

starke Tieffeldverschiebung finden wir zwar bei allen  $N \cdots H \cdots N$ -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  $N \cdots H \cdots N$ -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** ( $272.8 \text{ pm}$ )<sup>[3]</sup> kürzeren  $N \cdots N$ -Abstands in **2** ( $270.5 \text{ pm}$ ) 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  $N \cdots H \cdots N$ -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. Saupe, *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. 1* 1981, 2840; die Bezeichnung „Proton Sponge“ wurde von Aldrich Chemicals Co., Milwaukee, als Handelsname für diese Verbindung eingeführt.
- [5] T. Saupe, 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-53 274, 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\*\*

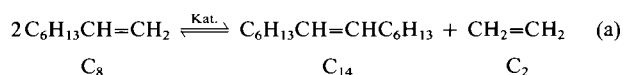
Von Karin Weiss\* und Georg Löffel

Vor kurzem berichteten wir über die Darstellung heterogener Bimetall-Metathesekatalysatoren durch Umsetzung von Carben- und Carbinwolfram(VI)-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- $Cr^{II}$ -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  $[Cl_3(dme)W \equiv CrBu]$  (*dme* = Dimethoxyethan)<sup>[4]</sup> bereits bei Raumtemperatur die Metathese von linearen und cyclischen Alkenen katalysiert<sup>[5,6]</sup>, zeigen die Komplexe  $[(tBuO)_3W \equiv CrBu]$ <sup>[4]</sup> und  $[Np_3W \equiv CrBu]$  (*Np* = Neopentyl)<sup>[4]</sup> keine Metatheseaktivität gegenüber Alkenen. Um zu prüfen, ob die Metatheseaktivität des Carbinkomplexes  $[(tBuO)_3W \equiv CrBu]$  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%  $Cr^{II}$ , 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  $[(tBuO)_3W \equiv CrBu]$  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 Tetradeceen  $C_{14}$  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  $[(tBuO)_3W \equiv CrBu]$  nur durch Reaktion mit Kieselgel akti-

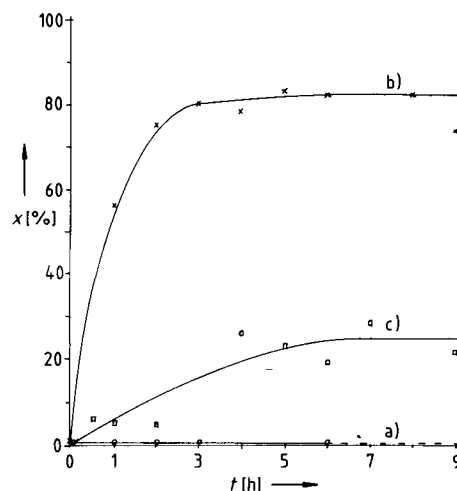


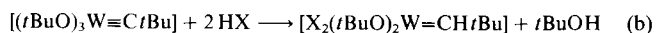
Abb. 1. Metathese von 1-Octen mit  $[(tBuO)_3W \equiv CrBu]$  bei  $69^\circ C$ .  $x$  = Umsatz an 1-Octen. Molares Verhältnis 1-Octen:W = 1000:1. a) in Hexan-Lösung; b) Carbinkomplex, fixiert auf Kieselgel; c) Carbinkomplex, fixiert auf reduziertem Phillips-Katalysator.

[\*] Dr. K. Weiss, G. Löffel  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 101251, D-8580 Bayreuth

[\*\*] Untersuchung von Polymerisations- und Metathesereaktionen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 14. Mitteilung: [3].

