1) und bietet darüber hinaus anhand von Störungsargumenten 1. und 2. Ordnung Einblicke in die Elektronenverteilung (JT: Schwerpunkt Jahn-Teller-gespaltener Banden).

[\*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. P. Rosmus, Dr. B. Solouki  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. L. S. Cederbaum, Prof. Dr. W. von Niessen  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld, D-6900 Heidelberg

Prof. Dr. P. Paetzold  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Templergraben 55, D-5100 Aachen

[\*\*] Gasphasen-Reaktionen, 70. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert. - 69. Mitteilung: [1].

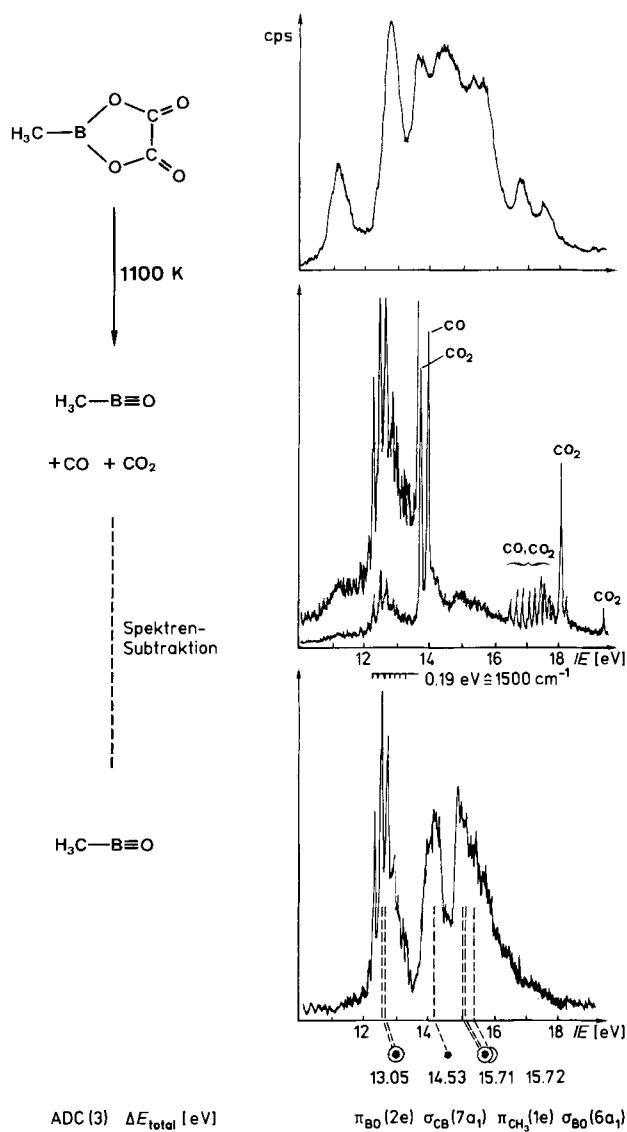


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von 2-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dion bei 330 K (oben), der Produkte seiner Pyrolyse bei 1100 K (Mitte) und – nach digitaler Subtraktion der Ionisierungsmuster von CO und CO<sub>2</sub> – von Methylboroxid (unten) [10]. Zuordnung der sechs Radikalkation-Zustände im Meßbereich anhand von ADC(3)-Gesamtenergiendifferenzen [11].

Die Sequenzen der Radikalkation-Zustände der iso(valenz)elektronischen Moleküle  $\text{H}_3\text{C}-\text{B}\equiv\text{O}$  und Cl-B=S stimmen erwartungsgemäß überein und stützen so die unabhängig getroffenen Zuordnungen<sup>[4, 11]</sup>; die niedrigeren π(e)-Ionisierungsenergien lassen sich mit den Unterschieden der effektiven Kernladungen  $Z_{\text{eff}}(\text{S}) < Z_{\text{eff}}(\text{O})$  und die größeren π- und σ-Aufspaltungen mit den Differenzen  $\Delta Z_{\text{eff}}(\text{Cl}-\text{S}) < \Delta Z_{\text{eff}}(\text{O}-\text{C})$  sowie den hierdurch verstärkten Störungen 2. Ordnung ( $\Delta E \approx 1/\Delta Z_{\text{eff}}$ )<sup>[12]</sup> erklären. Ein analoges Argument,  $Z_{\text{eff}}(\text{Si}) \ll Z_{\text{eff}}(\text{C})$ , erlaubt den Vergleich mit und zwischen den  $\text{H}_3\text{Si}$ - und  $\text{H}_3\text{C}$ -Acetylen-Derivaten, für die sich aus den Ionisierungsenergien die „hyperkonjugativen“  $\pi_{\text{CC}}/\pi_{\text{EH}_3}$ -Wechselwirkungen nach<sup>[8, 12]</sup>

$$\beta_{\text{CC/EH}_3}^{\pi} = \sqrt{(IE_1(\text{HC}\equiv\text{CH}) - IE_1)(IE(\text{e}, \text{H}_3\text{EEH}_3) - IE_1)}$$

$$\text{zu } \beta_{\text{CC/CH}_3}^{\pi} = -2.1 \text{ eV} \gg \beta_{\text{CC/SiH}_3}^{\pi} = -1.4 \text{ eV}$$

abschätzen lassen. Für  $\text{H}_3\text{C}-\text{B}\equiv\text{O}$  wird ohne Störungskorrektur 1. Ordnung<sup>[8, 12]</sup>

$$\beta_{\text{BO/CH}_3}^{\pi} = \sqrt{(\approx 13.4 - 12.5)(14.3 - 12.5)} \approx -1.3 \text{ eV}$$