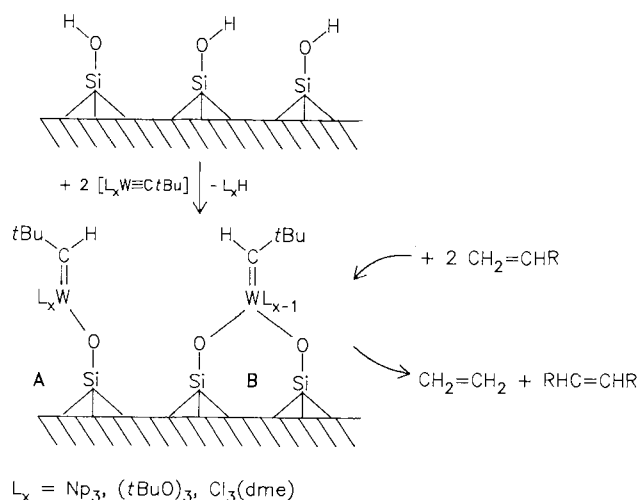
viert wird, nicht aber durch Umsetzung mit dem reduzierten Phillips-Katalysator. Die Oberflächen-Cr<sup>II</sup>-Atome waren auch nicht mehr polymerisationsaktiv, d.h. sie müssen mit dem Carbinkomplex reagiert haben. Oberflächen-Cr<sup>II</sup>-Atome und SiOH-Gruppen konkurrieren bei der Umsetzung mit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



X = PhO, Cl, RCOO etc.

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  $[(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{C}t\text{Bu}]$ , sondern auch mit  $[\text{Np}_3\text{W}\equiv\text{C}t\text{Bu}]$  und  $[\text{Cl}_3(\text{dme})\text{W}\equiv\text{C}t\text{Bu}]$ . Bei der Umsetzung von  $[\text{Cl}_3(\text{dme})\text{W}\equiv\text{C}t\text{Bu}]$  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  $[(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{C}t\text{Bu}]$  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(vi)-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  $\text{SiO}_2/[\text{Np}_2\text{W}=\text{CH}t\text{Bu}]$  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 Carbin-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 Imidoliganden erhöht den elektrophilen Charakter der Wolfram-atome 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°C) ohne Verlust ihrer Aktivität gelagert werden.  $\text{SiO}_2/[\text{Np}_2\text{W}=\text{CH}t\text{Bu}]$  zeigte nach einer Woche Lagerung bei 20°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   | bei 122°C |
| a) Heterogene Katalysatoren                                   |            |           |
| $\text{SiO}_2/[\text{Cl}_2\text{W}=\text{CH}t\text{Bu}]$      | 30         | 200       |
| $\text{SiO}_2/[(t\text{BuO})_2\text{W}=\text{CH}t\text{Bu}]$  | 60         | 140       |
| $\text{SiO}_2/[\text{Np}_2\text{W}=\text{CH}t\text{Bu}]$      | 260        | 830       |
| b) Homogene Katalysatoren                                     |            |           |
| $[\text{Cl}_3(\text{dme})\text{W}\equiv\text{C}t\text{Bu}]$   | 5          | 50        |
| $[(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{C}t\text{Bu}]$           | 1          | 5         |
| $[\text{Np}_2\text{W}\equiv\text{C}t\text{Bu}]$               | 0          | 0         |
| $[(t\text{BuO})_2(\text{PhO})_2\text{W}=\text{CH}t\text{Bu}]$ | 0          | 0         |

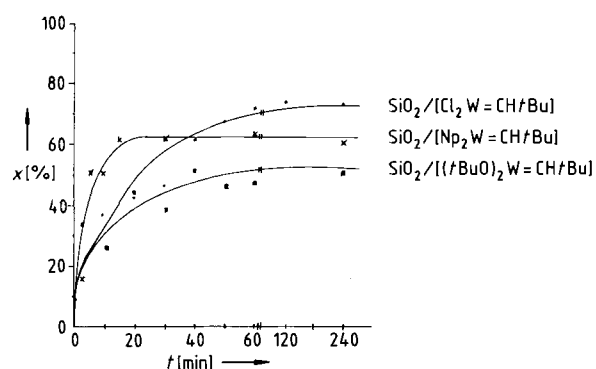


Abb. 2. Metathese von 1-Octen mit heterogenen Carbenwolfram(vi)-Komplexen bei 122°C. x = Umsatz an 1-Octen. Molares Verhältnis 1-Octen : W = 10000:1.

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. 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. Löbel, R. Goller, *J. Mol. Catal.* 46 (1988) 267.  
 [7] H. L. Krauss, B. Rebendorf, 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 Iminoborane 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 wohl bekannter 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 Gesamtenergiedifferenzen<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  $\text{Cl}-\text{B}\equiv\text{S}$ <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].

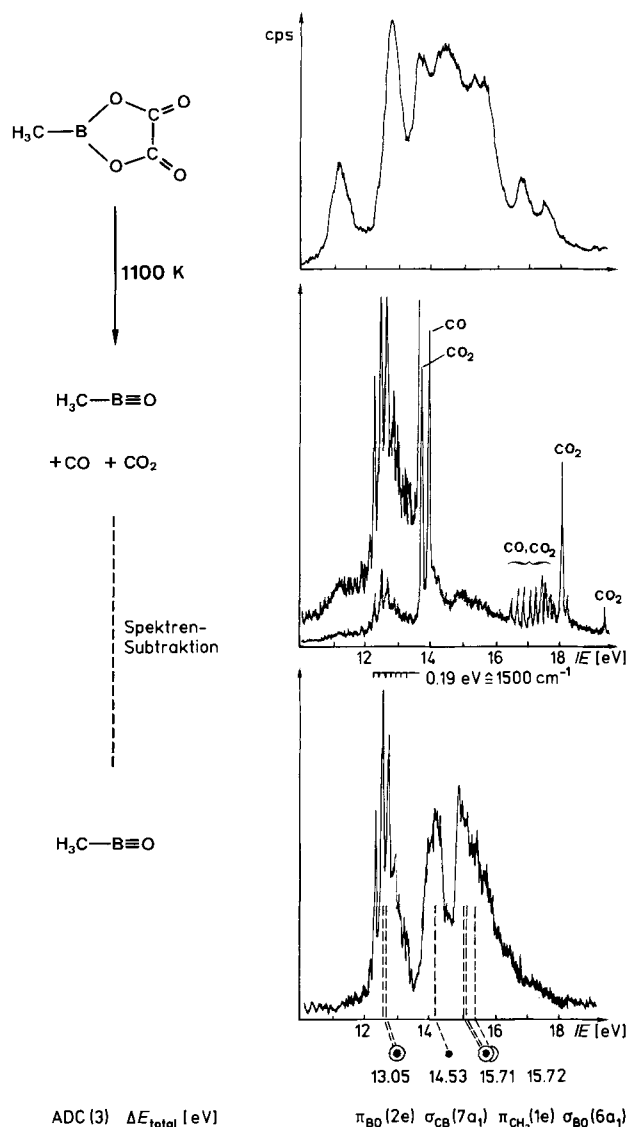


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von 2-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dion bei 330 K (oben), der Produkte seiner Pyrolyse bei 1100 K (Mitte) und – nach digitaler Subtraktion der Ionisierungsmuster von CO und CO<sub>2</sub> – von Methylboroxid (unten) [10]. Zuordnung der sechs Radikalkation-Zustände im Meßbereich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

Die Sequenzen der Radikalkation-Zustände der iso(valenz)elektronischen Moleküle  $\text{H}_3\text{C}-\text{B}\equiv\text{O}$  und  $\text{Cl}-\text{B}\equiv\text{S}$  stimmen erwartungsgemäß überein und stützen so die unabhängig getroffenen Zuordnungen<sup>[4,11]</sup>; die niedrigeren  $\pi(e)$ -Ionisierungsenergien lassen sich mit den Unterschieden der effektiven Kernladungen  $Z_{\text{eff}}(\text{S}) < Z_{\text{eff}}(\text{O})$  und die größeren  $\pi$ - und  $\sigma$ -Aufsplittings 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>

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

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

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

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